

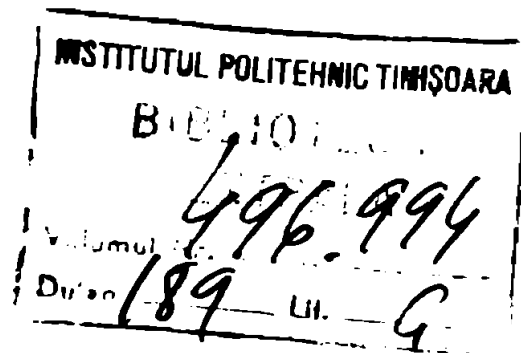
INSTITUTUL POLITEHNIC
"TRAIAN YUIA "
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

ing. GOLDSTEIN ADRIAN

RELATIA CULOARE - COMPOZITIE - STRUCTURA IN
REZISTENȚA OXIDICE DOPATE CU IONI TRANZITIONALI

- Teză pentru obținerea titlului de
doctor - inginer -

Conducător științific:
Prof.dr.ing. DIMITRU BECHERESCU



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CUPRINS

	pag.
CAP.1. INTRODUCERE	1
CAP.2. MODELLE TEORETICE PENTRU INTERPRETAREA SPECTRELOR ELECTRONICE ALE IONILOR TRANZITIONALI. MATRICI GAZDA VITROASE	4
2.1. Absorbția UV-VIS a solidelor anorganice	4
2.2. Absorbția locală datorată ionilor tran- ziționali. Teoria câmpului cristalin	5
2.2.1. Generalități	5
2.2.2. Teoria câmpului cristalin	6
2.2.2.1. Atomi multielectronici în ab- sența liganzilor	7
2.2.2.2. Reguli de selecție ale tran- zițiilor spectrale	11
2.2.2.3. Câmpul cristalin	13
2.2.2.4. Evaluarea efectelor lui V_0 cu ajutorul unor considerații de simetrie	16
2.2.2.5. Cazul unui singur electron în câmp octaedric	21
2.2.2.6. Sisteme multielectronice în a- proximția câmpului slab (octa- edric)	25
2.2.2.7. Sisteme multielectronice în aproximția câmpului tare	28
2.2.2.8. Câmpuri neoctaedrice	32
2.2.2.9. Cuplajul spin-orbital	43
2.2.2.10. Distorționi intermoleculare	44
2.3. Matrici vitroase	45
2.3.1. Solide cristaline și necristaline	45
2.3.2. Sisteme vitroase. Aptitudinea de vitrefiere	46
2.3.3. Clasificarea sistemelor vitroase	48
2.3.4. Structura sistemelor vitroase	49
CAP.3. TEHNICA DE MĂSURĂ	55
3.1. Elaborarea probelor	55
3.2. Spectre electronice	56
3.3. Spectre RFT	56
3.4. Determinări de fluorescență	57

	pag.
CAP.4. INTERPRETAREA DATELOR EXPERIMENTALE	59
4.1. Cromofori ioniici din seriile 4-5d în	
matricii oxidice vitroase.	59
4.1.1. Sticle dopate cu Pb	60
4.1.2. Sticle dopate cu Mo	65
4.1.3. Sticle dopate cu W	60
4.1.4. Acupra spectrelor electronice ale	
ionilor d^1 în sticle oxidice	85
4.1.5. Sticle dopate cu Pd și Pt	90
4.2. Efecte de matrice la spectrele electronice	
ale unor ioni $3d^n$ plasați în matricii oxidice	
vitroase	99
4.2.1. Efectele substituției Li-Na-K asupra	
spectrelor electronice ale ionilor	
transiționali din matricii oxidice vi-	
troase	100
4.2.1.1. Generalități. Obiectivele studiului	100
4.2.1.2. Rezultate experimentale	101
4.2.1.3. Discuții asupra rezultatelor	116
4.2.2. Spectrele electronice ale ionilor	
transiționali $3d$ în sticle invert	118
4.2.2.1. Introducere	118
4.2.2.2. Obiectivele studiului	119
4.2.2.3. Rezultate experimentale	119
4.2.2.4. Interpretarea rezultatelor	120
4.2.2.5. Concluzii	124
4.2.3. Culoarea și spectrele sticlelor oxide	
cu conținut de mangan	125
4.2.3.1. Determinări experimentale. Date	
descriptive privind culoarea și	
spectrele electronice ale sti-	
clelor cu Mn	125
4.2.3.2. Interpretarea datelor coloristice	
și spectrale în funcție de unele	
caracteristici structurale ale ma-	
triciilor vitroase	128
4.2.3.3. Culoarea sistemului $P_2O_5-B_2O_3-$	
Na_2O (Mn)	134
4.2.4. Culoarea și spectrele unor sticle	
de forma P_2O_5-3nO dopate cu	

	pag.
ioni tranziționali	137
4.2.4.1. Interpretarea datelor experimentale	146
4.3. Interacțiuni cu efect asupra spectrelor electronice, între ioni tranziționali plasați în matrice oxidice vitroase	147
4.3.1. Generalități	147
4.3.2. Exemple de interacțiuni cu consecințe spectrale	149
4.3.2.1. Matrici lichide cu concentrații moderate de ioni tranziționali	149
4.3.2.2. Matrici solide cu conținut de ioni tranziționali	150
4.3.3. Obiectivele studiului. Metoda de cercetare	151
4.3.4. Sisteme binare în seriile 3-4d	153
4.3.4.1. Sisteme cu interacții certe	153
4.3.4.1.1. Sistemul Cr-Cu	153
4.3.4.1.2. Sistemul Cr-Cu. Aplicații	157
4.3.4.1.3. Sistemul Cr-Mn	159
4.3.4.1.4. Sistemul Ti-Mn	166
4.3.4.1.5. Sistemul Mo-Mn	166
4.3.4.2. Sisteme cu interacții probabile	172
4.3.4.2.1. Sistemul Mn-V	172
4.3.4.2.2. Sistemul Cr-Ti	176
4.3.4.3. Sisteme editive spectral	179
4.3.5. Interacțiuni privind fluorescența ionilor de tranziție	179
4.3.6. Discuții asupra fenomenelor de interacție observate	184
CAP. 5. CONCLUZII	188
BIBLIOGRAFIE	190

CAP.1. INTRODUCERE

Efectele de colorare, provocate de prezența ionilor tranziționali în sticle, au fost utilizate, cu scop decorativ, din cele mai vechi timpuri. De pildă, sticlele egiptene albastre (1400 î.e.n.) descoperite la Tell el Amarna conțin oxid de cupru ca și colorant /1/ la fel ca și frumoasele glazuri persane fabricate cu un mileniu mai târziu. Cercetarea în acest domeniu, stimulată, mai ales înspre începutul secolului XI, de expansiunea industrială, a păstrat însă multă vreme un caracter predominant empiric. Primele încercări de raționalizare, utilizând conceptele cristalochimiei au dat rezultate interesante, dar nu întrutotul satisfăcătoare. Abia succesul teoriei cuantice, care a permis și interpretarea spectrelor electronice, macroscopic observate, pe baze structurale, prin metode ca Teoria câmpului cristalin sau Teoria câmpului de liganși a creat cadrul potrivit pentru tratarea științifică a problemelor de culoare.

În afara importanței practice, studiile efectuate pe această bază în legătură cu spectrele electronice ale ionilor tranziționali au devenit un mijloc, extrem de prețios, de sondaj structural (operațiune care în cazul sistemelor vitroase beneficiază de un set de metode sensibil mai restrâns decât este cazul la matricile cristaline). Informații utile (mai ales prin comparare cu cele obținute în matrici lichide sau cristaline) au rezultat și în legătură cu importante caracteristici ale structurii electronice ale ionilor cromofori, aducându-se contribuții însemnate la dezvoltarea chimiei elementelor de tranziție. Desigur, că și aplicațiile practice legate de prezența ionilor de tranziție s-au extins treptat penetrând adesea în domenii de vîrf ale civilizației tehnologice. În sferă de utilizare pentru colorare în scopuri decorative a sticlei, ionii tranziționali au fost astfel folosiți la elaborarea filtrelor optice, la crearea unor sticle fototrope, la fabricarea de panouri fluorescente sau etaloane pentru determinările din spectroscopia de fluorescență. După 1970 s-au realizat și laseri vitroși cu performanțe remarcabile folosind ionii de transi-

ție internă, iar studii recente arată că și unii ioni de tranziție pot fi utilizați cu rezultate interesante [2,3]. Introducerea unor ioni tranziționali conferă sticlei și proprietăți para sau feromagnetice a căror cercetare este, de asemenea, o sursă de informații structurale (complementare celor culese din spectrele optice), ele constituind și baza unor aplicații tehnice inedite.

În acest context, în ultimii cinciseci de ani s-a desfășurat un volum uriaș de muncă pe probleme conexe cu spectrele optice și magnetice ale ionilor tranziționali din sticle. Cîmpul este totuși departe de a fi epuizat, îmbunătățirile la nivelul teoriei și în special progresul substanțial realizat în construcția aparatelor de investigare permițînd abordarea unor aspecte din ce în ce mai fine și mai profunde cu implicații deosebite în cunoașterea structurii, la scară atomică, a materiei în general și a solidelor vitroase în special. În România, cercetări în acest domeniu s-au efectuat în special în cadrul unor colective sub conducerea acad. I. Ursu (Cluj, București), prof. P. Baltă (București), prof. D. Becărescu (Timișoara).

În lucrarea de față se prezintă studii efectuate în cadrul acestei domenii de cercetare folosind ca mijloc de investigare prioritar spectrofotometria în domeniile UV-VIS, apoi date furnizate de analiza semnalelor RES provocate de ioni tranziționali paramagnetici introduși în matrici vitroase, precum și analiza spectrelor de emisie fluorescență.

Prima parte a lucrării conține o expunere succintă a elementelor teoretice esențiale utilizate în interpretarea datelor coloristice și spectrale, insistîndu-se în special asupra teoriei cîmpului cristalin.

În capitolele următoare se prezintă rezultatele obținute la studierea unor probleme cum sînt:

a. cromofori ionici din seriile 4,5 d în matrici oxidice vitroase.

b. efecte ale variației matricii vitroase asupra spectrelor unor ioni de tranziție.

c. interacțiuni între cromoforii tranziționali cu influențe asupra spectrelor electronice.

Scopul principal al studiilor de la punctele a,b,c, a fost urmărirea modului în care modificări de compoziție a matricii vitroase, precum și variații de temperatură și condiții redox, influențează alura spectrelor electronice și explicitarea evoluțiilor spectrale și coloristice prin cauzele lor structurale (adesea interdependente), ca de pildă variații ale echilibrelor, în cadrul sistemelor redox cu componente tranziționale prezente în probe, modificări ale poliedrelor de coordinare ale cromoforilor tranziționali etc. Completarea pe această cale a cunoștințelor în legătură cu corelațiile existente între spectre - culoare și compoziție chimică - structură permite o utilizare mai eficientă a metodei spectrale în cercetarea structurii sistemelor vitroase. Unele date obținute în special la punctul c, prezintă interes chiar în cadrul mai larg al chimiei-fizice a sistemelor anorganice cu conținut de ioni tranziționali.

Aplicațiile practice sînt legate în special de posibilitățile elaborării unor filtre optice și respectiv sticle colorate (cu utilizări în sticlărie de menaj sau decorativă) în condiții economice avantajoase și asigurînd o bună reproductivitate a parametrilor coloristici.

Textul părții experimentale este alcătuit pe baza unor lucrări publicate și comunicate /3 - 17/ .

**CAP.2. MODELE TEORETICE PENTRU INTERPRETAREA SPECTRELOR
ELECTRONICE ALE IONILOR TRANZITIONALI. MATRICI
GAZDA VITROASE**

2.1. ABSORBȚIA UV-VIS A SOLIDELOR ANORGANICE

Dependența culorii de modul de absorbție al luminii impune fundamentarea oricărei abordări teoretice a acestora pe cunoașterea spectrelor de absorbție a sistemelor investigate.

În afară de aceasta relația dintre modul de absorbție al radiației și caracteristicile structurale ale materialului face ca ultimele să poată fi studiate spectral. De asemenea, caracterizarea chimică calitativă și cantitativă, studiul unor procese fizico-chimice din solid se pot efectua folosind datele spectrale. Astfel practica și teoria spectrală reprezintă un punct obligat de trecere pentru multe cercetări tehnologice sau fundamentale în domeniul solidului anorganic.

Teoriile spectrale își propun ca scop principal identificarea setului de funcții de stare proprii sistemelor absorbitive și a dispunerii acestora pe scara energiei. Absorbția de radiație se datorește tranziției de la o stare de energie mai scăzută la una superioară. Caracteristicile principale ale procesului cum ar fi intensitatea lui, variația absorbției cu λ sînt determinate de caracteristicile acestui set.

Intrucît procesul de tranziție electronică poate fi asimilat cu radiația unui dipol electric caracteristicile de desfășurare ale unui asemenea fenomen, exprimate prin regulile de selecție, fac de asemenea, obiectul teoriei.

Modelul teoretic al absorbției rezultă din rezolvarea corelată a celor două tipuri de probleme. Un asemenea model trebuie să explice, caracteristicile spectrului unui sistem absorbitiv cum ar fi, poziția liniilor sau benzilor, numărul acestora, intensitatea și structura lor fină, atunci cînd structura sistemului este cunoscută și să permită și parcurgerea în sens invers a traseului.

Pentru sistemele mai simple cum ar fi atomii individuali, metodele existente reușesc în bună măsură să răspundă cerințelor demonstrînd oă reflectă satisfăcător sistemul pentru care

au fost construite. Agregatele atomice de tipul molecular sau al ionilor poliatomici sînt mai greu de modelat, rezultatele fiind bune în special pentru agregatele mai simple. Sistemele condensate cum ar fi rețelele cristaline sau vitroase ridică probleme și mai mari. Totuși, abordarea acestor sisteme în termenii teoriei ondulatoriu-cuantice a permis o modelare calitativă și uneori cantitativă a absorbției de radiație electromagnetică. În special, teoria benzilor de energie care privește solidul ca un sistem integrat cu interacțiuni simultane între toate particolele constituente oferă cadrul necesar tratării unitare a problemelor spectrale. Se pot deosebi, oarecum artificial, două cazuri limită. Cazul aloabsorbțiv în care structura de absorbție (nivele adiționale celor proprii sistemului, uneori plasate în zonele interzise) este produsă de impurități ca de pildă ioni tranziționali. Cazul idioabsorbțiv în care structura de absorbție este construită de particolele intrinseci sistemului. Desigur, apar și cazuri intermediare, cum ar fi unele centre de culoare realizate în cooperare de elemente intrinseci și impurități exterioare. Cazul idioabsorbțiv poate fi studiat în special făcînd apel la teoria benzilor de energie propriu-zisă. Întrucît în această lucrare interesul este centrat exclusiv pe solide aloabsorbțive, în continuare se va discuta fundamentul teoretic potrivit acestui caz.

2.2. ABSORBȚIA LOCALĂ DATORATA IONILOR TRANZIȚIONALI. TEORIA CIEPULUI CRISTALIN

2.2.1. Generalități

Spectrele de absorbție ale unor solide (la care distanța între banda de valență și cea de conducție corespunde unor energii în afara domeniului VIS^x) impurificate cu mici cantități de ioni tranziționali sau de tranziție internă se datoresc nivelelor adiționale, locale, introduse de aceștia. Tranzițiile, responsabile de absorbție, au loc între nivelele aparținînd ionului cromofor. Distribuția acestor nivele, funcție de contextul chimico-cristalografic pe care îl reprezintă solidul pentru cromofor, poate fi

^x) VIS- vizibil ($\sim 4000-8000 \text{ \AA}$)

studiată în special cu ajutorul a două modele:

- Teoria câmpului cristalin;
- Teoria câmpului de ligandi.

Deși acestea au fost elaborate pentru modelarea spectrelor combinațiilor complexe zona lor de valabilitate acoperă și domeniul care interesează aici, deoarece cationul cromofor poate fi privit ca generatorul de "complex", iar anionii din primul poliedru de coordinație ca "ligandii" acestuia. Se poate arăta că distribuția nivelelor cromoforului este afectată în proporție sub 2% /18/ de vecinii din sferele superioare de coordinație. De aceea un "tratament local" ca cel pe care aceste metode moleculare îl presupun este admisibil, iar rezultatele bune pe care le aduce aplicarea lor confirmă această afirmație.

În cele de mai jos se va prezenta metoda T.C.C., deși T.C.L. este mai riguroasă și permite explicarea unor detalii fine inaccesibile primei metode. T.C.C. însă are avantajul unui formalism matematic mai ușor manevrabil, fiind de aceea mai frecvent utilizată, inclusiv în secțiunile interpretative din această teză.

2.2.2. Teoria câmpului cristalin

Premisa de bază a T.C.C. - aceea că într-un compus coordinativ atomul central este supus unui câmp electric datorat ligandilor - îi aparține lui Becquerel /19/, Bethe /20/ și Van Vleck /21/ au dat formă matematică acestei idei, arătând că în câmpul electric de simetrie nesferică creat de ligandi are loc o scindare a orbitalilor exteriori ai atomului central, astfel încât tranziții electronice devin posibile între seturile de orbitali neechivalente energetice. Agregatul coordinativ este deci privit ca un compus "ionic" legat electrostatic, ligandii fiind sarcini punctiforme sau dipoli electrici (în aproximațiile mai fine) care asigură câmpul. Pe scurt, T.C.C. consideră coordinarea ca inductoare a unui efect Stark intramolecular și examinează consecințele acestuia asupra funcțiilor de stare ale atomilor liberi.

În forma ei modernă T.C.C. (începând cu Van Vleck) se încadrează ca un capitol în viziunea cuantic-ondulatorie asupra sistemelor atomice. Principalele forțe, sub acțiunea cărora diversele stări posibile asumă o anumită energie, luate în considerare sînt:

- câmpul electrostatic (central) al nucleului;

- 7 -

- forțele de repulsie interelectronice (electronii atomului central);
- forțele (magnetice) de interacțiune între momentul de spin și cel orbital al unui electron;
- câmpul electrostatic creat de electronii liganzilor.

Deși teoretic în orice situație aceste forțe acționează toate simultan, raporturile (din punct de vedere al mărimii) dintre ele sînt variabile. De aceea, calculele se efectuează luînd în considerare pe cele mai importante, celelalte fiind apoi introduse ca perturbații, rafinînd rezultatele inițiale prin reiterarea calculelor într-o tehnică de tip self-consistent.

2.2.2.1. Atomi multielectronici în absența liganzilor

Spre deosebire de atomul de hidrogen sau de hidrogenoizi unde hamiltonianul din ecuația lui Schrödinger reflectă doar acțiunea câmpului central (nucleu și pături electronice închise) la atomii cu mai mulți electroni acesta ia forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_j \frac{Z_1 e^2}{r_j} + \sum_{j>k} \frac{e^2}{r_{jk}} \quad (2.1)$$

unde ∇_j^2 este laplaceanul pentru electronul j , iar r_{jk} distanța dintre electronii j și k . Ultimul termen poate fi introdus ca o perturbație asupra funcțiilor monoelectronice hidrogenate. Sub acțiunea acestui termen degenerarea inițială a funcțiilor hidrogenoide scade, apărînd o scindare a configurației inițiale în grupuri de nivele.

Pentru a ține cont de interacțiunile electronice se ia în considerare și spinul electronic astfel încît o stare atomică se descrie prin cuplul de numere cuantice L și S unde L este momentul orbital total al sistemului electronic ($L = \sum l_i$), iar S momentul total de spin. Anumite cuplaje L, S corespund unor interacțiuni mai slabe, altele unor interacții mai puternice. Astfel, cuplul LS (numit și Russell-Saunders) descrie complet starea sistemului electronic în situația în care repulsia interelectronică este forța majoră care determină aranjarea electronilor. Practic, se indică valorile lui L printr-un simbol literal

4

- 8 -

$$L = \sum l_i = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6$$

$$S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad I$$

iar la stînga sîcorie valorrea $r = 2S + 1$ ca de pildă pentru:

$$S = 1, \quad L = 1: {}^3P$$

În tabelul 1, /18/ se dau cuplurile posibile pentru ioni tranziționali d^n (un asemenea cuplu se numește termen).

Termeni rezultați pentru configurațiile d^n . Tab.nr.1

CONFIGURAȚII	TERMINI
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	${}^3P, {}^3P, {}^1G, {}^1S$
d^3, d^7	${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D(2), {}^2P$
d^4, d^6	${}^5I, {}^3H, {}^3H, {}^3P(2), {}^3D, {}^3P(2), {}^1I, {}^1G(2), {}^1P$
d^5	${}^1D(2), {}^1S(2)$ ${}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, {}^2G(2), {}^2F(2),$ ${}^2D(3), {}^2P, {}^2S$

De remarcat că un asemenea termen include mai multe microstări. Modul în care, ținînd cont de principiul lui Pauli, se pot identifica termenii pentru o configurație d^n oarecare s-a re mai detaliat în /22/, /23/. Ordinea energetică a termenilor se poate obține cu relațiile cuantice uzuale /22/. Regula lui Hund ajută adesea la determinarea stării fundamentale. De asemenea, este important faptul că setul de termeni Russel-Saunders rezultat pentru o anumită configurație electronică nu ține cont de interacțiunile electronilor de valență cu păturile complete (practic neglijabile) și el este valabil numai atunci cînd interacția spin-orbită este slabă în raport cu cea interelectronică. Aceasta este situația pentru $Z \leq 30$ (mai ales pentru nivelele joase). La lantanide unde interacția spin-orbită este puternică și dispunerea nivelelor este determinată în special de această interacție se aplică o altă schemă de cuplaj, j-j, care pentru sfera noastră de preocupări are mai mică importanță (deși la ioni 4d, totuși este interacția determinantă).

Pentru cuplajele Russel-Saunders efectul cuplajului

spin orbital (mic) se ia în considerare într-o a doua etapă de calcul fenomenul reflectându-se în hamiltonian printr-un termen perturbator de forma:

$$H^{(1)} = \sum_i \rho(r_i) l_i \cdot s_i \quad \text{cu} \quad \rho(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} \quad (2.2)$$

Considerând ca funcții de bază, la această perturbare, soluțiile ce rezultă rezolvând ecuația Schrödinger cu H în formula (2.1), energia stărilor ce apar prin acțiunea lui $H^{(1)}$ asupra funcțiilor de bază se obține cu relația obișnuită din mecanica cuantică (bazată pe proprietatea de hermiticitate a operatorilor ce lucrează asupra funcțiilor de undă).

Avem:

$$\langle A | H^{(1)} | B \rangle = \langle (L, M_L, S, M_S) | H^{(1)} | (L, M'_L, S, M'_S) \rangle \quad (2.3)$$

unde:

L, S - momente globale

M'_L, M_L, M'_S, M_S - proiecțiile pe axa z ale lui L și S

$$\langle A | H^{(1)} | B \rangle = \int A^* H B d\tau$$

Setul de numere L, S, M_L, M_S , simbolizează deci o anumită soluție a ecuației Schrödinger (faza întâi a calculului perturbator). Practic, A și B sînt (din faza 0) funcții de undă atomice sub formă de produs de funcții monoelectronice antisimetrizate și normalizate obișnuit.

Se poate arăta, nu prea ușor, că:

$$\langle (L, M_L, S, M_S) | L.S. | (L, M'_L, S, M'_S) \rangle = \lambda \delta_{L.S.} \delta_{(L, M'_L, S, M'_S)} \quad (2.4)$$

unde constanta λ este o integrală în r ce depinde numai de L și S . Rezolvarea lui (2.3) folosind forma (2.4) se face luînd în considerare că elementele din matricea (2.4) rămîn diferite de zero numai pentru :

$$M_L + M_S = M'_L + M'_S = M_J$$

(deci $L.S.$ poate cupla termeni, în măsura în care au același J . Astfel, cuplajul spin-orbital poate amesteca termeni care diferă la S cu $\Delta S = 1$.)

Acest aspect se ia în considerare numai în unele cazuri. Pentru soluțiile ecuației cu $H^{(1)}$ se vede că numerele cuantice

- 10 -

M, L rămân bune, dar M_L și M_S nu, ci numai $M_J = M_L + M_S$.

De aici rezultă că $J=L+S$ este la fel un număr cuantic corespunzător. Ținând cont și de comutabilitatea \hat{L}^2, \hat{S}^2 , putem caracteriza funcțiile de stare pentru $H^{(1)}$ cu setul (L, S, J, M) . De la $J^2 = L^2 + S^2 + 2LS \Rightarrow L \cdot S = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$ și obținem pentru (2.3)

$$E = E(L, S) + \lambda \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (2.5)$$

Între două stări J și $J-1$ avem: (M_J se scrie și M)

$$\Delta E = E(L, S, J, M) - E(L, S, J-1, M) = \lambda J$$

(interval Landé) unde $J = L+S, L+S+1, \dots, L-S$

Deci, separția lui J (număr cuantic intern), măsură a momentului angular total (spin+orbită) al atomului, determină scăderea termenilor L, S inițiali în nivele separate care diferă prin J . Energia fiecărui nivel apare conform (2.5). Interpretarea fizică a celor de mai sus consideră că deoarece L și S , în măsura în care diferă de zero, generează un câmp magnetic momentele în cauză se vor orienta astfel încât energia de interacțiune să fie minimă. Există un set discret (J_i) de orientări posibile corespunzător unor energii crescătoare $/24/$.

Valoarea lui J se subscris. Exemplu:

$3p$ cu $J = 2, 1, 0$ generează componentele $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

Setul de nivele l care provine de la un termen L, S se numește multiplet și fiecare J asociat cu o valoare dată a lui L se numește component al multipletului. Distanța energetică între componente este dictată de parametrul λ ea fiind de ordinul a câteva sute de cm^{-1} . Spațiul energetic al unui multiplet rezultă din:

$$\Delta E(\lambda) = \lambda \cdot S(2L + 1)$$

Se poate deci obține distribuția pe scara energiei a funcțiilor de stare pentru atomul multi-electronic considerând că aceasta (energia) este determinată de acțiunea simultană a câmpului nuclear, a repulsiei interelectronice și a cuplajului spin-orbital. Transițiile posibile și modelarea spectrelor atomice își ospită astfel baza necesară.

Pentru aprecierea ordinului de mărime al energiilor implicate se poate considera un ion $d^2T_1(11)$. Configurația $3d^2$, luând în considerare interacțiile electronice, dă naștere setului de termeni:

$${}^3P < {}^1D < {}^3P < {}^1S < {}^1G$$

Distanța ${}^3P, {}^1G$ este de $14.398,5 \text{ cm}^{-1}$ /25/, iar între termeni avem 8000, 2000, 4000 și 400 cm^{-1} . Distanța între componentii ${}^3P_2, {}^3P_3, {}^3P_4$ ai multiplului 3P este de 183,7 și $421,9 \text{ cm}^{-1}$. Se observă deci că despicierea spin-orbitală este mult mai mică ca cea de repulsie electronică. La valori mai mari ale lui L ordinul de mărime al celor 2 energii se apropie (unele configurații d^n dau apropieri și mai mari).

2.2.2.2. Reguli de selecție ale tranzițiilor spectrale

Nu toate tranzițiile posibile între nivelele unui sistem absorbtiv se pot realiza. Acest lucru decurge din similaritatea unei asemenea tranziții cu radiația unui dipol electric. În termenii mecanicii cuantice, una din caracteristicile unui asemenea proces de radiație se exprimă prin relația:

$$Q = \int \Psi'^* (\sum_i q_i) \Psi'' d\tau \neq 0 \quad (2.6)$$

q_i - este una din coordonatele carteziene ale electronului sau în cazul coordonatelor polare este r .

Ψ', Ψ'' - stările între care are loc tranziția. Separând coordonatele spațiale și cele de spin în expresia lui Q avem:

$$Q = \int_{\text{spațiu}} \Psi'^* (\sum_i q_i) \Psi'' d\tau_{\text{spațiu}} \int \Psi'^*_{\text{spin}} \Psi''_{\text{spin}} d\tau_{\text{spin}} \quad (2.7)$$

Funcția spațială poate fi despărțită la rândul ei în componente:

$$\Psi_{\text{spațiu}} = \mathcal{K}_{\text{electronic}} \mathcal{K}_{\text{vibrație}} \mathcal{K}_{\text{rotație}}$$

Pentru un sistem fără vibrație-rotație (atomi individuali)

$\Psi_{\text{spațiu}}$ se reduce la $\mathcal{K}_{\text{electronic}}$ și avem nevoie ca:

$$\int \mathcal{K}'_{\text{elec}} (\sum_i q_i) \mathcal{K}''_{\text{elec}} d\tau_{\text{elec}} \neq 0 \quad \text{pentru ca } Q \neq 0 \quad (2.8)$$

Se poate arăta că (2.8) se realizează numai pentru anumite simetrii ale lui K' și K'' . De pildă, nu sînt permise tranziții între funcții de aceeași simetrie. De altfel, aceasta rezultă ușor și dintr-un raționament fizic. De pildă, considerînd o tranziție d-d în care se trece de la o stare pară (nu-și schimbă funcția semnul la inversiune) la alta tot pară, avem că: $r = ix + jy + kz$, din integrală, este impar (r este deci una din coordonatele q_i). Astfel, la o reflexie prin nucleu întreaga integrală schimbă de semn. Ori cum valoarea integralei nu poate depinde de sistemul de coordonate ales, ea se anulează. Deci, din acestea se confirmă regula empirică a lui Laporte care interzice tranziții între stări de aceeași simetrie. Practica spectrală indică însă existența unor asemenea tranziții interzise, de pildă d-d. Motivul ocularii regulii lui Laporte poate fi divers. De pildă, poate avea loc o radiație de quadrupol electric sau dipol magnetic (pare) cînd integrale rămîne $\neq 0$. La sistemele cu mișcări de vibrație pe lângă acest motiv trebuie luată în considerare și posibilitatea ca vibrațiile să distorsioneze partea electronică a funcției spațiale alterîndu-le simetria. Avem astfel tranzițiile vibronice (vibrație x electronică) permise, deși electronic interzise. Intensitatea unui asemenea tranziții "interzise" nu depășește însă 10^{-2} din cea a unor tranziții electronice admise. Complecșii în soluție sau în matrici solide manifestă asemenea tranziții vibronice permise.

Desigur că, Q depinde și de o doua integrală din (2.7) care este diferită de zero numai în cazul cînd ψ'_{spin} și ψ''_{spin} sînt identice. Astfel, practic stîm pentru stîm cît și pentru sisteme agregate avem regula de selecție $\Delta S=0$. Trebuie aici remarcă că separarea din (2.7) este valabilă în cazurile unui cuplaj spin-orbital slab. Altfel, spinul rămîne și el dependent de coordonatele spațiale și regula $\Delta S=0$ dispare. De pildă, comparația unor tranziții ale $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ și $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, în cîmp octaedric, (care implică $S \neq 0$, în ambele cazuri) arată că cele ale ultimului complex sînt aproape la fel de intense ca cele spin-permise pe cînd la $\text{Mn}(\text{II}) \xi_{\text{max}}$ este foarte mic. În primul caz parametrul de cuplaj spin-orbital este nul, iar în al doilea caz are o valoare aprecia-bilă /26/ .

Pe scurt la un atom multielectronic, luând în considerare toate forțele care-i determină nivelele energetice, putem enumera următoarele reguli de selecție

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \\ J &= 0 \leftrightarrow J = 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

iar dacă cuplajul l_1 nu e prea puternic (valabil la seria 3d) mai avem:

$$\begin{aligned} \Delta l_1 &= \pm 1 \quad \text{adică} \\ s &\leftrightarrow p \leftrightarrow d \leftrightarrow f \quad \text{dar} \quad s \leftrightarrow d \\ & & & & & p \leftrightarrow f \\ & & & & & d \leftrightarrow f \end{aligned}$$

Spectrul va fi rezultatul tranzițiilor între stările produse de configurația ionului, acestea făcându-se cu observarea regulilor (2.9).

2.2.2.3. Cîmpul cristalin

Sucesiunea de nivele energetice a ionului liber prezentată mai sus, suferă importante modificări atunci cînd acesta este introdus într-un sistem atomic cum ar fi un complex sau o reșea solidă. În T.C.C., așa cum s-a menționat, se presupune că vecinii din prima sferă de coordinație crează un cîmp electric de o simetrie oarecare (nesferică) dependentă de simetria poliedrului de coordinație. Acțiunea acestui cîmp determină desigur o rearanjare a nivelelor energetice ale ionului central.

Trebuie remarcat de la început că un asemenea model presupune absența interacțiunilor între electronii liganzilor și cei ai ionului central, eventual luîndu-se în considerare doar efectul de polarizare al ionului central asupra electronilor liganzilor. Desigur, că asemenea situații apar relativ rar în realitate. Totuși, așa cum încă Van Vleck a demonstrat și experiența a confirmat, simplificările introduse de T.C.C. nu greșesc decisiv valoarea rezultatelor obținute /27/. De altfel, tot el a arătat /27/ că atât modelul L.V. cît și T.C.C. sînt cazuri speciale ale abordării prin prisma teoriei ... a

acestor sisteme, adică cazuri speciale ale T.C.L.

Tratarea cuantică a moleculei "ionice" de complex se face, în general, sub formă inițiată în /20, 21, 28/. Adică hamiltonianul se ia în doi termeni:

$$\hat{H} = H_f + V$$

unde H_f este hamiltonianul pentru ionul liber, iar V este potențialul asigurat de ligandi. Se presupune că funcțiile proprii și energiile corespunzătoare se cunosc pentru ionul liber. Hamiltonianul desfășurat este acum:

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum \nabla^2 - \sum \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \psi_1(r) l_1 \cdot s_1 + V \quad (2.10)$$

Cît privește importanța relativă a diversilor termeni ai acestuia pot apare mai multe situații:

1. $V < \psi(r) l \cdot s$
2. $\psi(r) l \cdot s < V < \frac{e^2}{r_{ij}}$
3. $V > \frac{e^2}{r_{ij}}$

Complecții seriilor tranziționale, a doua și a treia, precum și cei ai actinidelor, răspund în general cazului 3). Cei ai lantanidelor apar în general cazului 1) /29/, iar complecții primei serii tranziționale în special cazului 2), eventual 3).

Cazul doi se numește cazul cîmpului slab, iar cazul trei al cîmpului tare. Ambele sînt situații limită, cazurile reale fiind în general intermediare, calculele pentru cazul intermediar fiind efectuabile, pornind de la ambele situații limită. Metoda de calcul diferă, sub anumite aspecte, funcție de raportul între diverșii termeni ai hamiltonianului, deoarece starea sistemului va fi preponderent determinată de una sau alta din forțele luate în considerare. Indiferent de caz, potențialul V din orice punct $r = (r, \vartheta, \varphi)$ se poate dezvolta într-o serie de armonice sferice normalizate. Aceasta este o formă utilă luînd în considerare faptul că funcțiile de undă primare (pentru ionul liber) apăreau ca soluții ale unei ecuații unde potențialul era sferic. Astfel, avem:

$$V = \sum_1 \sum_l \sum_m Y_{lm}(\vartheta_1, \varphi_1) R_{nl}(r_1) \quad (2.11)$$

Prima sumare poartă peste cei 1 electroni ai cationului. Primul termen al seriei care apare pentru $l=0$ adică

$$V_R = \sum \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_0(r_1)$$

este cel mai important ca valoare. Dar efectul lui, el fiind nedirecțional, va fi în special acela de a ridica în aceeași proporție toate nivelele pe scara energiei. O tratare fină ar trebui să mai ia în considerare și alte efecte ale lui V_R în special pentru stările excitate, dar acestea nu vor fi aici dezvoltate.

Dintre ceilalți termeni ai dezvoltării, pentru cazul electronilor exteriori de tip d, mulți pot fi neglijați pe diferite considerente /22/.

Luând $V = V_R + V_0$, pentru cazul înconjurării octaedrice, considerații de simetrie conduc final la (V_0 în coordonate carteziane)

$$V_0 = x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \quad (2.12)$$

atunci când cuantificarea s-a făcut după o axă C_4 . Se vede deci că V_0 este puternic dependent de stereochimia sistemului reflectând existența a șase liganzi plasați în vârfurile unui octaedru. Si pentru alte simetrii de dispunere ale liganzilor, cit și pentru cuantificare după alte axe decît C_4 , dependența de direcție a potențialului V_0 se menține. Complexul octaedric poate fi modelat geometric ca în figura:

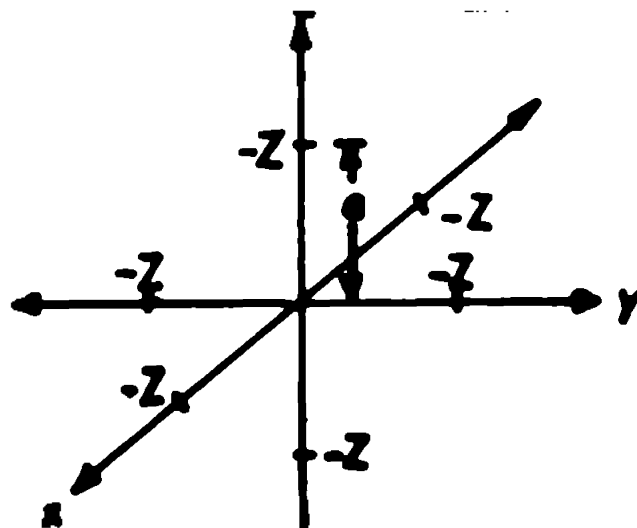


Fig.2.1. Dispunerea liganzilor într-un complex octaedric

Sub acțiunea lui V_0 degenerarea celor cinci orbitali d se anulează întrucît electronii ionului central vor încer-

ca să evite regiunile din spațiu cu V_0 mare, ori geometria diferită a orbitalilor d îi face necoizvalenți energetic, în câmp de liganzi.

2.2.2.4. Evaluarea efectelor lui V_0 cu ajutorul unor considerații de simetrie

În acest punct, apare necesitatea de a evalua noile funcții de stare ale ionului central și energia acestora sub impactul lui V_0 , ceea ce matematic s-ar rezuma la rezolvarea ecuației Schrödinger cu un V de forma (2.10) în care V este de tip (2.12). Sigur că ecuația nefiind rezolvabilă nici, entru H mai simpli, direct, această cale este încisă.

Determinarea unor funcții de undă care să reprezinte apropiat de realitate stările electronice ale atomului central inclus în câmp, se poate obține cu ajutorul unor considerații de simetrie. Acestea pot fi efectuate în formalismul teoriei grupurilor [22, 31, 31]. Adică se pleacă de la ideea că orice transformare de coordonate trebuie să lase hamiltonianul invariant deoarece sistemul de coordonate ales nu poate influența mărimile fizice ce caracterizează sistemul [22].

Un operator de simetrie poate fi definit ca o transformare de coordonate care lasă hamiltonianul invariant ceea ce este coizvalent cu o operație de simetrie ce aduce "molecula" înapoi în starea inițială.

Presupunând că am rezolvat ecuația Schrödinger și am obținut setul de valori proprii E_n și funcțiile proprii ψ_n unde:

$$E_n = \int \psi_n^* H \psi_n d\tau$$

condiția de invariabilitate a lui H ceea ce face ca dacă aplicăm o operație de simetrie sistemului noile funcții proprii trebuie să corespundă la același E_n . Adică, notînd un operator de simetrie \hat{S} și pe $\hat{S}\psi_n = \psi_n$ avem:

$$\int \psi_n^* H \psi_n d\tau = \int \psi_n^* H \psi_n d\tau = E_n \quad (2.13)$$

Dacă funcția ψ_n inițială a fost nedegenerată pentru a avea (2.13) noua funcție $\hat{S}\psi_n$ poate diferi de prima maxim printr-un factor de fază. O diferență de fază nu schimbă pe E_n căci:

$$\hat{S}\psi_n^* \psi_n = \psi_n^* \psi_n$$

și deci în relația de calcul a lui E_n intră același lucru chiar la două funcții defazate.

Dacă inițial am avut însă un set ortonormat de funcții ψ_1, \dots, ψ_n , pentru E_n , orice combinație liniară a lor va corespunde tot la E_n . Numărul de combinații liniare este n . Ori aplicarea lui \hat{S} asupra setului complet de funcții degenerate ortonormate $\psi_1 \dots \psi_n$ dă tocmai o combinație liniară a funcțiilor inițiale:

$$\hat{S} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}\psi_1 + \dots + a_{1n}\psi_n \\ \vdots \\ a_{n1}\psi_1 + \dots + a_{nn}\psi_n \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Aplicând și alți operatori de simetrie posibili se obține un set de funcții complet care se transformă aidoma funcțiilor deenerate, păstrându-se astfel condițiile fizice (2.13). Această restricție, la care funcțiile de stare corecte ale sistemului trebuie să răspundă când intră sub influența operatorilor de simetrie (restricție izvorâtă din necesitatea invarianței lui E) ne ajută să construim aceste funcții plecând, în general, de la funcțiile ionului liber ca funcții de bază.

Aceasta se realizează cu ajutorul conceptului de REPRESENTARE /20, 22, 32, 33, 34, 35 /.

Adică se asociază setului de operatori de simetrie (care îndeplinesc condițiile pentru a forma un grup finit) din grupul punctual propriu poliedrului de coordonare, matrici într-o asemenea manieră încît înmulțind matricile în cauză conform algoritmilor permise în cadrul grupului de operatori de simetrie să se obțină matricile care reprezintă operatorii ce apar ca rezultat al algoritmilor. De pildă, dacă avem în cadrul unui grup punctual operatorii $\hat{C}_2^1(1)$ și $\hat{C}_2^2(2)$, una din operațiile posibile este:

$$\hat{C}_2^1(1) \cdot \hat{C}_2^2(2) = \hat{C}_4(1)$$

Sigur că și $\hat{C}_4(1)$ aparține grupului (una din condițiile cerute pentru ca \hat{C}_2^1 și \hat{C}_2^2 să aparțină unui grup). Dacă asociem lui $\hat{C}_2^1(1)$ matricea $\{1\}$ lui $\hat{C}_2^2(2)$ tot $\{1\}$ și lui $\hat{C}_4(1)$ tot $\{1\}$ avem:

$$\{1\} \cdot \{1\} = \{1\}$$

Dacă pentru toți operatorii și toate operațiile din cadrul grupului obținem asemenea rezultate, setul de matrici care

496996
189 G

satisfacă această condiție este o **REPREZENTARE** a grupului. Seturile de matrici ale reprezentărilor constituie o reflecție a proprietăților de simetrie ale sistemului, o modalitate de a le exprima. De pildă, pentru grupul punctual D_4 se dau în tabelul 2 unele reprezentări, Γ , posibile.

Exemple de reprezentări algebrice ale grupului punctual D_4 .

Tab. nr.2.

	\hat{E}	$\hat{C}_4(1)$	$\hat{C}_4(2)$	\hat{C}_2	$\hat{C}_2'(1)$	$\hat{C}_2'(2)$	$\hat{C}_2''(1)$	$\hat{C}_2''(2)$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_3	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
Γ_5	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

O reprezentare n-dimensională (după dimensiunea matricii) se numește **REDUCTIBILĂ** dacă există o transformare liniară care să descompună toate matricile reprezentării în matrici mai simple. Altfel, reprezentarea se numește **ireductibilă**.

Punctul esențial, care conferă utilitate noțiunii de reprezentare, pentru problemele T.C.C., constă în aceea că seturile de matrici care apar pe măsură ce acționăm succesiv ca operatorii grupului punctual asupra funcțiilor de bază (vezi (2.14)) sînt **REPREZENTARI** ale grupului.

De aceea, în măsura în care reușim să identificăm reprezentările ireductibile ale grupului punctual, practic găsim toate modurile în care funcțiile au voie să se transforme (sub impactul operatorilor de simetrie) pentru ca, condiția (2.13) care decurge din necesitatea invarianței hamiltonianului, să rămână satisfăcută. Reprezentările ireductibile reprezintă stări posibile în sistem.

Cu alte cuvinte, avem un set de restricții care permit să alegem funcțiile de undă corespunzătoare pentru situația ionului în câmp de liganzi de o anumită simetrie. Adică funcțiile pe care le alegem ca să descrie stări atomice, în câmp, trebuie să se transforme după reprezentările ireductibile găsite.

In calculele matriciale sînt reprezentate de caracteristicile lor χ egală cu urmas lor. Modul de lucru apare mai clar pe un exemplu /22/. De pildă, cazul unui electron d într-un poliedru de simetrie D_{4h} dispus pe orbitații d cu o cvintuplă de generare. Orbitalii hidrogenoizi de forma obișnuită:

$$\psi_{3,2,m} = R_{3,2}(r)P_2^m(\cos\theta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$$

$$|m| \leq 2$$

formează setul de plecare. Pentru a vedea cum se transformă în grupul D_4 aceste funcții să considerăm o rotație θ în jurul axei de cuantificare. O rotație duce de la θ la unghiul $\theta + \varphi$ și avem:

$$R_{3,2}(r)P_2^m(\cos\theta) \frac{e^{im(\varphi+\theta)}}{\sqrt{2\pi}}$$

Rotația este dată atunci de matricea:

$$\begin{pmatrix} e^{i\ell\theta} & & & \\ 0 & e^{i(1-\ell)\theta} & & \\ \dots & \dots & \dots & \\ 0 & 0 & e^{-i\ell\theta} & \end{pmatrix}$$

Caracteristica matricii, $\chi(\theta)$ este:

$$\chi(\theta) = e^{i\ell\theta} + \dots + e^{-i\ell\theta} = e^{-i\ell\theta} \sum_{h=0}^{2\ell} (e^{i\theta})^h = \frac{\sin(1 + \frac{\ell}{2})\theta}{\sin(\frac{\theta}{2})}$$

unde pentru: $\theta = \pi$, $\chi(C_2) = (-1)^\ell$

$$\theta = \pi/2, \chi(C_4) = \begin{cases} 1 & \ell = 0, 1, 4, 5 \\ -1 & \ell = 2, 3, 6, 7 \end{cases}$$

Astfel pentru operatorii de simetrie din grupul D_4 caracterele matricilor care le revin în reprezentare sînt respectiv:

χ	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$
5	-1	+1	1	1

Se poate demonstra că pentru o reprezentare reductibilă este valabilă relația:

$$n^{(1)} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_R^{(1)} \cdot \chi_R \quad (2.15)$$

unde: n - de câte ori o reprezentare ireductibilă i apare într-o reprezentare reductibilă

χ_R - caracteristica reprezentării reductibile

$\chi_R^{(1)}$ - tabloul de caracteristici al matricilor din reprezentare

Avem și

$$\chi_i^R = \sum_j \chi_j^{(1)}$$

Pentru reprezentarea reductibilă de mai sus, utilizând (2.15) avem :

$$n(a_1) = 1/8(5 \cdot 1 \cdot 1 + 2(-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1) = 1$$

$$n(a_2) = 1/8(5 \cdot 1 \cdot 1 + 2(-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 2(1)(-1) + 2(1)(-1)) = 0$$

$$n(b_1) = 1/8(5 \cdot 1 \cdot 1 + 2(-1)(-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 2(1)(1) + 2(1)(-1)) = 1$$

$$n(b_2) = 1/8(5 \cdot 1 \cdot 1 + 2(-1)(-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 2(1)(-1) + 2(1)(1)) = 1$$

$$n(e) = 1/8(5 \cdot 2 \cdot 1 + 1 + 2(-1) \cdot 0 + (-2) \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 2 \cdot 0 + 1 \cdot 2 \cdot 0) = 1$$

Deci reprezentarea reductibilă proprie celor 5 orbitali d se descompune în reprezentările ireductibile a_1 , b_1 , b_2 și e . Literele a, b indică reprezentări compuse din matrici cu $\chi = +1$ și respectiv $\chi = -1$. Reprezentări bidimensionale se notează cu e , tridimensionale cu t , iar tetradimensionale cu g . Dacă se consideră în grup și operatorul de inversie i funcție de faptul că la aplicarea lui reprezentarea schimbă sau nu un semn se subscrie un u sau g . De pildă, t_1g . Astfel cvintupla degenerare a orbitalilor d este suspendată într-un câmp D_{4h} și obținem trei nivele nedegenerate și unul dublu degenerat (e_g).

Deoarece J pentru situațiile cu electroni nepereche poate avea valori nefîntregi se introduce și ideea de grup dublu. Aceasta include pe lângă operatorii grupului simplu operatorul R (rotația cu 2π) / 2π , ceea ce mărește implicit și numărul de reprezentări ireductibile. Cu ajutorul acestui instrument se pot face calcule cu ușurință în considerare și a funcției de spin pentru orice situație.

Stările monoelectronice se notează cu e_g , iar cele multielectronice, nivele atomice cu litere mari E_g .

2.2.2.5. Cazul unui singur electron in camp octaedric

Instrumentul de investigație descris in secțiunea anterioară poate fi aplicat cu bune rezultate la Ti (III) /36/. Representarea reductibilă proprie orbitalilor d in camp octaedric conține reprezentările ireductibile e_g (dublu degenerată) și t_{2g} (triplu degenerată). Problema este găsirea celor cinci combinații liniere ale orbitalilor d care se transformă ca e_g și t_{2g}. Dacă notăm d_{m_l} pentru R(r)Y₂^{m_l}, neglijăm R(r) și reținem convenția Condon, Shortley /23/ pentru notațiile fazelor avem:

$$d_{+2} = Y_2^{+2} = \sqrt{3/8}(x+iy)^2 \quad d_{-1} = Y_2^{-1} (\sqrt{3/2}(x-iy)z)$$

$$d_1 = Y_2^1 = -\sqrt{3/2}(x+iy)z$$

$$d_0 = Y_2^0 = \frac{1}{2}(3z^2 - r^2)$$

Dacă aplicăm operatorii de simetrie ai grupului, care transformă coordonatele spa cum se vede din capul de tabel, obținem tabelul 3.

Transformarea orbitalilor in grupul punctual O_h Tabelul nr.3

	E	C ₃	C ₄	C ₂	C ₂ '
d ₂	d ₂	$-\sqrt{6/16}d_0 - \sqrt{1/16}d_2$ $-\sqrt{1/16}d_{-2} - \sqrt{4/16}d_1$ $-\sqrt{4/16}d_{-1}$			
d ₁	d ₁	$\frac{1}{2}d_2 - \frac{1}{2}d_{-2} + \frac{1}{2}d_1 - \frac{1}{2}d_{-1}$	-d ₁	-id ₁	id ₋₁
d ₀	d ₀	$-\sqrt{2/8}d_0 + \sqrt{3/8}d_2 + \sqrt{3/8}d_{-2}$	d ₀	d ₀	d ₀
d ₋₁	d ₋₁	$-\frac{1}{2}d_2 + \frac{1}{2}d_{-2} + \frac{1}{2}d_1 + \frac{1}{2}d_{-1}$	-d ₋₁	id ₋₁	-id ₁
d ₋₂	d ₋₂	$-\sqrt{6/16}d_0 - \sqrt{1/16}d_2$ $-\sqrt{1/16}d_{-2} + \sqrt{4/16}d_1$	d ₋₂	-d ₋₂	-d ₂
	1	-1	1	-1	1

antisimetrice s-a fiat simbol C_4 .

Acum sa arată, printr-o altă, că orbitalii d_2 și d_{-2} sunt combinații de d_0 și $d_{\pm 1}$ și sînt pari și se pot amesteca. Deci avem:

$$\psi_{\pm} = d_2 \pm d_{-2}$$

Aplicînd $\hat{C}_2 \Rightarrow$ simbol și introducînd factorul de normare $1/\sqrt{2}$

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_2 \pm d_{-2})$$

atunci:

Tabelul nr.4'

ψ	C_3	C_2	C_4	C_2'
ψ_+	$-\sqrt{3}/4 d_0$	$-\sqrt{1}/4 \psi_+$		
ψ_-	$-\sqrt{1}/2 d_1$	$-\sqrt{1}/2 d_{-1}$		

ψ_+ se amestecă cu d_0 , iar ψ_- cu d_1 sub \hat{C}_3 . În plus, deoarece caracteristicile pentru C_4 sînt la reprezentare e_g și t_{2g} sînt raționale trebuie să grupăm d_1 cu d_{-1} . Se obține final:

$$t_{2g}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 - d_{-2}) \quad t_{2g}^- = d_{-1} \quad t_{2g}^+ = d_1$$

$$e_g^0 = d_0 \quad e_g^b = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + d_{-2})$$

Orbitalii se pot scrie la forma:

$$e_g \begin{cases} \sqrt{3}/2(x^2 - y^2) \\ \frac{1}{2}(3z^2 - r^2) \end{cases} \quad t_{2g} \begin{cases} \sqrt{3} & (xg) \\ \sqrt{3} & (yg) \\ \sqrt{3} & (zg) \end{cases}$$

Acum sa arată că orbitalii pot fi reprezentați grafic ca în figura 2.2.

Orbitalii e_g au lobi înspre vîrfurile octaedrului, iar cei t_{2g} au. Astfel înclîc acestia din urmă sînt mai stabili.

Calcularea diferențelor de energie între nivelele corespunzătoare celor două seturi de orbitali se poate face urmîrind metoda de calcul ilater Condon-Shortley în varianta lui Ewen /37/, unde integralele de interacție electrostatică devin parametri

$$A = F_0 - 49 F_4$$

$$B = F_2 - 5F_4$$

$$C = 35 F_4$$

Atunci energiile orbitalilor (luînd ψ_0 energia calculată cu un N fără V_0) sînt:

$$\begin{aligned} \psi(e_g) &= \psi_0 + \int \psi^*(e_g^0) V_0 \psi(e_g^0) d\tau = \psi_0 + x \\ \psi(t_{2g}) &= \psi_0 + \int \psi^*(t_{2g}^0) V_0 \psi(t_{2g}^0) d\tau = \psi_0 + y \end{aligned} \tag{2.16}$$

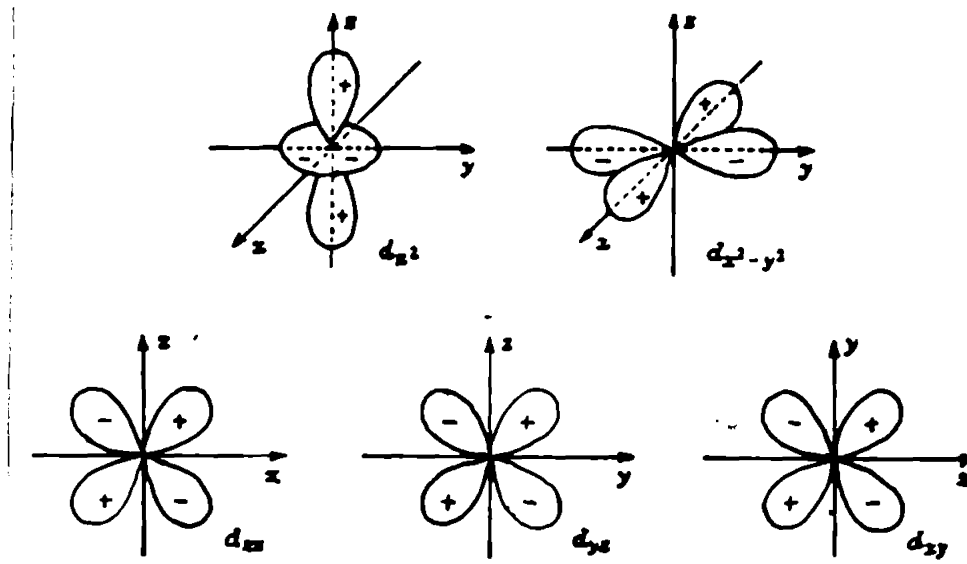
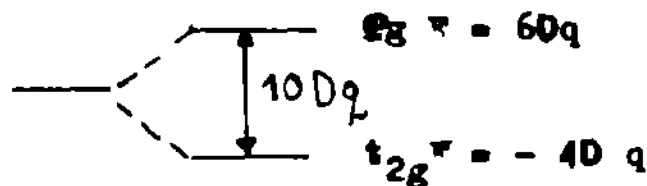


Fig.2.2.Representarea grafică a funcțiilor de stare electronică pentru cazul unui complex cubic generat de un ion d^1 (energetic $d_z^2 = d_x^2 - y^2$; $d_{xy} = d_{yz} = d_{yx}$) în câmp O_h .

Orbitalii t_{2g} se mai notează d_g , iar e_g d_g . Prin convențiile /38, 39/ diferența de energie $\psi(e_g) - \psi(t_{2g})$ se notează cu $10 Dq$ ($Dq > 0$) și deci:

$$10 Dq = x - y$$



x și y se determină ușor din condiția ca V_0 să nu afecteze orbitali compleți ($L=0(S)$).

$$\begin{aligned} 10 Dq &= x - y & x &= 6Dq \\ 0 &= 4x + 6y & y &= -4Dq \end{aligned}$$

Dq este un parametru semiempiric, valoarea lui fiind în general determinată experimental. Integrelele din (2.16) (pentru calcularea lui Dq) se pot efectua dacă câmpul electric al liganzilor ia o formă concretă. De pildă, înlocuind liganzii cu sarcini punctiforme sau dipoli (aproximare mult mai bună) echivalenți ca efect electronic acestora, în /36, 40/, s-au obținut rezultate

interesante. S-a văzut că Dq depinde de sarcina efectivă z a ionului metalic, distanța generator-liganși și valoarea sarcinilor formale ale liganșilor așa cum arată și relația clasică a lui Ilse și Hartman

$$10 Dq = \frac{5eq}{3} \frac{r^{-4}}{R^5}$$

R - distanța nucleu-liganși

q - sarcina ligandului

r - distanța nucleu- electroni d

2.17

Introducând în calcul, valori pentru acești parametri se pot obține din calcule (folosind (2.16)) valori într-un acord acceptabil cu experiența. S-au făcut și încercări /41, 42/ de a calcula Dq lucrând direct cu hamiltonianul complet dar abia în /43/ s-au obținut rezultate utilizabile (calculule foarte laborioase).

Aplicând la spectru rezultatele teoriei se poate considera că spectrul electronic al unui complex ca $Ti(H_2O)_6^{3+}$ se datorează tranziției $t_{2g} \rightarrow e_g$. Dacă poliedrul e apropiat de octaedru regula lui Laporte va conduce la un f mic, ceea ce se și constată experimental. Maximul apare la $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ care corespunde la un $Dq \approx 2040 \text{ cm}^{-1}$. Pentru primul șir tranzițional $10Dq \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ la ioni divalenti și $2 \cdot 10^4$ pentru cationi trivalenți. Comportarea antisimetrică a configurațiilor d^n și d^{10-n} /23/ din spectroscopia atomică respare și aici. Astfel /44/ $Cu(II) d^9$ avînd un pozitron ($Ti(III)$ are un electron) va avea aceleași reprezentări ireductibile în O_h cu $Ti(III)$ dar ordinea lor energetică este inversată, datorită efectului opus pe care îl are câmpul liganșilor asupra vacanțelor electronice în comparație cu cel exercitat asupra electronului. Deci starea 2D a $Cu(II)$ se scindează în câmp octaedric în 2E_g și $^2T_{2g}$ (pentru stări multielectronice se folosesc simboluri formate din litere mari). Dar aici E_g este mai sărac în energie. Experimental se vede că $Cu(II)$ în acvecomplex (ca și în alți complecși cu liganși oxigenați) are un spectru cu o singură bandă ($\lambda_{max} \sim 8000 \text{ \AA}$) slabă. Lățimea deosebită și structura fină a benzii nu se pot însă explica decît luînd în considerare și contribuția unor câmpuri de simetrie mai joasă /44,45/. Adică octaedrul este destul de puternic distorsionat.

Rezumînd conținutul secțiunilor anterioare rezultă că metoda T.C.C. determină cu ajutorul unor considerații de simetrie nivelele atomului central în câmpul de liganși. Funcțiile de undă corespunzătoare pot fi în general considerate ca orbitali a

tonici distorsionați, ele jucând același rol (pentru ionul în câmp) ca și orbitalii simplii s,p,d pentru ionul liber. Desigur că pentru cazurile cu mulți electroni trebuie luate în considerare și interacțiunile electronice (cuplajul L,S).

2.2.2.6. Sisteme multielectronice în aproximația câmpului slab (octaedric)

Deci, avem un câmp cristalin cu efect mai important decât cuplajul spin-orbital dar care despică diverși termeni slab în raport cu distanțele energetice dintre termenii ionului liber. Astfel, interacția dintre termeni poate fi, în general, neglijată în prima aproximație.

Reprezentările ireductibile pentru diverși termeni generați de configurațiile d^n sînt:

$$S - A_1$$

$$P - T_1$$

$$D - E + T_2$$

$$F - A_2 + T_1 + T_2$$

$$G - A_1 + E + T_1 + T_2$$

$$H - E + 2T_1 + T_2$$

termeni ai nivele în care termenii se scindesează
ionului li- în câmp octaedric
ber

Se pot găsi combinațiile liniare de orbitali care se transformă după A_1, T_1, E, T_2 deci funcțiile proprii ale ionului în câmp. Dacă se ia în considerare și spinul, apare o stare completă. De pildă, de la 1D (al lui $3d^2$) apar stările 1E_g și $^1T_{2g}$. o stare ca 1E_g este analogul cuplului L, S 1D al ionului liber. Se pot apoi calcula energiile proprii ale acestora.

Un calcul complet al energiilor include și interacțiunile între stări de aceeași simetrie și cu același S provenite de la termeni diferiți. Se obține un set de matrici ale energiei unde elementele nedigonale conțin multiplii de Δ ($\Delta = 10 Dq$) care reprezintă aceste interacții. Rezolvînd ecuațiile seculare corespunzătoare acestor matrici se obțin energiile exprimate în funcție de parametrii B, C și Δ . De pildă, pentru o con-

- 26 -

figurație $3d^2$ din termenul 3F apar în câmp $^3A_{2g}$, $^3T_{2g}$ și $^3T_{1g}$ (multiplicitatea de spin $2S+1$ este superscrisă). Se poate arăta că pentru A_{2g} funcția corectă este de forma:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_{-2}) \text{ deci}$$

$$W(^3A_{2g}) = \int \frac{1}{2}(\psi_2 - \psi_{-2})^2 v_0(\psi_2 - \psi_{-2}) d\tau = 12 Dq$$

și respectiv:

$$W(^3T_{2g}) = 2 Dq$$

$$W(^3T_{1g}) = -6Dq$$

Asemenes calcule se pot efectua pentru orice d^n . Funcțiile potrivite (care se transformă după reprezentările existente) pentru O_h sînt date în tabelele /20, 22/. Există și o altă posibilitate de calcul, aplicabilă și în cazul câmpurilor tari, numită a operatorilor echivalenți /39/ care nu va fi extinsă aici. Trebuie însă remarcat că această metodă a lui Penney și Schlapp este în unele cazuri mai operativă decît cea prezentată mai sus. Corectitudinea lor poate fi controlată aplicînd regula "centrului de greutate" /20/ pentru nivelele despicate. Adică înalțînd energia unui nivel (apărut prin despicare) cu factorul său de degenerare și făcînd suma pentru toate nivelele apărute, rezultatul este zero. De pildă, pentru exemplul de mai sus:

$$1W(^3A_{2g}) + 3W(^3T_{2g}) + 3W(^3T_{1g}) = 0$$

De reținut însă că regula rămîne valabilă atît timp cît nivelele generate de diverși termeni nu interacționează (ceea ce în cazul câmpului slab este aproximativ valabil). În cazul interacțiunii (determinată de termenul de interacție electronică din H), între nivelele provenind de la termeni diferiți trebuie calculate și respingerea reciprocă a acestora. În tabelul 4 se indică simetriile stărilor.

Stări ale configurațiilor în câmp cristalin slab Tabelul 4

O_h :

$$d \quad ^2D \quad ^2T_{2g}(-4) , \quad ^2E_g(+6)$$

$$d^2 \quad ^3F \quad ^3T_{1g}(-6) , \quad ^3T_{2g}(+2) , \quad ^3A_{2g}(+12)$$

(utilizate aici) și cele ale lui Bethe și respectiv Tanabe Sugano este următoarea :

Bethe	Γ^1	Γ^2	Γ^3	Γ^4	Γ^5
Mulliken	A_1	A_2	E	T_1	T_2
Tanabe	A_1	A_2	E	T_1	T_2
grad de degenerare	1	1	2	3	3

Parametrul Δ este o măsură a intensității câmpului liganzilor. Pentru cazul mai simplu d^1 unde interacțiile electronice lipsesc diagrama Orgel apare ca în fig.2.4 (pentru scindarea lui 2D) /48/.

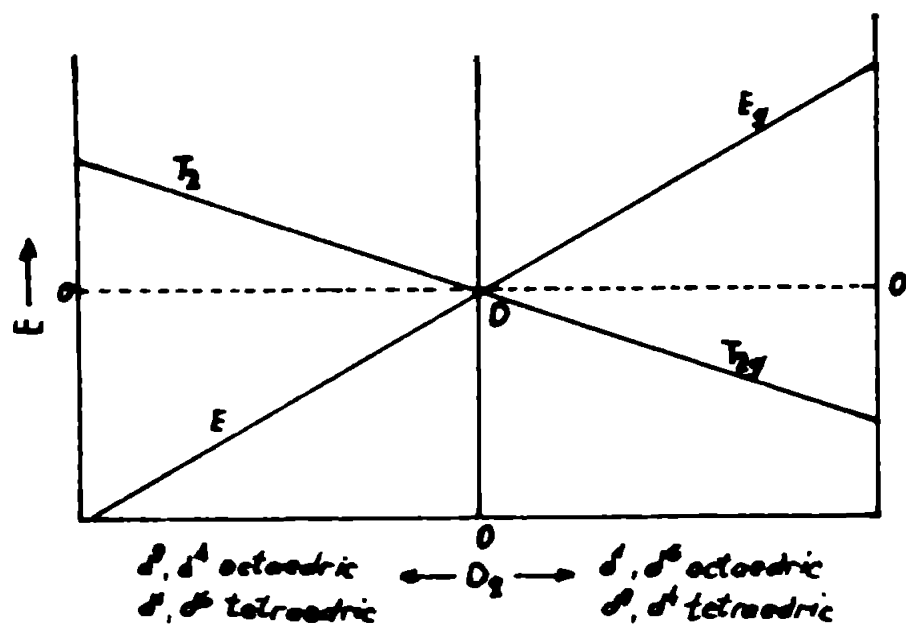


Fig.2.4. Diagramă Orgel pentru cazurile d^1, d^4, d^6, d^9 în O_h și respectiv T_d .

Diagrama este valabilă pentru scindarea lui 2D și de la d^4, d^6, d^9 . Pantele sînt în raportul de $-4:6$. Faptul că apare pe diagramă și scindarea în T_d se datorează echivalenței electrostatice între șase sarcini negative dispuse octaedric cu patru sarcini pozitive dispuse tetraedric. Deci, patru sarcini negative tetraedrice nu vor face altceva decît vor inversa nivelele octaedrice. Mai exact avem însă că $\Delta_{T_d} = 4/9 \Delta_{O_h}$ /18/ .

2.2.2.7. Sisteme multielectronice în aproximația câmpului tare

Câmpul liganzilor este în acest caz cel care dictează aran-

jamentul nivelelor energetice, interacțiile electronice fiind mai puțin importante. Cuplajul L,S se reduce ca importanță, iar electronii se încarcă pe seturile t_{2g} și e_g în ordinea energiei și respectând regula lui Hund.

În calcul o primă aproximație neglijează repulsiile interelectronice, iar într-o aproximație mai fină se ia în considerare și interacția dintre diferitele nivele de aceeași simetrie. Considerații de simetrie permit identificarea nivelelor posibile, în aceste condiții precum și a funcțiilor de undă corespunzătoare. Calculul energiilor acestor nivele se face ca la câmp slab. Matricile includ însă aici la elementele nedigonale și parametri Racah (ei exprimă interacția între stări de aceeași simetrie) care (după cum arată experiența) nu își păstrează aici valorile de la ionul liber. De aceea se obișnuiește împărțirea elementelor cu B, căci s-a observat că raportul C/B rămâne același.

În tabelul nr. 5 se indică configurațiile

Nivelele de energie în câmp cristalin. Tabelul nr.5

Configura- Configura- Nivelele ce rezultă din configura-
 ție pentru ție în câmp rețiile de câmp tare
 ionul liber tare O_h

1	2	3
d^1, d^9	e_g^1	$2g$
	t_{2g}^1	$2g$
d^2, d^8	e_g^2	$3A_{2g} + 1A_{1g} + 1g$
	t_{2g}^2	$3T_{1g} + 3T_{2g} + 1T_{1g} + 1T_{2g}$
	t_{2g}^2	$3T_{1g} + 1A_{1g} + 1g + 1T_{2g}$
d^3, d^7	e_g^3	$2g$
	t_{2g}^2	$4T_{1g} + 2^2T_{1g} + 2^2T_{2g}$
	t_{2g}^2	$4T_{1g} + 4T_{2g} + 2A_{1g} + 2^2T_{1g} + 2^2T_{2g}$
	t_{2g}^3	$4A_{2g} + 2g + 2T_{1g} + 2T_{2g}$
d^4, d^6	e_g^4	$1A_{g1}$
	t_{2g}^3	$3T_{1g} + 3T_{2g} + 1T_{1g} + 1T_{2g}$
	t_{2g}^3	$5T_{2g} + 3g + 3T_{1g} + 2^3T_{2g} + 2^1A_{1g} + 1A_{2g} + 3^1g + 1T_{1g} + 3^1T_{2g}$

1	2	3
	$t_{2g}^3 e_g^1$	$5^1 \pi_g + 3^1 A_{1g} + 3^1 A_{2g} + 2^3 \pi_g + 2^3 T_{1g} + 2^3 T_{2g} + 1^1 A_{1g} + 1^1 A_{2g} + 1^1 \pi_g + 2^1 T_{1g} + 2^1 T_{2g}$
	t_{2g}^4	$3^1 T_{1g} + 1^1 A_{1g} + 1^1 \pi_g + 1^1 T_{2g}$
	$t_{2g}^1 e_g^4$	$2^1 T_{2g}$
d^5	$t_{2g}^1 e_g^4$	$2^1 T_{2g}$
	$t_{2g}^2 e_g^3$	$4^1 T_{1g} + 4^1 T_{2g} + 2^1 A_{1g} + 2^1 A_{2g} + 2^2 \pi_g + 2^2 T_{1g} + 2^2 T_{2g}$
	$t_{2g}^3 e_g^2$	$6^1 A_{1g} + 4^1 A_{1g} + 4^1 A_{2g} + 2^4 \pi_g + 4^1 T_{1g} + 4^1 T_{2g} + 4^1 T_{2g} + 2^2 A_{1g} + 2^2 A_{2g} + 3^2 \pi_g + 4^2 T_{1g} + 4^2 T_{2g}$
	$t_{2g}^4 e_g^1$	$4^1 T_{1g} + 4^1 T_{2g} + 2^1 A_{1g} + 2^1 A_{2g} + 2^2 \pi_g + 2^2 T_{1g} + 2^2 T_{2g}$
	t_{2g}^5	$2^1 T_{2g}$

și stările care rezultă din ele luând în considerare și repulsiile interelectronice. Multiplicitățile și simetriile stărilor fundamentale sînt aceleași ca în câmp slab. Diferențe apar la d^{4-7} .

Matriciile (de celoul pentru ψ) pentru cazul câmpului tare au fost evaluate de Tanabe și Sugano (1954) /49, 50/ care au și calculat determinanții corespunzători constituind pe baza acestor calcule diagramele energetice pentru sistemele d. Diagramele se prezintă în coordonate $\psi/B = f(Dq/B)$. Se indică numai stările de joasă energie care sînt cele mai importante în probleme spectrale obișnuite. Aceasta deoarece diferențele energetice între nivelele electronice sînt mari depășind valoarea lui KT din relația lui Boltzmann, astfel încît tranzițiile se petrec între nivelele fundamentale și cele următoare (stările excitate sînt obișnuit neocupate).

Valorile $\chi = C/B$ observate ale termenilor ionilor liberi se indică la extrema stîngă a graficelor, iar termenul fundamental al stării $3d^{n-1}4s$ pentru ionul $3d^n$ se dă în stînga sus. Se folosește notația spectrală ($Cr^I = Cr^0$ sau $Cr^{IV} = Cr^{3+}$). Abscisa este la nivelul termenului fundamental. Se vede că starea fundamentală pentru unele valori Dq/B nu observă regula lui Hund (d^4, d^5, d^6, d^7). Desigur, numai pentru aceste configurații este posibilă o reducere a spinului sub valoarea pentru ionul liber prin coborîrea electronilor de pe e_g pe t_{2g} . Motivul relaxării regulii Hund este clar, importanța crescută a stabilizării (diferențe

mari de energie între orbitali) pe t_{2g} care compensează repulsiile interelectronice mărite. De pildă, este cunoscut cazul $Co(III)$ care pe măsură ce complexează cu liganzi de Δ crescător trece de la paramagnetism de patru spini nemîmperecheați la diamagnetism (la Δ mare).

Spre exemplificare se prezintă diagrama corespunzătoare configurației d^3 în figura 2.5.

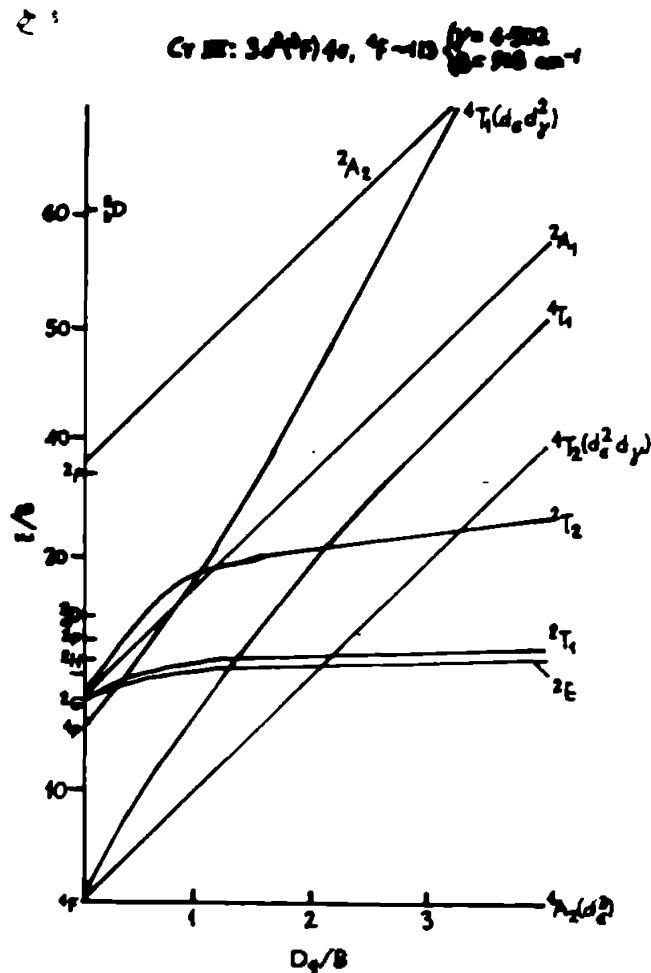


Fig.2.5. Diagramă Tanabe-Sugano, $E/B = f(D_q/B)$ pentru cazul d^3 .

Diagramele sînt calculate folosind valori C, P ale unor ioni. La o bună aproximație ele rămîn valabile în cazul celorlalți ioni isoelectronici, iar diagrama octaedrică pentru d^{10-n} este valabilă pentru d^n tetraedric.

Utilitatea spectrală a acestor diagrame este evidentă deoarece structura diagramei indică tranzițiile posibile, iar o linie verticală (la nivelul lui D_q/B corespunzător ligandului dat) este intersectată de nivele astfel încît segmentele care rezultă indică energiile tranzițiilor și deci frecvențele de absorbție.

Așa cum s-a mai arătat calcularea lui Dq corespunzător unui anumit ligand nu este în general posibilă astfel încît construirea teoretică a spectrului unui ion atunci cînd se indică ligandul și poliedrul de coordinație nu este realizabilă deocamdată exact, decît rar. Cu toate acestea, combinarea teoriei cu unele date experimentale permite explicații și previziuni, relativ la problemele spectrale, de o mare importanță teoretică și tehnologică.

2.2.2.8. Cîmpuri neoctaedrice

Atît în cazul complexilor în soluție cît și la structurile solide se întîlnesc multe situații în care poliedrul de coordonare nu este perfect octaedric. Deviațiile de la această simetrie (luată ca referință) se tratează inclusiv în Hamiltonian un termen perturbator. Cel mai adesea apar perturbații tetragonale și uneori și trigonale. Deformații rombice și de alte simetrii apar mai rar. În cazul tetragonal apar alături de Dq alți doi parametri de scindare D_t și D_s . Nivelele octaedrice, sub impactul lui V_T , se scindează mai departe după schema din tabelul 6 și figura 2.6.

Despicarea nivelelor O_h la simetrii inferioare Tabelul nr.6

O_h	D_{4h}		O_h	D_{4h}
A_{1g}	A_{1g}	(x^2)	t_{2g}^a	a
A_{2g}	B_{1g}	(yz)	t_{2g}^b	e_g
E_g	$A_{1g} + B_{1g}$	(xy)	t_{2g}^c	b_{2g}
T_{1g}	$A_{2g} + E_g$	(z^2)	e_g^a	a_{1g}
T_{2g}	$B_{2g} + E_g$	($x^2 - y^2$)	e_g^b	b_{1g}

Motivele unor asemenea evoluții de simetrie (atunci cînd nu considerăm complexi care de la început au o simetrie tetraedrică plan pătratică etc.) pot fi diverse. În cele următoare, vibrațiile sistemelor multiatomice și efectul Jahn-Teller, precum și neechivalența liganzilor (două tipuri de liganzi) se vor reliefa ca cei mai importanți perturbatori ai simetriei octaedrice, cu efecte spectrale.

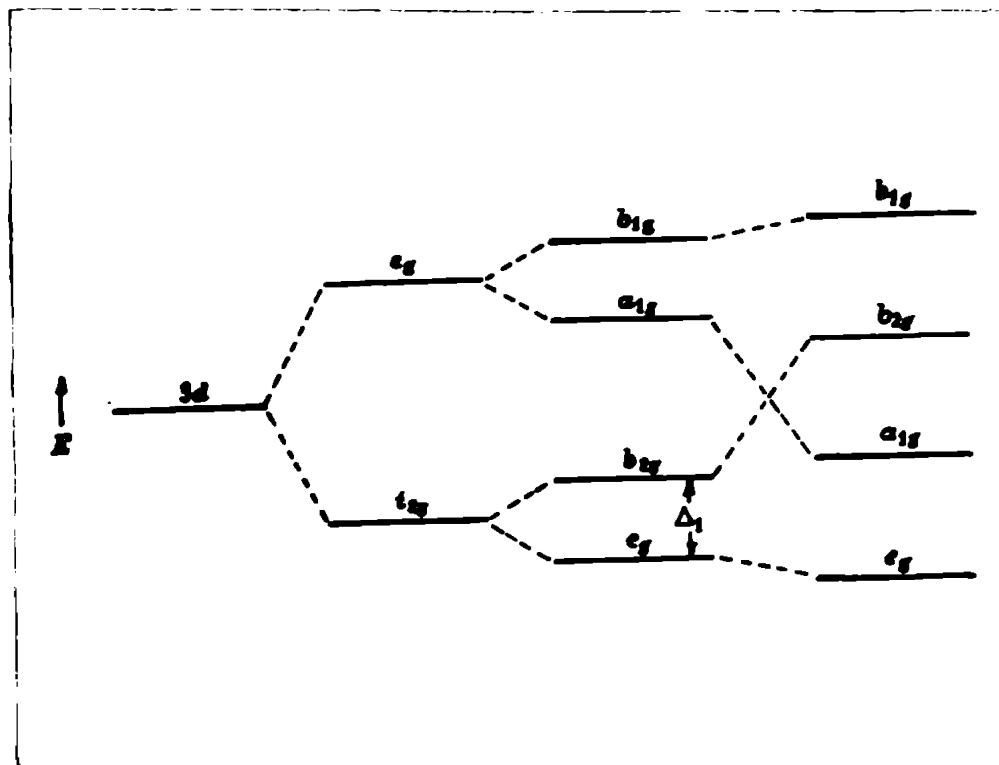
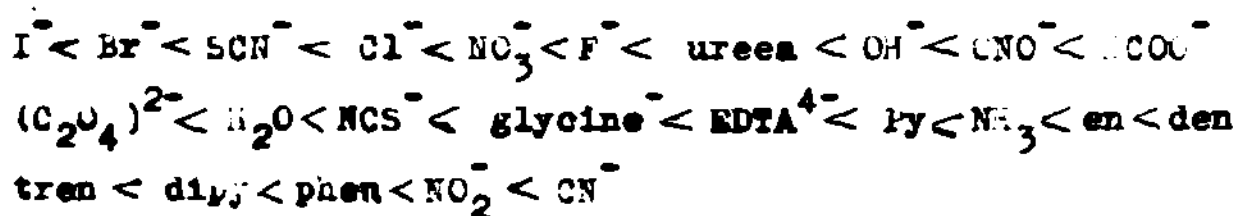


Fig.2.6. Schema nivelelor energetice ale ionului d^1 în cazul (de la stînga la dreapta) absenței liganzilor, a unui complex O_h și respectiv D_{4h} (la două etape de distorsiune).

a. Seria spectrochimică. Liganzi necuivalenți

Încă înainte de elaborarea T.C.C. s-a definit empiric o serie a principalilor liganzi anorganici și organici, funcție de capacitatea lor de a deplasa benzile spectrale (indiferent de cationul generator) /51, 52/.



Spre dreapta seriei crește efectul hipsocrom. Liganzii monoatomici au efect în general mai slab ca cei poliatomici care-i conțin. De asemenea, polarizabilitatea acestora le afectează poziția în serie. Seria în cauză poate fi interpretată, în termenii T.C.C., ca ordinea de creștere a lui Dq . Se vede că Dq nu este o funcție simplă de sarcină netă de pe ligand, astfel că modelul cu liganzi ca sarcini punctiforme, pare serios amenințat de seria spectrochimică.

În cazul liganzilor care nu intră normal în serie, trebuie luate în considerare și următoarele aspecte. Seria spec-

trochimică, funcționează atât timp cât nu apar schimbări în simetria și multiplicitatea nivelelor fundamentale. Ori, diagramele Sugano arată că există situații de acest tip (d^4, d^5, d^6, d^7). Astfel în zona de Dq unde o stare cu spin mic devine fundamentală, de pildă $^1A_{1g}$ coboară sub $^5T_{2g}$ la Co(III) regula de selecție a spinului va debloca tranziții singlet-singlet în locul celor quintuplet - quintuplet și spectrul va avea cu totul altă structură. Pentru ligandii implicați, aranjarea în serie spectrochimică se poate face la fel de bine ca și pentru cei din spectrele cu stări fundamentale "normale" (complexi magnetic normali).

Pentru toate seriile spectrochimice, mărimea deplasării prin substituția vecinilor depinde desigur de $d(\Delta E)/d(Dq)$ la fel ca și lățimea benzilor (cum se va vedea). Aceasta, deoarece cu cât panta funcției $E = f(Dq)$ este mai mare crește mai brusc și distanța între nivelele implicate în tranziție și deci frecvența de absorbție maximă se schimbă mai mult. Practic, asta înseamnă că, cu cât o bandă este mai lată ea poate fi mișcată mai mult (desigur că aceasta este valabil pentru benzi care își datoresc lățimea lui $d(\Delta E)/d(Dq)$ și nu uzui efect Jahn-Teller sau altor cauze. Direcția deplasării va fi aceeași, în serie, pentru benzi de spin permis. La tranzițiile slabe interzise la spin, $d(\Delta E)/d(Dq)$ poate fi 0 sau cu minus și deplasările în consecință.

Cît privește neechivalența liganzilor ca un prim factor de distorsionare, izomeria cis-trans la compuși de tipul $[MX_4Y_2]^{4+}$ oferă un exemplu simplu pentru importanța acestui aspect. Izomerul trans va avea o distorsionare tetragonală, iar cel cis una rombică. Dacă cei doi liganzi nu sînt prea aproape în seria spectrochimică, distorsiunile diferite la cei doi izomeri pot să conducă la diferențe spectrale însemnate și chiar la calorii diferite. Pentru X și Y relativ apropiați la evaluarea lui Dq se poate folosi regula de mediere a lui Jørgensen care arată /53/ că interpolarea liniară îl indică corect pe acesta (aproximativ). De pildă, la un complex $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ Dq este exact valoarea de interpolare plecînd de la $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ și $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

b. Interațiuni Vibronice

α). Generalități. Vibrații pure. Structurile poliatomice prezintă mișcări de vibrație cu importante consecințe asupra spectrelor. Simetria poliedrului de coordinare scade, pentru anumite momente t față de cea octaedrică, de i în medie temporală ea rămîne

octaedrică.

În aceste condiții funcția de undă completă pentru un asemenea sistem este: $\Psi = \Psi_{el} \Psi_{vib}$
unde Ψ_{el} este o funcție atât de coordonatele electronice cât și cele nucleare.

Funcțiile de undă, pentru asemenea situații, apar ca soluții /54/ ale ecuației de undă de forma:

$$H(r_1, s_a) \Psi_k(r_1, s_a) = E_k(s_a) \Psi_k(r_1, s_a)$$

unde r_1 sînt coordonatele electronice iar s_a cele nucleare. Calculul s-ar putea face ca de obicei în metoda perturbativă considerînd întîi $s_a = 0$ (configurație de echilibru) și modificînd apoi configurația în trepte succesive. Ecuația în această formă redă cuplarea funcțiilor de undă și a energiei electronice la vibrațiile rețelei (cuplare de natură să modifice sensibil pe primele) deci ceea ce se numește interacția vibronică. Intensitatea tranzițiilor spectrale este așînd influențată de această interacțiune care are ca efect relaxarea unor reguli de selecție. De asemenea, dichroismul unor complexe și unele aspecte dinamice ale efectului Jahn Teller sînt legate de aceste vibrații. /55/

Folosind proprietățile de simetrie ale vibrațiilor, prin metoda expusă, pentru problema electronică se poate elucidă și aspectul vibrațional. Adică se pot găsi simetriile celor $3n-6$ vibrații (n = numărul de atomi ai structurii) /32/, folosind tehnica de reprezentări ireductibile. Pentru o moleculă octaedrică modurile de vibrație vor fi: $\alpha_{1g}, \xi_g, 2\tau_{1u}, \tau_{2g}, \tau_{2u}$.

Pentru un tetraedru acestea vor fi $\alpha_1, \xi, 2\tau$. Se pot apoi construi combinațiile liniare ale coordonatelor de vibrație care se transformă după aceste reprezentări.

B) Absorbția complexelor centrosimetrice. Așa cum s-a arătat mai sus, tranzițiile chiar permise la spin, ale unor asemenea complexe sînt orbital interzise (Laporte) iar intensitățile diferite de zero care se observă experimental se explică prin interacția vibronică /53, 56, 57, 58, 59/.

Importanța asimetriei câmpului asupra intensității de absorbție se vede comparînd de pildă cis cu trans $Co(en)_2Cl_2^+$ unde pentru forma cis benzile sînt mai puternice (aici lip-

secte centrul de simetrie). Deci un câmp asimetrie static provoacă intensitatea la fel cu asimetria dinamică indusă de vibrațiile structurii. În I.C.C. efectul poate fi urmărit folosind aceeași considerații de simetrie (astfel, în cazul complexelor centrosimetrice, vibrațiile asimetrizante realizează deblocarea restricției de tranziție). Fie Q o coordonată de vibrații asimetrice a unei vibrații Γ_{μ} . Dezvoltând potențialul cristalin după această coordonată avem:

$$V = V_0 + Q \left(\frac{\partial V}{\partial Q} \right)_0 + \dots$$

Ori V trebuie să se transforme conform reprezentărilor posibile (simetrice la asemenea complexei), iar Q este impar. Atunci nu rămâne decât ca $(\partial V / \partial Q)_0$ să se transforme după Γ_{μ} pentru ca produsul lor să se transforme după Γ_{1g} . Considerând atunci pe ψ_g ca funcția pară, reprezentând o stare a ionului în câmpul cristalin, și perturbând-o prin amestecare cu funcții impare (se exprimă astfel efectul vibrațional) obținem:

$$\psi = \psi_g - \frac{2 \int \psi_g \left(\frac{\partial V}{\partial Q} \right)_0 \psi_u dz}{E_u - E_g} \psi_u$$

Deci apare posibilitatea unei interacții între ψ_g și stări excitate ψ_u impare, mai ales cele corespunzătoare unor tranziții non-electronice. Atunci pentru modul de vibrație și notînd funcțiile de oscilație armonică corespunzătoare cu K_p și K_q (p, q - numere cuantice) avem funcția globală, vibronică, de forma $\psi_p = \psi K_p$. Dacă reținem cazul particular în care constantele de forță și pozițiile de echilibru sînt identice în starea fundamentală și cea excitată (stările notate cu N și V) avem pentru probabilitatea tranziției N_p la V_q :

R - vectorul de dipol electric

$$R_{N_p, V_q} = \int (C_N^* \psi_{N_p}^* R \psi_{V_q} + C_V \psi_{V_q}^* R \psi_N) dz \quad \text{elec} \cdot$$

$$\int K_{N_p}^* K_{V_q} dz \quad \text{vib} \quad /34/ \quad (2.18)$$

Din (2.18) se vede că $R \neq 0$ numai dacă p și q diferă cu 1. Astfel, la temperaturi joase, vor avea benzile 1-0 și 0-0 fiind absente, dar cum integrala de vibrație este proporțională cu $\sqrt{p, q}$ (acesta care este mai mare dintre, în proporționalitatea numită) /32/ la temperaturi mai ridicate crește și probabilitatea

tea numită) /32/ la temperaturi mai ridicate crește și probabilitatea tranzițiilor 2-1, 3-2, corespunzătoare unor amplitudini mai mari. Astfel intensitatea totală a acestor tranziții vibronice crește cu t° . Parametrul tăriei oscilației f pentru o tranziție par-par este:

$$f = 1,085 \times 10^{11} \Delta E (d^N) |(\psi_{1g} | r | \psi_{2g})|^2$$

unde substituind pe ψ_{2g} cu funcția perturbată (rezultă din amestec ψ_g cu ψ_u) avem:

$$f = 1,085 \times 10^{11} \Delta E (d^N) \frac{a}{(E_u - E_{2g})^2} |(\psi_{1g} | r | \psi_u)|^2$$

unde f pentru cazul funcțiilor vibronice pentru tranziție par-impair este:

$$f' = 1,085 \times 10^{11} (E_u - E_{1g}) |(\psi_{1g} | r | \psi_u)|^2 \quad \text{astfel că}$$

dacă E_u este mult peste E_{1g} și E_{2g} avem:

$$f = f' \frac{E (d^N)}{(E_u - E_g)^2} a^2$$

Deci într-un fel s-ar putea spune că tranziția vibronică $g \rightarrow g$ "împrumută" intensitate de la $g \rightarrow u$ într-o măsură care depinde puternic $(E_u - E_g)^3$ de diferența de energie între nivelele implicate.

Deci, stit prezența unor câmpuri asimetrice (static) ale liganzilor cât și vibrațiile asimetrice ale structurii sînt responsabile de intensitatea benzilor spectrale d-d. Adesea este greu de discriminat între acești factori. Experimente purtate asupra di cre izomului unor asemenea sisteme rezolvă uneori problema. De pildă, pentru complecși ca: $(Al_2O_3 : V^{3+})$ sau $(Al_2O_3 : Cr^{3+})$ s-a demonstrat pe această cale /22/ că intensitatea benzilor este datorată în special absenței centrului de simetrie.

c) Efectul Jahn Teller

Acest efect constituie una din cauzele intramoleculare care contribuie la lărgirea benzilor, la scindarea sau asimetrizarea lor. Această acțiune spectrală se datorește scin-

dării nivelilor degenerate ale ionului central pe care o prevede. Astfel s-a observat că, ionii care au stări fundamentale degenerate formează complexe cu simetrie octădrahă, tetragonală sau chiar rombică. Cauzele unei asemenea reduceri de simetrie pot fi legate și de împachetarea în cristal, respingeri între liganzi etc, dar adesea operant este efectul Jahn-Teller (eventual alături de celelalte cauze).

Trebuie remarcat că discriminarea causală nu este ușoară și că precauția este strict necesară, chiar și atunci când condițiile pentru efectul Jahn-Teller sînt îndeplinite, la atribuirea distorsiunilor observate.

Conform unei teoreme formulate de Jahn și Teller /22/ atunci când starea orbitală a unui ion este degenerată asupra liganzilor vor acționa forțe tinzînd să deformeze poliedrul molecular pînă ce ionul capătă o configurație de mai joasă simetrie (scindarea orbitalilor) și energie. Mai general formulată teorema arată că o moleculă avînd o stare degenerată distorsionesează pentru a pierde cît mai mult posibil din starea de degenerare.

Problema are două dimensiuni, una statică și una dinamică. Astfel se urmărește întii cum variază energia electronică a sistemului considerat odată cu variația parametrilor care descriu structura sistemului atomic. Configurația stabilă se obține minimizînd energia electronică în raport cu acești parametri.

Aspectul dinamic constă în cuplarea mișcărilor vibratorii cu mișcările electronice. Aceste cuplaje vibronice duc la efecte interesante.

Problematicele efectului Jahn-Teller sînt clar pe un exemplu de complex tetraedric cu o stare electronică fundamentală dublu degenerată ce se transformă după T_2 în T_d . Partea vibrațională are, după cum s-a arătat mai sus, un mod după care se transformă coordonatele S_{2a} și S_{2b} . Cu S_{2a} se ia combinația liniară a coordonatelor cartesiene care se transformă ca $(3z^2 - r^2)$, iar ca S_{2b} combinația care se transformă ca și polinomul $(x^2 - y^2)$. H_0 este hamiltonianul pentru tetraedrul regulat. Putem scrie atunci relația cuantică de calcul a energiei ca:

$$\int \psi_{x^2-y^2}^* H_0 \psi_{x^2-y^2} d\tau = \int \psi_{S_{2a}}^* H_0 \psi_{S_{2a}} d\tau = E$$

Deci dezvoltăm H_0 după S_{2a} și S_{2b} :

$$H = H_0 + S_{2a} \frac{H_0}{S_{2a}} + S_{2b} \frac{H_0}{S_{2b}} + \dots$$

H trebuie să rămână desigur simetric sub orice operație din T_d . Aceasta echivalează cu condiția ca $\frac{H_0}{S_{2a}}$ să se transforme ca S_{2a} și la fel pentru S_{2b} .

Deci:

$$H = H_0 + S_{2a} k_1 \frac{1}{\sqrt{3}} (3z^2 - r^2) + S_{2b} k_1 (x^2 - y^2)$$

Aplicînd un calcul perturbational de ordinul unu pe $\frac{d^2}{dx^2 - y^2}$ și $\frac{d^2}{dz^2}$ ca funcții de ordin zero și netînd $H^1 = H - H_0$ obținem ecuația seculară:

$$\begin{vmatrix} H_{11} & -\Delta E & H_{12} \\ H_{21} & & H_{22} - \Delta E \end{vmatrix} = 0$$

cu

$$H_{11} = \int \frac{d^2}{x^2 - y^2} H^1 \frac{d^2}{x^2 - y^2} dz$$

$$H_{22} = \int \frac{d^2}{z^2} H^1 \frac{d^2}{z^2} dz$$

$$H_{12} = H_{21} = \int \frac{d^2}{x^2 - y^2} H^1 \frac{d^2}{z^2} dz$$

care după explicitarea lui H^1 devine:

$$\begin{vmatrix} \frac{C}{2} S_{2a} - \Delta E & \frac{C}{2} S_{2b} \\ \frac{C}{2} S_{2b} & -\frac{C}{2} S_{2a} - \Delta E \end{vmatrix} = 0$$

Obținem:

$$\kappa = \pm \frac{C}{2} \sqrt{S_{2a}^2 - S_{2b}^2}$$

Adăugînd un potențial ovasi-elastic de forma $\frac{1}{2} k (S_{2a}^2 + S_{2b}^2)$ la energia de perturbație obținem:

$$\kappa = \frac{1}{2} k (S_{2a}^2 + S_{2b}^2) \pm \frac{C}{2} \sqrt{S_{2a}^2 - S_{2b}^2}$$

Definind coordonatele polare prin:

$$\begin{aligned} S_{2a} &= r \cos \varphi \\ S_{2b} &= r \sin \varphi \end{aligned} \quad \text{se rescrie:}$$

$$\kappa = \frac{1}{2} k r^2 \pm \frac{cr}{2}$$

Deci suprafața de potențial, inițial dublu degenerată se scindează în două (corespunzător lui + și -)

$$r_{\min} = -\frac{|C|^2}{8K} \quad \text{pentru} \quad r_0 = \frac{|C|}{2K}$$

Funcția de undă corespunzătoare suprafeței inferioare este:

$$\psi = \sin\left(\frac{1}{2} \psi d_{x^2-y^2}\right) - \cos\left(\frac{1}{2} \psi d_{z^2}\right)$$

Grafic distribuția de potențial electronic este ea în fig.2.7

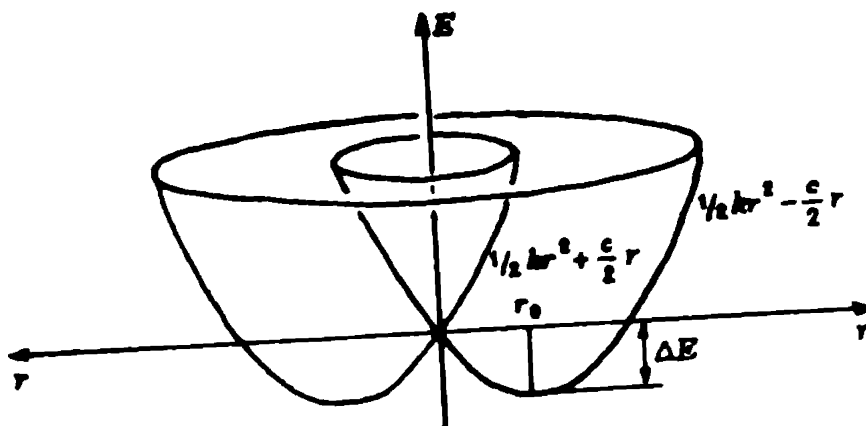


Fig.2.7. Distribuția, în coordonate polare, a energiei potențiale într-o moleculă T_d sub efectul distorsiunii Jahn-Teller.

Dacă separația între suprafețe este mare, comparat cu energia de vibrație, la punctul zero sistemul rămâne pe suprafața inferioară. Dacă însă ΔE este aproximativ egal cu energia de zero a modului respectiv de vibrație mișcarea nu rămâne strict pe suprafața inferioară și apare un cuplaj între mișcările electronice și nucleare. Această situație reprezintă efectul dinamic, iar implicațiile lui spectroscopice nu sînt prea clare.

Desigur că un calcul complet trebuie să ia în considerare toate modurile de vibrație și distorsiunile pe care le aduc.

În orice caz Jahn și Teller au arătat, luînd în considerare toate cele 34 de grupuri punctuale posibile, că pentru orice stare electronică degenerată există un mod vibrațional care să reducă degenerarea. Excepția fac moleculele liniare. Trebuie remarcat că efectul Jahn-Teller este influențat și de eventualul cuplaj spin-orbital. Dacă molecula are o degenerare de spin și aceasta duce la efectul Jahn-Teller. Astfel că, folosind formalismul grupuri-

lor duble, se poate arăta că numai nivelele de spin posedând o degenerare Kramers dublă și respectiv moleculele liniare scapă de efect. (Kramers /60/ a arătat că nivelele cu j întreg au o degenerare cel puțin dublă (folosind grupurile duble pentru urmări simultan spinul și orbita electronici)). Ca o consecință un cuplaj spin-orbită puternic poate stabiliza uneori o structură simetrică (anulează efectul Jahn-Teller) /58, 59/ dacă în starea fundamentală spin-orbită obținem singletii sau dubletii Kramers.

Revenind la efectul Jahn-Teller, în absența interacției spin-orbită, s-a arătat că pentru o moleculă cu centru de simetrie vibrația de distorsionare trebuie să aibă centru de simetrie și să fie un mod degenerat. De pildă, în fig.2.8 se arată vibrațiile posibile și simetriile la care ele conduc molecula, dacă se pleacă de la octaedru regulat.

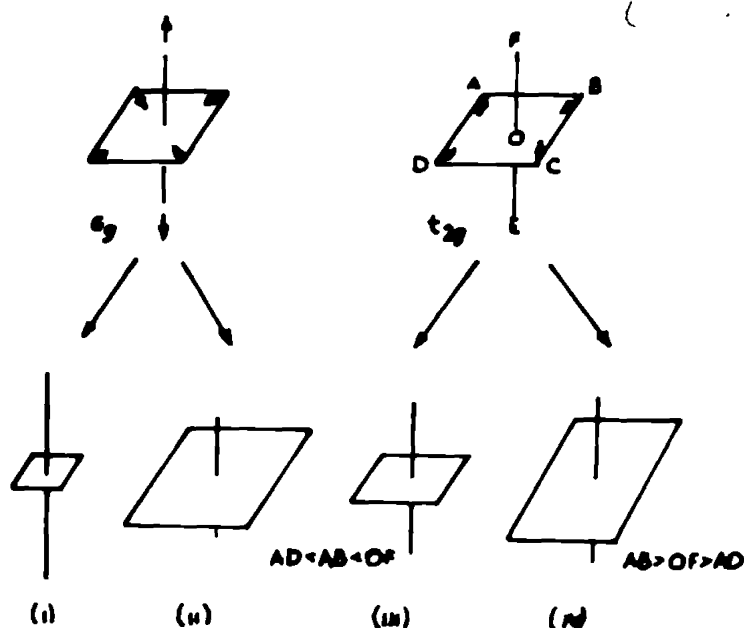


Fig.2.8. Tipuri de distorsii Jahn-Teller, pentru un complex O_h aflat în stările e_g și respectiv t_{2g} .

Sigur că prima întrebare, în această fază, ar fi care sînt concret configurațiile sterice mai stabile dintre cele la care efectul Jahn-Teller duce? Răspunsul pentru cazul general nu se poate da. În /22/ Cap. 8 se face analiza unor cazuri particulare. Greutatea rezidă în aceea că energia diverselor posi-

bilități este prea surestiată.

O altă întrebare importantă; care sînt mol-culele care sînt susceptibile de efect Jahn-Teller? In tabelul 7 se dau niv-tele degenerate care induc efectul atît in cîmp tare cit și in cîmp slab, pentru stări fundamentale și excitate. Consecințe spectrale se desigur și stările excitate, care in caz de distorsionare Jahn-Teller, fiind puncte de oscilare pentru electroni vor modifica alura benzilor. Se vede din tabel, că majoritatea mol-culelor sînt susceptibile de asemenea efect.

Nivelele ce sînt efectul Jahn-Teller. Tabelul nr.7

Configurație	Stare fundamentală	Stări excitate	Spin maxim	Spin minim
d ¹	2T _{2g}	-	1 2g	1 2g
d ²	3T _{1g}	-	2 2g	2 2g
d ³	-	-	3 2g	3 2g
d ⁴	3T _{1g}	3T _{1g}	3 2g	4 2g
d ⁵	-	2T _{2g}	3 2g	5 2g
d ⁶	5T _{2g}	-	4 2g	6 2g
d ⁷	4T _{1g}	-	5 2g	6 2g
d ⁸	-	-	6 2g	6 2g
d ⁹	2T _{2g}	-	6 2g	6 2g

Practic însă, considerarea unei etiolegii Jahn-Teller in cazul unor efecte spectrale nu se poate face unives decît foarte rar. Alte cauze cu consecințe spectrale asemănătoare sînt operante in majoritatea cazurilor care satisfac condițiile Jahn-Teller. Aceste cazuri sînt foarte numeroase, ba chiar majoritare, căci structuri la care atît nivelul fundamental cit și cel excitat să scape de acest efect nu există. (Desigur, există un număr de tranziții care leagă stări nedegenerate (deci fără efect Jahn-Teller posibil) dar cum de obicei diferă in S intensitatea lor spectrale este mică). Cu toate acestea, paradoxal, concurența celorlalte cauze face ca dovezile experimentale ale existenței acestui efect (încercările atît de amănunțite) să nu fie prea ușor de obținut.

Astfel încît este necesară prudență in atribuiri Jahn-Tel-

ler, dar este important a nu se ignora acest efect la interpretări spectrale, tendință care l-a făcut pe Van Vleck să aprecieze că: "It's a great merit of the J.-T. effect that it disappears, when not needed".

2.2.2.9. Cuplajul spin-orbital

Așa cum s-a menționat, scindarea nivelelor de câmp cristalin sub impactul unui eventual cuplaj spin-orbital se calculează prin tehnica perturbativă. Desigur, e asemenea ordine de calcul convine la cationi $3d^n$ unde scindarea acestora este mică în raport cu cea indusă de câmpul liganzilor. La lantanide ordinea de calcul este inversă (cuplaj j-j), iar la ioni 4,5 d unde $\Delta \approx \lambda$ este necesară considerarea unei situații intermediare de cuplaj între L,S și j-j. /61-66/

De pildă, un electron de forma $3d^1$ are nivelele octaedrice ${}^2T_{2g}$ și 2E_g separate de $1-2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Acestea vor fi scindate la cuplaj spin-orbital. Mai exact, în această situație numai ${}^2T_{2g}$ se scindează /22/, la T_{2g}^7 și T_{2g}^8 (sau Γ_7, Γ_8 la grupurile duble Bethe) iar 2E_g se transformă într-un nou nivel. 2E_g de aceeași simetrie avînd aceeași degenerare cu ${}^2T_{2g}^8$. Scindarea este de aproximativ 150 cm^{-1} . În fig.2.9 se dă o reprezentare grafică a nivelelor pentru diverse tîrii ale cuplajului spin-orbital.

- a) Ion cu cuplaj spin-orbită, fără c.o. ;
- b) Termen ionic ;
- c) Scindarea lui 2D în c.c. tare ;
- d) c.c. tare + cuplaj spin-orbital slab ;
- e) c.c. tare + cuplaj spin-orbital mediu ;
- f) domeniul intermediar ;
- g) c.o. octaedric tare + câmp tetragonal mediu + cuplaj mediu ;
- h) c.o. octaedric tare + câmp tetragonal mediu + cuplaj slab ;
- i) c.c. octaedric tare + câmp tetragonal mediu.

Un complex de Ti(III) corespunde la d). Pentru Cu(II) sau Ni (II) cu constante de cuplaj mai mari, apare însă cazul e) unde operază deja o respingere între nivele. Practic la Cu(II) trebuie însă considerat efectul J-T mult mai tare ca scindarea

spia-orbitală, astfel că un asemenea complex are mai probabil structura 1) (cu nivele inversate Cu(II) fiind d^9 , iar diagrama fiind pentru d^1). Diagrama nu este la scară, efectele de cuplaj

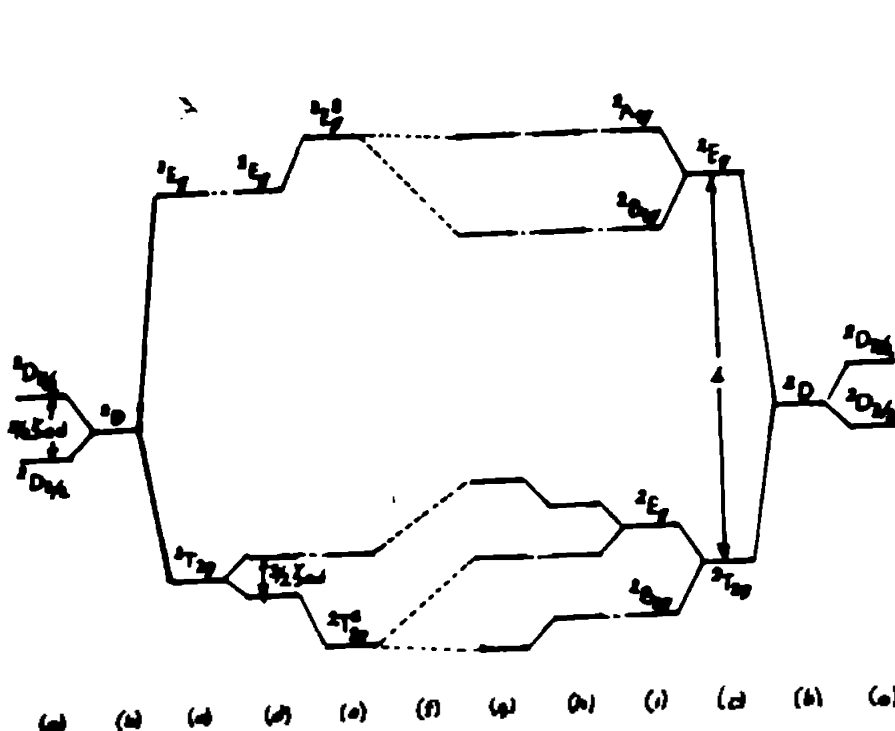


Fig.2.9. Efectul cuplajului L,S asupra termenului 2D al unui ion d^1 cu și fără câmp de liganzi.

fiind suficient de mari pentru a prezenta importanță optică numai la scindarea nivelelor T_{1g} și T_{2g} .

Desigur că la complecși tetraedrici unde Δ este mai mic scindarea de cuplaj este mai evidentă (de altfel pe asemenea complecși ea fiind determinată, experimental fără echivoc (de pildă $[CoCl_4]^{2-}$) prin structura fină conferită benzilor. Prezența cuplajului spin-orbital se simte mai ales în existența benzilor intersise la spina. Numai operatorul spin-orbital amestecă stări care diferă la $3(\Delta S=1)$ și întrucât spinaul rămâne la constante de cuplaj relativ mari, dependent și de coordonatele spațiale regula de selecție $\Delta S=0$ se atenuază.

2.2.2.10. Distorsiuni intermoleculare

a. Interacții în rețea

O seamă de procese de distorsiune, cu efecte pe spectrele optice mai mult sau mai puțin vizibile care țin de structura la care participă "molecula" de complex trebuie luate în considerare la interpretarea spectrelor.

De pildă efecte de distorsiune provocate de solvent, cuplaje ale spinului la vibrațiile rețelei.

Apar și unele interacții la distanță și unele cazuri, așa cum încă Van Vleck arăta, ele sînt vizibile optic. Apoi efectul Davijdev /18/, care constă în interacțiuni între molecule din aceeași celulă elementară, neechivalente translational, poate duce la scindări care se întind de la 1 cm^{-1} pînă la 10^4 cm^{-1} (pentru tranziții intense). Efectul atinge mai tare benzile de transfer de sarcină. Pentru cele cu $\xi < 100$ și efectul este mai mic.

Practic orice efect indus din exteriorul primei sfere de coordonare modifică cu maxim 2% situația definită intramolecular. Aceasta nu se referă desigur la modificările polarizării liganzilor de evenimente din apropierea lor.

2.3. MATRICI VITROASE

Intrucît în lucrarea de față sînt analizate spectrele de absorbție (zona UV-apropiat - VIS) ale ionilor de tranziție introduși în sisteme vitroase, în această secțiune sînt luate în considerare unele aspecte structurale ale matricilor-gază susceptibile de a influența comportarea spectrală a probelor.

2.3.1. Solide cristaline și necristaline

Solidele pot fi împărțite în două clase, separate de o graniță destul de fluidă, și anume în solide cristaline și solide necristaline. În vreme ce în prima clasă corpurile sînt alcătuite din particule aranjate regulat în nodurile unor rețele periodice de diverse simetrii, în cazul solidelor necristaline aranjarea reciprocă a particulelor este mai puțin ordonată. În cazul acestor solide nu pot fi definite scheme de aranjare reciprocă (celule elementare) prin a căror multiplicare în lungul celor trei direcții spațiale să poată fi descris corpul în ansamblu. Un asemenea corp poate fi privit ca o mulțime de domenii, uneori de dimensiuni ce nu depășesc cîtevazeci de Å, în care, chiar atunci cînd raportul stoichiometric al particulelor constituente este constant de la domeniu la domeniu, fiecare domeniu este ca-

racterizat printr-o schemă proprie de aranjare a particulelor. În general, de la domeniu la domeniu variază și compoziția cantitativă și chiar calitativă elementară. Cu alte cuvinte, aceste sisteme se caracterizează prin ordine la distanță scurtă (la limită dispare și aceasta) ordinea la distanță lungă fiind însă absentă.

Gradul de dezordine poate acoperi un spectru foarte larg având drept limită superioară dezordinea totală (de pildă solidele obținute prin răcire foarte rapidă a vaporilor) caracteristică sistemelor amorfe (termenul de amorf este folosit adesea ca sinonim (nu prea fericiț) pentru solid necristalin). Gradul de dezordine poate fi estimat prin diverse mărimi cum ar fi de pildă coeficientul de repetare în spațiu a lui Stewels /205/.

După cum se arată în /206/ :

"Prin tradiție sau din diferite alte motive unele solide necristaline sînt denumite sticle, altele materiale amorfe fără a se delimita suficient sfera noțiunilor respective".

Din punct de vedere structural sticlele nu se deosebesc de alte materiale necristaline. Nici gradul de dezordine nu pare să fie din acest punct de vedere un parametru eficient de separare.

2.3.2. Sisteme vitroge, Aptitudinea de vitrefiere

O altă problemă este delimitarea sistemelor chimice ce pot fi rigidizate sub formă necristalină. Se pare că în principiu orice sistem chimic pornind de la cele monoelementare poate fi obținut și sub formă necristalină dacă ansamblul de particule, care-l compune, este adus (pe o cale sau alta) în stare dezordonată și se asigură apoi o evacuare suficient de rapidă a energiei. Ultima etapă este esențială deoarece starea necristalină este un efect cinetic, termodinamic ea fiind instabilă. Pierderea rapidă a energiei face ca barierele de energie potențială (care se opun mișcării particulelor) să depășească energia elementelor structurale înainte ca acestea să poată efectua mișcările necesare pentru a se aranja într-un ansamblu ordonat. Astfel în principiu (considerînd o cale de obținere care necesită aranj energetic) condiția suficientă pentru a solidifica vitros un sistem este de a realiza vite-
x) vom considera rigidizarea la stare de solid necristalin
 ca și solidificarea vitroasă.

să de disipare a căldurii suficient de mare. Vitezele necesare (influențate și de masele probelor) variază mult de la sistem la sistem astfel încât practic sistemele vitrifiabile reprezintă o fracțiune din totalul sistemelor chimice. Astfel viteze de ordinul 10^{-2} grade s^{-1} sînt suficiente pentru sisteme oxidice în timp ce pentru sisteme polinare de metale tranziționale și nemetale ca B, P, C, Si, sînt necesare 10^5 grade s^{-1} iar pentru sisteme tranziționale mono-elementare calculele teoretice indică $10^{15} - 10^{17}$ grad. s^{-1} /206, 207/.

Desigur clasa solidelor necristaline se îmbogățește continuu funcție de vitezele de răcire tot mai mari realizate de noile tehnici de vitrefiere.

Din cele de mai sus rezultă că toate sistemele chimice sînt vitrifiabile. Aptitudinea de vitrefiere variază însă enorm de la sistem la sistem. Alegînd metoda subrăcirii unor sisteme fluide ca test putem spune că sistemele care necesită o viteză mai mică de răcire au o aptitudine mai mare de vitrefiere și invers. S-ar putea atunci defini grupul sistemelor practic vitrefiabile făcînd o limită rezonabilă vitezei de răcire necesare pentru vitrefiere.

Este desigur clar faptul, că în ultima instanță, aptitudinea de vitrefiere depinde de configurația electronică a atomilor din sistem și de raporturile cantitative dintre acești atomi, aceste aspecte condiționînd tipurile de legătură chimică care se pot stabili între atomi. Acestea din urmă dictează valoarea barierelor de potențial între elementele structurale ale sistemului dezordonat și forma funcției $K_p = f(T^0)$ și deci amplasarea opoziției față de tendința termodinamică de ordonare.

În decursul timpului s-au făcut diverse încercări de a identifica caracteristicile care decid aptitudinea de vitrefiere. Toate aceste caracteristici au o legătură directă sau implicită cu legăturile chimice din sistem. Printre tentativele cele mai meritorii, trebuie amintite (unele din aceste reguli se referă la subclase limitate de sisteme chimice altele au o arie mai generală):

- criterial electronilor p (A. Winter, 1955 /208, 209/)

care corelează abilitatea de vitrefiere de numărul de electroni p ce revin pe atom (șansele de vitrefiere cresc cu n_p care trebuie să fie minim 2);

- criteriul electronegativității (Stanworth, 1946 /210/) care arată că elementele care în combinații cu oxigenul sînt ușor vitrefiabile au X_1 cuprins între 1,8 și 2,1 eV. Aceasta asigură oxizilor respectivi prezența simultană a unui procent de covalență alături de cote de caracter ionic a legăturii;

- regula lui Smekal care restringe abilitatea de vitrefiere pentru sistemele heterodenciale /211/ fie cu cupla covalent-ionic fie covalență-Van der Waals. Modelul acesta are în fapt conexiuni importante cu criteriul Winter și include și concepția lui Stanworth; K.H. Sun, (1947 /212/) și cîțiva ani după aceea Rawson, (1956 /213/); consideră energia de legătură.

- criteriul competiției (Dietsel, 1942 /214/) care atribuie proprietăți de formatori de sticlă oxidică cationilor cu cîmp electrostatic intens;

- concepția cristalchimică (Goldschmidt, 1926 /215/, Zachariasen, 1932 /216/, Weyl, /171/);

- concepția Goodman-Wang despre rolul alotropiei asupra capacității de vitrefiere etc. /217/.

Analiza critică a acestor modele (vezi de pildă /206/, /218/, /118/, /204/) arată că nici unul nu are valoare de explicație generală a aptitudinii de vitrefiere. Aceasta, pentru că, de fapt, există variate scheme de legare care implică o arondare mai dificilă a unităților structurale. Modelele de mai sus nu fac decît să evidențieze unele din aceste posibilități astfel încît valoarea lor curistică nu trebuie subestimată.

2.3.3. Clasificarea sistemelor vitrease

Mulțimea heterogenă (din punct de vedere al legăturilor chimice) a sistemelor vitrease, actualmente cunoscute, poate fi ordonată în șapte grupe mari /206/. Astfel avem sticle oxidice; calcogenidice, halogenidice, salinogenidice, hidrogenidice, organice și metalice. Majoritatea acestor sisteme se caracterizează prin aceea că includ în structura lor formațiuni ce pot fi considerate ca polimeri de diverse tipuri. Pentru unele din grupele de mai sus numele indică tocmai e-

lementul ce formează punțile în cadrul acestor polimeri, subliniind importanța conceptului de structură polimeră pentru tratarea sistemelor vitrease.

2.3.4. Structura sticlelor oxidice

În cadrul acestei lucrări sînt utilizate exclusiv matrici gazdă-vitrease oxidice astfel încît în această secțiune va fi examinată, pe scurt, structura acestora. Așa cum se arată în /219/ există mai multe nivele structurale de luat în considerare. Așupra comportării spectrale influența cea mai importantă o are structura la scară atomică și moleculară, dar și structura la nivel microscopic este necesar a fi considerată în unele situații.

a) Sticle silicice

În sticlele silicice elementul structural de bază îl constituie, ca și în cazul silicaților cristalini, tetraedrul de SiO_4 . Acest lucru a fost demonstrat experimental în special prin cercetarea spectrelor de difracție la unghiuri mici înocă de Warren. Legătura Si-O este parțial covalentă și parțial ionică. Foarte probabil atît distanțele interatomice cît și unghiurile legăturilor nu au valori fixe acestea variînd în anumite limite. Chiar și cifra de coordinare a Si este expusă la fluctuații locale ea putînd lua ocazional și alte valori decît 4. Tetraedrele nu sînt deci perfect regulate ele fiind mai mult sau mai puțin distorsionate. Datele i.r (de pildă /220/) confirmă aceasta. Referitor la schema de interconectare a tetraedrilor observația lui Zachariasen, în legătură cu necesitatea ca energia structurii vitrease să nu depășească prea mult pe cea a corespondentului cristalin, implică menținerea unei apropiate similitudini între cristal și sticlă. De pildă sticla de SiO_2 poate fi privită ca structură de cristobalit în care se introduce un anumit grad de dezordine prin torsionarea și variația lungimii legăturilor. Introducerea de oxizi metalici în compoziție modifică semnificativ structura unei asemenea sticle. Efectul cel mai important al introducerii unor asemenea oxizi este legat de producerea unor oxigeni nepunțați (fiînd afectată pe această cale întreaga geometrie a tetraedrilor) și deci de întrerupere a punților Si - O - Si. De asemenea trebuie re-

marcat oă modificări ale geometriei inițiale a structurii în zona în care pătrunde un cation metalic sînt de așteptat și fiind cont de cerințele de coordinare specifice acestora (cifrele de coordinare variază sensibil de la cation la cation).

Ruperea punțiilor introduce în sistem și un număr crescînd de legături noi (în care procentul de caracter ionic este mult mai mare ca în legăturile Si-O). Aceste legături fiind mai slabe efectul este de scădere a coeziunii structurii între atomii de oxigen și cei metalici.

Procesul poate fi privit fie ca o depolimerizare unde se trece de la polimeri tridimensionali la polimeri bidimensionali și apoi liniari fie ca un proces de fragmentare care conduce la formarea unor entități de tip macroanionic.

Macroanionii constă în inele și texturi de inele de SiO_4 cu dimensiuni de pînă la $\sim 30 \text{ \AA}$ și care corespund unor stoichiometrii ca $(\text{Si}_{32}\text{O}_{68})^{8-}$, $(\text{Si}_{24}\text{O}_{51})^{6-}$ iar pe măsură ce conținutul de oxizi alcalini crește unor grupări ca $(\text{Si}_6\text{O}_{15})^{6-}$, $(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}$ sau $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$. De pildă pentru $\sim 23\%$ mol. Me_2O specia predominantă o constituie $(\text{Si}_9\text{O}_{27})^{6-}$. O parte a oxigenilor superficiali din aceste formațiuni sînt legați electrostatic de cationii metalici prezenți. Trebuie remarcat și faptul oă în zonele compositionale plasate sub cupole de nemiscibilitate (în sist. SiO_2 - Na_2O , pînă la 25% mol. Na_2O) apar separări de fază fiecare avînd o compoziție și deci o structură proprie. Plauzibilitatea modelului macroionic, pentru sticlele silicatiche binare, a crescut mult după ce /221/ s-a demonstrat oă se pot calcula proprietăți bazat pe un asemenea model structural. De altfel existența a diverse specii polimere, inclusiv în sticle silicatiche a fost evidențiată direct prin diferite tehnici experimentale cum ar fi cea cromatografică /222/ sau spectroscopia i.r. /223/.

Slăbirea coeziunii rețelei de SiO_2 este mai puțin pronunțată dacă se adaugă oxizi metalici cu cîmp mai intens care formează legături cu caracter covalent mai pronunțat. Aceasta face ca în cazul așa numitelor sticle inert unitățile structurale să fie legate în interior și prin legături Si-O-Mⁿ⁺ care se vîdesc la fel de eficiente în blocarea cristalizării ca și cele Si-O-Si.

b) Sticle fosfatice

Unitatea structurală în cazul acestor sticle o constituie un tetraedru distorsionat de PO_4 cu un atom de oxigen la $1,424 \text{ \AA}$ și ceilalți la $1,595 \text{ \AA}$. Aceste entități sînt conectate în structură polimere de diverse tipuri. Analiza structurii acestor sticle este ușurată de posibilitatea dizolvării în apă sau alți solvenți lichizi, astfel încît studiul cromatografic este mult ușurat. Din lucrările clasice ale lui Westman și Kärdes corelate cu studiile lui Van Wazer asupra compușilor fosforului rezultă că în sticlă se întîlnesc aceleași tipuri de polimeri ca în compuși cristalini. Datele i.r. /223/ confirmă pe cele cromatografice.

Sticlele bogate în P_2O_5 includ în special fosfați rețiculari. Adăsurile de oxizi metalici contribuie în general la depolimerizare. Se formează lanțuri polimere și cicluri. De obicei coexistă în aceeași sticlă mai multe specii polimere. Si în aceste sticle între cationii metalici și anionii de O se stabilesc legături preponderent ionice, deosebindu-se oxigenii puntați și nepuntați. Sticlele fosfato-alcaline se obțin pe un domeniu compositional mai larg decît cele silicaticice iar proprietățile lor sugerează o evoluție a structurii, la adăus de oxizi R_2O , similară. Si sticlele binare cu unii oxizi bivalenți ca și CaO, BaO, SrO, PbO se înscriu în aceeași categorie. În prezența unor cationi ca și Zn^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} evoluția proprietăților cu compoziția arată că structura sticlelor respective este sensibil diferită de a celor de mai sus.

Tentativele explicative iau în considerare modificarea rolului structural al respectivilor cationi (formator, modificador) cu compoziția, apariția unor oxigeni tricoordinați etc.

La scară locală, aspectul de reținut (în legătură cu cercetările spectrale) este similaritatea poliedrilor de coordinare ai cationilor formatori și respectiv modificali cu cei din sticlele silicaticice. Se întîlnesc aceleași tipuri de legături chimice dar tăria acestora este diferită față de situația din sticlele silicaticice.

c) Sticlele boratice

Sticlele din sistemul $B_2O_3-R_2O$ pot fi preparate ușor pe un domeniu compositional relativ larg astfel încît au fost și ele utilizate (pe o scară redusă) în prezentul studiu. Unitățile structurale în acest caz sînt formațiuni triunghiulare de BO_3 și respectiv tetraedrii de BO_4 . Interpretarea structurală a binecunoscutei anomalii barice, datele i.r. și RMN indică o creștere a numărului de atomi de B tetracoordinați la adausul de oxizi alcalini iar apoi o scădere a acestui număr. Aceasta implică și o creștere a gradului de polimerizare cu adausul de R_2O (pînă la o anumită limită). O asemenea comportare a oxizilor modificatori, deși diferită de cea din sticlele silicaticе, este normală ținînd cont de particularitățile configurației electronice a B. Pentru explicarea anomaliei barice au fost luate în considerare și eventualele formațiuni moleculare de tip B_4O_6 care prin adaus de Na_2O trec în ioni de forma $B_4O_7^{2-}$. Variația tăriei legăturilor intermoleculare, B-O, la această trecere conduce la un maxim de coeziune pentru $\sim 16\%$ mol. Na_2O unde apar și valorile extreme pe curbele proprietate = f (compoziție). În general însă este larg acceptată ideea că unitățile structurale sînt conectate în cicluri boroxalice cu 2,3,4,5 sau chiar mai mulți componenți.

d) Rolul basicității în sistemele oxidice vitroase

Elementele tranziționale introduse în sistemele oxidice vitroase sînt integrate în structură sub formă cationică. Acești cationi stabilesc legături, în care participă orbitații d exterioare, cu anionii de O^{X-} . Legăturile sînt de tip coordinativ, similare cu cele din complexii ionilor tranziționali în sisteme lichide sau cristaline. Caracteristici cum ar fi gradul de covalență al legăturilor, numărul de coordinare, cifra de oxidare stabilă la atomul generator de complex sînt în mare măsură influențate de caracterul donor al anionilor de O^{X-} care funcționează ca liganzi în aceste sisteme. Anionii de O^{X-} se află sub influența ionilor formatori și modificatori din sticlă. Caracterul lor donor (sau polarizabilitatea lor) depinde de legăturile dintre anioni și cationii formatori sau modificatori. Cu cît aceste legături au un caracter ionic mai pronunțat cu atît x din O^{X-} crește și crește și basicitatea (în sensul lui Lewis) acestor anioni adică caracterul lor donor.

Aceasta deoarece oxigenul fiind mai electronegativ decât par-tenerii metalici considerați, polarizarea legăturii implică deformarea norului electronic înspre oxigen. Întrucât dife-rențele de electronegativitate între oxigen și atomii meta-lici sînt mai mari decât cele între oxigen și atomii formatori efectul introducerii de oxizi metalici este o creștere a basi-cității. În continuare referirea la o compoziție mai basică va presupune o compoziție cu un conținut mai mare de oxizi me-talici și prin aceasta existența unor anioni O^{X-} cu caracter donor mai pronunțat (polarizabilitate mai mare).

În vremea din urmă relațiile cantitative propuse pentru determinarea basicității oxigenului implicat în legături cu alți atomi ce apar în sticlele oxidice, au atins un înalt grad de acuratețe luînd în considerare toate mărimile susceptibile să afecteze această caracteristică. Relația de calcul cea mai elaborată, care permite construcția unei scări naturale de ba-sicitate, permite calculul unei ponderi a basicității, PB a oxigenului implicat în legături cu alți atomi, în diverși oxizi

$$\lg PB = 1,9(NC)^{0,02} - 0,023 \frac{P_1}{NC} \quad /224/$$

unde NC = nr. de coordinare, P_1 = potențial de ionizare.

Așa cum arată autorii relației, P. Baltă și colab., se poate estima și basicitatea oxigenului dintr-un sistem oxidic polinar (cazul sticlelor) prin:

$$PB = \sum p B_i \cdot C_i \quad \text{unde } C_i \text{ este fracția în greutate a oxidului } i.$$

e) Informații asupra structurii sticlelor culese de cale spectrală

Interpretarea datelor spectrale poate oferi informații în special în legătură cu structura sticlei, la scară locală, în imediata vecinătate a ionului tranzițional. Asemenea date deși nu oferă informații asupra schemei de aranjare la distan-ță mare (foarte importantă la sisteme dezordonate) ușurează totuși în mare măsură construcția unor modele structurale. În plus, unele aspecte cum ar fi basicitatea liganzilor din sistem pot fi apreciate calitativ și în multe cazuri canti-tativ din poziția unor benzi spectrale, din valoarea rapor-tului între forma oxidată și cea redusă în cazul unor cupluri

de ioni tranziționali etc. Din efectele spectrale ale unor modificări compoziționale cum ar fi substituția Li-Na-K se pot aprecia calitativ modificările caracterului legăturilor chimice în sistem, unele modificări geometrice care apar pe aceeași cale. Detalierea mai concretă a corelațiilor ce se pot stabili între anumite caracteristici spectrale și structura matricii gazdă formează unul din obiectivele părții experimentale a acestei lucrări.

CAPITOLUL 3. TEHNICA DE LUCRU

Determinările experimentale au constat în înregistrarea curbelor spectrale (domeniul UV-VIS), ale unor probe vitroase dopate cu ioni tranziționali și respectiv a spectrelor RES ale unora din probe. S-au efectuat și determinări ale spectrelor de emisie fluorescență pentru câteva probe.

3.1. ELABORAREA PROBELOR

Materiile prime utilizate ca surse pentru diverși oxizi ce intră în compunerea matricii vitroase au fost:

SiO_2 : cuarț deferizat magnetic și chimic (spălare cu soluție de HCl)

B_2O_3 : H_3BO_3

P_2O_5 : P_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaH_2PO_4

R_2O_n : (R=Li, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba) carbonați,

Al_2O_3 : Al_2O_3

Zn : ZnO , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$

Elementele tranziționale au fost introduse după cum urmează: Ti(TiO_2), V(V_2O_5), Cr(Cr_2O_3), ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), Mn(MnO_2 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Fe(Fe_2O_3), Co(CoO), Ni(NiO), Cu(Cu_2O , CuO), Nb(Nb_2O_5), Mo(Na_2MoO_4), W (Na_2WO_4), Pt(PtCl_4), Pd(PdCl_2). Concentrația oxizilor tranziționali a fost aleasă astfel încât să fie asigurată solubilizarea acestora în sticlă urmărindu-se în același timp ca intensitatea benzilor generate de sticla astfel colorată să nu depășească (la grosimea fixată a probelor) posibilitățile de înregistrare ale aparatului:

Acceptând cuarțul substanțele utilizate au fost de tipul reactiv chimic pur.

Topirea s-a efectuat în creuzete de porțelan superaluminos, în cuptor cu bare de silică pentru sticlele fosfatice și boratice la temperaturi în domeniul $850-1100^\circ$ și respectiv în cuptor cu bare de MoSi_2 pentru sticlele silicatiche ($1450-1520^\circ$).

Timpul de topire, ales în urma unor determinări prealabile pentru fiecare categorie de sticle astfel încît să asigure o omogenizare și afinare acceptabile, a variat între 20 minute, pentru unele sticle fosfatice și 8 ore pentru sticlele silicice conținînd potasiu. Topitura a fost fasonată prin presare în matrice metalice, sub formă de plăcuțe paralelipipedice cu grosimea între 1,4 - 2,2 mm. Probele au fost recape timp de 45 min.

Pentru probele aflate în apropierea limitelor domeniilor de vitreificare separările eventuale de faze cristaline s-au controlat cu ajutorul microscopului polarizant (E. Leitz, Wetzlar, 24010) și respectiv al difracției RX pe probe pulverulente. Probele în care s-a evidențiat prezența unor separări cristaline nu au fost examinate spectral, ci doar coloristic.

3.2. SPECTRE ELECTRONICE

Acestea s-au obținut cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD UV-VIS C. Zeiss Jena în coordonate $I, E = f(\lambda)$. Deoarece elaborarea sticlelor în condiții de laborator nu permite, în special în cazul sticlelor fosfatice, obținerea unei afinări suficiente pentru eliminarea pierderilor de radiație prin difuzie pe bule, au fost luate în considerare la interpretare numai caracteristici cum ar fi poziția, forma și structura benzilor spectrale. Aprecieri de intensitate (folosind suprafața sau înălțimea benzii, la λ_{max}) s-au făcut numai în cazul unor probe la care examinarea microscopică a indicat o afinare corespunzătoare. Spectrele au fost, în general, înregistrate avînd aerul ca referință. În unele cazuri s-a folosit o sticlă incoloră, de aceeași compoziție cu proba, ca referință.

3.3. SPECTRE RES

Măsurătorile s-au efectuat asupra unor probe compacte în cazul spectrometrului I.F.A. - București și respectiv pulverulente în cazul aparatului JEOL-JES-3B (200 mg). În ambele cazuri s-a lucrat exclusiv în banda X la $\gamma = 9,4$ MeV. În cazul măsurătorilor realizate pe spectrometrul I.F.A. s-a lucrat la amplificări și modulații mici pentru a evita introducerea semnalelor parazite, generate de conținutul în Fe^{3+} al tubului receptor, pe probe. În cazurile în care acest lucru nu a fost posibil, la interpretarea spectrelor s-au eliminat prin comparare cu spectrul tubului, înregis-

trat în aceleași condiții, semnalele parazite.

3.4. DETERMINARI DE FLUORESCENȚA

Matricea suport folosită la aceste determinări a avut compoziția 48,8% P_2O_5 , 12,9 B_2O_3 , 12% ZnO 6,7% CaO 7,7% BaO 11,9% Na_2O aceasta fiind aleasă în special datorită posibilității de a se realiza o afinare mai bună decît în alte matrici, cu temperatură joasă de topire, studiate. Desigur nici această compoziție nu a permis eliminarea totală a fazei gazoase astfel încît probleme legate de prezența simultană a difuziei pe bulele de gaz și a fluorescenței au existat la majoritatea determinărilor. Probele din topitura obținută la 1000°C au fost fasonate sub forma unor paralelipipedi care au fost apoi recepți la $\sim 380^\circ$. Probele reținute au fost șlefuite și lustruite. Pentru înregistrarea curbelor de absorbție a probelor s-au obținut, prin tăiere cu discuri abrazive, felii subțiri care au fost din nou lustruite.

Măsurarea spectrelor de excitație și respectiv a celor de emisie fluorescentă s-a făcut cu ajutorul unui spectrofotometru SPECOL 10 prevăzut cu anexa de fluorescență și avînd ca sursă de excitație o lampă de Hg tip HQE.

În cazul spectrelor de excitație radiația inițială după monocromatizare a fost dirijată asupra probelor al căror răspuns a fost urmărit, la 90° față de direcția radiației incidente, pe domeniul de lungimi de undă în care determinări calitative anterioare au indicat emisie fluorescentă. Radiația emisă de probe a fost trecută prin filtre cu transmisie numai pe domeniul de fluorescență. Aceasta pentru a împiedica trecerea radiației difuzate pe probă spre fotocelulă.

Spectrele de emisie s-au studiat fixînd radiația de excitație la 365 nm. Totuși "monocromatorul" transmite, desigur mult atenuat, și alte lungimi de undă astfel încît difuzia parazită este prezentă în special în acele zone de λ unde lampa are linii intense (spectrul luminii emise de lampa de Hg este discontinuu caracterizîndu-se prin cîteva benzi foarte puternice). Ținînd însă ocont de independența, pe care am constatat-o experimental, (analizînd diverse probe difuzante) raportului intensității de difuzie a două probe diferite față de λ s-a putut aplica o

corecție de difuzie a intensității înregistrate de fotocelulă. Astfel valorile din curbele de emisie fluorescentă s-au obținut cu relația:

$$I_{fl} = I_{det} - \frac{I_{det}^{365}}{I_0^{365}} I_0 \quad (\text{I. Hennessy, 1984})$$

unde : I_{fl} - intensitatea de fluorescență

I_{det} - intensitatea determinată experimental

I_0 - intensitatea difuziei unei probe fără dopant tranzițional

I_{det}^{365} - intensitatea, la 365 nm, determinată pentru probe fluorescentă (ea se datorește exclusiv difuziei)

I_{det}^{365} diferă de I_0^{365} în măsura în care cele două probe nu sînt la fel afinate. Raportul între I_{det}^{365} și I_0^{365} rămîne însă practic constant la orice λ .

Valorile obținute mai sus au fost la rîndul lor corectate ținîndu-se cont de curba de sensibilitate a celulei care diferă mult de o paralelă la abscisă.

În lipsa unui sistem de monocromatisare, pentru radiația fluorescentă, care să permită debitarea pe fotocelulă a unei intensități suficiente pentru a depăși pragul de sensibilitate al acesteia, radiația de fluorescență a fost analizată folosind un set de filtre de interferență cu domenii foarte înguste de trecere (10 - 15 nm).

CAPITOLUL 4. INTERPRETAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. CROMOFORI IONICI DIN SERIILE 4-5 d IN MATRICI OXIDICE VITROASE

Problematika spectrelor electronice și a culorilor proprii ionilor tranziționali din seriile 4-5 d, plasați în matrici vitroase, este mult mai puțin studiată decât este cazul în seria 3 d. Există un ansamblu de cauze interdependente care explică această situație. În primul rând stabilizarea unor ioni cu configurații d^n ($n = 0, 10$) este mai dificilă în cazul elementelor din aceste serii. Aceasta deoarece oxidabilitatea mărită (potențiale de ionizare relativ scăzute) determină, în special pentru elementele din prima jumătate a seriilor 4,5 d adoptarea preferențială a configurației d^0 . Metalele platinice tind dimpotrivă, în topituri oxidice, să adopte cifra de oxidare 0 fiind însă puțin solubile în această formă /67/. O comportare similară se observă deja spre sfârșitul seriei 3d în cazul Cu (care poate fi însă menținut în parte și sub formă de Cu^{2+}). Cu alte cuvinte, obținerea unor benzi spectrale d-d respectiv a colorării sînt mult îngreunate. Pe de altă parte interpretarea spectrelor obținute la probele în care condițiile de mediu și caracteristicile matricii vitroase gazdă permit totuși acomodarea unor ioni 4-5 d cromofori este, în principiu, complicată de faptul că unele supoziții, strict necesare pentru a asigura valabilitatea diagramelor de tip Orgel sau Tanabe-Sugano, legitime în seria 3d, nu pot fi menținute aici. Astfel nici ipoteza unui câmp Russell-Saunders și nici cea a unui j-j (valabilă la lantanide) nu sînt acceptabile fiind necesară adaptarea unei scheme intermediare deoarece tăria câmpului electrostatic al liganzilor este cam de același ordin de mărime cu gradul de cuplare spin-orbitală ($\lambda \sim Dq$). În plus, gradul de covalență al complexilor acestor ioni este sensibil mai mare, $10 Dq$ crește și distanța dintre nivelele de sosire ale tranzițiilor d-d și cele ale tranzițiilor CT^R se micșorează, astfel pentru simplificarea în continuare benzile spectrale de natură d-d vor fi numite CF iar cele de transfer de sarcină CT. Teoria câmpului cristalin va fi numită modelul CF iar cea a orbitalilor moleculari (aplicată la combinații complexe) modelul MO.

Incît în numeroase cazuri primele sînt mascate de ultimele. Şi în cazul sistemelor cristaline sau cu soluţii lichide studiile spectrale (ioni 4-5 d) sînt de asemenea mult mai puţin numeroase decît pentru seria 3 d astfel încît posibilitatea de a interpreta spectrele obţinute pe sticle în lumina datelor furnizate de acestea (interpretare în general mai uşoară la matrici cristaline întrucît cifra de oxidare a elementului de tranziţie este în general unică iar simetria poliedrului de coordinare se obţine din date de difracţie RX) dispăre.

În acest context, pentru completarea informaţiilor privind comportamentul spectral al ionilor 4-5 d în sticle oxidice, s-au efectuat cercetări care au vizat stabilizarea, în aceste matrici, a unor configuraţii capabile să provoace benzi de absorbţie de tip CF (şi eventual CT în UV apropiat) precum şi în interpretarea spectrelor obţinute.

Elementele luate în considerare au fost Zr, Nb, Mo, W, Pd, Pt. Pentru cazul configuraţiei d^1 se prezintă şi o analiză comparativă folosind datele proprii şi de literatură a spectrelor, tuturor ionilor (3-4-5 d) de această configuraţie, cercetaţi (în matrici vitroase) pînă în prezent.

Introducerea Zr în sticle silicatiche şi boratice nu ridică probleme de solubilizare (în domeniul de concentraţie necesar pentru a determina o activitate spectrală măsurabilă) dar, indiferent de tăria reducătoare a mediului de sintesă, nu s-a reuşit stabilizarea unei cifre formale de oxidare inferioare lui +4.

4.1.1. Sticle dopate cu Nb /5/

Comparaţiile Nb mai stabile conţin Nb(IV) sau Nb(V). Cifrele inferioare sînt mai puţin stabile. În soluţii este totuşi posibilă obţinerea unor complecşi ai Nb la cifre de oxidare ca +4, +3, +2. Numărul celor obţinuţi pînă în prezent este însă mic. De pildă, soluţie concentrată 10 mol.HCl, (galbenă), Nb (II) produce o bandă de 22700 cm^{-1} /68/ considerată ca ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$ a unui complex O_h . Rezultă $Dq = 2270$, faţă de 1740 al Cr(III) izoelectronic, care confirmă prevederile modelului CF legat de creşterea lui Dq pe ruta $3d - 4d$.

O bandă relativ slabă a fost considerată /69/ ca

$4A_{2g} - 4E_g$. Spectrul pare deci să fie interpretabil în cadrul CF. Si Nb(III) pare să producă unele benzi CF (neinterpretate) iar Nb(IV) determină apariția , în soluție 13 mol. HCl (roșu-oranj), unei benzi la 13500 cm^{-1} care se deplasează la 14300 cu scăderea acidității la 8 mol HCl (albastru) /68/.

Unele proprietăți optice și mai ales electrice interesante (în special legate de fabricarea electrozilor de sticlă) provocate de prezența Nb au determinat, relativ recent, studiarea zonelor de vitrefiere /70/ și a proprietăților /71/ sticlelor din sisteme polinare silicatică incluzând și Nb_2O_5 . S-a considerat că se pot introduce cantități însemnate de Nb în matrici vitroase acesta asumând însă condiții obișnuite, exclusiv cifra de oxidare $5+$ /70/. În /71/ se inferează prezența și a Nb^{4+} pe baza unor anomalii în alura unor curbe $E=f(PH)$, la electrozi din sticlă alcalino-silico-niobică. În sticlele din sistemul $SiO_2 - Na_2O - Nb_2O_5$ în urma iradierii ($2 \cdot 10^7 R$) se formează centre care prezintă un spectru RES ce poate fi atribuit Nb^{4+} /72/. În mediu suficient de reducător (Al metalic, C) se formează Nb^{4+} în cazul unor sticle de forma $n Na_2O (98-n)SiO_2 \cdot 2Nb_2O_5$ ($n=11,20$), chiar în absența iradierii. Prezența lui a fost evidențiată, experimental prin investigația RES efectuată asupra acestor sticle /73/. Nu se dau date optice.

Sticlele fosfatice acide au proprietatea de a stabili și cifrele de oxidare inferioare ale elementelor tranziționale în măsură mult mai mare decât cele silicatică sau boratice. De aceea în cazul Nb care tinde spre Nb^{5+} (d^0) am considerat că matricile fosfatice sînt cele mai apte pentru stabilizarea Nb la cifre de oxidare inferioare lui $5+$, astfel încît efortul principal a fost întreprins pe această direcție. S-au făcut încercări și pe sticle boratice și respectiv silicatică. Principalele compoziții studiate sînt prezentate în tabelul 1.

Compoziția și culoarea probelor.

Tabelul nr.1

Nr. crt.	COMPOZIȚIA (% mol)							Culo- rant Nb_2O_5	Culoarea	Tempera- tura de topire $^{\circ}C$
	P_2O_5	B_2O_3	Na_2O	ZnO	Al_2O_3	CaO	K_2O			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	74	-	26	-	-	-	-	0,3	incoloră	850
2.	74	-	26	-	-	-	-	0,6	incoloră	850
3.	74	-	26	-	-	-	-	1	gri-versui	850

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4.	74	-	26	-	-	-	-	1,5	gri-verzui	850
5.	74	-	26	-	-	-	-	2	tentă vio- letă	850
6.	74	-	26	-	-	-	-	3	albastru- violet	850
7.	65	-	-	35	-	-	-	0,3	incoloră	850
8.	65	-	-	35	-	-	-	0,6	incoloră	850
9.	65	-	-	35	-	-	-	1	gri	850
10.	65	-	-	35	-	-	-	1,5	gri	950
11.	65	-	-	35	-	-	-	2	gri-verzui	950
12.	65	-	-	35	-	-	-	3	albastru	950
13.	74	-	10	5	3	5	3	2,5	albastru- violet	950
14.	-	82	18	-	-	-	-	0,5	incoloră	1050
15.	-	82	18	-	-	-	-	0,5	incoloră	1050
16.	-	83,3	14,7	-	2	-	-	0,5	incoloră	1050

Curbele de transmisie ale unor probe reprezentative sînt prezentate în fig. 4.1.

Solubilitatea Nb_2O_5 , introdus ca atare, în topiturile fosfatice realizate, nu pare să fie prea mare. Trebuie precizat însă că sursa de P_2O_5 a fost exclusiv $Ni_4H_2PO_4$. Colorația gri a unora din probe indică o reducere a oxidului de Nb metallic sub influența micromediului puternic reducător creat de descompunerea fosfatului. Abia la concentrații de peste 1,5% Nb_2O_5 o parte trece în matricea vitroasă sub o formă ce determină colorarea în albastru-violet a acestuia. Matricile cu Zn accentuează fenomenele de reducere (caracteristică care va fi dezvoltată într-o secțiune ulterioară). Proba polinară 74 P_2O_5 -3 Al_2O_3 -5 CaO -5 ZnO -10 Na_2O -3 K_2O se vedește solventul cel mai bun, intensitatea colorației albastru-violet (negru în lumină slabă) fiind maximă în această matrice. Eliminarea griului și intensificarea colorației albastre s-a observat și la probe unde Nb_2O_5 s-a introdus direct în topitură după 20' (degajările de gaze provocate de descompunerea fosfatului fiind practice nule). Culorarea albastru-violet și benzile de absorbție cu $\lambda_1 = 700$, $\lambda_2 = 625$ și $\lambda_3 = 385$ nm indică că cel puțin o parte a Nb introdus se află sub o formă diferită atât de Nb(V) cît

și de Nb^0 (colorația gri este provocată de Nb^0 agregat în particule de dimensiuni coloidale).

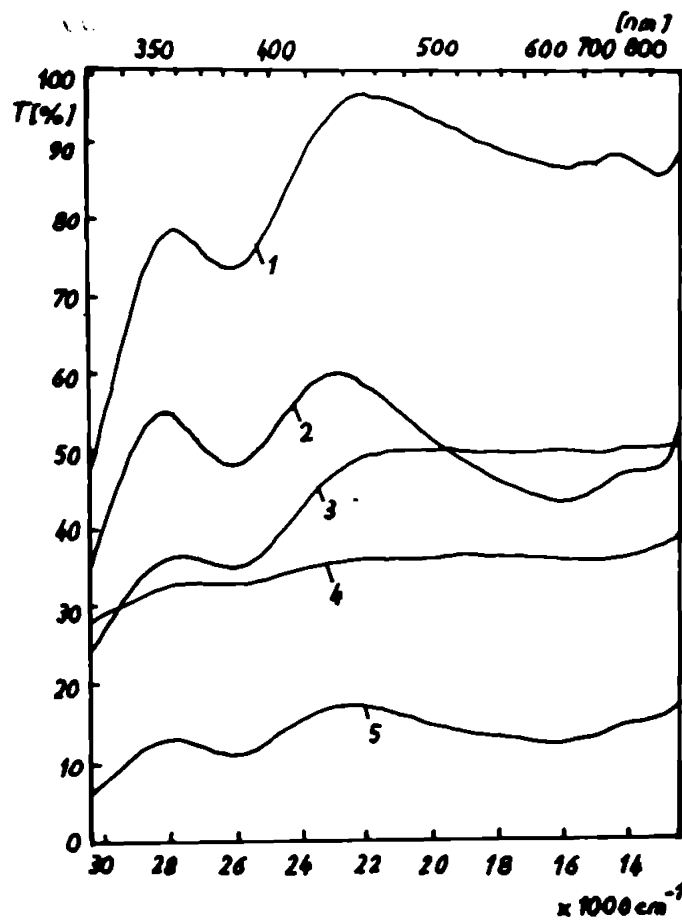


Fig.4.1. Spectrul unor sticle fosfatice dopate cu Nb

- 1- $74 P_2O_5 \cdot 5CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 5ZnO \cdot 10Na_2O \cdot 3K_2O$ (0-20 T%)
(1% Nb_2O_5)
2- $74 P_2O_5 \cdot 26Na_2O$ (3% Nb_2O_5) (0-20 T%); 3- $74 P_2O_5 \cdot 26Na_2O$ (1% Nb_2O_5)
4- $74 P_2O_5 \cdot 26Na_2O$ (0,3% Nb_2O_5) 5- $74 P_2O_5 \cdot 26Na_2O$
(3% Nb_2O_5)

Culoarea sticlei este asemănătoare cu cea a soluțiilor de $Nb(IV)$ în 8-9 moli acid clorhidric /68/ dar spectrul este diferit. Pentru a lămurii cifrele de oxidare și poliedrele de coordinare ale speciilor de Nb responsabile de apariția acestuia, este necesară comparația cu comportarea, în condiții similare, altor elemente tranziționale (datele privind complexii Nb fiind puține).

În matricile fosfatice colorate de Nb în albastru-violet, am constatat (discuția detaliată într-o secțiune următoare) că

vanadiul adoptă exclusiv forma V(III) avînd un poliedru de liganzi oxigenați de simetrie O_h . Este deci exclusă, în cazul Nb, apariția unor cifre de oxidare inferioare lui Nb(III). Presupunînd Nb(III) ca generator al spectrului considerăm că el poate fi analizat folosind diagrama Tanabe-Sugano d^2 . Aceasta deoarece în cazul Mo (detalii în secțiunea 4.1.2) spectrele Mo(III) se pot complet interpreta folosind diagrama d^3 . Conform diagramei d^2 și, ținînd cont de poziția benzilor ionului izoelectronic V(III), anvelopa lată de la 625 nm și respectiv banda de la 780 nm trebuie să aparțină, tranziției interzise la spin spre 1A_1 . Se poate găsi o poziție care să conducă pentru energia tranzițiilor la 1A_1 și $^3T_2(F)$ la valori apropiate de cele experimentale. Însă valorile B obținute (sub 350 cm^{-1}) sînt mai mici decît cele obținute pentru Mo(III) ceea ce nu e rezonabil. O deplasare lipsocromă a benzilor, în raport cu cele ale V(III) ar fi normală ținînd cont de creșterea lui D_q pe ruta $3d - 4d$ pentru ioni izoelectroici. Valorile D_q găsite în această zonă, sînt mai coborîte decît pentru cele pentru V(III) ceea ce la fel nu poate fi acceptat. În fine raportul de intensitate între benzile tari este net diferit de cazul V(III).

Rezultă deci că spectrul observat nu poate fi pus în seama Nb(III).

Luînd în considerare Nb(IV) se pot exclude ambele poliedre de coordinare cubice. Aceasta deoarece în O_h cît și în T_d (neglijînd L,S) poate apare o singură bandă. Nivelele unui ion d^1 în câmp cristalin, în ipoteza cuplajului intermediar, au fost discutate de Lieber /74/. Pentru coordinare O_h sau T_d includerea cuplajului spin-orbital nu ridică numărul benzilor decît la 2. Este deci necesară considerarea unei simetrii inferioare celei cubice. În cazul V^{4+} considerarea unui poliedru C_{4v} cu un oxigen mai puternic legat de cationul central, plasat pe axa z (formarea VO^{2+}) permite o interpretare completă a spectrului electronic și RES /75/. Asumînd un poliedru similar, în cazul Nb(IV), benzile observate la 625 și 380 nm pot fi atribuite unor tranziții $^2\Gamma_{t4} - ^2\Gamma_{t5}$ și respectiv $^2\Gamma_{t4} - ^2\Gamma_{t3}$ (folosind modelul CF din /75/). Intensitatea tranziției $^2\Gamma_{t4} - ^2\Gamma_{t5}$ ar fi comparabilă cu cea înregistrată la V(IV) iar deplasarea lipsocromă a poziției normale, pe ruta ($3d - 4d$), deși poate căi mare ca valoare. Banda de la 780 nm se datorește probabil unei despărțiri suplimentare a lui $^2\Gamma_{t5}$ sub acțiunea cupla-

jului L,S despicare neobservată la V(IV) unde însă și intensitatea cuplajului este cert mai mică. Trebuie amintit și faptul că în sticle silicaticе cu Nb(IV) se obține un spectru RES pe care autorii îl atribuie Nb(IV) coordinat de un tetraedru deformat. Însă extinzând discuția etc. VO^{2+} din /76/ (apărut după /73/) se vede clar că semnalul din /73/ poate fi perfect interpretat asumind un poliedru C_{4v} și considerând despicarea hiperfină provocată de ^{93}Nb cu $I=9/2$. Astfel încât considerăm datele din /73/ ca argument experimental foarte puternic pentru un poliedru de coordinare C_{4v} al Nb(IV), în sticle silicaticе. În sticlele fosfatice studiate nu am putut evidenția semnale RES (spre deosebire de /73/ s-a putut lucra numai la $20^{\circ}C$). Întrucît însă datele spectrale de mai sus par să indice și pentru cazul sticlelor fosfatice, Nb(IV) în C_{4v} ca specie cromoforă, considerăm că sticlele oxidice care se colorează în prezența Nb acomodează ioni de Nb(IV) plasați în centrul unui poliedru de șase liganzi oxigenați avînd o simetrie aproximativ C_{4v} . Desigur nu e exclus, ca în sticlele silicaticе condiții foarte puternic reducătoare să permită și stabilizarea unor cifre de oxidare inferioare. În sticlele fosfatice un mediu prea reducător împiedică solubilizarea Nb sub formă ionică.

4.1.2. Sticle dopate cu niolibden/5/

MoO_3 are, K.Fuwa, (citată în /67/) o solubilitate scăzută în sticlele silicaticе. Încercările noastre arată că topind la 1500° se pot introduce cantități de pînă la 1,5% Na_2MoO_4 fără a produce devitrifierea. Din punct de vedere optic însă prezența Mo în aceste sticle afectează doar lînsul, (crește n) întrucît în condiții redox obișnuite rămîne exclusiv ca Mo(VI). După /2/ în aceste condiții foarte puternic reducătoare ar apărea totuși colorații atribuite lui Mo(V). În sticlele boratice după /2/ (confirmat și de încercările noastre) este stabil exclusiv Mo(VI). MoO_3 este și un formator condițional de sticlă întrucît în sisteme binare ca $MoO_3-P_2O_5$ se formează sticlă la concentrații suficient de mari de MoO_3 /81/ pentru a nu se putea vorbi de sticle fosfatice. Aceste sticle au proprietăți semiconductorе. Dar și în sisteme ca MoO_3-R_2O (R = Na, K) există unele regiuni de vitrifiere cu formarea unor sticle instabile chimic.

În sisteme ternare $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-R}_2\text{O}$ sticlele devin mai stabile și zonele de vitrefiere se amplifică. Aceste sticle conțin Mo la mai multe cifre de oxidare dar sînt negre și nu pot fi studiate spectral. În sticlele $\text{MoO}_3\text{-R}_2\text{O}$, în colorare, Mo este Mo(VI) în condiții redox obișnuite și nu se poate obține o scădere a cifrei de oxidare nici în condiții puternic reductoare. În plus instabilitatea chimică le face improprie pentru studii spectrale. Coborînd însă concentrația de Mo pînă la nivelul la care aceasta devine un simplu dopant (sticle fosfatice cu Mo) se pot obține, funcție de condițiile redox diverse culori ca albastru, verde-albastru, roșu-portocaliu, galben ceea ce indică prezența a diverse cifre de oxidare ale Mo. Aceasta este în concordanță cu tendința matricilor fosfatice acide² de a stabili la cifrele inferioare de oxidare ale ionilor tranziționali (aptitudine pe care am constatat-o și în cazul unor elemente ca Ti, Mn, Cu, Cr).

Un studiu privind culorile și spectrele de Mo în sticle fosfatice binare și polinare conținînd peste 50% mol Zn este expus în /82/.

În /2/ se discută fluorescența Mo(III) în sticle de forma $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{P}_2\text{O}_5$ iar în /83/ spectrul Mo(V) în sticle din sistemul $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Pentru o completare a bagajului de date coloristice și spectrale în lucrarea de față se studiază culorile și spectrele generate de doparea cu Mo a unor matrici de forma $x\text{R}_2\text{O} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Zn}$) nestudiate. Se urmărește identificarea, pe baza datelor spectrale, cifrelor de oxidare ale Mo și a poliedrilor de coordonare ai speciilor cromofere precum și corelarea acestor caracteristici cu culorile observate prelucrînd datele experimentale proprii și din literatură în lumina teoriei CF.

Culoarea și poziția principalelor semnale spectrale ale probelor cercetate sînt prezentate în tabelul nr. 2.

2) În măsura în care nu există alte specificații noțiunea de sticlă acidă este folosită aici în sensul de matrice cu conținut redus de oxizi metalici baziți iar cea de sticlă basică se referă la matrici cu conținut ridicat de oxizi metalici.

Compoziția și culoarea probelor

Tabelul nr. 2

Indicativ	Compoziția sticlei / mol /	Culoarea	Poziția de absorb- ție λ_{\max} (nm)	Tipul de ma- terie primă pentru P_2O_5
1	2	3	4	5
P ₇₄ Li ₂₆	74P ₂ O ₅ 26Li ₂ O	galben	635, 455, 365	NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₇₄ Na ₂₆	74P ₂ O ₅ 26Na ₂ O	galben	635, 455, 365	NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₇₄ K ₂₆	74P ₂ O ₅ 26K ₂ O	verde- gălbui	730, 455, 370	NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₇₄ Ca ₂₆	74P ₂ O ₅ 26CaO	galben	635, 455, 365	NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₇₄ Sr ₂₆	74P ₂ O ₅ 26SrO	galben	635, 455, 365	NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₇₄ Ba ₂₆	74P ₂ O ₅ 26BaO	galben	635, 455, 365	NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₇₄ Li ₂₆	74P ₂ O ₅ 26Li ₂ O	albastru	710, 385	P ₂ O ₅
P ₇₄ Na ₂₆	74P ₂ O ₅ 26Na ₂ O	albastru	715, 385	P ₂ O ₅
P ₇₄ K ₂₆	74P ₂ O ₅ 26K ₂ O	albastru	720, 380	P ₂ O ₅
P ₇₄ Ca ₂₆	74P ₂ O ₅ 26CaO	albastru	715, 390	P ₂ O ₅
P ₇₄ Ba ₂₆	74P ₂ O ₅ 26BaO	albastru	720, 385	P ₂ O ₅
P ₇₄ Zn ₂₆	74P ₂ O ₅ 26ZnO	albastru	710, 390	P ₂ O ₅
P ₆₅ Na ₃₅	65P ₂ O ₅ 36Na ₂ O	galben	635, 455, 365	NH ₄ H ₂ PO ₄ ⁺ P ₂ O ₅
P ₆₅ K ₃₅	65P ₂ O ₅ 35K ₂ O	verde- gălbui	750, 450, 370	NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₆₅ Ca ₃₅	65P ₂ O ₅ 35CaO	galben- oranj	635, 460, 370	NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₆₅ Ba ₃₅	65P ₂ O ₅ 35BaO	galben- oranj	635, 460, 370	NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₆₅ Zn ₃₅	65P ₂ O ₅ 35ZnO	galben- oranj	640, 460, 370	NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₅₇ Na ₄₃	57P ₂ O ₅ 43Na ₂ O	verde- gălbui	750, 450, 370	NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₅₇ K ₄₃	57P ₂ O ₅ 43K ₂ O	verde- albastrui	755, 455- 380 in- flex	NH ₄ H ₂ PO ₄

1	2	3	4	5
P ₅₇	Ba ₄₃ 57P ₂ O ₅	43BaO	galben f. slab ver- nui	635, 455, 370 NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₅₇	Zn ₄₃ 57P ₂ O ₅	43ZnO	galben- oranj	635, 460, 370 NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₅₅	Na ₄₅ 55P ₂ O ₅	45Na ₂ O	verde-slab gălbui	740, 440, 360 NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₄₅	Na ₅₅ 45P ₂ O ₅	55Na ₂ O	verde	740, 440, 360 NH ₄ H ₂ PO ₄
P ₅₇	Na ₄₃ 57P ₂ O ₅	43Na ₂ O	incolor	P ₂ O ₅

Pentru a elimina influența variației cantității de reducător probele cu 35% mol Na₂O și 45% mol Na₂O au fost sintetizate și folosind amestec de P₂O₅ și NH₄H₂PO₄ astfel încât doza de NH₄H₂PO₄ să fie identică cu cele două probe. La fel s-a procedat în cazul probelor cu 35% mol NaO și respectiv 35% mol. K₂O. Culorile și spectrele nu au suferit modificări față de probele realizate exclusiv cu NH₄H₂PO₄ astfel încât diferențele existente între ele pot fi atribuite exclusiv diferențelor privind cantitatea de Na₂O în primul caz și substituției Na, K - în al doilea.

4.1.2.1. Interpretarea datelor coloristice și spectrale

Sticlele de culoare galbenă se obțin în matrici acide și condiții puternic reducătoare (P introdus ca NH₄H₂PO₄), deci în condiții favorabile cifrelor joase de oxidare. Spectrul propriu acestor sticle (de pildă, fig. 4.2, curba 1) are o a-lură similară cu cea a complexului octaedric MoCl₃³⁻ /84/ și respectiv cea specifică complexilor ionului Cr³⁺ (isoelectronic cu Mo³⁺) octaedric anturați ceea ce conduce la ipoteza că Mo³⁺ determină absorbția din vizibil în cazul lor. În această ipoteză banda $\lambda_2 = 455 \text{ nm}$ ar fi ${}^4T_{2g}$. Din E(${}^4T_{2g} - {}^2A_{2g}$) = 10 D_q rezultă D_q = 2200 cm⁻¹ iar E(${}^4T_{2g} - {}^4A_{2g}$) = 10 D_q + 12(F₂ - 5F₄) = 27400 dacă F₂ - 5F₄ = B = 450 cm⁻¹, (F_k integralele Condon - Shortley, B unul din parametrii Racah). Intrarea pe diagrama E/B = f(D_q/B) la poziția D_q/B = 4,88 obținută din datele de mai sus conduce, pentru ener-

giile benzilor la valori foarte apropiate de cele experimentale. Acordul este mai bun folosind diagrama d^3 calculată de Bates ($\bar{V} = C/B = 4,00$) /85/, decit varianta Tanabe - Sugano originală ($\bar{V} = 4,50$). Acceptind valoarea lui B ca indicator al gradului de covalență /22/ rezultă că legătura $Mo^{3+} - O^{X-}$ este mai covalentă ($B=450$) decit $Cr^{3+} - O^{X-}$ ($B=750$) în sticle. Aceasta este în concordanță atit cu seria nefelaxetică a cationilor, precum și cu aptitudinea generală a cationilor din seriile 4,5 d de a forma legături mai covalente decit cei din seria 3d. Pe de altă parte valoarea B a Mo^{3+} în sticle este a-

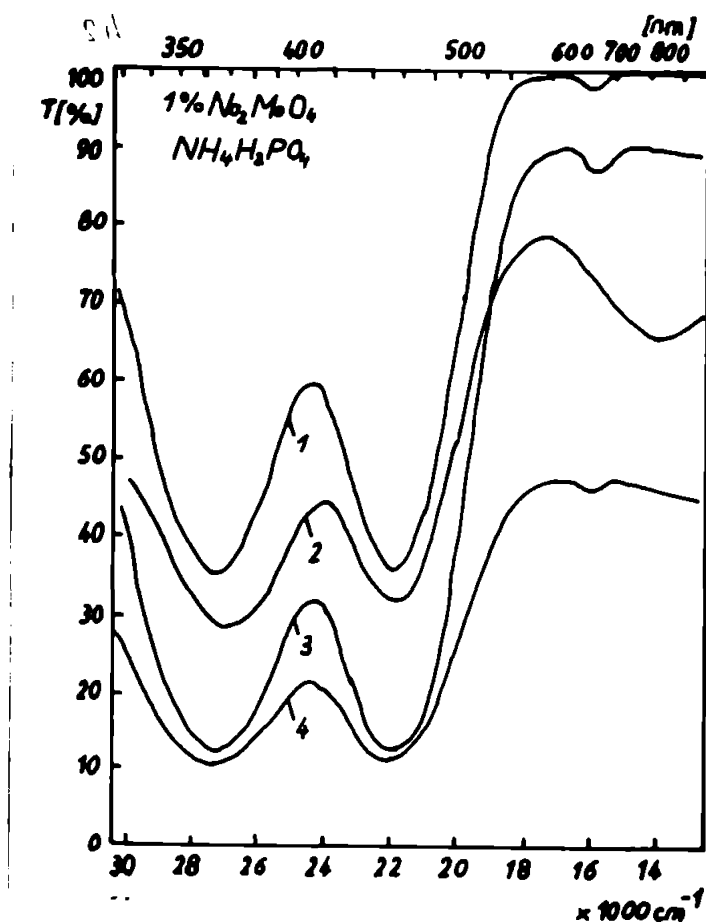
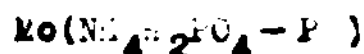


Fig.4.2. Spectrul unor sticle fosfatice dopate cu



1 - 74Li₂O₅ 26Li₂O (compensator, cuve cuarț)

2 - 74P₂O₅ 26K₂O

3 - 74P₂O₅ 26Na₂O (compensator, cuve cuarț)

4 - 74P₂O₅ 26CaO

propiată de cea a complexului $[MoCl_6]^{3-}$ ($B=436$). Creșterea lui D_q față de ionul isoelectronic Cr^{3+} (1530 — 2200), obișnuită pe ruta 3d - 4d, deplasează 2T_2 în raport cu ${}^4T_{1g}$ astfel încit spre deosebire de Cr^{3+} unde 2T_2 este acoperit de

${}^4T_{1g}$ în cazul Mo^{3+} banda este perfect vizibilă. Această distanțare influențează și efectul cuplajului spin-orbital /85/. Astfel intensificarea benzilor interzise la spin 2E , 2T_1 , vizibilă la Cr^{3+} sub impactul acestui cuplaj nu se manifestă la aceleași benzi ale Mo^{3+} (benzile 2T_1 , 2E sînt plasate la aproximativ 1000 cm^{-1} pentru Mo^{3+} în sticle /86/, nefiind deci suprapuse cu ${}^4T_{2g}$) acestea fiind slabe. În concluzie, spectrul sticlelor galbene este în mod cert generat exclusiv de Mo^{3+} . Trebuie subliniat faptul că interpretarea completă a spectrului poate fi efectuată în termenii câmpului cristalin (cu rezultate comparabile celor obținute la complexii Cr^{3+}) ceea ce este surprinzător ținînd cont că în această perioadă funcționează o scenă de cuplaj intermediară iar caracterul covalent al legăturii ion central-liganși este mai pronunțat decît în cazul seriei 3d. La 20°C nu s-a reușit evidențierea semnalului RES al Mo^{3+} , spre deosebire de cazul Cr^{3+} . Lucrînd la 77 K Landry /87/ a identificat însă semnalul RES al ionului $Mo(\text{III})$ descriptibil printr-un Hamiltonian de forma (similar celui al $Cr(\text{III})$) /88/

$$H = g\beta HS + D/S_z^2 - 1/3S(S+1)/ + E(S_x^2 - S_y^2)$$

unde S este spinul electronic total ($S=3/2$) al nivelului fundamental; $S_{z,x,y}$ proiecțiile vectorului moment magnetic de spin electronic pe axele respective, H - intensitatea câmpului magnetic exterior, β magnetonul Bohr, iar g - factorul Landé corespunzător electronului liber. D , E sînt tensorii care redau, în cadrul termenilor afectați în hamiltoniannul de spin despîcării în câmp nul, efectele câmpurilor cristaline necubice. D dă seamă de o componentă axială iar E indică și prezența unei componente rombige. Cu alte cuvinte, poliedrul de coordinare al $Mo(\text{III})$ nu e perfect O_h cîă prezintă ușoare distorsiuni în sensul redat de coeficienții D , E . Nu se observă formarea de clusteri de ioni legați prin cuplaj antiferomagnetic sau superscîmb. Nu par să existe nici interacții de dipol magnetic (concentrația în Mo a probelor cercetate este destul de mică, $0,5\% MoO_3$, astfel încît fenomene de interacție nici nu sînt prea probabile).

Landry propune chiar, pe baza acestor date, un model de aranjare al atomilor în jurul $Mo(\text{III})$ care depășește prima sferă de coordinare. Trei tetraedrii de EO_4 sînt deplasați astfel încît cîte doi oxigeni intră în prima sferă de coordinare a cro-

moforului. Dintre oxigenii rămași în afara acestei sfere o parte sînt puntași iar alții implicați în legături cu Al^{3+} și Zn^{2+} (sticla de bază = 90% $\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ - 10% ZnO). Aceste diferențieri ar explica și componentele de simetrie necubică prezente în câmpul oxigenilor din jurul $\text{Mo}(\text{III})$.

Sticlele albastre obținute (indiferent de compoziție) la introducerea P cu P_2O_5 au un spectru net diferit de cel al sticlelor galbene (fig.4.3). Există o asemănare evidentă între spectrul în soluție 10 M HCl al $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ /89/ care prezintă două benzi d-d la 13800 și 23000 cm^{-1} precum și cel al $\text{Mo}(\text{III})$ într-o sticlă $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ (benzi la 740 - 452 nm) /83/, pe de o parte și spectrul sticlelor fosfatice albastre.

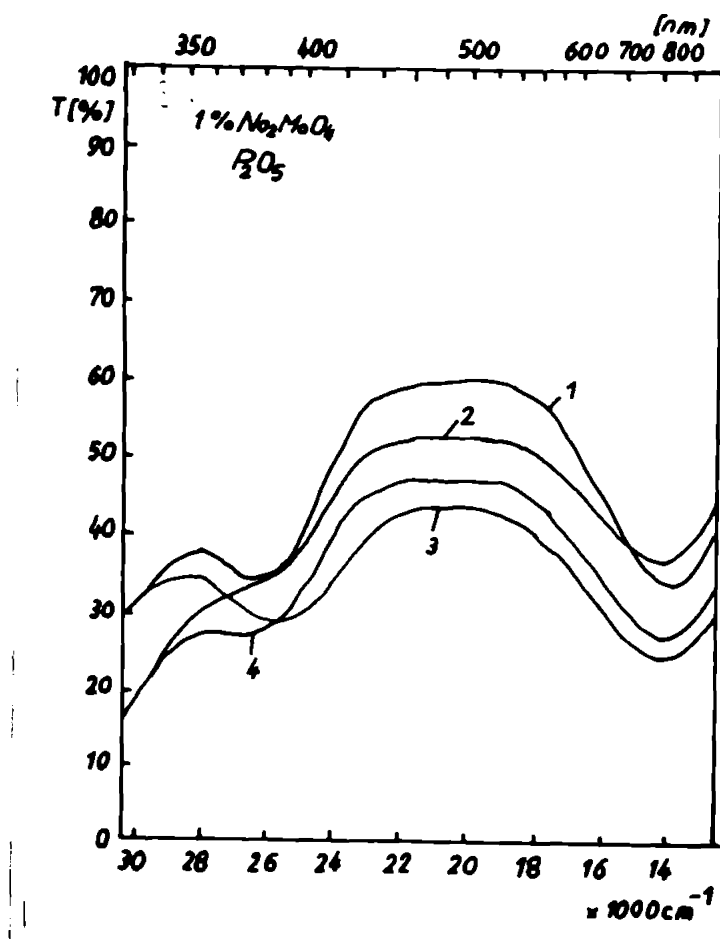


Fig.4.3. Spectrul unor sticle fosfatice albastre dopate cu Mo (P_2O_5 — P).

- 1 - 74 P_2O_5 ·26 K_2O
- 2 - 74 P_2O_5 ·26 Li_2O
- 3 - 74 P_2O_5 ·26 Na_2O
- 4 - 74 P_2O_5 ·26 CaO

Pe de altă parte, la probele efectuate în mediu reducător ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), evoluția de la galben la verde și verde albastru se face la creșterea cantității de oxizi metalici sau respectiv la substituția $\text{Na}-\text{K}$. Albastru sunt și probele realizate în mediu oxidant ($\text{P} \text{ P}_2\text{O}_5$) (fig.4.3), deci această culoare și spectrul aferent se obține în condiții care favorizează cifrele mari de oxidare.

Ținând cont de cele de mai sus apare ca foarte probabil faptul că culoarea și spectrul aferent sînt provocate în acest caz de prezența Mo(V) . Acceptînd această ipoteză cele 2 benzi observate pot fi explicate în mai multe variante de coordinare. Deși cifra de oxidare este ridicată raza ionului Mo(V) ($r_0 \in (0,64-0,68)$) este suficient de mare pentru a face necesară hexacoordinația ($r_c/r_0 \approx 0,47$) dacă privim partenerii ionici implicați ca sferi rigide și acceptăm razele ionice propuse în /90/. Desigur, dacă luăm în considerare polarizabilitățile (în special cea a ionului O^{2-}) și posibilitățile de covalență nu putem neglija total nici ipoteza tetracoordinării. Totuși prima ipoteză pare mult mai probabilă mai ales ținînd cont și de faptul că în fază cristalină și soluție complecșii cu F^- (rază ionică apropiată de cea a O^{2-}) sînt hexacoordinați /91/. Dacă simetria poliedrului de coordinare format din cei șase ligandi oxigenați ar fi O_h , modelul CF simplu permite o singură bandă d-d. Numărul dublu observat ar putea fi justificat, menținînd simetria O_h , numai luînd în considerare un cuplaj spin-orbital puternic. Nu se cunoaște valoarea λ pentru Mo(V) (pentru Mo(III) ea este 267 cm^{-1}) dar, așa cum s-a arătat și în partea introductivă, ea este în seriile 4,5d suficient de mare pentru a nu putea fi considerată a priori ca o simplă perturbație. În plus, configurația d^1 (avînd un nivel fundamental T_{2g} în O_h) se numără printre cele care păstrează un moment orbital rezidual apreciabil. Cu alte cuvinte, ipoteza cuplajului intermediar impune tratamentul din /74/, unde se oferă schema de nivele pentru ioni d^1 care în această situație, prevede un număr de benzi egal cu cel observat experimental. Pentru a testa însă cantitativ ipoteza multiplicării benzilor prin cuplaj L,S am folosit determinantul de perturbare construit în /74/ pentru cazul cubic.

Soluțiile acestuia se pot explicita funcție de λ și D_q sub forma:

$$E_7 = \lambda - 4 D_q$$

- 73 -

$$E_{8(1)} = -\frac{1}{2}\lambda - 4D_q - \frac{\sqrt{6}}{2}\lambda \operatorname{ctg}\left(\frac{\eta}{2} + 90\right)$$

$$E_{8(2)} = -\frac{1}{2}\lambda - 4D_q - \frac{\sqrt{6}}{2}\lambda \operatorname{ctg}\frac{\eta}{2}$$

unde unghiul fictiv η a fost definit astfel încît

$$\operatorname{tg}\eta = -\frac{\sqrt{6}\lambda}{10D_q + \frac{1}{2}\lambda}$$

Utilizînd datele din spectrul experimental putem scrie:

$$E_1 = E_7 - E_{8(2)} = 13.698 = \frac{3}{2}\lambda + \frac{\sqrt{6}}{2}\lambda \operatorname{ctg}\left(\frac{\eta}{2}\right) = \frac{\lambda}{2} \frac{3 \operatorname{tg}\frac{\eta}{2} + \sqrt{6}}{\operatorname{tg}\frac{\eta}{2}}$$

$$\begin{aligned} E_2 = E_{8(1)} - E_{8(2)} &= \frac{\sqrt{2}}{2}\lambda (\operatorname{ctg}\frac{\eta}{2} - \operatorname{ctg}(\frac{\eta}{2} + 90)) = \\ &= \frac{\lambda}{2}\sqrt{6} \frac{1 + \operatorname{tg}^2\frac{\eta}{2}}{\operatorname{tg}\frac{\eta}{2}} \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} = \frac{\frac{\sqrt{3}}{2} \operatorname{tg}\frac{\eta}{2} + 1}{1 + \operatorname{tg}^2\frac{\eta}{2}}$$

În final obținem $\lambda = 7003 \text{ cm}^{-1}$ și $D_q = 1645 \text{ cm}^{-1}$.

În aprecierea rezultatelor obținute nu putem folosi comparațiile cu valori D_q găsite sau calculate în ipoteza cuplajului normal. Dar comparînd cu puținele date existente pentru ioni din seriile 4,5d valoarea λ obținută apare totuși mult prea mare pentru a fi acceptabilă. Rezultă că a considera cuplajul spin-orbital ca și cauză a benzilor din spectrul optic nu este corect. Absența manifestărilor L, S (de 1 constantă

λ chiar dacă nu are valoarea de mai sus în mod cert nu este mică) nu se poate explica decît într-un singur mod. Simetria poliedrului de coordinare nu este perfect O_h . Câmpurile Stark inferioare simetriei cubice exercită o acțiune de înghețare a momentului orbital residual, activ încă în O_h , astfel încît în ciuda unei valori λ mari, cuplajul nu se poate realiza (în orice caz nu cu momentul orbital al nivelului fundamental).

Singura cale de multiplicare a benzilor rămasă, este deci considerarea unei simetriei mai scăzute decît cea octae-

edrică (ceea ce ar explica și înghețarea momentului orbital). Există părerea că asemănător V^{4+} și Mo^{5+} formează oxicaioni de forma MoO^{3+} /75, 89, 92, 93, 94, 95/.

Astfel între ionul central și un ion de oxigen se formează o legătură multiplă mai scurtă decât cele cu ceilalți ligandi.

Această deformare tetragonală, în sens invers celei observate la complexii unor ioni d^9 ca $Cu(II)$, conduce la o simetrie globală de tip C_{4v} a poliedrului de ligandi. Spectrele de soluție sau în matrice cristalină ale unor complecși ai Mo^{5+} unde $\lambda=0$, ΔE pot fi satisfăcător interpretate folosind această schemă. Poziția benzilor unor complecși ai Mo^{5+} este prezentată în tabelul nr. 3 (soluție, sticle).

Benzile spectrale la complecși ai Mo . Tabelul nr. 3

Complex	$\bar{\nu}_1$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_2$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_3$ cm ⁻¹	Sur- sa	Observa- ții
$MoOCl_5^{2-}$	14.100	22.500	28.000	/96/ ($\epsilon=570$)	soluție 9-12 % HCl
Mo^{5+} în 91,3% H_2SO_4	15.870	26.380		/93/	
$MoOCl_5^{2-}$	13.800	23.000	26.700	/89/	în $(NH_4)_2$ K_2O
Mo^{5+} în sticle $Na_2SO_4 \cdot KHSO_4$	13.400	22.100		/83/	
Mo în sticle P. albastre	13.400	23.300		/5/	media oxida- nt
Mo^{5+} în 13 M H_3PO_4	13.500	26.800	36.300	/93/	sol. înghe- țate

Calitativ numărul benzilor se poate explica și în cadrul unui model CF, pe baza unei diagrame de nivele energetice ca cea din /75/ utilizată și în cazul $Nb(IV)$ conform căruia $\bar{\nu}_1 = 2 \Gamma_{t4} - 2 \Gamma_{t5}$ și $\bar{\nu}_2 = 2 \Gamma_{t4} - 2 \Gamma_{t3}$. $\bar{\nu}_3$ nu este întorsit valoarea lui ϵ arată că este vorba de o bandă de transfer de sarcină. Γ_{t1} este mascată de o bandă CT. Aplicând un tratament L.O., /89/, se pot interpreta, similar cu cazul V^{4+} și benzile din UV (în cazul sticlelor acestea sînt

mascate de impuritățile Fe^{3+}) atât ca poziție cât și ca intensitate. Acceptând indexarea din /89/ cele două benzi observate în sticle ar fi ${}^2B_2 - {}^2E$ și ${}^2B_2 - {}^2B_1$ implicând tranziția electronului liber din OH , b_2 spre e_{π} și respectiv b_1 .

Intrucât (vezi tabelul nr.3) între pozițiile primelor două benzi de Mo^{5+} , în soluție concentrată de H_3PO_4 și sticlă fosfatică există doar diferențe mici rezultă că o a treia bandă $d-d$ (${}^2B_2 - {}^2A_1$) va fi plasată și în cazul sticlelor la 36.000 cm^{-1} și deci nu este vizibilă din cauza benzii intense a $Fe(III)$. Această asemănare spectrală arată că și ligandul fosfatic din sticle este monodentat (similar cu cel din soluțiile concentrate de H_3PO_4 /97, 98/ . Ușoara deplasare batocronă a benzii ${}^2B_2 - {}^2E(1)$ pe ruta halogenură — PO_4 arată o destabilizare a orbitalilor e (cea ce apropie pe e de b_2) formați între ionul central și ligandul de pe axa z (ionul molibdenil). Aceasta este o consecință a faptului că liganzii halogenați în soluție concentrată de HCl pot deplasa pe direcția ionului central, o cantitate ceva mai mică de sarcină negativă (reducere mai incompletă a sarcinii pozitive centrale) decât liganzii oxigenați din matricile fosfatice. Ligandul SO_4^{2-} din sticle pare să dispună de o capacitate donoare similară cu PO_4^{3-} ambii asigurând o reducere mai completă decât liganzii din soluția concentrată de H_2SO_4 (unde ligandul sulfatic este puternic protonat). În termenii CF, rezultă că câmpul electrostatic provocat de ioni halogenați este ceva mai puțin intens decât cel al liganzilor din matricea fosfatică ceea ce este în acord în seria spectrochimică (plasarea lui O^{2-} în matrice fosfatică în această serie, se poate face ținând cont de regula lui Bates găsită pentru sticle silicatică și de asemănare care există între spectrele unui ion $3d$ careare plasat în matrice vitroasă silicatică sau fosfatică).

Efectul hipocrom al ligandului oxigenat din matricea fosfatică este însă net atenuat în cazul Mo^{5+} față de cazul lui Mo^{3+} . Aceasta arată că pentru aprecierea tăriei câmpului de liganzi nu este suficientă considerarea cuantumului de sarcină negativă disponibilă la liganzi ci este necesară și evaluarea gradului de covalență între liganzi și cromofori. În exemplul de mai sus creșterea gradului de covalență în toți complexii Mo^{5+} (în raport cu Mo^{3+}) face ca diferențierile de

de la ligand la ligand să fie mai puțin nete. Asupra unui singur aspect modelele C.F. și OM sînt în dezacord. Conform C.F. la creșterea intensității cîmpului de liganzi, în sîna care privește acești complecși, banda a doua, ${}^2\Gamma_{t3}$ ar trebui să se apropie de ${}^2\Gamma_{t5}$ ceea ce nu se constată experimental. În modelul OM însă trecerea $Cl \rightarrow O^{X-}$ mărește stabilitatea orbitalilor moleculari b , implicați în legăturile $\tilde{\sigma}$ cu liganzii din planul x,y ale ionului central. În felul acesta crește distanța $b_1^X - b_2$ și deci și distanța între benzi. Efectul trebuie să fie mai net decît destabilizarea resimțită de $e\pi$, în acord cu datele experimentale.

În concluzie analiza spectrelor provocate de prezența Mo în sticle fosfatice de culoare albastră indică că specia cromoforă este ionul Mo^{5+} anturat de șase ioni O^{X-} dispuși într-un poliedru de simetrie C_{4v} . Distorsiunea octaedrului se datorează formării unui oxicaion de forma MoO^{3+} cu un oxigen plasat pe axa cuaternară a complexului.

Literatura nu prezintă analize ale spectrelor RES generate de Mo^{5+} în matrici fosfatice vitroase.

Probele noastre prezintă, chiar la $20^\circ C$, un semnal RES intens de forma dată în figura 4.4.

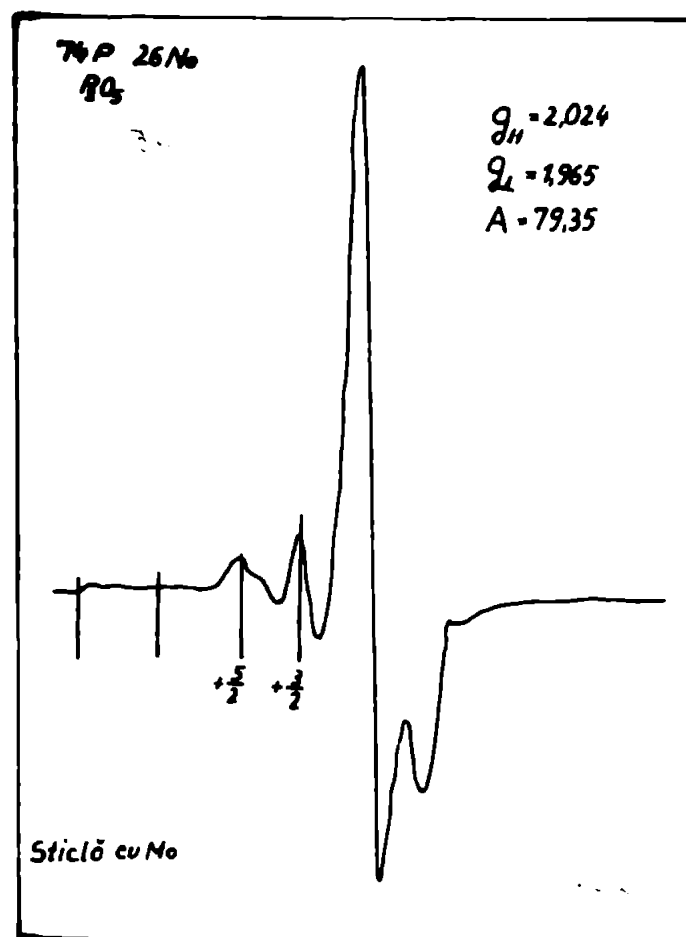


Fig.4.4. Semnalul RES al Mo^{5+} în $74P_2O_5 \cdot 26 Na_2O(P_2O_5 P)$

- 77 -

Semnalul nu-și modifică alura ci numai intensitatea, nici la 77 K. Pentru interpretarea spectrului este utilă comparația cu spectrul RES al Ko^{5+} din $(NH_4)_2MoOCl_5$ /99/ și respectiv al Mo^{5+} din soluții concentrate de H_3PO_4 înghețate la 77 K /93/ care au alură foarte asemănătoare cu cel al Mo^{5+} în sticle fosfatice. Intrucît la d' nu dispunem de nivele superioare apropiate cu multiplicitate de spin egală cu a celui de bază nu se pot produce între nivele interacții, sub acțiunea termenului spin-orbital din hamiltonian, astfel încît nu poate apare desplicare în câmp nul și structură fină a liniei RES. $^{96,98,100}Mo$ vor genera o singură linie centrală puternică avînd $I=0$. Este de așteptat însă o structură hiperfină a izotopilor $^{95,97}Mo$ ($I=5/2$). Practic cei doi izotopi au momente magnetice nucleare atât de apropiate încît, la rezoluții normale, este posibilă observarea unui singur set de componente hiperfine. Linia centrală din figura 4.4 este simetrică și aparține izotopilor pari (în /92/ probe îmbogățite în ^{98}Mo certifică acest lucru). Spectrul corespunde unui hamiltonian de forma:

$$H = g_{11}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{11} I_z S_z + A (I_x S_x + I_y S_y)$$

$$I = 5/2$$

indicînd simetria axială a complexului.

Sateții liniei centrale sînt o parte din componentele hiperfine ale lui g_{11} . Structura hiperfină nu este vizibilă complet din pricina lășimii decît în matrici îmbogățite în ^{95}Mo . Nu se vede deloc structura lui g ($A_{\perp} < A_{11}$) din aceleași motive. Calculînd din spectrul dat în figura 4.4., obținem $g_{11} = 2,024$ și $g_{\perp} = 1,965$ pentru componentele lui g iar pentru tensorul de interacție hiperfină $A = 79,55$ G. Dacă acceptăm după /93/ pentru constanta de desplicare hiperfină în complexul C_{4v} (cum este cazul în soluții de H_3PO_4 la 20°C) valoarea $a = 58$ cm⁻¹ aplicînd $a = \frac{A+2B}{3}$ /99/ rezultă $B = 47,5$. Valorile obținute sînt similare cu cele ce caracterizează Mo^{5+} în soluții concentrate de H_3PO_4 înghețate. În felul acesta datele RES confirmă simetria C_{4v} a complexilor Mo^{5+} în matrici fosfatice vitroase.

Trebuie menționat că obținerea unui $g_{11} > g_{\perp}$ se poate explica, considerînd orbitalul molecular mai stabil ca b_1 . Concluzia /99/ anuce unele argumente calitative de plausibilitate pentru această

idee ceea ce ar modifica și tranzițiile responsabile de benzile de transfer de sarcină ale Mo^{5+} față de ipoteza din /89/ (aceste benzi nefiind vizibile în matricile vitroase din cauza poziției în UV nu au fost discutate).

Spectrele sticlelor cu Mo colorate în culori intermediare (considerând ca limite de domeniu galbenul și albastrul) se pot explica în totalitate prin suprapunerea spectrelor caracteristice Mo^{3+} și respectiv Mo^{5+} . În fig.4.5 se prezintă spectrele unor asemenea sticle.

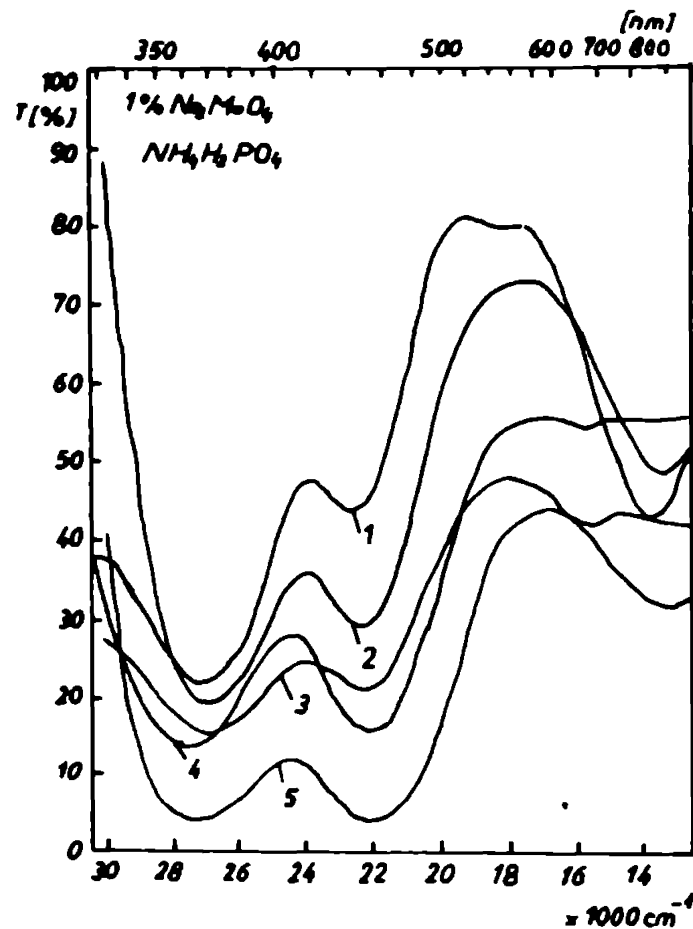


Fig.4.5. Spectrul unor sticle fosfatice dopate cu Mo

- 1 - $57P_2O_5 \cdot 43Ba_2O$; 2 - $45P_2O_5 \cdot 55Na_2O$;
 3 - $65P_2O_5 \cdot 35K_2O$; 4 - $65P_2O_5 \cdot 35Na_2O$;
 5 - $57P_2O_5 \cdot 43BaO$.

Examinarea probelor pe această bază conduce la următoarele concluzii:

Deplasarea culorii pe ruta galben-verde albastru la creșterea progresivă a conținutului în H_2O este generată de deplasarea echilibrului $Mo^{3+} - Mo^{5+}$ spre dreapta (sticle cu R din fosfat), mai rapidă pentru $R=K^+$ decât pentru $R=Na^+$.

Nuanțele de culoare diferită corespund la valori diferite ale raportului Mo^{3+}/Mo^{5+} . Pozițiile semnalelor caracteristice Mo^{3+} și Mo^{5+} nu suferă deplasări notabile la schimbarea matricii. În cazul Na^+ creșterea dozei de Mo^{5+} se accelerează brusc în jurul a 40-50% M Na_2O .

Ioni bivalenți concură la stabilizarea Mo^{3+} , în special Zn^{2+} (fig.4.5).

Substituția Li - Na - K, pentru același conținut molar în R_2O deplasează la fel echilibrul $Mo^{3+} \rightleftharpoons Mo^{5+}$ la dreapta.

Sticlele sintetizate din P_2O_5 ca atare, care nu beneficiază de micromediul reducător produs de descompunerea fosfatului stabilizează chiar la conținuturi reduse de oxizi metalici Mo^{5+} indiferent de natura lui R. Creșterea dozei de oxizi metalici deplasează echilibrul $Mo^{5+} \rightleftharpoons Mo^{6+}$ la dreapta.

Nu există motive spectrale pentru a infirma existența Mo^{4+} în sticlele cercetate de noi. Veinberg /82/ prezintă însă un spectru cu două benzi intense la $\lambda_1 = 540$ și $\lambda_2 = 315$ nm - obținut prin calcul dintr-un spectru complex generat de prezența Mo^{3+} , Mo^{4+} - pe care-l atribuie ionului Mo^{4+} . Presupunând o coordinare O_h cele două benzi ar fi generate de tranzițiile ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2g(F)$, ${}^3T_1(F)$. Spectrul poate fi fitat la diagrama d^2 Tanabe-Sugano pentru raportul $D_q/B = 21$, și rezultă $D_q = 2150$ cm^{-1} . Atunci la 230 nm ar trebui să apară, cu mică intensitate, ${}^3A_{2g}$ (salt bielectronic) dar în această poziție prezența benzii nu poate fi verificată datorită benzilor intense de transfer de sarcină.

O inflexiune foarte slabă din spectrul Veinberg ar corespunde ca poziție cu prevederile diagramei pentru banda ${}^1E_g + {}^1T_2$. Cu toate acestea, valorile D_q și mai ales B, obținute sînt nerezonabile. Dacă valoarea D_q mică, pentru un ion tetrapozitiv, ar putea fi eventual justificată de o creștere de densitate electronică pe legături π p- (ligand), d - (metal), valoarea lui B este prea mare. Rezultă că în măsura în care diagrama de tip Tanabe-Sugano este acceptabilă în seriile 4,5d spectrul din /82/ nu aparține Mo^{4+} în O_h . În ipoteza Mo^{4+} în T_d diagrama pertinentă este d^8 în O_h la care însă spectrul nu poate fi fitat pentru nici un raport D_q/B . Luarea în considerare a unor simetrii mai scăzute sau a unei scheme intermediare de cuplaj nu

- 80 -

ce să rezolve situația deocarece, în general, s-ar obține o multiplicare de nivele pe care spectrul "experimental" nu o poate evident acoperi. În concluzie, deși unele spectre din /82/ prezintă semnale ce nu aparțin nici Mo^{3+} și nici Mo^{5+} și care pot fi rezonabil atribuite Mo^{4+} , spectrul complet al acestui ion nu este identic cu cel extras prin calcul de auto-rii lui /82/. Să pare că dacă realizarea unor condiții de matrice și condiții de mediu care să permită izolarea lui Mo^{6+} , Mo^{5+} sau Mo^{3+} nu este prea dificilă, izolarea lui Mo^{4+} nu este posibilă.

4.1.2.2. Concluzii

Introducerea Mo în sticle fosfatice de tip $x\text{R}_m\text{O}_n \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ conduce la stabilizarea, funcție de compoziția matricii și caracteristicile redox ale mediului de sinteză, unor cifre de oxidare ca Mo^{3+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} . Creșterea cantității de oxizi metalici în matrice, precum și substituția Li-Na-K deplasează echilibrul spre cifre de oxidare mari.

Spectrul Mo^{3+} poate fi interpretat în teoria cimpului cristalin și indică o coordonare aproximativ O_6 a cromoforului. Mo^{5+} este plasat în centrul unor complecși de simetrie C_{4v} cu un apreciabil grad de covalență a legăturilor. El dă naștere unui semnal RES intens, în zona $g \sim 2$. Efectele cuplajului spin-orbital nu se observă în spectrul optic decât eventual în lățimea destul de mare a benzii de frecvență mică.

4.1.3. Sticle dopate cu W /5/

Asemănător Mo și W se prezintă în condiții potrivite pentru studii spectrale într-un număr limitat de matrici vitroase. Astfel în sticlele boratice și silicatică (solubilitatea similară cu a Mo) este stabilă forma W^{6+} , cantități mici de W^{5+} obținându-se numai în reduceri puternice. În sticle pe bază de WO_3 (W este și el un formator condițional de sticlă cu parametri similari cu ai Mo) W apare la fel în general, ca W^{6+} . În puținele sisteme (ex. $\text{WO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$) unde apar și cifre inferioare de oxidare, coexistența lor simultană conduce la absorbții atât de puternice în vizibil (similar cu sticlele în care coexistă Fe^{2+} , Fe^{3+}) încât acestea devin negre. Colorarea intensă se menține, în acest sistem, și la scăderea concentrației în WO_3 sub limite care implică intrarea în domeniul sti-

clelor fosfatice. Scăderea intensității se realizează numai pentru compoziții foarte sărace în WO_3 , însă sticlele realizate sînt extrem de instabile și neafinate (practic sticle de P_2O_5) nefiind utilizabile. În sticle de forma $70TiO_2 \cdot 30P_2O_5$ plus $2\% WO_3$ este stabil tot w^{6+} /92/. Astrei singurele matrici vitroase obișnuite, disponibile, rămîn sticlele fosfatice (binare sau polinare) cu conținut de oxizi ai metalelor grupelor principale I, II, III. În lucrarea de față s-a urmărit comportarea spectrală a w în asemenea matrici. Matricile cercetate, împreună cu culoarea acestora (colorant = $1\% Na_2WO_4$) sînt date în tabelul nr. 4.

Compoziția și culoarea probelor

Tabelul nr. 4

nr. probel	Compoziția oxidică (% M)	Culoarea
1	$74P_2O_5 \cdot 26Na_2O$	albastru
2	$74P_2O_5 \cdot 26Na_2O$ (cărbone)	albastru
3	$74P_2O_5 \cdot 26Na_2O$ ($NaNO_3$)	albastru
4	$74P_2O_5 \cdot 26Li_2O$	albastru
5	$74P_2O_5 \cdot 26K_2O$	albastru
6	$74P_2O_5 \cdot 26BaO$	albastru
7	$74P_2O_5 \cdot 26SrO$	albastru
8	$74P_2O_5 \cdot 26ZnO$	albastru
9	$60P_2O_5 \cdot 40K_2O$	albastru
10	$60P_2O_5 \cdot Li_2O$ 40	albastru
11	$60P_2O_5 \cdot 40Na_2O$	albastru
12	$60P_2O_5 \cdot 40 ZnO$	albastru
13	$40P_2O_5 \cdot 60Na_2O$	incolor
14	$40P_2O_5 \cdot 60Li_2O$	incolor
15	$40P_2O_5 \cdot 60K_2O$	incolor
16	$40P_2O_5 \cdot 60 ZnO$	albastru-gri

Datele din tabel arată că pînă la 50% mol de R_2O , w determină colorarea probelor. Peste acest conținut w rămîne exclusiv ca w^{6+} și sticlele devin incolore. În sticlele binare

- 82 -

a ZnO (deși la concentrații mari în ZnO apar probleme de solubilitate care se traduce optic în nuanța gri observată) culoarea albastră se menține și la 60% ZnO confirmând caracterul reducător al matricilor fosfatice cu Zn.

Curbele spectrale ale acestor probe au alura foarte asemănătoare. În fig.4.6 se prezintă spectrele unora din probe.

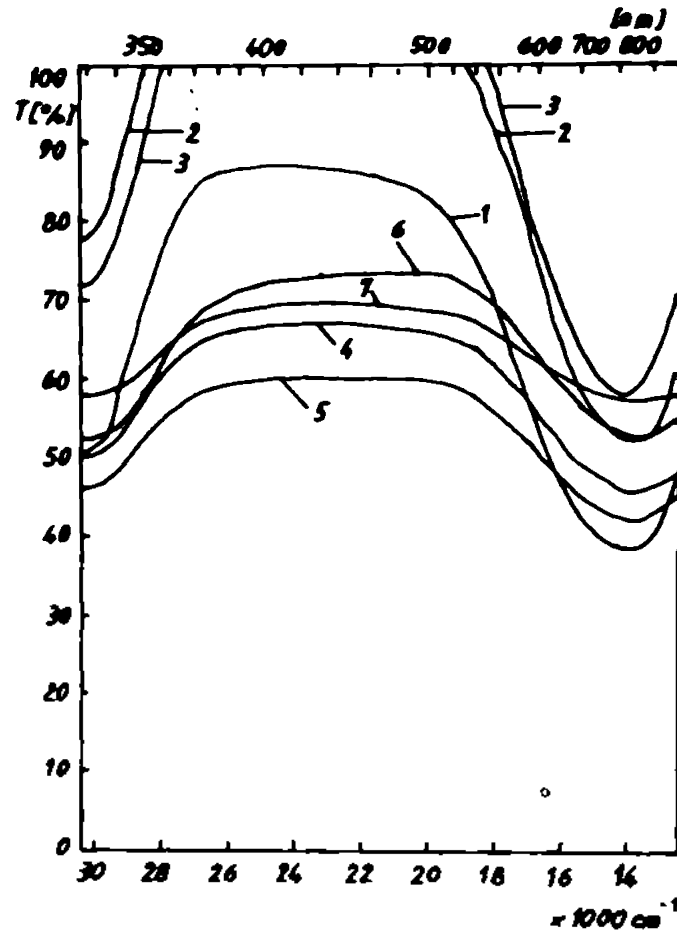


Fig.4.6. Spectrul unor sticle fosfatice albastre dopate cu Cr (0-20 T% + compensatori);

- 1 - $74P_2O_5 \cdot 26Na_2O$; 2 - $74P_2O_5 \cdot 26Na_2O$ (4% Cr)
 3 - $74P_2O_5 \cdot 26Na_2O(NaNO_3)$; 4 - $74P_2O_5 \cdot 26Li_2O$;
 5 - $74P_2O_5 \cdot 26K_2O$; 6 - $60P_2O_5 \cdot 40Li_2O$;
 7 - $60P_2O_5 \cdot 40K_2O$.

Intensificarea caracterului reducător (probele fiind sintetizate din $K_2H_2P_2O_4$ sînt realizate toate în mediu reducător) prin adăosul a 1% cărbune precum și introducerea unor adaosuri oxidante (10% mol Na_2O introduse ca $NaNO_3$) nu afectează culoarea și spectrul.

Pentru interpretarea spectrului merită să fie remarcată similaritatea de alură cu cea a spectrului Mo^{5+} în aceeași matrici. Aceasta conduce la ipoteza că în acest caz cromoforul este ionul de W^{5+} într-un poliedru de simetrie O_4v . Confrontarea cu puținele date optice din matrici nevitroase ajută la testarea acestei ipoteze. În afara menționării aptitudinii (caracteristice tuturor cifrelor de oxidare ale W) de a forma complecși polinucleari, literatura mai semnalează spectrul complexului se pare monomer realizat în soluție concentrată de HCl la reducerea cu Zn a W^6 . După /75/ ar fi vorba de WOCl_5^{2-} albastru care prezintă o singură bandă la 15300 cm^{-1} . După /96/ și spectrul acestui complex prezintă benzi la 14.200 ($\xi = 29$) cm^{-1} , la 25.190 , la 32.790 cm^{-1} ($\xi = 500$) etc. După /99/ prima bandă poate fi chiar rezolvată în două benzi cu $\lambda_1 = 13.000$ și $\lambda_2 = 15400$. Intrucît în sticlele fosfatice se obțin două benzi la $\lambda_1 = 13.950 \text{ cm}^{-1}$ și respectiv $\lambda_2 = 26.300$ cu intensitate de tip d-d, comparația cu soluția vine în sprijinul ipotezei inițiale. Diferențele de poziție ale celor două benzi, care ar fi deci ${}^2\text{E}_g - {}^2\text{E}_g(1)$ și ${}^2\text{B}_2 - {}^2\text{B}_1$, în matricile cu Cl^- și respectiv O^{x-} sînt similare cu cele de la Mo^{5+} . Creșterea ecartului între benzi pe ruta $\text{Cl}^- \rightarrow \text{O}^{x-}$ la fel.

Nu se observă o deplasare semnificativă a poziției benzilor W^{5+} în sticle fosfatice față de cele de Mo^{5+} . Conform modelului C.F. ar trebui să apară o asemenea deplasare. Absența ei arată că gradul de covalență mai ridicat în seriile 4d și 5d reclamă utilizarea modelelor C.M. pentru interpretarea spectrelor. Nu se observă însă efecte ale cuplajului S.S. decît eventual lățimea lui ${}^2\text{E}(1)$ (la spectrul WOCl_5^{2-} despicairea lui ${}^2\text{E}(1)$ se datorează totuși foarte probabil unui asemenea mecanism).

Cît privește cifrele de oxidare inferioare ale W trebuie amintit că în /100/ unde s-au investigat sticle de forma 50% mol P_2O_5 50% mol ZnO în condiții puternic reductoare s-au obținut și alte culori decît albastrul net caracteristic probelor noastre. Astfel, în condiții neutre s-a obținut albastru-violet iar în condiții reductoare albastru-verde deschis. Curbele spectrale conțin unele semnale suplimentare. Autorii le atribuie pe acestea unor asociate de tip W^{5+} / W^{6+} ,

W^{4+} $3W^{6+}$ și respectiv W^{3+} . Din aceste date rezultă cu certitudine că în condiții redox potrivite în afara W^{6+} și W^{5+} apar și alte specii cromofore. Considerăm însă că datele sînt insuficiente pentru o identificare exactă a acestora. Concluziile extrase din analiza datelor optice ale sticlelor albastre sînt confirmate de spectrele RES. Am obținut, chiar și la 20°C , un semnal avînd oalură asemănătoare cu cel al unei sticle, de compoziție $50\% \text{P}_2\text{O}_5$ $50\% \text{WO}_3$ investigată în /101/ diferînd însă de cea a W^{5+} în sticle silicatiche. Linia asimetrică largă obținută (fig.4.7) o considerăm ca expresie a simetriei axiale

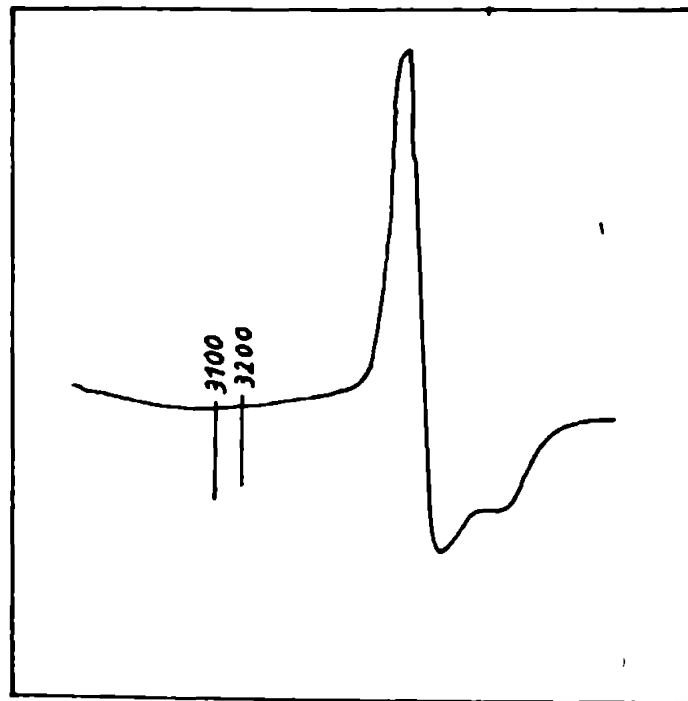


Fig.4.7. Semnalul RES al W^{5+} în sticle fosfatice.

a poliedrului de coordinare al W^{5+} . Dar, spre deosebire de /101/ considerăm că aceasta apare ca urmare a deformării unui octaedru (și nu tetraedru) de liganși. Nu se observă decât linia intensă a izotopilor pari și W^{138} cu $\mu = 0,6\beta$ (răspîndire 14) cu $I = 3/2$ care generează un dublet hiperfin, nu își manifestă prezența ceea ce este normal ținînd cont de lățimea liniei. Considerăm că lățimea liniei reflectă în primul rînd anisotropia lui g și mai puțin fluctuațiile de coordinare sau in-

teracții de dipol magnetic între ioni apropiați. Spectrul este descriptibil printr-un Hamiltonian de forma:

$$H = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y)$$

unde $g_{\parallel} = 1,703$

$g_{\perp} = 1,547$

În concluzie putem arăta că introducerea W în sticle fosfatice determină stabilizarea prioritară a lui W^{5+} care coordonează șase ligandi O^{2-} dispuși sub forma unui poliedru de simetrie C_{4v} în jurul ionului central. Aceste sticle sînt colorate în albastru.

Analizînd comparativ comportarea elementelor tranzitionale din grupa VI-b studiate mai sus în matrici fosfatice vitroase se observă o comportare în acord cu cea așteptată, ținînd cont de diferențele de structură electronică. Astfel în timp ce Cr se prezintă prioritar ca $Cr(III)$ (Cr^{5+} apare doar în urme pe spectrele RES) Cr^{6+} fiind inexistent, Mo și W se prezintă în special sub forma de Mo^{5+} și W^{5+} . Dacă în cazul Mo un mediu reducător moderat, permite obținerea în cantități mai mari a Mo^{3+} la W acest lucru nu mai e posibil decît la reduceri extrem de severe, cantitățile de W^{3+} obținute /100/ fiind mici.

4.1.4. Asupra spectrelor electronice ale ionilor d^1 în sticle oxidice

Folosind alături de datele deja existente pentru ioni $3d^1$, informațiile oferite de secțiunile anterioare asupra unor ioni d^1 din seriile 4-5d este posibilă o analiză comparativă a comportării spectrale a acestora în vederea decelării elementelor comune ca și a trăsăturilor specifice. Pe această cale se pot evidenția unele caracteristici structurale interesante ale complexilor generați de ioni d^1 .

4.1.4.1. Ioni d^1 în sticle oxidice

În sticlele oxidice usuale (formatori SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) a fost identificată existența unor ioni d^1 ca Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} , Mn^{6+} , Pb^{4+} , Mo^{5+} , W^{5+} pe cale optică sau magnetică. Astfel Ti^{3+} se stabilizează ușor în sticle fosfoalcaline binare dacă conți-

nutul în oxid alcalin este mai mic de 50% mol și apare și în sticle borosilicatiche sau ciliar silicatiche dacă se realizează un mediu suficient de reductor.

La echilibru, într-o sticlă $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ este prezent exclusiv V^{5+} dacă se topește în aer și apariția V^{4+} presupune condiții puternic reductoare $\log P_{\text{O}_2} = -10,5 / 80/$. În schimb colorarea sticlelor boratice cu conținut scăzut de aloalii se datorează exclusiv $\text{V}^{4+} / 79/$. În sticle fosfatice (850° , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — P) abia la peste 50% mol Na_2O , V^{3+} este trecut, parțial, în V^{4+} .

Cr^{5+} a fost detectat, în cantități mici, numai prin semnalul RES /102, 103/ în sticle silicatiche.

Culoarea verde a unor sticle boratice ($\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 2) a fost interpretată /67/ ca fiind generată de Mn^{6+} . Încercările noastre /13/ în sistemul $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ de a reproduce asemenea colorații au reușit numai în regiuni cristaline. În zonele de vitrefiere cifra de oxidare maximă a fost Mn^{3+} .

Mo^{5+} se poate obține /2/ uneori și în sticle silicatiche, dar mult mai ușor în sticle fosfatice /82, 5/.

W^{5+} se poate obține în sticle fosfatice binare până la 50% mol Na_2O .

Nu numai în sticle fosfatice acide am reușit introducerea unei colorații ionice folosind Nb_2O_5 . În condiții slab oxidante, la introducerea unor doze între 0,8 la 3% Nb_2O_5 s-a obținut colorația albastru-violetă și spectrul interpretat ca aparținând Nb^{4+} (4.1.1).

4.1.4.2. Spectrele electronice și semnalele RES ale

UO_2 - igri-d^1

În figura 4.8 sînt prezentate în coordonatele $\{\lambda = f(\bar{\nu})\}$ spectrele electronice ale ionilor Si^{3+} , V^{4+} , Nb^{4+} , Mo^{5+} și W^{5+} conform /6/. În figura 4.9 se dau semnalele E.R. pentru V^{4+} , Nb^{4+} , Mo^{5+} și W^{5+} . Valoarea unor parametri optici și magnetici este listată în tabelul nr. 5.

Date optice și magnetice pentru ioni d^1

No.	d^1 ioni Matrice gazdă mol %	SPECTRU ELECTRONIC		SEMNAL RES			BANDA -I	
		Poziția bensilor (cm^{-1})	Transiții	δ	δ_{11}	δ_1	A_{11}	A_1
1.	Ti^{3+} (74 P_2O_5 ; 26 Na_2O) ^a	15000 ⁺	$2T_{2g} - 2E_g$	1.942				
	(69 P_2O_5 ; 30 CaO ; 1 K_2O) ^b	18000						
2.	V^{4+} (66 SiO_2 ; 34 Na_2O) ^a	9200 ^x 16400	$2E - 2E(1)$ $2B_2 - 2E_1$	1.933	1.989	179	65	
	(85 SiO_2 ; 15 Na_2O) ^b	23800	$2B_2 - 2E(11)$	xx				
3.	Nb^{4+} (74 P_2O_5 ; 26 Na_2O) ^a	16000 18000	$2E - 2E(1)$ $2B_2 - 2B_1$	1.89	1.92	310	145	
	(87 SiO_2 ; 11 Na_2O ; 2 Nb_2O_3) ^b	26000						
4.	Cr^{3+} (74 P_2O_5 ; 26 Na_2O) ^a	14000	$2B_1 - 2E(1)$	2.024	1.965	79.4	47.5	
	(74 P_2O_5 ; 26 Na_2O) ^b	26500	$2B_1 - 2B_1$					
5.	Mn^{5+} (74 P_2O_5 ; 26 Na_2O) ^a	14000	$2B_2 - 2E(1)$	δ_{ef}^m 1.76				
	(75 P_2O_5 ; 25 WO_3) ^b	30500	$2B_2 - 2E_1$	xxx				

+ umăr; a - spectre electronice; b - semnal RES.

x - /1/; xx - /2/; xxx - /14/.

Spectrele tuturor ionilor considerați prezintă mai multe benzi decât este de așteptat, bazat pe un model C.F. simplu, într-o simetrie O_h . Multiplicarea bensilor poate fi generată de doi factori:

- distorsiunea poliedrilor de coordinare
- cuplajul L.S.

Pentru a caracteriza structural complexii implicați este important a se preciza factorul activ real.

În cazul Ti^{3+} spectrul (sticlă) este similar celui realizat în matrice cristalină sau lichide. Constanta de cuplaj spin-orbital este prea mică pentru a cauza despicarea pe nivele via cuplajului

L S). Astfel că sistemul bandă-umăr observat este datorat unei distorsiuni a octaedrului de liganzi, aceasta fiind mai pronunțată decât la matricile lichide sau cristaline. Astfel separația bandă-umăr este mai mare la sticle și intensitatea lui ${}^2T_{2g} - {}^2E_g$ este de asemenea mai mare. Linia largă EPR (structura fină dată de ${}^{47,49}\text{Ti}$ nu se rezolvă) dar simetrică, arată însă că oricum deformarea nu este prea pronunțată.

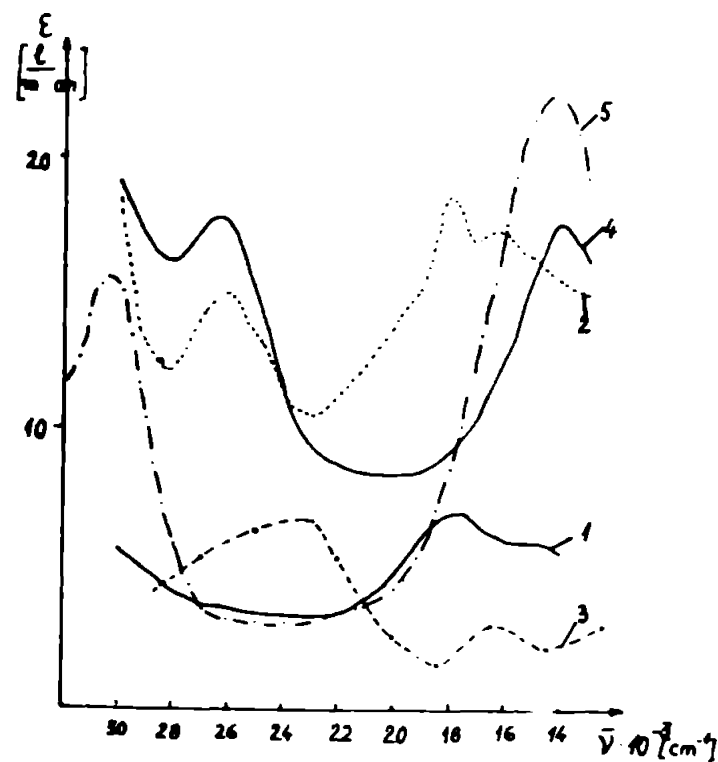


Fig.4.8. Spectrul, $\xi = f(\bar{\nu})$, al unor ioni d^1 în sticle oxidice.

- 1 - Ti^{3+}
- 2 - Nb^{4+}
- 3 - V^{4+}
- 4 - Mo^{5+}
- 5 - W^{5+}

În cazul V^{4+} valoarea lui $\lambda = 170 \text{ cm}^{-1} / 77/$ este de asemenea mică și de altfel presupunând o scindare L,S oricum în O_h , nu ar putea apărea decât două benzi față de cele trei observate. Este deci din nou necesară considerarea distorsiunii.

Acceptând atribuirea de benzi din /80/, efectuată pe ba-

za lui /75, 76/, putem considera că V^{4+} se află într-un poliedru de simetrie C_{4v} format prin implicarea unui ligand de pe axa Z într-o unitate VO^{2+} . Datele RES /77-79/ sînt în acord cu cele optice. Trebuie precizat că ionul V^{3+} (obținut în sticle fosfatice) produce un spectru ce poate fi explicat complet asumînd un poliedru de coordinare O_h .

Pentru Nb^{4+} , Mo^{5+} , W^{5+} discuția datelor optice și magnetice s-a făcut în secțiunile 4.1.1., 4.1.2., 2.1.3.

4.1.4.3. Discuții

Datele spectrale și magnetice indică că toți ionii considerați tind să realizeze poliedre de coordinație distorsionate (față de un octaedru regulat luat ca referință) de simetrie aproximativ C_{4v} . Poziția în tabelul periodic (cu consecințele ei asupra structurii electronice și a forțelor ce stabilesc succesiunea nivelelor de energie) nu pare să joace un rol major în acest fenomen. Influența cea mai importantă revine cifrei de oxidare. Astfel distorsiunea devine mai pronunțată cînd cifra de oxidare devine mai mare decît +3. De pildă Ti^{3+} manifestă doar un început de deformare în timp ce V^{4+} este C_{4v} . V^{4+} sau Mo^{5+} sînt în C_{4v} în timp ce V^{3+} sau Mo^{3+} sînt încă O_h .

Astfel încît rezultă că aspectul general al spectrului ionilor d^1 este dictat de tendința lor de a realiza unități 10^{m-2} care crește odată cu cifra formală de oxidare, ducînd la poliedre de coordinație deformate, C_{4v} . Desigur unele caracteristici spectrale ca structura fină, intensitatea și forma benzilor, pozițiile lor relative sînt determinate de specificitățile structurii electronice globale ale ionilor analizați. Aspectul cel mai curios este absența unor efecte spectral vizibile ale cuplajului L,S chiar și în cazul ionilor din seriile 4-5d. Este posibil ca însăși deformarea observată să explice lucrurile. Adică deși constantele λ pentru ioni ca Mo^{5+} , W^{5+} , Nb^{5+} sînt mari momentul orbital rezidual (încă destul de mare în O_h) este deja puternic înghețat de distorsiunea suplimentară.

Si distorsiunea Jahn Teller trebuie adăugată, acestei distorsiuni specifice lui d^1 , dar ea nu poate explica singură efectele spectrale observate avînd în vedere separațiile mari între benzi, în special la ioni cu cifre mari de

oxidare.

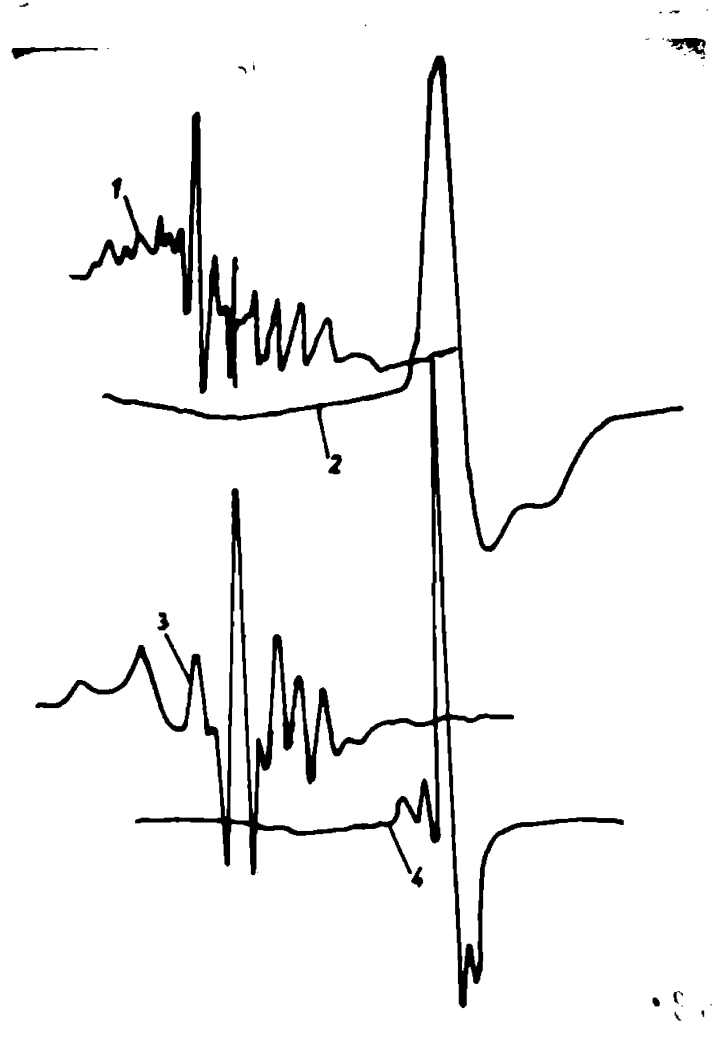


Fig.4.9. Semnale RES ale unor ioni d^1 în matrici oxidice.

- 1 - Nb^{4+}
- 2 - W^{5+}
- 3 - V^{4+}
- 4 - Mo^{5+}

4.1.5. Sticle dopate cu Pd și Pt

După cum s-a arătat mai sus, solubilizarea sub formă ionică, în matrici vitroase oxidice, a elementelor platinice este greu de realizat datorită tendinței de reducere la metal. Cantități mici de Pt duc la separări de faze în sticle fosfatice /104/. În literatură nu se semnalează culori sau spectre provocate de ioni ai acestor elemente (în sticle) decât în cazul Ru /105,106/. În această secțiune se prezintă încercările proprii /7/ de solubilizare a Pd și Pt în diferite matrici vitroase. Compoziția oxidică a matricilor testate împreună cu culorile provocate de introducerea Pd și Pt precum și principalele semnale spectrale, sînt listate în tabelul 6.

Culorile și tensile spectrale ale sticlelor Tabelul nr. 6

Nr. crt.	Compoziția sticlei SM	Indi- ca- tiv	Cromo- ferii coloruri	Culoa- re	Benzi spec- trale	Observații
1.	$74\text{P}_2\text{O}_5$ $26\text{Na}_2\text{O}$	P_1	$0,2$, $0,1$ $0,05 \text{PdCl}_2$	gri	absorbție nediferen- țiată	2^{05} $4 \cdot 2^{04}$
			$0,2$, $0,1$ $0,05 \text{PdCl}_2$	gal- ben	$\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$	
			$0,1$, $0,025$ $0,125 \text{PtCl}_4$	gri in- tens trans- misie		
			$0,05 \text{PtCl}_2$	gal- ben	$\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$	$0,5 \text{Na}_2\text{CO}_3$
			$0,0125 \text{PtCl}_4$	gri- vio- let	$\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$	$0,5 \text{Na}_2\text{CO}_3$
			$0,05 \text{PtCl}_4$	gal- ben- oranj	$\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$	$26 \text{Na}_2\text{CO}_3$
			$0,0125 \text{PtCl}_4$	gri		$1-2$ cărbu- ne
			$0,05 \text{PdCl}_2$	trans- misie		
				culo- ră		
2.	$74\text{P}_2\text{O}_5$ 50CaO $50\text{Na}_2\text{O}$ $2\text{Al}_2\text{O}_3$ $14\text{Na}_2\text{O}$	P_2	$0,0125 \text{PtCl}_4$	gri- vio- let		Na_2O ca Na_2CO_3
3.	$50\text{P}_2\text{O}_5$ $50\text{Na}_2\text{O}$	P_3	$0,2 \text{PtCl}_4$	gal- ben urme de gri	$\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$	intensi- tate mică
4.	$40\text{P}_2\text{O}_5$ $60\text{Na}_2\text{O}$	P_4	$0,05 \text{PdCl}_2$ $0,0125 \text{PtCl}_4$	gri in- tens		Na_2O ca Na_2CO_3
5.	$50\text{P}_2\text{O}_5$ 40ZnO $7,5\text{K}_2\text{O}$ $2,5\text{Na}_2\text{O}$	P_5	$0,0125 \text{PtCl}_4$ $0,2$, $0,05 \text{PdCl}_2$	gri		Na_2O ca Na_2CO_3
6.	$83,3 \text{B}_2\text{O}_3$ $14,7 \text{Na}_2\text{O}$	B_1	$0,05 \text{PdCl}_2$	gri		

7. 74 SiO ₂ 26 Na ₂ O	S ₁	0,05 PdCl ₂ 0,05PdCl ₂	slab galben galben	$\lambda_{\max}=375\text{nm}$ $\lambda_{\max}=375\text{ nm}$	1%NaNO
8. 50 SiO ₂ 50 Na ₂ O	S ₂	0,05 PdCl ₂ 0,05 PdCl ₂ 0,0125PtCl ₄	galben galben intens gri	$\lambda_{\max}=375\text{nm}$ $\lambda_{\max}=375$	25%NaNO

În figurile 4.10 și 4.11 se dau curbele spectrale ale unor probe reprezentative.

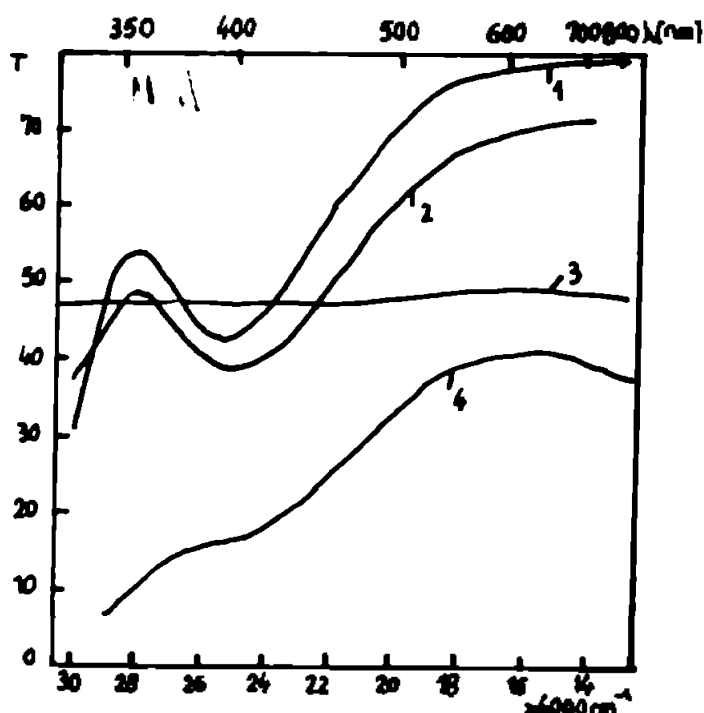


Fig. 4.10. Spectrele unor sticle 74 P₂O₅.26Na₂O dopate cu 0,05% PdCl₂
 1 - P₂O₅ — P 3 - NH₄H₂PO₄ — P
 2 - P₂O₅ — P, 1%NaNO₃ 4 - P₂O₅ — P, 0,5%CeO

Se observă din tabel că în cazul sticlelor fosfatice numai folosind P₂O₅ ca atare se obțin colorări la introducerea Pd (galben oranj). Nici adăugarea Pd direct în topitură după eliminarea gazelor ce rezultă, din descompunerea fosfatului nu a condus la dispariția culorii gri. Creșterea concentrației de oxizi alcalini nu are un efect favorabil. Si introducerea în sticle acide, a unor oxizi ca CaO, ZrO, Al₂O₃ conduce la apariția griului care indică reducerea la metal. În cazul Pt apare în P₁ o culoare galbenă similară numai la adăosul unor oxidanți (CeO₂, NaNO₃). Sti-

cele borice sînt gri iar cele silicetice Pd colorează în galben roșu iar Pt exclusiv în gri chiar la adosuri de oxidanți. Curbele spectrale ale tuturor sticlelor cu Pd colorate în zona galben - roșu au o alură similară, fiind înregistrate doar mici fluctuații de poziție și diferențe de intensitate (o bandă în zona $\sim 400 - 440$ nm). La depășirea a 0,2% PdCl₂ apar și-n sticlele fosfatice galbene urme de gri care se intensifică cu creșterea cantităților de PdCl₂. Spectrul probelor cu Pt prezintă doar benzi de absorbție slabe la $\lambda_1 \sim 380$ nm, $\lambda_2 \sim 480$ nm.

În cazul probelor colorate în gri are loc reducerea ionilor de Pd și Pt la atomi de metal și agregarea acestor atomi în particule de diverse dimensiuni. Fenomenul de reducere este mai marcat la concentrații mai ridicate de dopant. Culorile galben și galben roșu apar în situațiile în care compoziția matricii și/sau natura mediului nu favorizează procesul de reducere. Aceasta ar sugera că galbenul se datorează unui cromofor care nu este de natură coloidală. Desigur, o natură coloidală nu este exclusă aici în acest caz, ar putea fi vorba de coloizi de altă dimensiune decât în cazul griului. Astfel natura colorantului galben trebuie determinată direct sau indirect.

Testele de difuzie (laser cu $\lambda = 635$ nm) nu sînt prea concludente în privința naturii colorantului (la sticlele galben roșu) deoarece este imposibilă o afinare (în condițiile de laborator) suficient de bună pentru a elimina difuzia pe bule. Determinările magnetice nu sînt aici ele utilizabile deoarece funcție de tipul poliedrului de coordinare și intensitatea câmpului ligandilor ioni ai Pd și Pt pot apare fie ca paramagnetici, fie diamagnetici (asemenia agregatelor de metal). Astfel de pildă Pd(II)

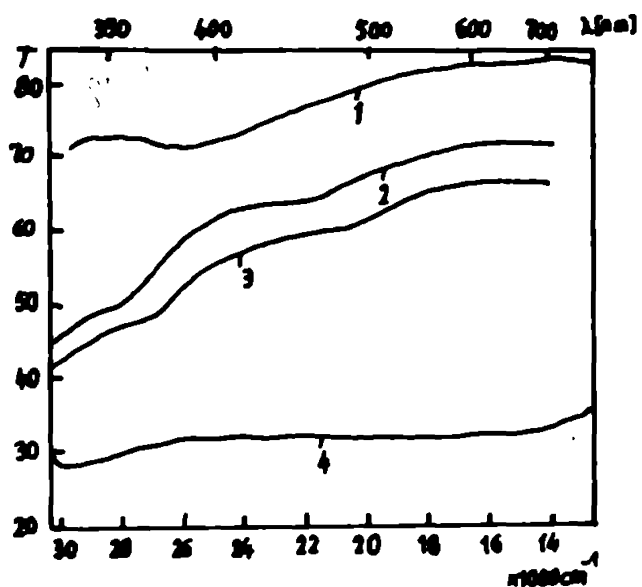


Fig. 4.11. Spectrele unor particule oxidice dopate cu 0,5 , 0,012 , 0,005% PtCl_4

1 - 74 SiO_2 26 Na_2O (0,05 PtCl_4)

2 - 74 SiO_2 26 Na_2O (Na_2O ca NaNO_2),
(0,012 PtCl_4)

3 - 74 SiO_2 26 Na_2O (Na_2O ca NaNO_2),
(0,005 PtCl_4)

4 - 50 SiO_2 50 Na_2O .

in D_{4h} este diamagnetic la fel cu Pt(II) in majoritatea complexelor. In coordonare O_h pot aparea insa si forme paramagnetice cu unii liganzi, care nu produc campuri foarte intense. Deci inregistrarea unei susceptibilități magnetice pozitive ar dovedi neechivoc prezenta unor ioni ai acestor metale dar obtinerea unor valori ce ar indica diamagnetism poate fi cauzată și de metal agregat și de complexi ai unor ioni. In plus, cantitățile de Pd ce pot fi introduse in sticle fosfatice (culoare galbenă) fiind mici, măsurarea practică a susceptibilității nu se poate face decât cu erori prea mari pentru ca datele să ateste cu siguranță existența unui paramagnetism indus de cromofor. S-a încercat și solubilizarea unor sticle fosfatice galbene cu conținut de Pd. S-a lucrat la pH=1,5 (H_2SO_4) asupra unor probe mărunțite de 1 g sticlă. Pentru a evita precipitarea fosfatului de Pd soluția de dizolvare a fost 2M in EDTA. Pd formează cu complexonul III un complex stabil/107/ Desigur la pH-ul mic folosit (pentru a dizolva complet sticla) PdY^{2-} (Y=complexon III) este practic disociat datorită valorii mari a lui α_H /106/ ($K_{MH} = 3.16 \cdot 10^{18}$, α_H la pH=1 este $1,59 \cdot 10^{17}$). Dar ținând cont de concentrația mică in Pd(II) ($10^{-5}M$) precipitarea fosfatului de Pd are loc doar la valori mai ridicate de pH la care PdY^{2-} protejează cationul in mod eficient. In soluția acidă, dacă Pd din sticlă este agregat in particule metalice coloidale, (responsabile de culoarea galbenă observată) testul de difuzie a luminii trebuie să dea un rezultat pozitiv. Testul nefelometric aplicat acestei probe cu o sursă incidentă monocromatică (laser de $\lambda = 635 nm$) dă însă un rezultat negativ. Acest rezultat pare să indice absența Pd metalic in probe vitrease dizolvate. Trebuie totuși menționat faptul că la concentrația foarte mică de Pd, chiar dacă acesta este prezent exclusiv in agregate de Pd^0 , intensitatea fasciculului difuzat ar putea fi suficient de mică pentru ca aceasta să nu fie observat.

Soluția a fost tratată apoi cu dimetilglioximă, care determină /109/ precipitarea in mediu acid a Pd(II) dacă acesta este prezent. Si rezultatul acestui test este negativ. S-a crescut apoi pH-ul soluției la 10, 12 pentru creșterea stabilității complexului PdY^{2-} . Nu s-a observat la inregistrarea spectrului acestor probe nici o bandă. Astfel înțeles se pare, că la concentrațiile mici in Pd la care sticlele fosfatice sînt galbene, dizolvarea și analiza soluțiilor nu poate contribui la lămurirea

problemei cifrei de oxidare sub care este prezent acesta în sticle (sînt testele pentru Pd^0 cît și pentru Pd^{2+} dînd rezultate negative). Dizolvarea sticlelor silicatioase nu se poate face fără a trece prin etape care pot modifica cifrele de oxidare inițial prezente în sticle. Deși din cele de mai sus rezultă că nu putem preciza prin vreo metodă directă cifrele de oxidare ale Pd analizate comparativă a unor spectre optice poate conduce la o rezolvare indirectă a problemei. Astfel este cunoscut faptul că în combinațiile anorganice cifra de oxidare cea mai stabilă este Pd(II) iar compuși ai Pd(IV) sînt rari /110/. Studiile efectuate asupra unor complecși ai Pd(II) /111/ evidențiază sînt prezente unor complecși tetracoordinați planari cît și a unora hexacoordinați. Spectral complecșii hexacoordinați se manifestă printr-o bandă destul de complexă cu poziție variabilă. De pildă, în soluție de acid percloric (unde probabil avem Pd(II) entourat cu șase molecule de apă) $\lambda_{max} = 380$ nm iar complexul $PdCl_4^{2-}$ are λ_{max} la 470 nm /112/ (soluția este galbenă). Încercările noastre de a complexa cu DTA Pd(II), în soluții cu o compoziție asemănătoare celei folosite pentru dizolvarea sticlelor fosfatice, arată că în mediu basic se formează un complex stabil. S-a plecat de la o soluție $2,8 \cdot 10^{-2}$ M în $PdCl_2$ galben roșcată. Diluarea progresivă nu a modificat alura curbei spectrale care se caracterizează prin două benzi intense la 305 nm și 425 nm și o bandă slabă la ~ 590 nm. Acidularea soluției (pH=1) nu modifică nici ea alura curbei. Spectrele sînt prezentate în fig.4.12.

Acest spectru poate fi interpretat satisfăcător ca aparținînd unui complex D_{4h} al Pd(II) (nu se poate preciza dacă cei patru liganzi sînt exclusiv Cl^- sau participă și molecule de apă), prin comparație cu spectrul complexului plan pătratic K_2PtCl_4 /112/. Cele două benzi intense corespund perfect ca intensitate unor tranziții singlet-singlet și dacă secvența de energie orbitală a lui Orgel /112/ este corectă putem chiar preciza că ele sînt generate de tranzițiile $^1A_{1g} - ^1A_{2g} (d_{x,y} - d_{x^2-y^2})$ (425 nm) și respectiv $^1A_{1g} - ^1E_g (d_{xy}, d_{yz} - d_{x^2-y^2})$ (305 nm). Banda de la 590 nm este evident singlet-triplet și foarte probabil este $^3A_{2g}$.

Adăugarea DTA la o asemenea soluție (pH=12) conduce la o modificare substanțială a spectralului ca în figura 4.13, aceasta prezentînd o singură bandă intensă la 355 nm. Intrucît com-

plexonații de tipul PdY^{2-} coordonează în general și două molecule de apă, în afara atomilor de oxigen și azot ai ligandului tetradentat avem un complex hexacoordinat cu o simetrie apropiată de O_h . Stabilitatea complexului este confirmată și de testul de diluție (fig.4.13). Deși $Pd(II).6H_2O$ și $PdCl_6^{4-}$ cît și $PdY2H_2O^{2-}$ complexi O_h prezintă câte o bandă de intensitate d-d în zona 350 - 480 nm.

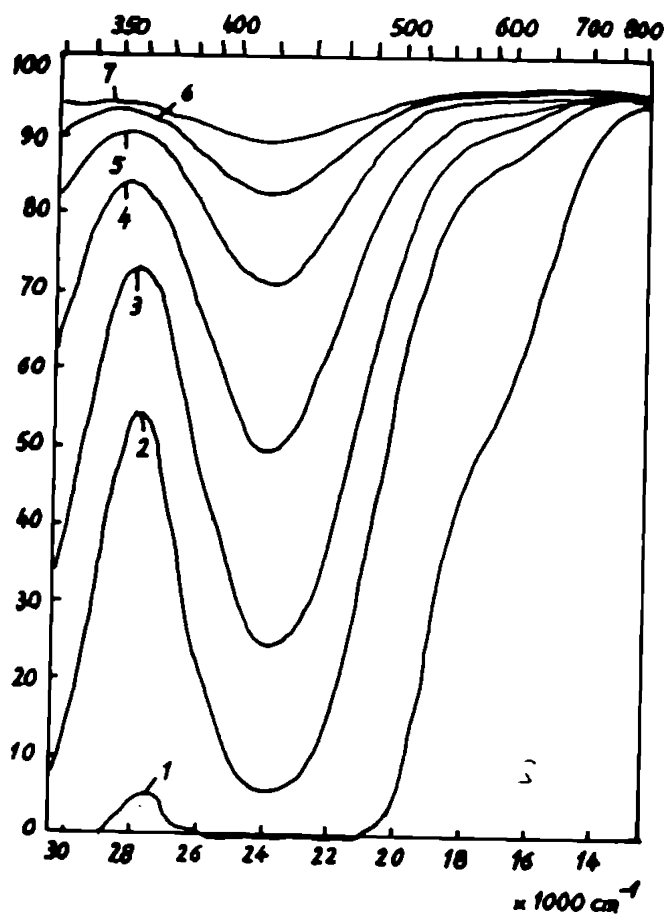


Fig.4.12. Spectrul, domeniul 350-800 nm, unor soluții obținute prin diluarea progresivă a unei probe cu $2,8 \cdot 10^{-2} M PdCl_2(1)$.

Se observă similitudinea de alură între spectrele sticlelor galben-roșcate depuse cu Pd și spectrul unor complecși hexacoordinați ai Pd analizate mai sus. Ca poziție banda din sticlă este deplasată datorită în raport cu complecși din soluție care au liganzi oxigenați, ($Pd(II)$ în soluție de $HClO_4$, sau PdY^{2-}) fiind plasată în sens complecșilor cu liganzi Cl^- ($PdCl_6^{4-}$), în acord cu prevederile seriei spectrochimice. Nu apar în literatură tentative de interpretare a spectrelor $Pd(II)$ hexa-

coordinat și trebuie arătat că structura lor este destul de ciudată pentru un ion d^8 . Este greu de spus care sînt mecanismele care inhibă tranzițiile normale generînd un spectru cu o singură bandă.

În orice caz, este clar că spectrul nu poate fi interpretat pe baza diagramei Tanabe-Sugano în ciuda cifrei de oxidare mici a cationului central ceea ce diferențiază Pd și probabil în general elementele platinoide de alte elemente din seriile 4,5 d (de pildă Co).

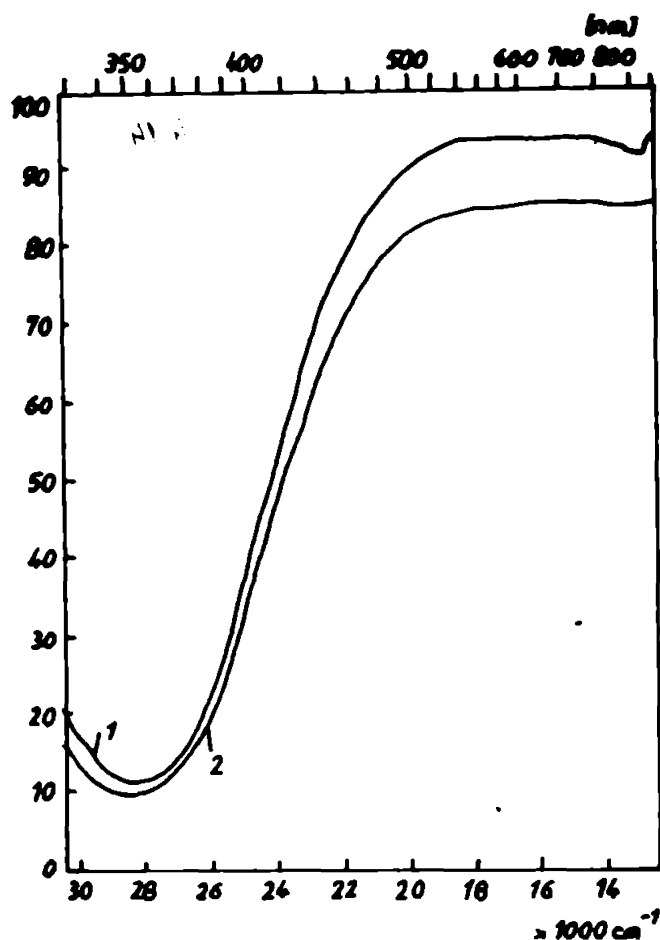


Fig.4.13. Spectrul complexului $PdY_4 \cdot 2H_2O^{2-}$ în soluție apoasă, $pH=12$, la două grade diferite de diluție.

În cazul sticlelor depate cu Pt care prezintă o culoare gălbuie benzile destul de șterse observate formează un spectru cam asemănător cu cele ale unor complecși plan-pătratici de $Pt(II)$ [112]. Pe această bază, ținînd cont și de faptul că $Pt(II)$ nu formează decît complecși plan pătratici ar fi posibil ca cele două benzi observate în sticle să aparțină tranzițiilor $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ și $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$. Este însă mai probabil ca benzile în cauză să aparțină unui complex O_h dar al $Pt(IV)$ întrucît și intensitatea și poziția corespund cu benzile $d-d$ permise la spin ale $PtCl_6^{2-}$.

deci un ion d^6 în O_h , în situația de câmp tare. Benzile ar fi atunci ${}^1A_{1g} - {}^1T_{1g}$, ${}^1A_{1g} - {}^1T_{2g}$.

În concluzie se poate spune că introducerea Pd și Pt determină colorarea în galben, galben-roșcat a unor matrici vitroase, dacă se lucrează în mediu oxidant. În cazul Pd aria compositională în care apare acest fenomen este mult mai largă ca în cazul Pt. În condiții reducătoare are loc foarte ușor o reducere la metal (mai ușor la Pt ca la Pd) care duce la colorarea în gri a probelor. Deși nu se poate decide prin măsurători directe natura cromoforului care determină colorarea în galben, prin compararea spectrelor optice cu cele ale unor sisteme lichide conținând ioni ai acestor metale pare să rezulte că în cazul Pd unitatea cromoforă este un complex de simetrie O_h al Pd(II) iar în cazul Pt un complex de aceeași simetrie al Pt(IV).

4.2. EFECTE DE MATRICE LA SPECTRELE ELECTRONICE ALE UNOR IONI $3d^n$ PLASAȚI ÎN MATRICI OXIDICE VITROASE

Deoarece spectrele ionilor $3d$ pot fi, în general, interpretate satisfăcător folosind modelele CF, relativ simple, studiile spectrelor pe sticle (ca de altfel și în cazul altor matrici anorganice) s-au concentrat asupra ionilor din perioada fierului. Datele obținute arată că deși există asemănări notabile în modul de acțiune al matricilor vitroase oxidice asupra ionilor tranziționali pe care-i înglobează, apar și importante diferențieri care fac ca informațiile spectrale culese pe o matrice dată să nu poată fi generalizate întotdeauna pe ansamblul sticlelor oxidice. Caracteristici ca cifrele de oxidare stabile, forma poliedrilor de coordonare ale depanților tranziționali, suferă variații importante odată cu modificarea compoziției (și implicit a structurii) sticlei determinând schimbări mai mult sau mai puțin semnificative ale spectrelor electronice provocate de un colorant dat.

În acest capitol se prezintă rezultatele unor cercetări care au avut ca obiectiv tocmai urmărirea modului în care anumite variații de compoziție afectează spectrele unor ioni tranziționali (precum și culeșarea provocată de aceștia) încercând să elucidese (acole unde a fost posibil) și cauzele structurale care determină modificările observate. Au fost desigur luate în considerare efecte de matrice pentru care literatura (de altfel destul de bogată)

în acestui domeniu nu furnisează decît date incomplete sau nu conțin ne deloc.

4.2.1. Efectele substituției Li-Na-K asupra pectrelor electronice ale ionilor tranziționali din matrici oxidice vitroase

4.2.1.1. Generalități. Obiectivele studiului

Este cunoscut faptul că substituirea Li cu Na și respectiv K (pe o bază molară) în compoziția sticlelor oxidice afectează notabil proprietățile ca viscozitatea, tensiunea superficială, conductivitatea electrică etc. /8, 112, -115/. Aceasta se datorează unor schimbări structurale determinate de scăderea, la această substituție, a intensității câmpului cationului alcalin odată cu creșterea razei ceea ce poate modifica atât schema de coordonare cît și legăturile cu anionii vecini. Astfel în cazul unor sticle silicatiche binare numerele de coordonare medii, determinate din picurile funcției de corelație radială construită pe baza spectrului de difracție RX, sînt 6 pentru Na și 10 pentru K /115-116/

În acest context și liganzii oxigenați din jurul ionilor tranziționali, introduși ca dopanți, sînt mai mult sau mai puțin afectați astfel încît sînt posibile variații ale geometriei poliedrului de coordonare sau/și ale disponibilului de sarcină negativă pe direcția ionului central (acestea pot modifica chiar cifra de oxidare a ionului central) ceea ce în final duce la modificări ale curbei spectrale de absorbție. În principiu modificările de structură generate de substituția Li-Na-K ar putea fi urmărite prin calcul, folosind teoria cuantică. Practic însă sistemul de atomi care trebuie considerat este prea complicat chiar și pentru o abordare semiempirică, astfel încît este necesar să se recurgă la experiment pentru a urmări modificările induse de această substituție în zona unităților cromofore.

În această secțiune se prezintă un studiu efectuat asupra modului în care spectrele de absorbție și culorile unor sticle dopate cu diverși ioni tranziționali, variază la substituția Li-Na-K. Datele prezentate sînt extrase în principal din /9/. Caracterizarea spectrală a ionilor studiați se face, folosind

mai ales datele colectate în /4/.

4.2.1.2. Rezultate experimentale

a) Sticle dopate cu titan. Titanul generează benzi de absorbție de tip d-d numai la cifrele de oxidare +2 și +3. Prima este foarte instabilă astfel încât practic ultima poate fi luată în considerare. În sticle această cifră de oxidare poate fi obținută în condiții drastic reducătoare în sticle silicatică sau borosilicatică și mult mai ușor (chiar la topirea în aer) în sticle fosfatice acide. Și în sticle în care TiO_2 este oxidul formator (sisteme binare cu Na_2O , K_2O , Ca_2O) /117/ sau unul din formatori ($TiO_2-P_2O_5$) /118/ apar uneori mici doze de Ti(III) care dau o tenșă slab albastruie /92/. În studiul de față s-a lucrat pe sticle fosfatice ($P-NH_4H_2PO_4$). Compozițiile testate împreună cu culoarea probelor și principalele semnale spectrale sînt prezentate în tabelul 7.

Compoziția și culoarea probelor

Tabelul nr.7

Indica- tiv	Compoziția oxidică a matricii	Conținut în oxizi colo- ranți	Culoare	Semnale spec- trale λ_{max} nm
$P_1^{R}Ti$	$74P_2O_5$ $26R_2O$	0,5 TiO_2	albastru	580 $2T_{2g}-2E_g$
$P_2^{R}Ti$	$50P_2O_5$ $50R_2O$	0,8 TiO_2	Li-slab mov Na-slab mov K -f.slab gălbui	-
$P_3^{R}Ti$	$40P_2O_5$ $60R_2O$	0,8 TiO_2	K-galben Li-gălbui Na-gălbui roșcat	-
$P_4^{CR}Ti$	$60P_2O_5$ $15CaO$ $25R_2O$	1 TiO_2	albastru- violet	610 $2T_{2g}-2E_g$
$P_4^{MR}Ti$	$60P_2O_5$ $15MgO$ $25R_2O$	1 TiO_2	albastru- violet	610 $2T_{2g}-2E_g$

Se observă că creșterea dozei de R_2O deplasează echilibrul $Ti(III) \rightleftharpoons Ti(IV)$ spre dreapta și că peste 50% mol R_2O $Ti(III)$ dispăre. La 60% mol R_2O are deja loc cristalizarea TiO_2 chiar la concentrația relativ mică de TiO_2 prezentă (culoarea galbenă, galben roșcat este specifică cristalelor mici de TiO_2 formate prin devitrifierea sticlelor). Cele de mai sus au loc mai rapid (în termeni de concentrație) dacă $R=K$ decât pentru cazul $R=Na$ sau Li . Alura spectrului este similară la toate sticlele necristalizate și colorate. Ea este tipică pentru ionul Ti^{3+} . Maximul de la 580 nm aparține tranziției ${}^2T_{2g} - {}^2E_g$ a unui complex O_h supus unei mici distorsiuni pare-se de origine Jahn-Teller care despică pe T_{2g} și generează un satelit, la 720 nm, benzi principale.

Substituția $Li-Na-K$ modifică această alură mici în cazul celor ternare (conținut de Ca respectiv Mg). Introducerea oxizilor bivalenți determină doar o ușoară deplasare batocromă a benzi principale.

b) Sticle dopate cu vanadiu. V_2O_5 este un formator condițional de sticlă /119/ și proprietățile electrice ale unora din sticlele pe care le formează /71, 120, 121/ arată că mici cantități de V^{4+} sînt prezente în acestea. Nu cunoaștem studii privind proprietățile spectrale ale acestora. Examinarea culorii și spectrelor realizate de prezența V s-a desfășurat în legătură cu sticlele oxidice usuale, în care V este introdus în cantități mici. Magnetic au fost investigate și sisteme cu concentrații mari în V /22/. Încă R.Fusa, 1923, a atras atenția asupra gamei largi de culori generate de prezența V în matrici de diverse compoziții în funcție de variații ale condițiilor redox. Studiile coloristice și spectrale care au urmat (de pildă /78-80, 128-129/) indică apariția unor culori ca verze, -gălbui, galben-brun, albastru, gri, gri-roșiatic în aceste sticle. Interpretarea spectrelor acestor sticle în sensul identificării cifrelor de oxidare și a poliedrilor de coordinare responsabili de apariția lor este destul de dificilă, în unele cazuri, ceea ce a determinat apariția unor opinii destul de diferite de la autor la autor.

Urmărirea efectelor substituției Na, K s-a efectuat asupra unor sticle silicatiche și fosfatice întrucît cele boratice au fost cercetate în /79/. Compoziția și culoarea sticlelor fosfatice investigate apare în tabelul 8.

Compoziția și culoarea probelor

Tabelul nr.8

Nr. crt.	Compoziția matricii % mol	Colorant	Culoarea probelor
1.	74P ₂ O ₅ 26Na ₂ O	0,5 V ₂ O ₅	galben verzui
2.	74P ₂ O ₅ 26K ₂ O	0,5 V ₂ O ₅	galben verzui
3.	50P ₂ O ₅ 50Na ₂ O	0,5 V ₂ O ₅	verde gălbui
4.	50P ₂ O ₅ 50K ₂ O	0,5 V ₂ O ₅	verde gălbui

Spectrele acestor probe apar în figura 4.14.

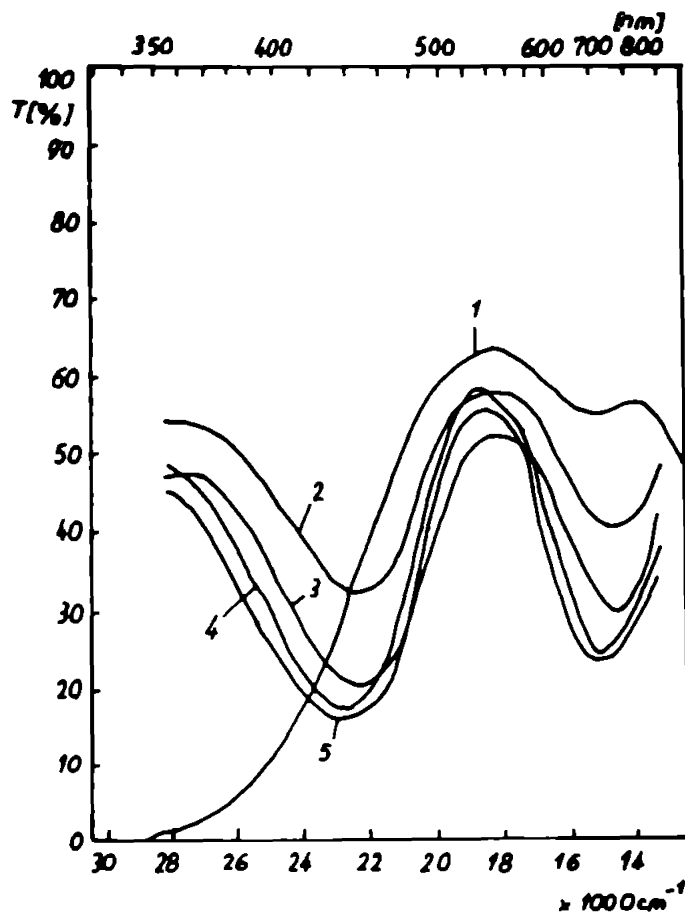


Fig.4.14. Spectrul unor sticle fosfatice dopate cu V.

1 - 40 P₂O₅ 60 Na₂O

2 - 74 P₂O₅ 26 Na₂O

3 - 74 P₂O₅ 26 K₂O

4 - 50 P₂O₅ 50 Na₂O

5 - 50 P₂O₅ 50 K₂O

Cele două benzi destul de intense observate la 720 și

450 nm pot fi explicate satisfăcător (poziție, coeficienți de extincție) atribuindu-le unui ion V(III) în O_h , (${}^3T_{1g} - {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g} - {}^3T_{1g}(P)$) întrucât spectrul este similar celor ale $V(H_2O)_6^{3+}$ în soluție și cristal. Desigur sticlele fosfatice care acomodează cifre joase de oxidare ar putea stabiliza și ionul V(II) (d^3) dar se știe că benzile $V(H_2O)_6^{2+}$ au coeficienți de extincție foarte mici astfel încât benzile din fig.4.14 nu pot fi corelate cu un ion V(II). În plus, dacă le-am considera ca aparținând V(II) ar însemna că la trecerea din faza cristalină la sticlă ar avea loc o migrare hipsocromă a benzilor ori în cazul tuturor ionilor $3d$ sensul de deplasare este invers. Pe de altă parte aceste sticle prezintă un semnal RES diferit de cel al unor probe care conțin sigur V(IV). Semnalul RES al unor sticle de compoziția 74% mol. P_2O_5 - 26% mol. Na_2O apare în figura 4.15. Astfel încât ionul prezent în sticlele cercetate este V^{3+} .

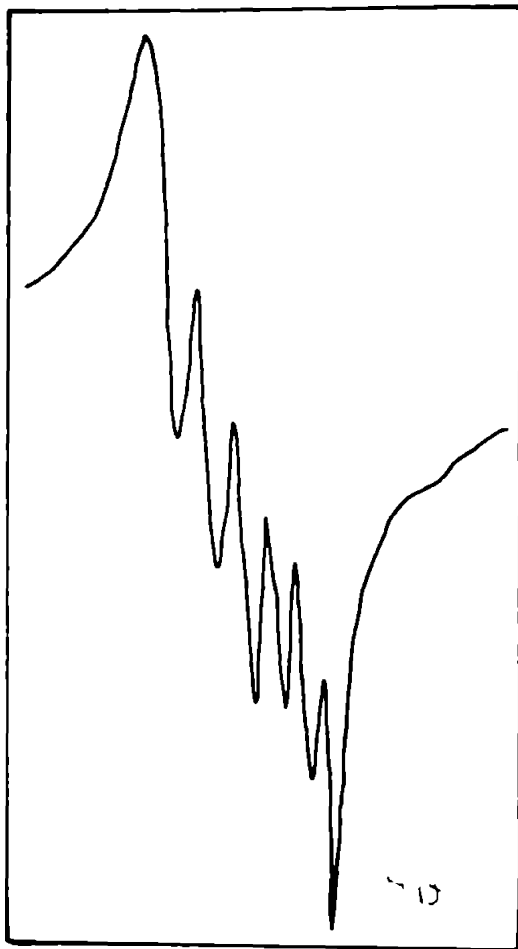


Fig.4.15.Semnalul RES al V^{3+} în sticle fosfatice
(74 P_2O_5 26 Na_2O) .

După cum se observă din fig.4.14 substituția Na, K nu afectează alura spectrului nici la setul 74% mol. P_2O_5 - 26% mol H_2O nici la cel cu 50% mol P_2O_5 - 50% mol H_2O . Are loc doar o ușoa-

ră deplasare hipsocromă pe ruta $26\% \text{ mol R}_2\text{O} - 50\% \text{ mol R}_2\text{O}$ care justifică și variația coloristică observată. Această deplasare este normală ținând cont de intensificarea câmpului de liganși odată cu creșterea basicității matricei. La $60\% \text{ mol Na}_2\text{O(V(III))} \rightarrow \text{V(IV)}$, fig.4.14 curba 1.

În cazul sticlelor silicatiche dopate cu vanadiu deși culoarea sticlelor, verde gălbui seamănă cu cea a sticlelor fosfatice similare (intensitatea culorii este însă mică) spectrul prezintă o alură net diferită așa cum indică figura 4.16.

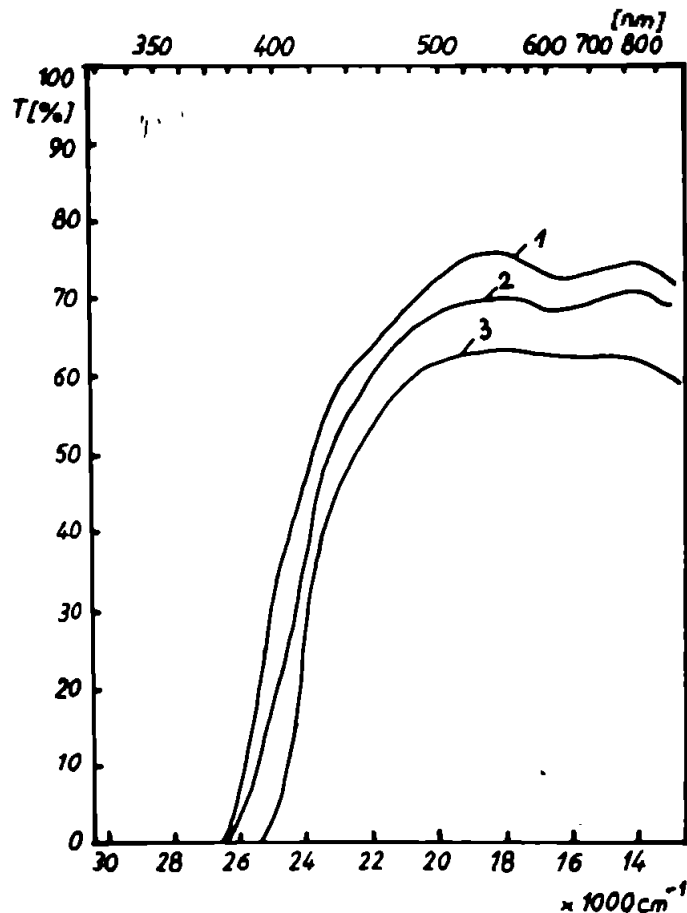


Fig.4.16. Spectrul unor sticle silicatiche cu V.

1 - 74 SiO_2 26 Li_2O

2 - 74 SiO_2 26 Na_2O

3 - 74 SiO_2 26 K_2O

Pe baza datelor din /76/ și /80/ considerăm că banda simetrică de la $\sim 630 \text{ nm}$ este anvelopa benzilor ${}^2B_2 - {}^2B_1$ aparținând V(IV) și respectiv ${}^3T_{1g} - {}^3T_{2g}$ a lui V(III) . Instalarea rapidă (peste 350 nm) a unei absorbții intense în U.V. indică prezența V(V) (aceasta înglobând și benzile ${}^3T_{1g}(P)$ ale lui V(III)) și respectiv 2A_1 a lui V(IV) . Atunci din fig.4.16 se observă că substituția Li-Na nu are efecte notabile dar că trece-

rea Na - K determină trecerea V(III) și V(IV) în V(V). Semnalele RES ale setului 65 SiO_2 35 R_2O indică toate prezența V(IV). Se observă însă descreșterea intensității lor pe ruta Li-Na-K, confirmându-se datele optice.

În cazul sticlelor mai bazice, 50% mol SiO_2 50% mol Na_2O vanadiul apare exclusiv ca V(V). În cazul K curba spectrală prezintă niște benzi care se datoresc impurităților ferace (în cazul Na acesta se manifestă numai prin ușoara inflexiune de la ~ 370 nm). După cum se va vedea mai jos prezența K determină o amplificare foarte puternică a benzilor fierului. Nici cele mai pure surse de SiO_2 nu permit eliminarea lor la probe cu conținut mare de K_2O .

c). Sticle dopate cu crom. Compoziția probelor studiate apare în tabelul 9.

Compoziția și culoarea probelor

Tabelul nr.9

Indicativ	Compoziția oxidică a matricii	Conținut în oxizi coloranți %	Culoare	Semnale spectrale λ max nm	OBS.
$P_1^R\text{Cr}$	74 P_2O_5 26 R_2O	0,06 Cr_2O_3	verde	670 $4A_{2g} - 4T_{2g}$ 460 $4A_{2g} - 4T_{1g}$	
$P_2^R\text{Cr}$	50 P_2O_5 50 R_2O	0,06 Cr_2O_3	verde	iden $P_1^R\text{Cr}$	
$P_3^R\text{Cr}$	40 P_2O_5 60 R_2O	0,06 Cr_2O_3	verde	iden $P_2^R\text{Cr}$	
$S_1^R\text{Cr}$	74 SiO_2 26 Na_2O	0,06 Cr_2O_3	Li-verde galben Na-verde galben K-galben verde	iden $P_2^R\text{Cr}^+$ $1A_1 - 1T_1$ 365 nm	procentul de galben crește mult pe ruta Li-Na, K.

Se observă că în cazul sticlelor fosfatice, fig.4.17, este prezent exclusiv Cr(III), chiar la compoziții bazice, care colorează probele în verde. Substituția Li-Na-K nu modifică nici cifra de oxidare și nici poziția benzilor Cr(III). La sticlele silicice însă, fig.4.18, pe ruta Li-Na-K are loc o modificare drastică a raportului între Cr(III) și Cr(VI), ultimul crescând

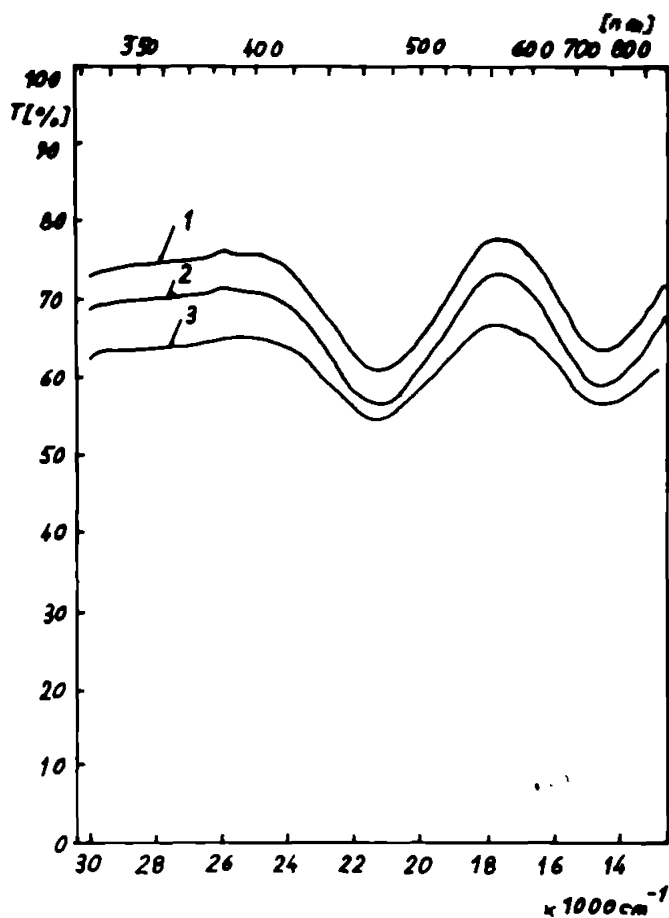


Fig.4.17. Spectrul unor sticle fosfatice cu Cr.

1- 74SiO₂ 26Li₂O; 2- 74 P₂O₅ 26 Na₂O
3 - 74 P₂O₅ 26 K₂O

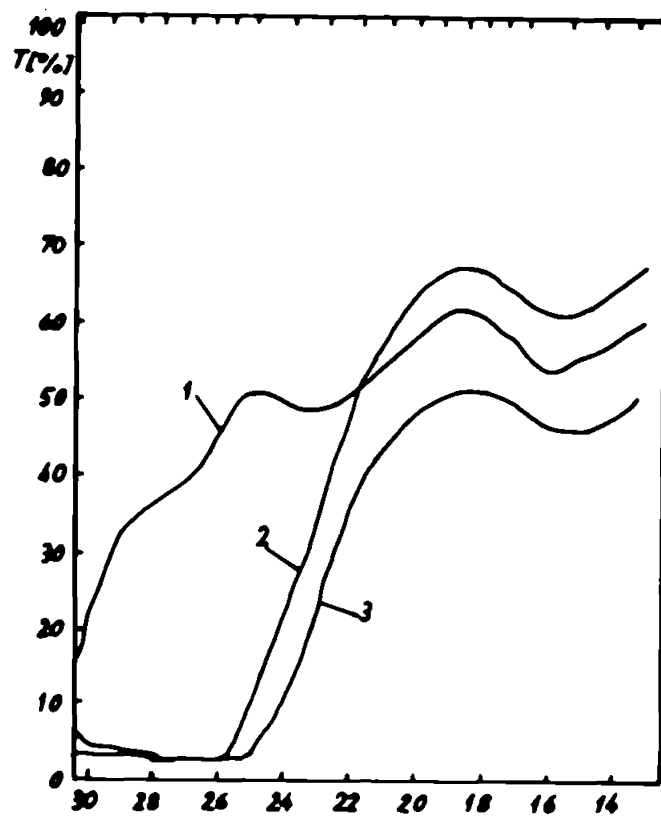


Fig.4.18. Spectrul unor sticle silicatiche cu Cr.

1- 74SiO₂ 26Li₂O; 2- 74 SiO₂ 26 BaO;
3 - 74 SiO₂ 26 K₂O

rapid odată cu trecerea spre cationi cu rază mai mare. Saltul este spectaculos în special la trecerea Li-Na. Poziția benzii ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$ a Cr(III) vizibilă și în prezența Cr(VI) nu suferă modificări la substituția ionilor alcalini.

d) Sticle dopate cu Mn. Si în cazul acestor sticle se observă că efectul substituției Li-Na-K depinde de compoziția globală a matricii considerate.

Astfel în cazul unor sticle fosfatice acide de forma 74% mol P_2O_5 26% mol R_2O spectral nu suferă modificări semnificative la substituție toate sticlele având o colorație foarte slab roz. Cele două benzi slabe au coeficienți de extincție atât de mici încît este evident că aparțin unor tranziții interzise la spin. Ținînd cont și de datele din /130/ rezultă și mai clar că banda de la ~ 410 nm include tranzițiile ${}^4E_g + {}^4A_1(G)$ iar cea de la ~ 355 nm pe ${}^4E(D)$ și ${}^4T_{2g}(D)$ ale Mn(II) (ion d^5).

La compoziția 50% mol P_2O_5 50% mol R_2O substituția afectează culcarea probelor care este violet pentru R=K, roz-purpurie pentru Na și foarte slab roz (cvasiincolor) pentru R=Li. Curbele spectrale arată că în primul caz sticla include deja mari cantități de Mn(III), în al doilea un amestec mai echilibrat de Mn(III) și Mn(II) iar în ultimul exclusiv Mn(II). În ceea ce privește poziția benzii ${}^5E_g - {}^5T_{2g}$ a Mn(III) aceasta se deplasează spre dreapta pe ruta Na-K. Această deplasare se observă mai bine la probele cu 40% mol P_2O_5 60% mol R_2O (care conțin, toate, aproape numai Mn(III)). În cazul sticlelor silicatiche de compoziție 74% mol SiO_2 26% mol R_2O Mn este în bună măsură sub formă de Mn(III). Mn(II) deși este și el prezent este mascat spectral de banda intensă a Mn(III). La substituția Li-Na-K nu se observă decît o slabă deplasare a Mn(II) la Mn(III) care intensifică puțin culcarea. Apare însă o schimbare a culorii care trece din roz-purpurie în violet odată cu migrarea benzii ${}^5T_{2g}$ de la 480 la 500 și 515 nm, fig.4.19 (similar cu sticlele fosfatice basice).

e). Sticle dopate cu fier. Unele studii interesante privind efectele substituției Li-Na-K în acest caz, sînt descrise în /131/, /132/. De pildă, în /131/ se remarcă că sticlele cu K sînt slab colorate în timp ce cele cu Li sînt colorate mai intens.

Sticlele cercetate de noi au fost de tip fosfatic și silicatic. În cazul celor fosfatice este interesant de remarcat /10/ că prezența fierului nu conduce la colorarea lor decît la dese

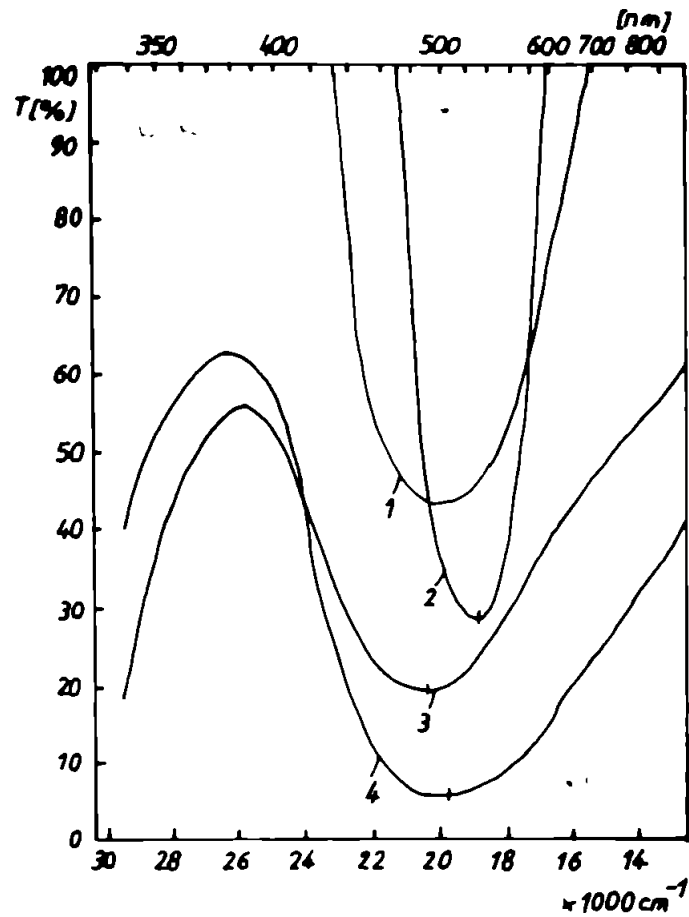


Fig.4.19. Spectrul unor sticle silicatie cu Mn
 1- 50SiO₂ 50Na₂O (0 - 20 T%); 2- 74 SiO₂
 26Na₂O (0-20 T%); 3- 74 SiO₂ 26 Li₂O;
 4- 74SiO₂ 26 Na₂O

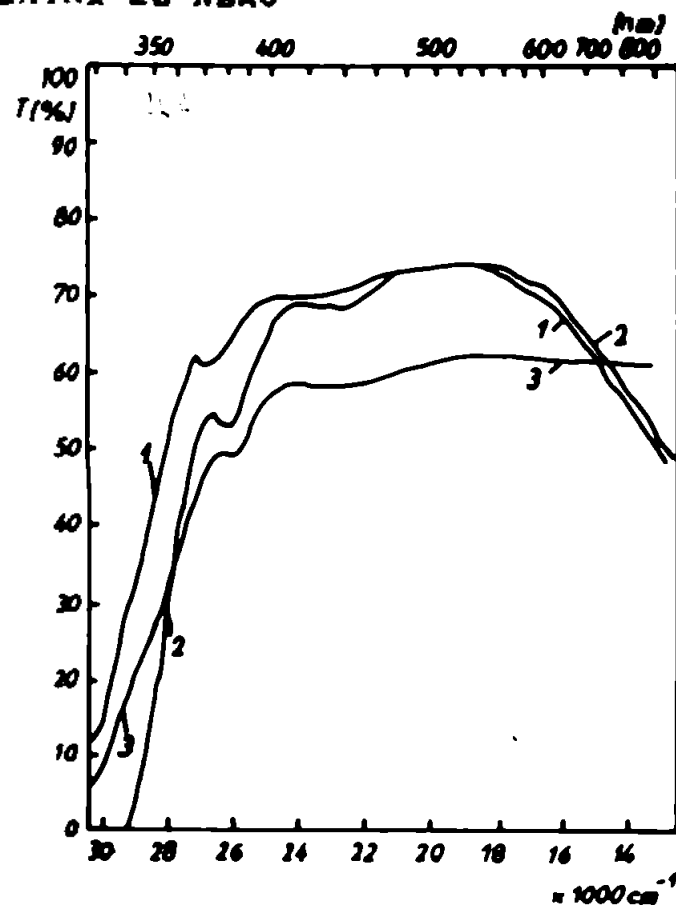


Fig.4.20. Spectrul unor sticle silicatie dopate cu Fe.
 1- 65 SiO₂ 35 Na₂O; 2- 65 SiO₂ 35 Li₂O ;
 3 - 65 SiO₂ 35 K₂O

de citeva ori mai mari decit în cazul sticlelor silicaticice. La topire în aer fierul apare și în aceste sticle aproape exclusiv ca Fe^{3+} . Aplatizarea dubletului ${}^4A_{2g}$, 4E_g din zona vizibilă dar în special deplasarea hipsocromă a primei benzi de transfer de sarcină (în raport cu sticlele silicaticice) face ca sticla să rămână incoloră, la doze care colorează sticlele silicaticice. Substituția Li-Na-K în sticle binare din zona H_2O (26-50% mol) nu are nici un efect notabil

În cazul sticlelor silicaticice însă substituția are urmări palpabile. De pildă, la sticle de compoziția 65% mol SiO_2 34% mol H_2O 1% mol B_2O_3 (0,3% Fe_2O_3) sticla cu Li este foarte slab versuie cea cu Na puțin mai colorată iar cea cu K galben versuie mai intens. Spectrul acestor sticle prezentat în fig.4.20 arată că la trecerea Na-K are loc o micșorare a cantității de $Fe(II)$ (dispariția absorbției din zona roșie) și o creștere a celei de Fe^{3+} . În sticle de forma 50% mol SiO_2 50% mol H_2O apare o situație interesantă; se observă o amplificare foarte puternică a absorbției din vizibil la trecerea Na-K.

Banda de la aproximativ 600 nm de pe curbele probelor cu K pare să provină de la perechea ${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$ a $Fe(III)$ avind o intensitate remarcabil de mare pentru niște tranziții interzise la spin. Practic chiar și sub influența unui fierului rezidual în cuarțul tratat chimic folosit pentru sticlele noastre silicaticice, se obțin colorări nedorite (verde) (fig.4.21).

Folosind ca sursă de SiO_2 materiale mai pure ca silicagel sau Aerosil culoarea și benzile spectrale generate de $Fe(III)$ se mențin în cazul K și lipsesc în cazul Na. Sursa de K nu afectează acest fenomen. Creșterea concentrației de Fe_2O_3 pe intervalul 0,05 - 1% Fe_2O_3 conduce întâi (la probele cu K) la o intensificare a culorii verzi care apoi virează spre galben datorită intrării în domeniul vizibil al benzii de transfer de sarcină a fierului, fig.4.22.

f) Sticle dopate cu cobalt. Cobaltul apare în sticle sub formă de $Co(II)$ /4/ și doar în condiții foarte oxidante și matriei bazice se pot obține doze notabile de $Co(III)$ /133/. $Co(II)$ poate apare atât în coordinare octaedrică cât și tetraedrică. Spectral este destul de dificilă evaluarea raportului $Co(III) T_g / Co(II) O_h$ deoarece banda principală, din vizibil, apare în ambele cazuri în aceeași zonă astfel încât

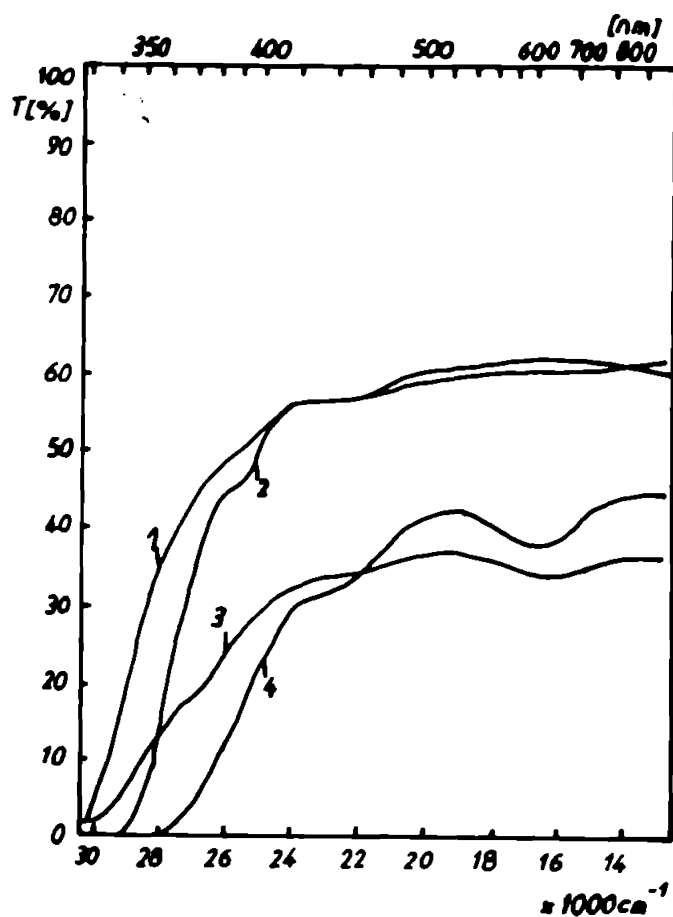


Fig.4.21. Spectrul unor sticle 50 SiO₂ 50 R₂O cu Fe.

1- R=Na; 2- R=Na (0,3% Fe₂O₃); 3- R=K; 4- R=K (0,3% Fe₂O₃)

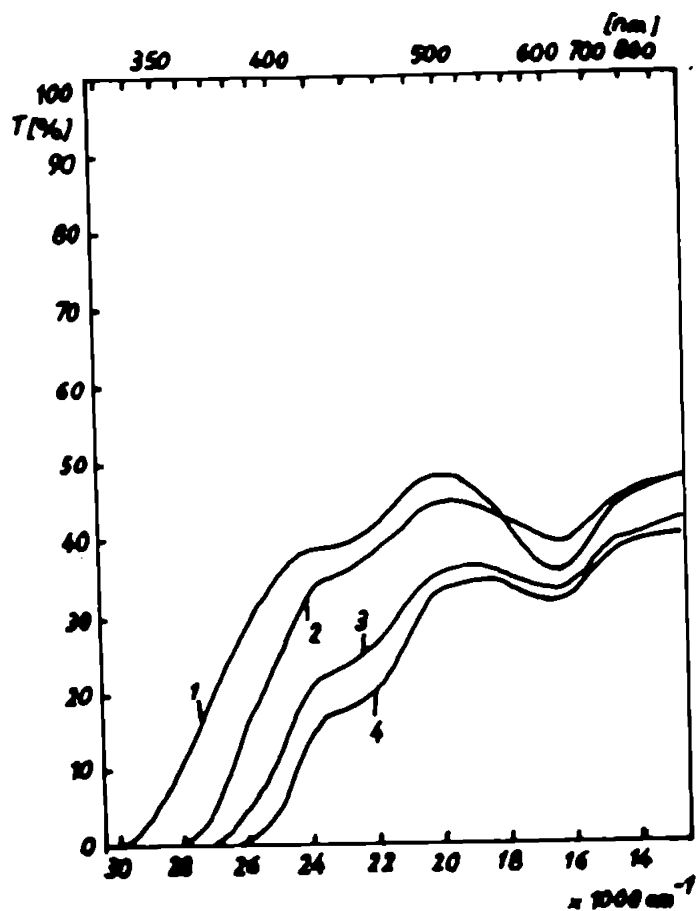


Fig.4.22. Spectrul unor sticle silicopotasie 50 SiO₂ 50 K₂O
cu conținut variabil de Fe

1-0,05% Fe₂O₃; 2-0,3% Fe₂O₃; 3-0,5% Fe₂O₃; 4- 1% Fe₂O₃.

diferențierea se bazează mai ales pe aprecierea intensității (mult mai mare în cazul Ce(II) în T_d).

În cazul sticlelor fosfatice cercetate (74% mol P_2O_5 26% mol R_2O 0,05% CeO; 50% mol P_2O_5 50% mol R_2O 0,05% CeO cu $R=Na, K$) substituția Na, K nu are efecte notabile. În primul caz avem Ce(II) în O_h iar în al doilea (compoziția mai basică) apare și o cantitate de Ce(II) în T_d .

În cazul sticlelor silicatiche însă și la cobalt apar unele modificări importante la substituția Li-Na-K. De pildă, la compoziția 65% mol SiO_2 34% mol R_2O 1% mol B_2O_3 0,03% CeO are loc un transfer masiv al Ce(II) O_h spre Ce(II) T_d , fig.4.23. Sticlele cu

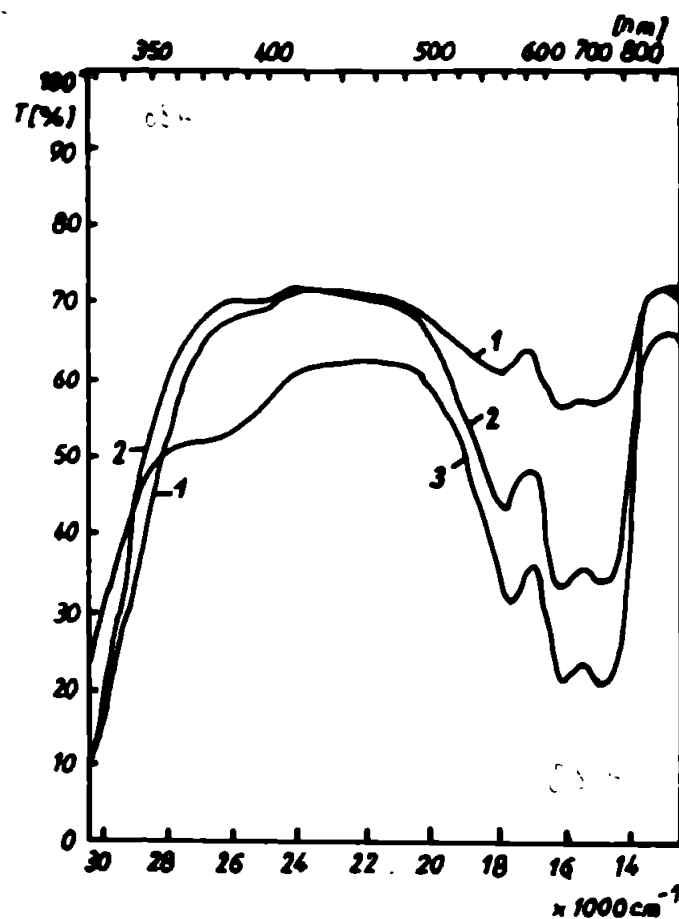


Fig.4.23. Sticle cu compoziția 65 SiO_2 35 R_2O dopate cu Ce.

- 1 - 65 SiO_2 35 Li_2O
- 2 - 65 SiO_2 35 Na_2O
- 3 - 65 SiO_2 35 K_2O

Na și K sînt de culoare albastră (cea cu K este mai intens colorată) ca și cea cu Li, pe aceasta din urmă fiind însă eler vizibilă și o tentă roș. În general se consideră că în sticlele silicatiche Ce(II) apare în T_d . Desigur aceasta e dominant și dătează culor-

rea dar faptul că la substituirea Li-Na-K are loc o amplificarea a semnalului $\text{Co(II)} T_d$ arată implicit că o parte a Co(II) apare și sub formă O_h .

În sticlele mai bazice 50% mel SiO_2 50% mel R_2O substituția Na, K conduce la o modificare a culorii de la albastru la verde, fig.4.24, datorită intensificării absorbției în zona albastră. Culoarea obținută și alura spectrului, în zona albastră ar putea indica /133/ apariția Co(III) . În realitate absorbția din albastru este diată de fierul rezidual, care la această cantitate de K dă semnale foarte puternice, așa după cum se constată în figura 4.24 (curba 5) unde se prezintă spectrul unei probe sandwich formată dintr-o sticlă cu K fără adaus de colorant și o

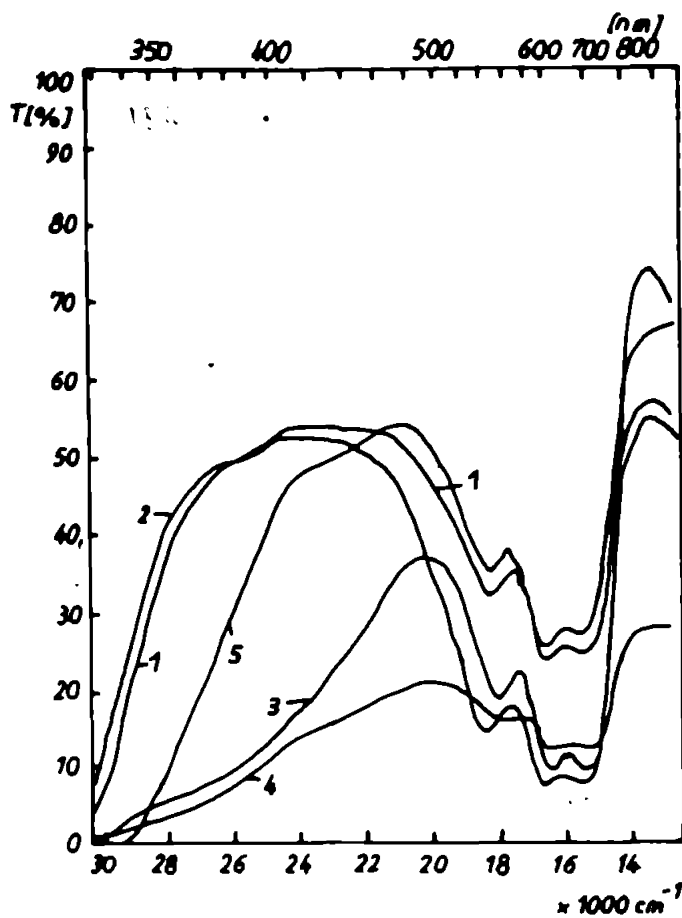


Fig.4.24. Sticle silicatică dopate cu Co.

- 1 - 50 SiO_2 50 Na_2O (c. 0.025% CoO)
- 2 - 50 SiO_2 50 Na_2O (c. 0.05% CoO)
- 3 - 50 SiO_2 50 K_2O (c. 0.025% CoO)
- 4 - 50 SiO_2 50 K_2O (c. 0.05% CoO)
- 5 - 50 SiO_2 50 K_2O + 50 SiO_2 50 Na_2O
(c. 0.025% CoO)

sticlă cu Na dopată cu Co. Această seamănă mult cu spectrul Co în sticla cu K (curbele 3,4) astfel încît este clar că suprapunerea semnalelor Fe(III) și Co(II) realizează alura observată a spectrului. În concluzie se poate spune că, la această compoziție, pe ruta Na-K nu apar modificări spectrale ceea ce se datorează faptului că la această basicitate și sticla de Na conține Co exclusiv ca și Co(II) în T_d .

g) Sticle dopate cu Ni. Și în cazul Ni (0,4% NiO) plasat în sticle fosfatice (similare cu cele de la cobalt) substituția Na-K nu modifică nici culoarea galbenă și nici spectrul probelor. În aceste probe avem exclusiv Ni(II) în O_h așa cum arată spectrul interpretat pe baza datelor din /4/, /22/, /134/, /135/, /136/ /137/. În cazul sticlelor silicatiche de forma 65% mol SiO_2 34% mol R_2O 1% mol B_2O_3 0,3% NiO la substituția Li-Na-K are loc o evoluție a culorii de la galben pentru Li spre mare-roșu pentru Na și roșu intens pentru K.

Se observă o diminuare a intensității benzii de la ~ 455 nm la trecerea de la Li spre K. Aceasta semnifică o scădere a dozei de Ni(II) în O_h și o creștere a dozei de Ni(II) în T_d întrucît banda respectivă este /137/ ${}^3T_{1g}(P)$ a Ni(II) octaedric. Odată cu diminuarea acestei benzi are loc o creștere a absorbției în zona 500-700 nm. Această absorbție aparține Ni(II) T_d . Desigur este cunoscut faptul că Ni(II) nu prea dă complecși T_d /22/. Totuși s-au descoperit și în soluție unii complecși tetraedrici, în special cu liganzi halogenați /138 - 141/. Absorbția observată aparține în întregime unei singure tranziții și anume lui ${}^3T_1(P)$ fiind cam în aceeași poziție (indiferent de ligand) deoarece nivelul ${}^3T_1(P)$ este plat /137/. Desigur acest lucru este valabil pentru complecși la care raportul D_q/B nu este prea mare căci altfel ultima tranziție $d-d$ ajunge pe ${}^3A_{2g}$ (care intersectează pe ${}^3T_{1g}(P)$ la D_q/B 1,5). În cazul ligandului O^{2-} din sticlele oxidice, datorită și valorii mari a lui B, nu se depășește această valoare nici la basicități mari (după cum se va vedea mai jos la analiza sticlelor invertite). Cît privește structura de triplet a benzii în ceea ce ne privește, considerăm că se datorează cuplajului spin-orbital. Aceasta deoarece se știe că pentru Ni^{2+} $\lambda = -315$ este mare (cea mai mare valoare, cu excepția Cu^{2+} , din s-ria 3d), iar pe de altă parte configurația d^8 dispune de un moment orbital rezidual pentru cazul T_d (nu și în O_h).

Efectul Jahn-Teller nu este prea intens la această configurație deci este prea puțin probabil ca el să fie cauza structurii benzii.

Astfel creșterea absorbției în zona 500-700 nm semnifică o creștere a cantității de Ni^{2+} în T_d . La 50% mol SiO_2 50% mol R_2O fenomenul se repetă ceea ce arată că, spre deosebire de Co, la Ni^{2+} se mai găsește o cantitate apreciabilă sub forma $Ni^{2+} T_d$ chiar la 50% mol Na_2O (fig.4.25).

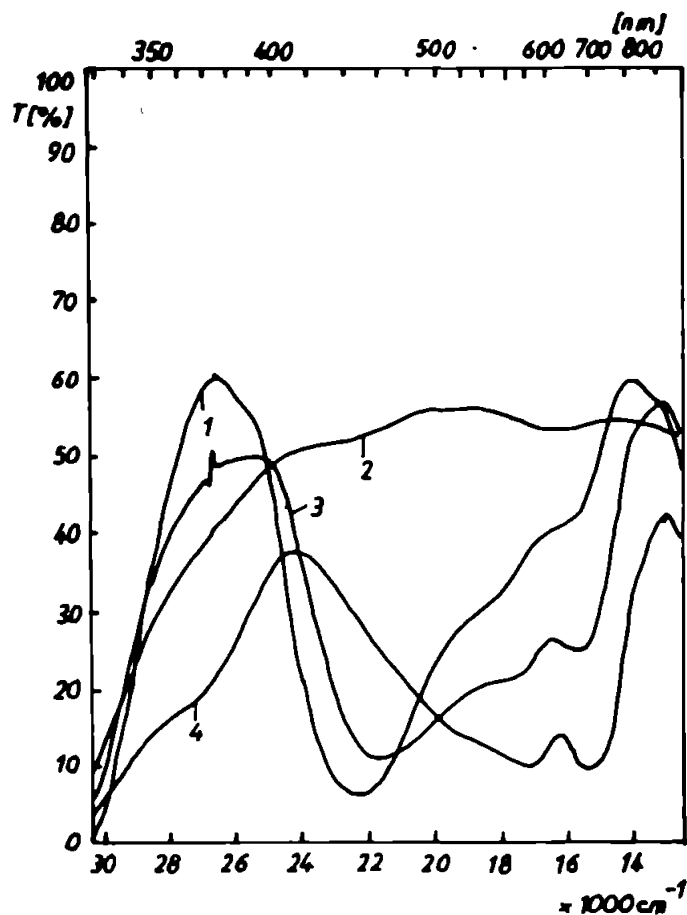


Fig.4.25. Sticle silicice dopate cu Ni

1 - 50 SiO_2 50 Li_2O

2 - 50 SiO_2 50 K_2O
(fără Ni)

3 - 50 SiO_2 50 Na_2O

4 - 50 SiO_2 50 Na_2O

Se poate observa de asemenea o ușoară dar distinctă deplasare batocromă pe ruta Na — K a componentelor benzii ${}^3T_{1g}(P)$ a lui $Ni(II) T_d$ adică o deplasare a întregii benzi. Fenomenul este mai greu vizibil la banda $Ni(II) O_h$ dar se manifestă și acolo. Inflexiunea care apare pe curba sticlei cu 50% mol K_2O la 360 nm aparține impurităților de Fe^{3+} .

b) Sticle dopate cu Cu. În cazul sticlelor dopate cu Cu sînt studiate din /142/ cît și unele cercetări proprii /3/ în-

dică e deplasare batocromă la substituirea Li-Na-K a benzii spartină Cu(II). Deoarece această bandă este o envelopă a mai multor benzi generate de distorsiunea tetraedrică Jahn-Teller a poliedrului de coordinare aprecierea exactă a maximului este destul de dificilă și nu total edificatoare, astfel încât deplasarea observată trebuie considerată cu precauție.

4.2.1.3. Discuții asupra rezultatelor.

Analiza datelor descriptive prezentate în secțiunea anterioară permite să constatăm următoarele:

- substituirea în serie metalelor alcaline poate avea consecințe decelabile spectrale cum ar fi modificarea raportului între cifrele de oxidare (deoia există mai multe) ale unui element tranzițional dat, modificarea poliedrului de coordinare al unui ion tranzițional dat, deplasarea spre roșu a benzilor pe ruta Li-Na-K, creșterea intensității unor benzi (cazul Fe^{3+})

- efectele descrise pot apărea individual sau în grup

- desfășurarea lor este puternic influențată de compoziția globală a matricii și în special de tipul ionului formator de sticlă. Astfel în cazul sticlelor fosfatice substituția nu are efecte notabile, în majoritatea cazurilor, în timp ce la sticlele silicatice acestea apar net. De asemenea în cazul Mn de pildă, la 74% mol P_2O_5 substituția e inactivă în timp ce la 50% mol P_2O_5 apare și o deplasare redox și una spre roșu a benzilor Mn(III).

Natura și intensitatea efectelor depind și de elementul tranzițional considerat, de pildă la sticlele fosfatice bazice cu Cr substituția nu are efect în timp ce la aceleași sticle dopate cu Mn se observă o deplasare spre roșu a benzilor pe ruta Na-K.

Dintre efectele menționate mai sus cel care ridică cele mai mari dificultăți de explicare este deplasarea batocromă pe ruta Li-Na-K a benzilor unora dintre ioni tranziționali. Menționăm că acest efect a mai fost semnalat ocazional și în alte studii ca de pildă /78/. În /78/ se prezintă și o tentativă explicativă care se bazează pe ideea unei aglomerări preferențiale, în zona cromofoarelor, a ionilor alcalini deoarece s-ar obține, prin creșterea polarizabilității liganzilor O^{2-} , astfel o creștere a energiei de stabilizare a cromofoarelor. Aglomerarea ar lăsa ioni alcalini parțial necranși, desecranarea crescând odată cu raza cationului. Deci creșterea de polarizabilitate ar

fi mai mică în prezența K decât a Na sau Li. Atunci, Li Na K și apare deplasarea batocromă observată experimental. Pentru noi ipoteza aglomerării ionilor alcalini, deși nu a fost pusă direct în evidență, pare destul de plauzibilă deoarece altfel este greu de explicat influența pe care modificări în ce privește calitatea și cantitatea acestor ioni o au asupra cromoforului (acesta indică o acțiune directă asupra liganzilor ionului tranzițional, deci plasarea ionilor alcalini în sfera a doua de coordonare a cromoforului). Cât privește însă fenomenul de dezecranare, trebuie remarcat că celelalte fenomene spectrale (de pildă deplasările redox) ca și evoluția altor proprietăți la substituirea Li, Na, K arată că pe această rută are loc o creștere și nu o scădere de polarizabilitate. Cu alte cuvinte pare puțin probabil ca teoria lui Kumar să fie explicația corectă a fenomenului.

Mergând pe altă cale este util să observăm că o eventuală creștere a volumului poliedrului de coordonare (fără modificarea simetriei) ar conduce și ea la o deplasare batocromă. Nu ar fi exclus ca modificările structurale (datele Rx arată o creștere a numărului de coordonare pe ruta Li, Na, K) ce apar la această substituție să ducă și la mărirea volumului poliedrului de coordonare al cromoforului.

În sfârșit aspect merită să fie considerată și modificarea potențială a naturii legăturii chimice între cromofor și liganși. Intrucât pe ruta Li-Na-K caracterul donor (către ionul tranzițional al liganzilor O^{X-}) crește este de așteptat ca gradul de covalență al acestei legături să crească. Dacă presupunem că excedentul de sarcină negativă se repartizează în special pe orbitalii p_{π} ai oxigenului atunci datorită creșterii gradului de cuplare între aceștia și orbitalii T_{2g} ai ionului central are loc o destabilizare a ultimilor și scăderea lui D_q (distanța între T_{2g} și E_g). Efectul ar fi relativ mic în concordanță cu cele observate experimental. El ar depinde și de sarcina formală pozitivă a cromoforului fiind de așteptat să crească odată cu aceasta.

Cât privește modificările cifrei de oxidare a cromoforului și a poliedrului acestea au loc într-o manieră previzibilă. Astfel este cunoscut faptul că o creștere a caracterului donor al liganșilor favorizează cifrele mari de oxidare. Acest lucru se constată și la creșterea dozei dintr-un oxid

alecilor dat în compoziția matricii. Desigur gradul de conversie depinde de o serie de parametri dintre care cel mai important este potențialul de ionizare. De aceea la Co(II) și mai ales Ni(II) nu se observă modificări ale cifrei de oxidare în timp ce la V, Cr, Mn, ele sînt sesizabile. Excedentul de sarcină negativă, așele nu de creșterea sarcinii ionului central nu este posibilă, este folosit pentru realizarea unei cifre de coordinare mai mici (Ni, Co).

Comparînd, sub aceste aspecte, sticlele silicice și fosfatice se observă că ultimele sînt mai "rigide" ceea ce arată că creșterile de caracter dimer (pe direcția ionului central) sînt substanțial mai scăzute ca în cazul sticlelor silicice. Cît privește amplificarea benzilor Fe(III) la substituția Na-K, atunci cînd cantitatea de K_2O se apropie de 50% mol, ea ar putea fi cercetată numai ca o modificare a poliedrului de coordinare pe ruta $O_h - T_d$. O asemenea scădere a simetriei promovează intensitatea benzilor.

4.2.2. Spectrele electronice ale ionilor tranziționali

3d în sticle invert /11/

4.2.2.1. Introducere

Sticlele de tip invert se caracterizează printr-un conținut redus de silice (<50% mol) stabilitatea lor fiind generată, se pare /143, 144/, de interacțiile ionice dintre grupările mici de tetraedri SiO_4 și cationii metalelor alcaline sau alcalino-pământoase. Cationii metațicilor își schimbă rolul de modificateor din structurile vitrease "normale", devenind responsabili de stabilitatea sticlei (inversarea funcției cationilor metalici se face atunci cînd concentrația depășește 50% mol, în compoziție, sticlele respective fiind numite invert tocmai din pricina acestei inversări).

În sistemul SiO_2-K_2O se pot obține sticle și la concentrații de K_2O ceva mai mari de 50% mol, dar concentrația de SiO_2 poate fi simțitor coborîtă numai în sisteme poliare. Astfel primele sticle invert cu concentrații în SiO_2 coborîte chiar pînă la 40% M, au fost realizate în sisteme ca $SiO_2-Na_2O - K_2O-BaO$ de către Trap și Stevels.

Rețeaua de tetraedri de SiO_4 este în acest caz discontinuă, Y (numărul de oxigeni puntați) fiind < 2 astfel încît la 40%

mel SiO_2 (Y-1) există doar grupări de cîte doi tetraedrii (sau chiar tetraedrii izolați alături de lanțuri ceva mai lungi).

4.2.2.2. Obiectivele studiului. Modul de realizare al acesora

Așa după cum experiența arată iar modelele ce Teoria câmpului cristalin explică, alura spectrelor ionilor tranziționali este extrem de sensibilă la variațiile de structură care implică modificarea primei sfere de coordinare a acestora. Sticlele de tip invert, așa după cum s-a arătat mai sus, prezintă caracteristici structurale net diferite de cele ale sticlei obișnuite.

Scopul prezentului studiu este evaluarea unor aspecte privind echilibrul între diversele cifre de oxidare ale unor elemente tranziționale și poliedrii de coordinare ai acestora prin interpretarea detelor spectrale.

Pentru rezolvarea acestor probleme s-a studiat comparativ, spectrele unor ioni $3d$ într-o matrice invert și o sticlă siliceică normală, în care raporturile molare între oxizii metalici au fost similare celor existente în sticla invert. Pentru obținerea matricii invert s-au cercetat diverse compoziții în sistemele indicate de Stevens. S-a reținut compoziția 40% M SiO_2 20% M Na_2O 20% M K_2O 20% M BaO care a permis obținerea dintr-o topitură la 1100° , a unei sticle destul de stabile cu o transmisie ridicată în vizibil. Sticla de comparație are compoziția 74% M SiO_2 , 8,66% M Na_2O 8,66% M K_2O , 8,66% M BaO . S-a studiat și efectul mediului reducător asupra spectrelor în sticlele invert.

4.2.2.3. Rezultate experimentale

În tabelul 10 se prezintă culorile și principalele semnale spectrale (poziția, ϵ la λ_{max}), ale probelor investigate. În fig. 4.26 - 4.29, sînt redată curbele spectrale în domeniul 330 - 800 nm, ale sticlelor invert și normale colorate cu cationi ai seriei $3d$. Sticla invert este notată S_1 iar cea normală S_n .

Compoziția și culoarea probelor

Tabelul nr.10

Colorant mol/1000 cm ³	Culoarea		Poziția benzilor din domeniul vi- sibil (nm)		ϵ la λ_{max}	
	S_1	S_n	S_1	S_n	S_1	S_n
1	2	3	4	5	6	7
V	incoloră verzui		-	645	-	-

1	2	3	4	5	6	7
0,5	0,5			415		
				345		
Cr				660		
$3,62 \cdot 10^{-3}$	galbenă verde			450		
			365	365		
$0,77 \cdot 10^{-2}$	purpuriu	purpuriu				
	violet intens	violet 510		500	6,59	0,65
Fe		verde				
$0,57 \cdot 10^{-1}$	galben	sleb galben	400	450; i.r.	10	0,02
Co	albastru	albastru violet	630	610	31,22	42,50
$9,16 \cdot 10^{-3}$			550	550		
Ni	violet	violet	630	610		
$0,19 \cdot 10^{-1}$	brun	brun	560	540		
			470	470		

Concentrația colorantului se exprimă în moli metal la 1000 cm^3 sticlă astfel încât coeficientul din coloana a IV este global al colorantului (la care contribuie toate cifrele de oxidare ale metalului respectiv). Valorile lui ξ sînt prezentate numai pentru acele semnale la care comparația între Si și Sa cere aprecierea cantitativă a acestei mărimi.

Su sînt prezentate grafic spectrele Ti și V care nu conțin semnale nete, pe domeniul vizibil, în cazul matricilor invert.

4.2.2.4. Interpretarea rezultatelor

În cazul titanului absența benzilor spectrale și a culorii (chiar la adoesuri de 3% cărbune) atît în matricea invert, cît și în cea normală indică că în probă este prezent exclusiv Ti(IV). În cazul vanadiului spectral sticlei normale prezintă două ușoare denivelări la circa 415 și 645 nm precedate de o bandă intensă la 345 nm. Aceste semnale, așa cum s-a discutat în secțiunea anterioară la paragraful sticlelor dopate cu V indică prezența V(IV) și respectiv V(III). Semnalele V(III) și V(IV) dispar complet la sticla invertită ceea ce indică o deplasare cantitativă spre dreapta a echilibrului $V(\text{III}), V(\text{IV}) \rightleftharpoons V(\text{V})$. Aceste se

poate explica prin simpla creștere a sarcinii negative a liganzilor pe direcția ionului central ca urmare a creșterii polarizabilității acestora odată cu înlocuirea SiO_2 cu oxizi metalici mono și bivalenți.

Sticla silicatică normală cu Cr prezintă cele două benzi ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$ (660 nm) și ${}^4A_{2g} - {}^4T_{1g}$ (450 nm) specifice Cr(III) împreună cu un semnal slab în poziția obișnuită a tranziției cu transfer de sarcină ${}^1A_1 - {}^1T_1$ a Cr(VI) din ionul CrO_4^{2-} . Absența culorii galbene este consistentă cu slăbirea benzii Cr(VI) comparativ cu cea observată la o sticlă cu același conținut molar de SiO_2 dar unde modificatorul este exclusiv Na^+ . Aceasta se datorește polarizabilității mai slabe a O^{2-} în primul caz. Comparată cu sticla invert însă arată că ultima conține exclusiv Cr(IV) având un singur semnal spectral intens (${}^1A_1 - {}^1T_1$) cu ϵ_{max} la $\lambda = 365$ nm. Efectul variației de polarizabilitate a liganzilor este puternic deci și în cazul acestui colorant.

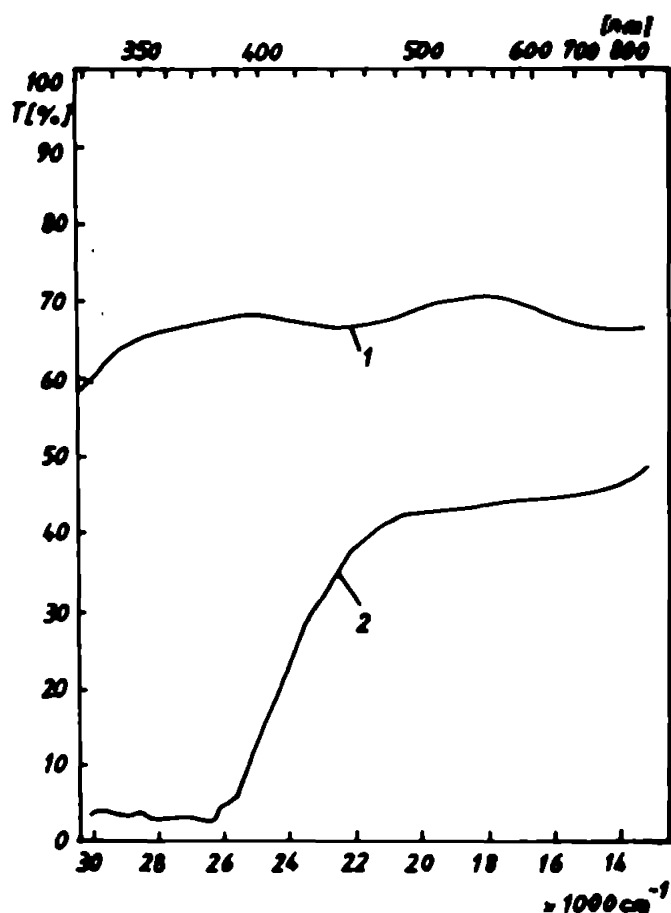


Fig. 4.26. Spectrul unei sticle invert (Si) și cel al unei sticle "normale" (Sn), cu același raport molar între oxizi metalici, cu conținut de Cr (Sn=74 SiO_2 , 8,66 Na_2O 8,66 K_2O 8,66 BaO , Si=40 SiO_2 20 Na_2O 20 K_2O 20 BaO)

Culearea purpurie și prezența unei benzi plate de mică intensitate în probele de tip 3n colorate cu Mn evidențiază prezența Mn(III) (${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$; 500 nm) alături de Mn(II).

Cantitatea de Mn(III) este relativ mică (mult mai mică decât cea a unei sticle silicosodice cu același conținut de SiO_2) și acoperă semnalele foarte slabe ale Mn(II). Amplificarea marcată a benzii în sticla invert semnifică din nou o deplasare importantă a poziției echilibrului $Mn(II) \rightleftharpoons Mn(III)$. Poziția benzii, nemodificată, arată însă că Mn(III) este aproximativ octaedric coordonat și în sticla invert distorsiunea tetragonală generată de efectul Jahn-Teller fiind responsabilă de lățimea benzii ca și la sticlele uzuale (distorsiunea este relativ mică),

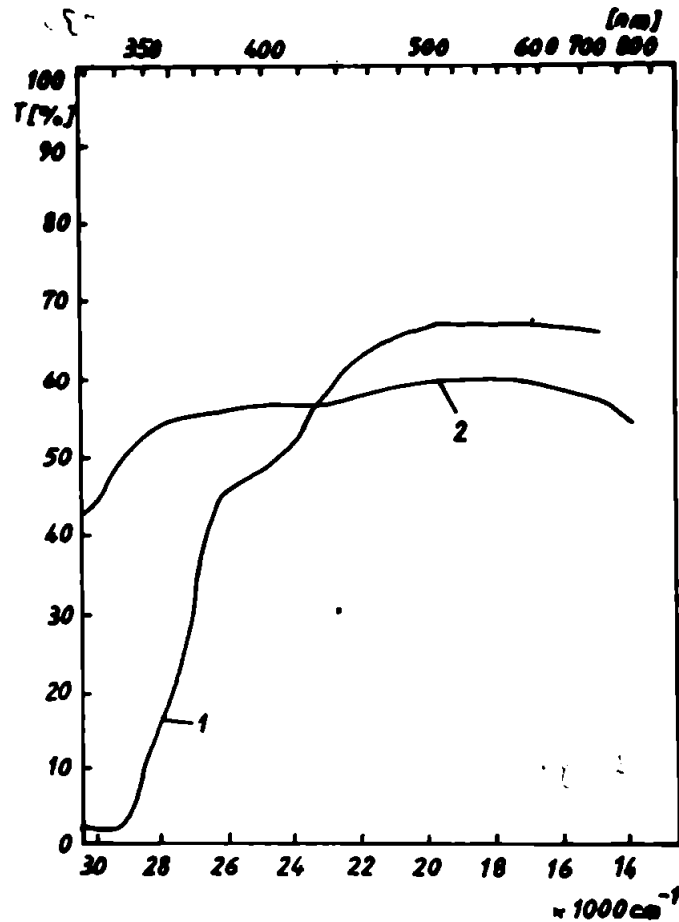


Fig.4.28. Spectrul unor sticle Si și Sn cu conținut de Fe
1 - Si ; 2 - Sn

O situație similară se observă în cazul Fe. În sticla normală există o repartiție între Fe(II), reprezentat în spectru la începutul de bandă din zona roșie a vizibilului (${}^5T_2 \rightarrow {}^5E_g$), λ_{max} 1100 nm și Fe(III). Desigur, intensitatea foarte mică a benzilor

${}^4T_{2g}(G)$, ${}^4T_1(G)$, ${}^4A_1 + {}^4E_g(G)$ ale $Fe(III)$ face ca acestea să nu fie rezolvate în spectru, grupul respectiv de benzi fiind inclus în palierul care se sfârșește la circa 450 nm (fig.4.28, curba Sn). Este evident că în cazul sticlei invert scăderea absorbției în roșu și concomitentă amplificare a celei din regiunea între 350 - 450 nm pe seama benzilor ${}^4A_1 + {}^4E_g(G)$, ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{g1}$, indică creșterea substanțială a cantității de $Fe(III)$. Evoluția culorii de la verdele caracteristic a amestecurilor de $Fe(III)$ $Fe(II)$ la galbenul caracteristic $Fe(III)$ pledează în același sens. Trebuie menționat că, coordinarea foarte probabilă O_h a $Fe(III)$ în sticle normală ar putea să se modifice la T_d în sticle invert. Similaritatea spectrelor O_h și T_d ale ionilor d^5 și absența energiilor de stabilizare în câmp de liganzi face ca soluționarea pe baza datelor spectrale a acestei probleme (cel puțin la rezoluțiile obișnuite) să fie imposibilă. De aceea fără a considera argumentul ca suficient, precizăm totuși că creșterea de intensitate a benzilor $Fe(III)$ este atât de mare încât pare să indice o modificare a poliedrului de coordinare spre T_d .

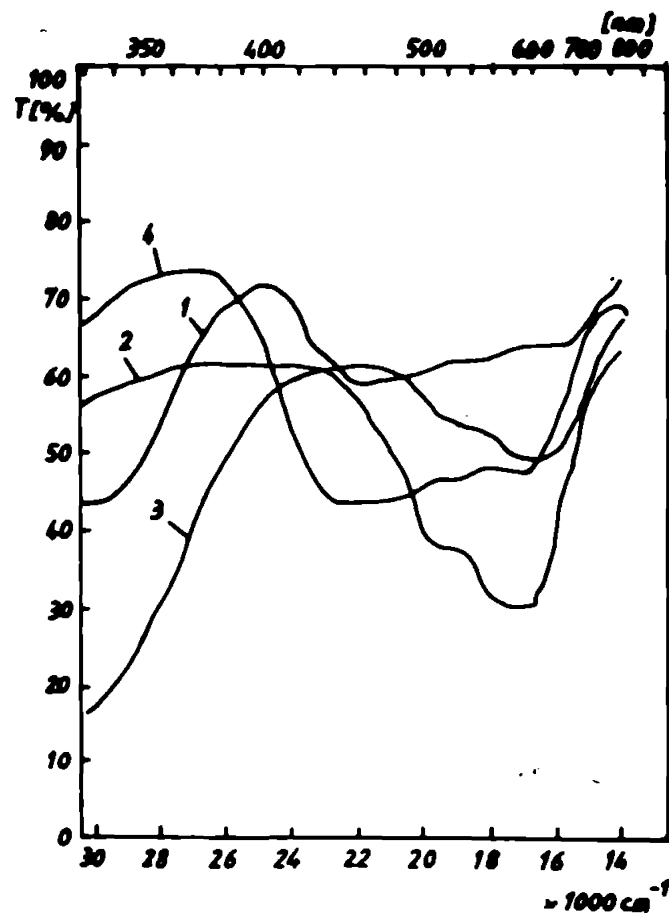


Fig.4.29. Spectrul unor sticle Si și Sn cu conținut de Co și respectiv Ni
1 - Si(Ni); 2 - Sn(Co); 3 - Si(Co); 4 - Sn(Ni)

La colorarea cu Co spectrul sticlei normale prezintă o alură specifică situației în care Co(II) tetracoordinat este specie cromoforă majoritară întrucât banda de la 610 nm este ${}^4A_{2g} - {}^4T_1(P)$ /4/ despiciată de efectul conjugat al unei distorsiuni Jahn-Teller și al cuplajului spin orbital (pronunțat și la ionul liber). Prezența unei componente violet-destul de vizibile în culoarea sticlei sugerează însă și o anumită cantitate de Co(II) hexacoordinat (banda ${}^4T_1(P)$ a acestuia fiind însă mascată în cazul prezenței Co(II) tetraedric). În sticlele invert absorbția este mai puțin intensă și culoarea albastru închis pur ceea ce sugerează deplasarea totală spre coordonarea tetraedrică a Co(II) dimpreună cu eventuala apariție a unor mici cantități de Co(III). Teoretic este greu de prezis dacă Co(III) ar trebui să fie coordinat T_d sau O_h . Necunoscînd exact tipul de coordonare prevederea elurii spectrale a Co(III) nu este posibilă astfel în-oft legarea scăderii ϵ_M ${}^4T_1(P)$ în sticlele invert de apariția Co(III) trebuie privită ca o explicație posibilă dar nu sigură.

Ni(II) avînd coordonările O_h și T_d în sticle normale rămîne la fel în sticlele invert.

S-a încercat (pentru V și Cr) și contrabalansarea efectului de stabilizare a cifrelor mari de oxidare în sticlele Si de către sarcinile negative crescute ale ionilor de oxigen, prin crearea unui mediu reducător (0,5; 1; 3; 10% cărbune). Vanadiul a rămas ca și V(V) chiar la 10% C, cromul a prezentat primele urme de Cr(III) la 3% C și un semnal net la 660 nm, doar pentru 10% C (restul spectrului fiind, la această doză de C mascat de reducători). Culoarea evoluează de la galben spre citrin.

4.2.2.5. Concluzii

a) Deplasările importante spre cifrele mari de oxidare în toate sistemele cromofore studiate, unde acest lucru este posibil, arată că în matricea oxidică invert, ionii de oxigen sînt mult mai polarizabili ca într-o matrice normală, conținînd aceeași oxizi metalici în aceleași raporturi molare. În modelele structurale din /144/ majoritatea oxigenilor sînt nepunțați iar unii practic fără legături directe cu Si^{4+} în acord cu constatările de mai sus.

b) Ordinea la distanță scurtă, în jurul cationilor tranziționali nu suferă modificări în ciuda deosebirilor importante, în ordinea la distanță mare, atunci cînd se compară o sticlă invert cu

sticle silicatică normale. Spectrele se pot interpreta considerând că poliedrii de liganzi au simetriile manifestate în mod obișnuit de ioni studiați în sticlele silicatică normale adică O_h și T_d . Distorsiunile nu sînt mai mari decît cele provocate usual de efectul Jahn-Teller. Comportarea similară a liganzilor în sticle Si, Sn sugerează că aceștia se află și în Sn sub influența directă a cationilor alcalini ceea ce sprijină modelul propus de Belov pentru sistemele silicatică cu cationi mari ca un model util și pentru reprezentarea structurii sistemelor silicatică vitrose.

c) Excesul de sarcină negativă pe direcția ionului central la sticlele invert este utilizat pentru deplasarea spre cifre mari de oxidare în cazul V, Cr, Mn, Fe (posibil și la cobalt în mică măsură).

d) În matrici invert V(V); Cr(VI) sînt greu de redus (cel puțin în prezența C).

4.2.3. Culorile și spectrele sticlelor oxidice cu conținut de mangan

Paleta cromatică generată de prezența manganului în sticlele oxidice uzuale este destul de bogată. Se pot obține diverse nuanțe de roșu, purpură-violet sau violet, galben, galben-brun, iar în condiții puternic oxidante albastru-verzui sau verde. Experimental se poate ușor evidenția dependența acestor culori (cromaticitate, saturație, intensitate) de factori cum ar fi compoziția chimică a matricii vitrose, regimul termic de elaborare a sticlei, concentrația în cremiferi și uneori felul matricii prime care introduce cremiferul.

În această lucrare se urmărește (pe baza datelor proprii și a celor existente în literatură) o prezentare sintetică a medului în care diverși factori influențează culorile sticlelor cu mangan, precum și o corelare a culorilor și spectrelor de absorbție (380 - 800 nm) cu unele caracteristici structurale ale sistemelor cercetate.

4.2.3.1. Determinări experimentale. Date descriptive privind culorile și spectrele electronice ale

sticlelor cu Mn /12/.

S-au urmărit culorile și respectiv spectrele generate de prezența manganului în unele sticle oxidice simple. Rezultatele determinărilor se prezintă în tabelul 11. Tabelul 11 include și date din literatură pentru acestea indicându-se sursa prin numărul corespunzător din lista bibliografică în timp ce datele proprii sînt marcate cu /a/. (Spectrele probelor principale au fost ilustrate la 4.2.1.), (a- /12/)

Regula lui Fuwa /67/ conform căreia substituția Na-K deplasează culoarea de la purpură spre violet se confirmă stit în cazul sticlelor silicice cît și a celor fosfatice. Trebuie remarcat însă că nuanța culorii la sticlele fosfatice și silicice este aceeași nefiind confirmată deplasarea spre albastru la substituția Si-P, indicată în /67/. Culoarea verde semnalată de /67/ pentru sticlele borosilicice cu $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 2 nu a putut fi obținută nici pentru compoziții foarte alcaline, care la răcire rapidă generează solide care au aspectul unor sticle omogene. Substituția $\text{MnCl}_2 - \text{MnO}_2$ testată pentru toate compozițiile nu are efecte notabile decît în cazul sticlelor fosfatice bazice unde determină schimbarea culorii de la purpură - violet la galben.

La bazicități comparabile intensitatea de culoare este mult mai mare în cazul sticlelor silicice și boratice decît în cel al sticlelor fosfatice. În cazul sticlelor fosfatice cu Na are loc o intensificare bruscă a culorii la depășirea a 50% mol Na_2O .

Culorile și semnalele spectrale ale
sticle cu conținut de Mn

Tabelul nr.11

Nr. crt.	Compoziția sticlei	Temp. de topire	Condiții redox	Cromofor	Culoarea sticlei	Cărăc. spectr.	Obs.
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Sticle comerciale SCS/67/	1450- 1500°C	As_2O_3 ; Sb_2O_3	Mn(II)	incolor brun- gălbui	-	MnO e.5% MnO 1%
2.	$\text{MnO} \cdot 3\text{SiO}_2$ /67/		vid	Mn(II)	brun gălbui	-	răcirei
3.	Sticle bine- re SiO_2 - Na_2O (Na_2O între 26-50% M) /a/	1400°	aer	Mn(III)	purpură violet	λ 500nm	e.2% MnO

1	2	3	4	5	6	7	8
4.	Sticle binare $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ (Li_2O între 26-50%M) /a/	1400°	aer	Mn(III) 0,2%MnO	ros- purpu- riu (mare în strat gros)	450 nm	-
5.	Sticle binare $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ (K_2O între 26-50% M) /a/	1400°	aer	Mn(III) 0,2%MnO	violet	$\lambda \sim 515$ nm	-
6.	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ /a/. /67/	1100°	aer	Mn(III)	purpu- riu	$\lambda \sim 485$ nm	simi- lar cu sticle- le $\text{SiO}_2\text{-}$ Li_2O
7.	$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 2 /67/	1200°	aer	Mn(VI)	verde	-	-
8.	0,68 Na_2O . 0,32 B_2O_3 /a/	1200°	aer	Mn(III) (2% MnO)	purpu- riu	-	-
9.	Sticle bi- nare B_2O_3 - Na_2O /145/	1200°	acid tar- tric	Mn(II)	inco- lor	-	-
10.	Sticle ter- nare B_2O_3 - $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ /146/ /67/		redu- cător	Mn(II)	inco- lor inco- lor	$\lambda \sim 408$ nm $\epsilon = \text{f. mic}$	-
11.	0,74 P_2O_5 - 0,26 B_2O_3 R=Li, Fa, K /a/	850°	aer CeO_2	Mn(II)	f. slab ros	$\lambda_1 = 500\text{nm}$ $\lambda_2 = 410\text{nm}$ $\lambda_3 = 355\text{nm}$	inflex. sema- le sla- be
12.	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O}$ /a/	850°	aer	Mn(II), Mn(III)	ros	$\lambda_1 = 500\text{nm}$ $\lambda_2 = 410\text{nm}$ $\lambda_3 = 355\text{nm}$	-

1	2	3	4	5	6	7	8
13.0,45	P_2O_5 0,5 $5Na_2O$	850°	aer	Mn(III)	purpuriu violet	$\lambda_1 \sim 510 \text{ nm}$	
14.0,4	P_2O_5 0,6 Na_2O	850°	aer	Mn(III)	purpuriu violet intens	$\lambda_1 \sim 510 \text{ nm}$	nuanță simila- ră celei a sticle- lor si- licatice
15.0,3	P_2O_5 0,7 Na_2O	850°	aer	Mn(III)	purpuriu violet	-	masă crista- lizată
16.0,5	P_2O_5 0,5 Li_2O /a/	850°	aer	Mn(II)	incolor	-	-
17.0,45	P_2O_5 0,55 Li_2O /a/	850°	aer	Mn(II)	incolor	-	-
18.0,3	P_2O_5 0,7 Li_2O /a/	850°	aer	Mn(III)	ros	$\lambda_1 \sim 490 \text{ nm}$	-
19.0,5	P_2O_5 0,5 K_2O /a/	850°	aer	Mn(III)	violet	$\lambda_1 \sim 530 \text{ nm}$	-
20.0,4	P_2O_5 0,6 K_2O /a/	850°	aer	Mn(III)	violet intens	-	parțial crista- lizată

4.2.3.2. Interpretarea datelor coloristice și spectrale în
funcție de unele caracteristici structurale ale
matricilor vitrease

Modificarea spectrelor electronice de Mn în matricile des-
crie mai sus este determinată de modificări ale echilibrelor între
diversele cifre de oxidare ale acestuia, de variații în ceea ce pri-
vește simetria și intensitatea câmpului de liganși precum și de ti-

pul de legătură chimică între cromofor și ligandi. Acestea la rândul lor sînt puternic influențate de caracteristicile structurale ale matricii.

Chimia descriptivă cunoaște combinații de Mn în toate stările (formale) de oxidare de la 0 la 7. Fiind cunoscută capacitatea sticlelor de a permite, uneori chiar simultan, mai multe cifre de oxidare ale aceluiași element, nu se poate elimina din discuție a priori, nici una din stările între 2 și 7. Interpretarea corelată a datelor spectrale, magnetice și chimice permite decelarea stărilor real existente cu acuratețe acceptabilă.

O examinare a ideilor prezentate în literatură, cît și unele considerații proprii relativ la aceste probleme urmează mai jos:

- Mn(II) cu o configurație $3d^5$ stabilă (semicompletare) este de așteptat să apară nșor în sticle. Atît în O_h cît și în T_d la valori ce intră în zona cîmpurilor slabe pentru intensitatea cîmpului de ligandi (representată prin parametrul Δ) starea fundamentală este 6S , nescindabilă în cîmp de ligandi. Întrucît nivelele următoare sînt cu multiplicități de spin mai reduse în spectru se vor observa doar linii slabe (intermise la spin). Tranzițiile posibile (în ordinea energiilor crescătoare) sînt la $^4T_1(G)$, $^4T_2(G)$, 4A_1 , $^4E(G)$, $^4T_2(D)$ și $^4E(D)$ după diagrama din /130/ construită din modelul Orgel după o practicabilă ajustare a parametrilor de repulsie electronică ce intervin în matricile de perturbație.

Experimental, spectrele sticlelor în care prin compoziție și atmosferă s-a trecut total Mn la Mn^{2+} , prezintă într-adevăr numai maxime foarte slabe. Pentru $3d^5$ valorile energiei de stabilizare în cîmp de ligandi pentru simetria O_h și T_d sînt egale între ele, și nule. Astfel este de așteptat ca alți factori să dicteze prioritar modul de coordinare, încă vezi pe baza unor date de fluorescență presupunea că în sticlele silicatiche Mn(II) este tetracoordinat (fluorescență verde), iar în cele borice predominant hexacoordinat (fluorescență roșie-oranj). Tentativa de indexare a spectrului de absorbție din /85/ confirmă tetracoordinarea (T_d) în sticlele silicatiche. Un studiu mai amănunțit efectuat de Bingham și Parke /130/ întărește și mai mult baza experimentală a acestor supoziții.

Intr-adevăr deplasările batocrome ale tranzițiilor ${}^4T_1(G)$ și ${}^4T_2(G)$ presupun o creștere a lui Δ la substituția Si-P (Δ Si este însă $\Delta \approx 4/9 \Delta_P$). Ușoarele deplasări hipocrome ale benzilor ${}^4T_2(D)$ și ${}^4E(D)$ (care conform diagramei $E(B) = f(D\sqrt{B})$ ar trebui să fie tot batocrome) ilustrează probabil doar o ușoară inexactitate a diagramei în zona $D\sqrt{B} > 5$. Pe diagrama d^5 Tanabe-Sugano curbele respective sînt, pentru acea zonă, în creștere. Coeficientul de extincție al tranziției la ${}^4A_1 + {}^4E(G)$ puțin mai mare la sticla silicatică /85/ este consistent cu Mn(II) în T_d pentru această sticlă. Motivul unei asemenea preferințe trebuie probabil căutat în polarizabilitatea mai redusă a ionilor de oxigen în prezența fosforului ceea ce impune hexacoordinarea Mn(II) și deci apariția unui aranjament a ligandilor cu Δ mai mare. Valoarea mai mare a lui Δ crește rezoluția spectrului pentru că nivelele se îndepărtează unul de altul ceea ce se și observă experimental. În acest context cele două benzi de la 355 și 410 nm includ respectiv ${}^4E_2(D) + {}^4E + {}^4A_1(G)$ iar în semnalul de la 510 nm participă și ${}^4T_1(G)$.

Cît privește culorile Mn(II) ele sînt, la fel, funcție de poliedrul de coordinare. După Voes (citată în /67/) sticlele gălbui-brune de compoziția $MnO \cdot SiO_2$ (Mn(II) în T_d) devitrifică în cristalele de rodonit roz (Mn(II) în O_h). În soluții diluate Mn(II) este roz sau incolor (Mn(II) este în O_h) iar la scăderea gradului de hidratare (de ex. prin adăug de HCl conc.) culoarea evoluează spre gălbui (Mn(II) în T_d).

Astfel se poate concluziona că în sticlele silicice nu prea bazice, în condiții reducătoare, Mn apare preferențial ca Mn(II), sau chiar în întregime, găsindu-se într-un poliedru de ligandi de simetrie aproximativ T_d determinînd, fie o colorație gălbuie sau gălbui brună, (la concentrații mari) sau lăsînd sticla incoloră. În sticlele fosfatice, chiar în mediu oxidant, pînă la 50% mol Na_2O Mn manifestă o puternică preferință pentru starea Mn(II) (vezi mai sus) conferind sticlei o culoare foarte slab roz sau lăsînd-o incoloră. La culoarea roz observată contribuie și Mn(III) prezent într-o cantitate mică și la compozițiile acide. Mai general, orice sticlă cu n incoloră îl conține exclusiv ca și Mn(II) și orice sticlă roz sau gălbuie (dacă spectrul ei prezintă numai benzi cu $\epsilon < 0,1$) la fel. Datele magnetice /146/ confirmă vederile de mai sus.

- Mn(III). Acest ion $3d^4$ pentru valori rezonabile ale

lui Δ nu are decît o singură tranziție permisă la spin ${}^5E(D) - {}^5T_2(D)$.

Se consideră încă din anii '30 (Dralle, Lovestadt citați în /67/) că banda intensă prezentată de sticlele cu Mn în zona 470-520 nm este tocmai tranziția de mai sus. Lățimea și intensitatea mare a benzii, sînt în parte datorate existenței unui efect Jahn-Teller (puternic pentru d^4 cu spin maxim) mai intens decît la cristalul $(Mn(H_2O)_6)^{3+}$. Probabil că panta abruptă a nivelului 5T_2 este totuși factorul mai important de lățire. O asemenea atribuire este întărită și de S.R.Scholes care n-a reușit să treacă în soluție decît Mn(III), la dizolvarea unor sticle topite în aer. În această ipoteză intensificarea semnalului de la ~ 500 nm și virajul de culoare ros-purpuriu-violet la creșterea basicității sticlelor fosfatice indică creșterea corespunzătoare cantității de Mn(III).

Semnalul Mn(III) (prezent și în sticla acidă) nu migrează spre desosebire de cazul Cu(II), unde creșterea basicității deplasează puternic hipsecrom, poziția benzii de absorbție /147/. Rezultă că în primul caz polarizabilitatea crescîndă a ionilor O^{2-} determină deplasarea Mn(II) - Mn(III) iar în al doilea caz doar o creștere a intensității cîmpului de ligandi din jurul Cu(II). Creșterea polarizabilității O^{2-} la sticlele silicatiche pe intervalul 26% mol Na_2O pînă la 50% mol Na_2O are efecte mult mai slabe asupra Mn ca traducîndu-se printr-o ușoară deplasare hipsecromă a benzii Mn(III) deci o ușoară creștere a intensității cîmpului de ligandi.

Oarecum surprinsătoare este deplasarea batocromă slabă obținută de noi, a semnalului Mn(III) a unei sticle fosfatice în raport cu cel al unei sticle silicatiche cu același conținut molar de Na_2O . Amintim însă că în /67/ se raportează o deplasare mai netă (care ar deplasa și culoarea spre albastru) la această substituție. Oricum tendința batocromă indică o diminuare a lui Δ legată de polarizabilitatea mai slabă a ionilor de O^{2-} în prezența fosforului. Ținînd cont de capacitatea polarizantă simțitor mai puternică a fosforului în raport cu siliciul /148/ deplasarea mică a benzii Mn(III) ar sugera existența unui octaedru O^{2-} de dimensiuni mai mici (în jurul Mn(III)) ca la sticlele silicatiche. În sticlele boratice coordonarea Mn(III) este evidentă tot O_h , iar deplasarea hipsec-

crasă a maximală Mn(III) atît în raport cu sticlele silicatiche cit și cele fosfatice trebuie probabil legată de capacitatea polarizantă mai slabă a ionului B^{3+} .

Distorsionarea octaedrilor este mai pronunțată la sticlele boratice și silicatiche în raport cu cele fosfatice așa cum a rată variația intensității benzilor de absorbție la sticlele cu raportul formator/modificator similare, ca și coeficienții de extincție calculați în tabelul nr. 1 din /146/. În toate aceste sticle raportul Mn(II)/Mn(III) este supraunitar așa cum au demonstrat simplu și sugestiv Möttig și Weyl /149/, iar coeficientul de extincție real al Mn(III) este destul de mare /146/ plasându-l în categoria coloranților puternici. Mn(III) apare spre deosebire de Mn(II) exclusiv hexacoordinat pentru că la d^4 stabilitatea energetică este mai mare în O_h ca în T_d . Discuția privind efectele substituției Li-Na-K a fost făcută deja la punctul 4.2.1.

- Mn(IV). Datele magnetice obținute pe sticle cu Mn în condiții oxidante nu pot tranșa problema existenței sau absenței acestui ion. Conform T.C.C. pentru acest ion d^3 ar fi posibile trei tranziții intense la ${}^4T_2(F)$, ${}^4T_1(F)$ și eventual la ${}^4T_1(F)$. Nu există nici spectre de Mn(IV) decît pentru un număr foarte redus de complexe /18/ astfel încît nu se poate estîma exact poziția acestor benzi în sticlă. Totuși considerăm că o delimitare a unei zone relativ înguste în care ar trebui să apară semnal în prezența Mn(IV) se poate obține. Astfel, după /150/ MnF_6^{2-} galben prezintă spectru ce fitează diagrama $3d^3$ pentru $D_q = 2175$ care conduce pentru tranziția ${}^4T_2(F)$ la $\lambda = 460$ nm. În Fluorogermanatul de Mg /151/ unde, conform datelor RES Mn(IV) este anturat octaedric de O^{2-} , se obțin benzi la ${}^4T_2(F)$ la 418 nm ${}^4T_1(F)$ la 268 nm și ${}^4T_1(F)$ la 235 nm. Ținînd atunci cont de seria spectrochimică, Mn(IV) în sticle silicatiche nu poate avea banda ${}^4T_2(F)$ la λ mai mare decît 460 nm. Nici o poziție mai hipocromă decît cea a fluorogermanat , 418 nm , nu este rezonabilă astfel încît se poate considera că prezența Mn(IV) în sticle trebuie să genereze o bandă în domeniul 418-460 nm (mai aproape de 418 nm) care nefiind identificabilă pe spectrele experimentale, face destul de probabilă absența acestuia din sticlele oxidice uzuale și indică cert că și în cazul prezenței sale el nu contribuie la banda de la 500 nm.

Spectrul obținut pe sticla fosfatică cu 60% mol Na_2O (galbenă) unde Mn s-a introdus ca MnO_2 prezintă o inflexiune

care ar putea indica banda Mn(IV). Totuși alura generală a spectrului pare să indice mai degrabă MnO_2 dispersat coloidal în matrice.

- Cifre de oxidare superioare : la $Mn^{5,6,7+}$ gradul de colavență crește puternic astfel încît devin preponderente tranzițiile cu transfer de sarcină care în modelarea teoretică reclamă metoda orbitalilor moleculari. După Carrington (MnO_4)³⁻ în soluție /152/ ar avea benzile ${}^3A_2 - {}^3T_1$ la 675 nm și 3T_1 la 334 nm, $(MnO_4)^{2-}$ verde are la 605 nm ${}^2E - {}^2T_1, {}^2T_2$ la 436 nm, 2T_1 (351 nm) etc., benzi destul de intense în timp ce MnO_4^{2-} are două benzi la 526 nm și 312 nm.

Predicții asupra comportării acestor benzi la trecerea în soluții la matricea vitroasă sînt mai greu de făcut, dar judecînd după comportarea ionului CrO_4^{2-} nu sînt de așteptat migrații serioase. De unde rezultă că în sticlele discutate aici Mn(V) și aici Mn(IV) nu sînt prezenți. Culorile albăstrui-versui raportate de /67/, pe care noi nu le-am putut obține decît la compoziții foarte basice, cristalizate, nu pot fi corelate decît cu prezența Mn(VI).

- Concluzii. Interpretarea datelor spectrale și coloristice în lumina teoriei câmpului cristalin arată că în sticlele oxidice uzuale Mn apare ca Mn(III) și Mn(II) și uneori la basicități extreme eventual ca Mn(VI). Mn(II) este hexacoordinat și incolor sau ros în sticlele fosfatice și tetracoordinat incolor sau gălbui în cele silicatiche. Mn(III) prezent și în cantități mici, comparat cu Mn(II), își întărește prezența cu creșterea proporției de oxizi alcalini, la sticlele fosfatice realizîndu-se din acest punct de vedere un salt brusc la 50% mol Na_2O și colorează sticla în diverse nuanțe de purpură și violet asemănătoare la sticlele fosfatice și silicatiche, care ambele, diferă de cele boratice (purpură fără nuanțe albastre).

Deplasările benzii Mn(III) sînt corelate de modificările polarizabilității ionilor O^{2-} la substituirea $B^{3+} - Si^{4+} - P^{5+}$ sau $Li^+ - Na^+ - K^+$ precum și cele ale volumului poliedrului de coordinație al Mn(III). Abaterile de la simetria octaedrică sînt mai pronunțate pentru sticlele boratice și silicatiche decît la cele fosfatice. Natura materiei

prime care introduce în influențea numai culoarea unor sticle alcaline-fosfatice basice.

Datele prezentate permit interpretarea datelor coloristice și spectrale în majoritatea matricilor oxidice vitroase uzuale. De aceea în continuare se prezintă datele obținute la investigarea, din punct de vedere coloristic, a sistemului $P_2O_5-B_2O_3-Na_2O$.

4.2.3.3. Culoarea sistemului $P_2O_5-B_2O_3-K_2O$ (Mn) /13/

Desigur diverse puncte, mai ales binare, din acest sistem au mai fost studiate, dar o examinare extinsă pe întreaga arie compozițională a sistemului nu se găsește în literatură. Datele obținute sînt interpretate în lumina considerațiilor făcute anterior în legătură cu corelațiile dintre culoare, spectrele electronice și structura sticlelor oxidice cu conținut de Mn. Unul din punctele de interes ale sistemului ales rezidă în faptul că cei doi oxizi formatori tind să stabilizeze cifre de oxidare mari (B_2O_3) și respectiv mici (P_2O_5) ale dopanților tranziționali.

Legat de prepararea probelor trebuie arătat că acestea conțin 2-3% KNO_3 dar că unele compoziții de latura $P_2O_5-Na_2O$ (punctele 7, 16) reclamă pînă la 12 % MnO pentru a se identifica urne de colorare.

S-a urmărit culoarea și omogenitatea distribuției acestora, caracterul vitros sau cristalin al probei (vizual, microscop optic) precum și spectrul electronic al principalelor probe.

În figura 4.30 se prezintă rezultatele experimentale indicîndu-se, calitativ, culoarea probelor rezultate precum și caracterul cristalin sau vitros al probelor prin simbolistica specifică în legendă.

În legătură cu unele probe se fac următoarele precizări. Proba 8 topită la $1000^\circ C$, 30 min, este viscoasă și manifestă tendința de cristalizare. Proba 9 după menținere la $1200^\circ C$ rămîne sub forma unei mase spumate incolore. Proba 5 prezintă slabe pete galbene, pe un fond incolor manifestînd și tendința de cristalizare. Proba 13 deși topită la $1200^\circ C$, 30 min, se prezintă ca o masă cristalizată (vezi mai jos). În general adăugul de B_2O_3 la P_2O_5 în zona slab alcalină, are ca efect creșterea tendinței de cristalizare și scăderea solubilității Mn. Un număr însemnat

din probele colorate (in special roz) prezintă o repartiție neomogenă a culorii (fișii colorate alternează cu zone mai slab colorate sau chiar incolore).

Examinarea datelor prezentate arată că domeniul de vitrifi-
ficare (in condițiile de lucru specificate) exclude compozițiile bogate in oxid alcalin (60% mol Na_2O pentru compozițiile binare cu P_2O_5 și majoritatea compozițiilor ternare și chiar mai mare de 33% M Na_2O pentru sticlele binare boroalcaline).

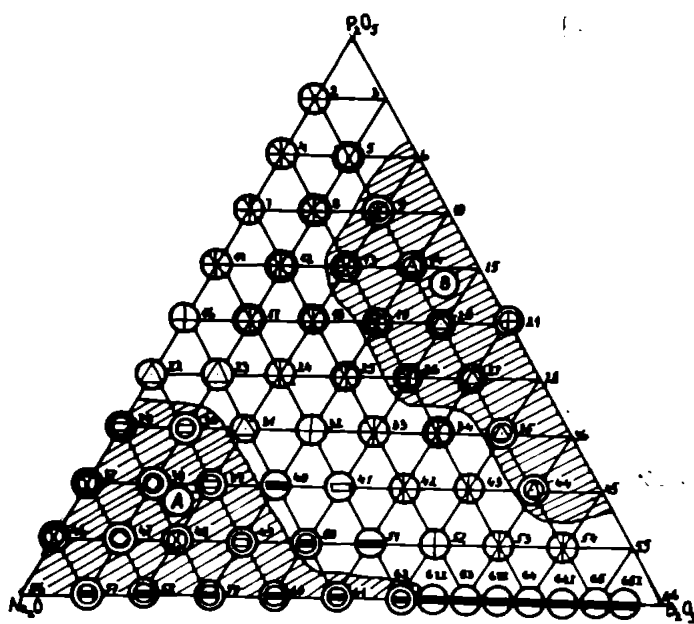


Fig.4.30. Culoarea probelor din sistemul P_2O_5 -
 B_2O_3 - Na_2O cu conținut de Mn.

- | | | | |
|--|-------------------------|--|----------------------------|
| | - masă vitreiată | | - tendință de cristalizare |
| | - masă cristalizată | | - incolor |
| | - roz | | - purpuriu-violet |
| | - foarte slab roz | | - roz purpuriu |
| | - violaceu, slab verzui | | - albastru verzui |
| | - galbui | | - galben slab brun |

Amestecurile binare cu doi formatori, incercate, cristalizează iar amestecurile ternare bogate in oxizi formatori necesită

un minim de 15-25% mol Na_2O pentru vitrefiere. Limitele de cristalizare sînt obținute în general în acord cu datele din literatură pentru condiții similare (62% mol B_2O_3 /153/ pentru sticle binare, 50% mol P_2O_5 pentru sticle binare, 5% M B_2O_3 pentru sistemul P_2O_5 - B_2O_3 /119/) și cu cele obținute anterior la studiul colorării cu Cu a sticlelor din același sistem ternar /147/.

În ceea ce privește culoarea se observă în primul rînd tendința de intensificare a culorii odată cu creșterea cantității de oxid alcalin la sticlele binare, ceea ce conform imaginii din /12/ se explică prin deplasarea spre dreapta a echilibrului $\text{Mn}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{III})$. Variația bruscă de intensitate de colorare, pentru linia P_2O_5 - Na_2O , la 50% M Na_2O se recunoaște și aici (deși mai puțin net) iar la sticle boratice binare se observă că la 5% M Na_2O colorația este mult mai intensă decît la 60% mol Na_2O pentru sticlele fosfatice binare (KnO=2%). Nuanța culorii este sensibil diferită în cazul celor doi formatori (diferențele de nuanțe se văd mai bine odată cu creșterea concentrației MnO) fiind roz violet la doze mici și purpuriu violet la doze mari de MnO în cazul sticlelor fosfatice și roz mai pur sau roz purpuriu (în strat gros maroniu) pentru sticlele boratice. Maximul pentru Mn(III) este deplasat batocrom pe ruta B_2O_3 - P_2O_5 probabil aceasta indicînd un Mn(III) aproximativ octaedric coordonat în ambele matrici, avînd liganzi mai polarizabili în cazul ionului F^{3+} . Semnalele pentru Mn(II) sînt vizibile la sticlele binare, numai în cazul celor fosfatice acide.

Luînd ca referință sticlele fosfatice binare, pînă la aproximativ 60% mol Na_2O , se observă că la menținerea constantă a conținutului de Na_2O substituția P_2O_5 cu B_2O_3 intensifică culoarea pe ruta incolor roz-violaceu-roz-purpuriu și că pentru întreaga regiune de vitrefiere culoarea se intensifică cu atît mai rapid cu cît cantitatea de Na_2O este mai mare. La un conținut constant de P_2O_5 substituția Na_2O cu B_2O_3 atenuază intensitatea de colorare. Ocurența cristalizării în zona A grăbește colorarea probelor. Rozul observat se datorește probabil, tetionului Mn(II) hexacoordinat din faza cristalizată. Cu cît în intervalul zonei A, aptitudinea de cristalizare scade (la creșterea conținutului de Na_2O) intensitatea culorii scade.

Deși trecerea sticlei în cristal reduce intensitatea absorbției, repartiția Mn(II) în faza cristalină formată are ca efect creșterea concentrației de Mn(II) care trece masiv în pro-

dusul de cristalizare ceea ce ar motiva intensificarea culorii. Desigur nu se poate exclude formarea Mn(III) ca și factor colorant (la creșterea B_2O_3) dar cantitatea redusă de alcalii combinată cu prezența P_2O_5 face mai probabilă prima variantă.

Apariția petelor galbene, proba 5, și a unei colorații galbene marenii, proba 13, considerăm că se datoresc tot separării Mn(II) în faze cristaline (și proba 5 are o pronunțată tendință de cristalizare) în care aceasta apare tetraedric coordinat de ioni O^{2-} .

În zona B de cristalizare creșterea conținutului de alcaline permite stabilizarea unor cifre superioare de oxidare ale Mn și creșterea gradului de covalență al legăturilor acestuia. Ca stare culoarea verzui-albăstrui a unora dintre probe se explică, prin apariția Mn(VI). Apariția unei colorații albastru-verzui prin deplasarea benzii Mn(III) ar cere în primul rând un sens batocrem al deplasării și o valoare mare a acesteia. Ori este de așteptat la substituția $P_2O_5 - Na_2O$, de exemplu, eventual o deplasare mică și în sens hipsecrom.

- Concluzii

În sistemul ternar $P_2O_5-B_2O_3-Na_2O$ prezența Mn(2,3 % MnO) conduce la apariția unor culori ros, purpuriu-ros, purpuriu, purpuriu-violet, galben, albastru verzui. Acestea depind de raportul Mn(II)/Mn(III) și de poziția benzii Mn(III) atât ca nuanță (zona ros-purpuriu-violet) cât și ca intensitate. Înlocuirea P_2O_5 cu B_2O_3 intensifică culoarea și modifică nuanța acesteia (creșterea cantității de Mn(III) și modificarea poziției benzii acesteia în cazul sticlelor ternare), iar la înlocuirea B_2O_3 cu Na_2O pentru aceleași sticle, scade intensitatea colorației.

Cristalizarea în sens acidă, intensifică culoarea ros (Mn(III)). Mesele cristalizate din colțul alcalin prezintă colorații verzui-albăstrui generate de apariția Mn(VI).

4.2.4. Culoarea și spectrele unor sticle de forma

P_2O_5-ZnO dopate cu ioni tranziționali

Studiile spectrale sînt efectuate în general pe sticle de compoziție simplă pentru a putea interpreta rezultatele. În domeniul sticlelor fosfatice se lucrează în special pe sticle

binare cu oxizi alcalini. Se pot obține însă sticle omogene și utilizând oxizi ai unor sticle bivalente. Ținând cont de efectele importante observate la varierea conținutului de oxizi alcalini sau la modificarea naturii acestora, este de așteptat ca substituirea oxizilor metalelor monovalente cu cei ai unor metale bivalente să aibă de asemenea unele consecințe spectrale. În această secțiune se descriu unele studii efectuate în această direcție.

S-a acordat prioritate ZnO din mai multe motive. Conform criteriilor curente de apreciere a rolului cationilor în structuri vitrease (de pildă criteriile Dietzel sau Stanwerth) Zn^{2+} face parte din grupul ionilor intermediari capabili să asume, funcție de compoziția matricii, poziții de formator sau modificator de rețea.

Proprietățile unor sticle silicatiche sau fosfatice manifestă, la adăsurii de cantități moderate de ZnO, evoluții care atestă efectele de creștere a coeziunii structurii. La adăsurii mai însemnate sticlele fosfatice binare prezintă o scădere a coeziunii. Este de aceea destul de probabil ca aceste particularități de comportare în raport cu alți oxizi metalici să exercite influențe și asupra culorii și spectrelor ionilor transiționali. În această ordine de idei s-au explorat matricii din cadrul sistemului $P_2O_5-B_2O_3-ZnO$. Nu există un studiu complet în legătură cu aptitudinile de solidificare vitrosă în acest sistem. Pentru sistemul binar B_2O_3-ZnO se indică însă un domeniu de formare a sticlei între 36,4 - 56,0% mol B_2O_3 , iar pentru sistemul P_2O_5-ZnO între 0 - 64% mol ZnO. Compozițiile studiate și condițiile de topire se prezintă în tabelul nr. 12.

Compozițiile cercetate și condiții de lucru Tabelul nr.12

Indicativ	Compoziția oxidică	Temp. și timp de topire	Observații
1	2	3	4
P ₁	74 P ₂ O ₅ 26 ZnO	850° ; 15'	
P ₂	50 P ₂ O ₅ 50 ZnO	850° ; 15'	
P ₃	40 P ₂ O ₅ 60 ZnO	850° ; 15'	

1	2	3	4
B ₁	95 B ₂ O ₃ 5 ZnO	850° ; 15' 1200° ; 15' 1400° ; 1 h	topitura fluidă cristalizată
B ₂	74 B ₂ O ₃ 26 ZnO	850° ; 15' 900° ; 20'	
B ₃	50 B ₂ O ₃ 50 ZnO	950° ; 20'	
PB ₁	80 P ₂ O ₅ 10 B ₂ O ₃ 10 ZnO	850° ; 15'	topire incompletă sticlă opalizată
PB ₂	70 P ₂ O ₅ 10 B ₂ O ₃ 20 ZnO	850° ; 15'	- - -
PB ₃	40 P ₂ O ₅ 30 B ₂ O ₃ 30 ZnO	950° ; 20' 1200° ; 20'	masă cristalizată zonată sticlă transparentă
PB ₄	10 P ₂ O ₅ 60 B ₂ O ₃	950° ; 20'	topire incompl.

Colorarea s-a efectuat introducând respectiv 0,3 % TiO₂, 0,8 % CuO și 5% MnO.

În tabelul nr. 13 se prezintă culorile probelor.

Culoarea probelor studiate

Tabelul nr. 13

Compoziția	Colorare cu	Culoare
	Ti	albastru deschis
P ₁	Mn	roz deschis f. slab
	Cu	galben-verde
	Ti	albastru slab-violet
P ₂	Mn	roz deschis foarte slab
	Cu	incolor

	Ti	violet
P ₃	Mn	slab-ros
	Cu	roșu rubin
	Ti	violet albastru
b ₁	Mn	ros
	Cu	roșu-maroniu
	Ti	gri-violet
B ₂	Mn	galbui
	Cu	roșu
	Ti	incolor
B ₃	Mn	ros-maroniu
	Cu	albastru-versui
	Ti	albastru
PB ₁	Mn	slab-ros
	Cu	incolor
	Ti	albastru
PB ₂	Mn	ros-pal
	Cu	versui
	Ti	incolor
PB ₃	Mn	ros-pal
	Cu	albastru-versui
	Ti	incolor
PB ₄	Ti	negru

Trebuie precizat că în această serie de probe P₂O₅ a fost introdus ca NH₄H₂PO₄ iar ZnO ca și Zn(CH₃COO)₂·2H₂O. Spectrele probelor reprezentative pentru cazul Cu sînt reprezentate în figura 4.31.

Analiza datelor de mai sus arată că în seria sticlelor sinco-fosfatice creșterea cantității de oxid metalic conduce la stabilizarea cifrelor de oxidare inferioare ale tuturor metalelor tranziționale introduse, spre deosebire de oxizii alcalini a căror creștere favorizează cifrele mari de oxidare.

Astfel la Ti banda ${}^2T_{2g} - {}^2E_g$ a Ti³⁺ este vizibilă și la 60% mol ZnO în timp ce la 60% mol R₂O avem exclusiv Ti⁴⁺. La fel în cazul Mn la 60% mol ZnO, Mn²⁺ este dominant în timp ce pentru sticle P₂O₅-R₂O, Mn³⁺ este forma favorizată.

Situația este și mai interesantă la cupru unde la compozițiile P_2 și P_3 se observă atenuarea și apoi dispariția benzii $2E_g - 2T_{2g}$ a Cu^{2+} . Este evidentă deplasarea spre dreapta a echilibrului $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^+$ (sau Cu^0).

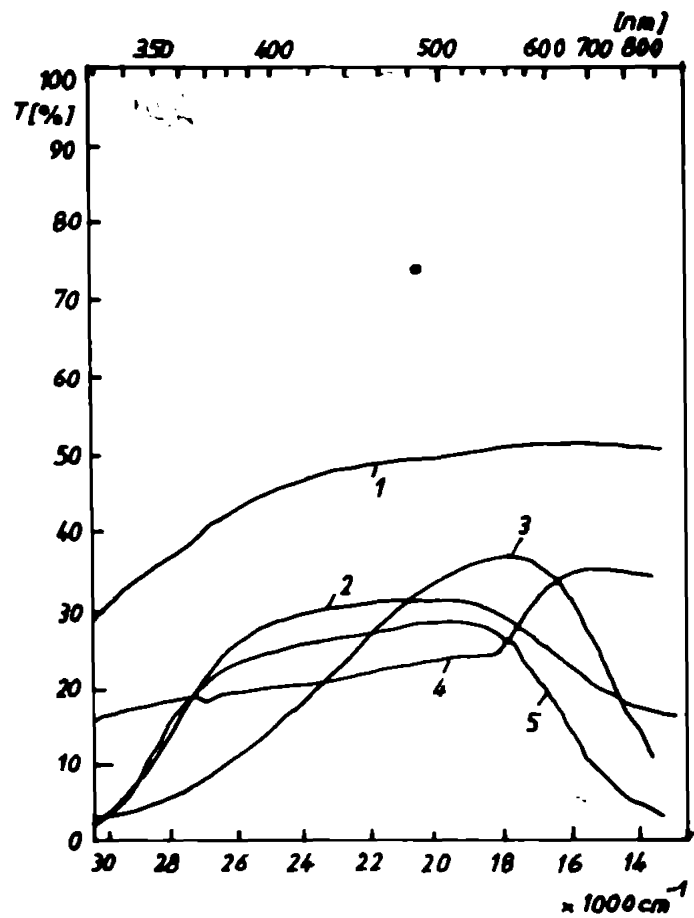


Fig.4.31. Spectrele unor sticle din sistemul $P_2O_5 - B_2O_3 - ZnO / Na_2O - PC - P, Zn(CH_3COO)_2 \cdot ZnO - ZnO$ / dopate cu Cu (10% CuO)

1 - 50 $P_2O_5 - 50 ZnO$; 2 - 50 $B_2O_3 - 50 ZnO$;
 3 - 50 $P_2O_5 - 50 ZnO$; 4 - 40 $P_2O_5 - 60 ZnO$;
 5 - 40 $P_2O_5 - 30 B_2O_3 - 30 ZnO$.

La P_3 numărul particulelor de CuO (sau Cu^0) este suficient de mare (și mobilitatea este mult mărită peste 50% mol ZnO) pentru a se aglomera în particulele coloidale ce dau o culoare purpurie probei. Trebuie menționat că nuanțe obișnuite se apropie mult de rubinul de cu (sticle silicatică) fiind mai plăcută decât cea usuală a rubinelor de Cu din sticlele silicatică. De altfel banda de la ~ 570 nm are alura și pozițiile specifice coloranților rubinii de bună calitate. Astfel proba P_3 se încadrează în clasa relativ puțin numeroasă a ru-

binelor fără Sn. Desigur încă Atma Ram /154/ a prezentat rubine realizate prin reducere cu cărbune dar proba P_3 reprezintă un rubin realizat la topire în aer și fără tratament termic. Trebuie remarcat că aptitudinea reducătoare a matricilor cu Zn se vede și la proba P_1 care comparată cu a sticlelor fosfo-alcaline de aceeași compoziție molară arată o absorbție mult mai intensă în domeniul albastru (de aceea și cu carea este galben versuie spre deosebire de verde slab galben al sticlei cu R_2O).

Aceasta se datorește unei cantități de Cu redus, aglomerat în mici particole coloidale. Pe măsura creșterii ZnO, cantitatea de Cu redus crește însă crește și rigiditatea rețelei și particulele de Cu deși mai multe nu se pot agrega astfel încât spre 50% mol ZnO are loc o evoluție galben-versuie -incolor.

Abia după 50% mol ZnO se pot din nou aglomera particulele de Cu redus și apare astfel rubinul. Creșterea dozei de CuO, sau accentuarea condițiilor reducătoare, la compoziția cu 60% mol ZnO, face ca sticla să devină neagră, probabil datorită intensității mari a procesului de aglomerare, a particulelor de Cu redus. Această ipoteză este confirmată prin aceea că topituri care rigidizează negru dau rubin dacă CuO se introduce direct în topitură spre sfârșitul topiturii. În cazul sticlelor borice, unde întrucât s-a lucrat și în afara domeniului de vitreiere au fost mai mult sau mai puțin prezente și fenomene de cristalizare este mai greu de tras o concluzie.

Se poate remarca însă că în zona "acidă" sînt din nou favorizate cifrele joase de oxidare ale Ti, Mn, Cu spre deosebire de sticlele cu oxizi alcalini. Compoziția B_3 însă se comportă destul de asemănător cu o sticlă de forma $B_2O_3-R_2O$.

Sticlele ternare par să auză efectele contradictorii ale celor doi oxizi formatori implicați.

În continuare, investigațiile au fost concentrate asupra cuprului deoarece prezintă efectele cele mai spectaculoase, în matricile de pe latura $P_2O_5 - ZnO$, care permite obținerea unor sticle omogene pe un interval larg. Astfel într-o nouă serie de probe avînd compozițiile prezentate în tabelul nr.13 s-a introdus Zn ca ZnO iar P_2O_5 ca $NH_4H_2PO_4$.

Sticle dopate cu cupru; sistemul $P_2O_5-ZnO(P-Na_2O-PCl_2-ZnO)$,

culoare

nr. crt.	Compoziția matri- cii (mol)	Concen- trația de co- lorant	Culoare	Observații
1.	$74P_2O_5$ 26ZnO	0,8 CuO	f.slab verzui	
2.	$65P_2O_5$ 35ZnO	0,8 CuO	f.slab verzui	cu pete meta- lice
3.	$55P_2O_5$ 45ZnO	0,8 CuO	urme de verde	
4.	$50P_2O_5$ 50ZnO	0,8 CuO	și mai slab ca 3	urme de cris- taliz.se obs.
5.	$45P_2O_5$ 55ZnO	0,8 CuO	incolor	pete roșii;
6.	$40P_2O_5$ 60ZnO	0,8 CuO	roșu purpuriu	înainte de turnarea to- păturii s-a așteptat lo- 30 sec.

Spectrele probelor 1,5,6 sînt ilustrate în fig.4.32.

Se observă o evoluție similară setului anterior de pro-
be. Trebuie remarcat însă, că funcție de viteza de răcire, pro-
ba (6) poate fi obținută și sub formă incoloră (pentru obține-
rea rubinului, creuzetul cu topitură se agită 30-40 secunde du-
pa acoperirea și se toarnă abia după aceea pe matriță). Probele
acestui set precum și proba din sistemul $P_2O_5-Na_2O$ (avînd ace-
leași raporturi molare între P_2O_5 și Na_2O) au fost suuse unui
tratament termic de 30 min. la 280° .

Toate probele cu ZnO s-au înroșit, intensitatea de colo-
rare crescînd cu doza de ZnO în timp ce probele cu Na_2O nu și-
au modificat culorile (verde, albastru). Cu alte cuvinte, ZnO
determină stabilizarea unei însemnate părți a cuprului sub for-
mă redusă, lucru ce nu se petrece pe o scară atît de mare în
prezența Na_2O .

În seria următoare de probe s-a introdus PCl_2 ca atare,
iar Zn ca și ZnO. Culorile probelor au fost albastru descais
pînă la 50% mol ZnO și verde la doze mai mari. Spectrele acestor

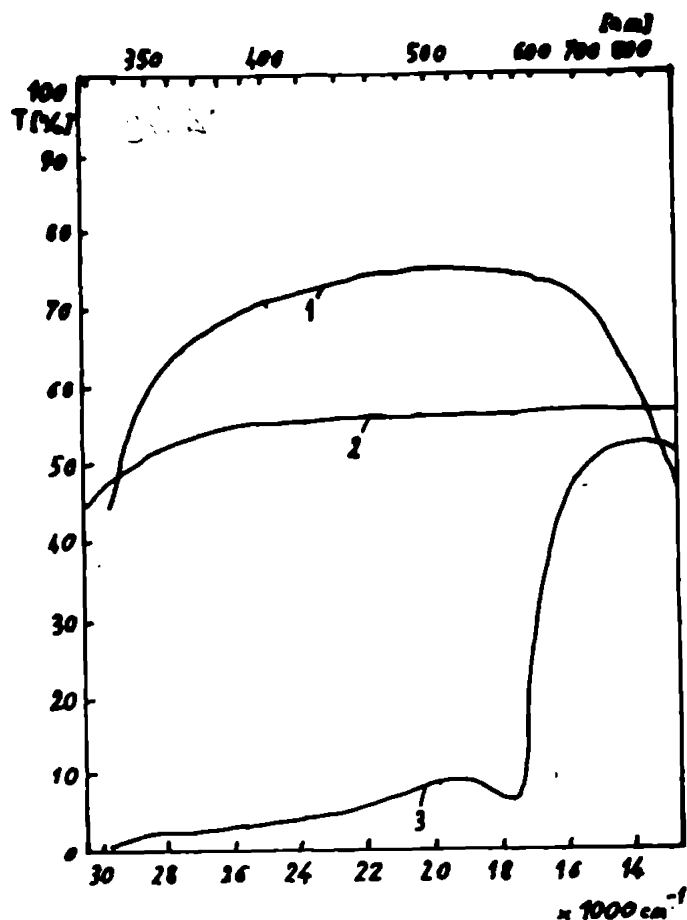


Fig.4.32. Spectrele unor sticle zinco-fosfatice cu Cu
 $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO}$
 1 - 74 P_2O_5 26 ZnO ; 2 - 45 P_2O_5 55 ZnO;
 3 - 40 P_2O_5 60 ZnO .

probe apar in figura 4.33.

Comparat cu seturile anterioare, rezultatele diferă net. Se observă aici menținerea unei cantități apreciabile de Cu^{2+} în toate probele. Situația este mai apropiată de cea din sistemul $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$, dar culoarea evoluează în sens invers.

Ultimul set topit la 850° a inclus P_2O_5 ca stare iar ZnO ca acetat. La această serie are loc o evoluție similară, primelor două serii scăderea concentrației de Cu^{2+} fiind însă mult mai lentă. La 60% mol ZnO culoarea roșie obținută este puțin intensă.

Pentru a confirma datele spectrale a fost urmărită evoluția cu și pe cale RES. Astfel pe compozițiile cu respectiv 26, 50, 55% mol ZnO (0,8 CuO) s-au înregistrat semnalele RES pentru cazul în care P_2O_5 s-a introdus ca fosfat respectiv ca P_2O_5 (zinoul în ambele cazuri ca ZnO).

Pentru cazul P din fosfat se obțin semnalele din figu-

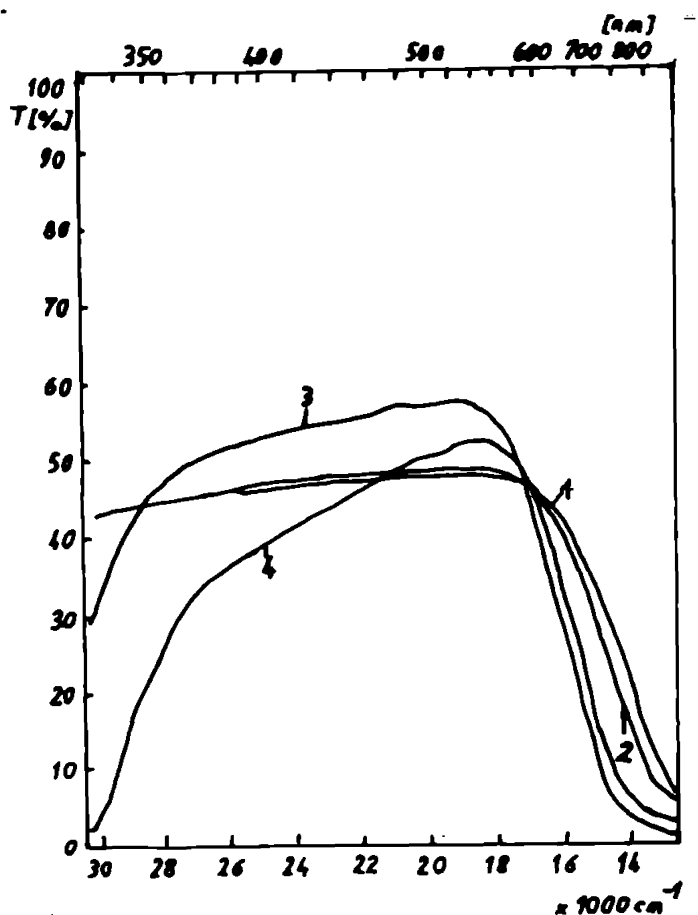


Fig.4.33. Spectrele unor sticle zinco-fosforice cu Cu
 $P_2O_5 - P, ZnO$, 0,8% CuO
 1 - 74 P_2O_5 26 ZnO ; 2 - 65 P_2O_5 35 ZnO;
 3 - 55 P_2O_5 45 ZnO ; 4 - 50 P_2O_5 50 ZnO

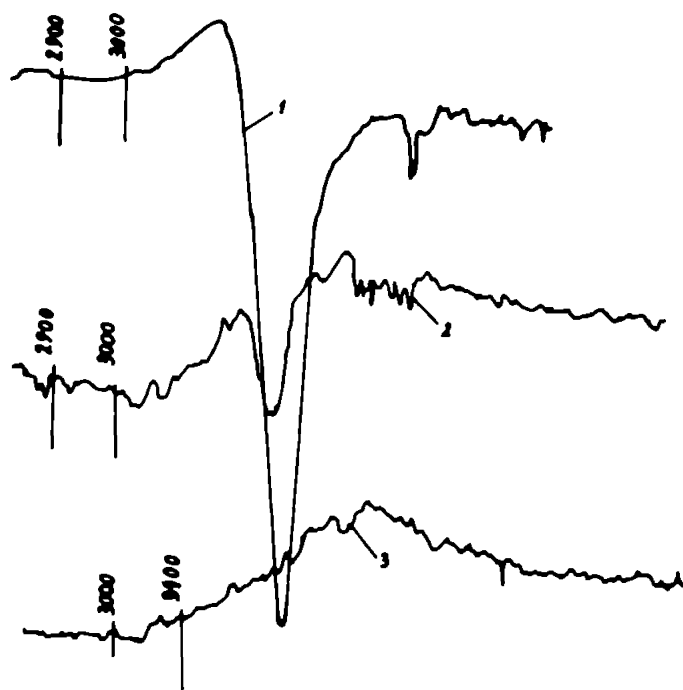


Fig.4.34. Semnalul ESR al Cu^{2+} in sticlele zinco-fosforice
 $(P_4O_{10} - P, ZnO)$
 1- 74 P_2O_5 26 ZnO , 2 - 60 P_2O_5 40 ZnO;
 3 - 45 P_2O_5 55 ZnO .

ra 4.34. Semnalul RES al Cu^{2+} este indexabil conform datelor din literatură.

Folosind un Hamiltonian de forma:

$$H = g \mu_B \beta H_z S_z + B (H_x S_x + H_y S_y) + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y)$$

unde $I=3/2$ aparține lui $^{63}, ^{65}\text{Cu}$.

Cu alte cuvinte, ar exista două rânduri de câte 4 picuri hiperfine pe lângă semnalul intens generat de izotopii cu $I=0$. Aceasta este în acord cu datele optice care indică ionul Cu^{2+} în centrul unui poliedru D_{4h} rezultat din elongarea după axa C_4 a octaedrului de ligandi (pare-se exclusiv pe baza unui efect Jahn-Teller) /155, 156, 157/. Spectrele obținute aici corespund acestei imagini deci sînt generate de Cu(II) . Se vede atenuarea și apoi dispariția semnalului Cu^{2+} odată cu creșterea dozei de ZnO , în concordanță cu datele optice.

La probele avînd P introdus ca F_2O_5 semnalul rămîne neschimbat în cele trei probe și o parte din structura hiperfină este mai vizibilă ("furca" liniei centrale).

Ridicînd temperatura de topire la 1200°C (variantele cu $x\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{ZnO}$) se obțin următoarele culori: verde-albăstrui la 26% mol ZnO , verde deschis la 50% mol ZnO , purpurii intens la 60% mol ZnO .

Se observă că procesul de reducere al Cu este mult mai lent ca la 850°C . La 1300°C toate probele prezintă semnalele caracteristice Cu^{2+} (culoare versuie).

4.2.4.1. Interpretarea datelor experimentale

Datele optice și magnetice de mai sus arată că în sticlele binare de forma $\text{F}_2\text{O}_5 - \text{ZnO}$ are loc o reducere a cifrei de oxidare stabile, a dozanților tranziționali, odată cu creșterea procentului de ZnO . Această situație este inversă celei întâlnite în sistemul $\text{F}_2\text{O}_5 - \text{R}_2\text{O}$. Acest fenomen nu este intrinsec matricii căci el are loc numai în cazul folosirii unor materii prime care la descompunere asigură un mediu reducător (fie $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ fie $(\text{H}_3\text{C}-\text{COO})_2 \cdot \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fie azbii) și la temperaturi joase (la 1200° evacuarea gazelor este atât de rapidă, încît explică de ce la 1300° nu se obține rubin).

El este însă dependent de stadiul metalic din compoziția matricii. Astfel în cazul unor sticle din sistemele $\text{F}_2\text{O}_5 - \text{R}_2\text{O}$ această reducere la Cu nu apare, ea fiind specifică pre-

belor din sistemul $P_2O_5 - ZnO$. Rezultă deci că fenomenul este determinat totuși, pe o cale sau alta, de prezența ZnO deși el nu se manifestă în prezența unor reducători, exteriori sticlei propriu-zise.

Mecanismul procesului nu este clar. Nu este exclus un eventual efect catalitic al ZnO , asupra reacției de reducere a Cu^{2+} , cu gazele reducătoare ce provin din descompunerea materiilor prime, sau eventual asupra descompunerii NH_3 în componente care au acțiune reducătoare.

Pe de altă parte trebuie luată în considerare și tendința ZnO de a se descompune la temperatura topiturilor cu formare de Zn atomic (detectabil prin fluorescență).

Se pare că în cazul Zn limite de solubilitate, sub formă atomică este mult mai largă decât în cazul metalelor nobile, astfel încât nu are loc "precipitarea" la particule colorate ca în cazul Au de pildă. Evident fenomenul de reducere este accentuat în mediu reducător. Pe intervalul prezenței lor în topitură este foarte posibil ca atomii de Zn să fie într-o poziție avantajoasă, în raport cu speciile reducătoare prezente, pentru exercitarea unei acțiuni reducătoare asupra lui Cu^{2+} .

În încheiere trebuie remarcat că datele spectrale în cazul ZnO nu pot fi corelate direct cu basicitatea (în sens de caracter doner al ionilor O^{2-}) deoarece stabilizarea cifrelor joase de oxidare pentru metale tranziționale este distată de fenomene independente de polarizabilitatea lianșilor O^{2-} .

4.3. INTERACȚIUNI CU EFECT ASUPRA SPECTRELOR ELECTRONICE ÎNTRU IONI TRANZIȚIONALI PLASAȚI ÎN MATRICI OXIDICE VITROASE

4.3.1. Generalități

În cazul prezenței simultane a mai multor cationi tranziționali într-o matrice energetică solidă, este posibil ca aceștia să se influențeze reciproc sub o formă sau alta, afectând mai mult sau mai puțin caracteristicile fizico-chimice ale sistemului respectiv. De pildă sînt cunoscute fenomenele de cooperare magnetică (în special între ioni de același tip, sau cationi ai aceluiași element) între ioni tranziționali paramag-

netiei (aceste fenomene afectează vizibil elura semnalelor RRS).

În această ordine de idei este interesant de văzut în ce măsură asemenea sisteme se pot desfășura interacțiuni care se manifestă și în spectrul electronic al acestora.

În principiu există mecanisme ce pot fi luate în considerare ca promotoare ale unor asemenea fenomene.

De pildă sînt posibile reacții redox în care cuplurile participante să fie constituite din ioni tranziționali.

Asemenea situații pot apărea în special pentru sisteme care trec prin stări ce asigură mobilitatea necesară reactanților potențiali pentru a veni în contact (de pildă faza de topitură pentru sistemele vitroase). În aceleași situații s-ar realiza condiții necesare pentru formarea unor asociații de mai mulți ioni tranziționali în cadrul unor entități care ar putea fi descrise (împrumutînd din chimia soluțiilor) drept complecși hetero-polinucleari. Asemenea procese ar putea implica și ioni la diverse cifre de oxidare ai unui element tranzițional dat.

Compensarea electrostatică a rețelei ca ansamblu, în cazul unei matrici dopate cu ioni de tranziție determină efecte ce influențează reciprocă a depanților legat de solubilitatea în matricea gazdă, modificarea reciprocă a cifrei de oxidare a depanților etc /158/.

În aceste sisteme trebuie luate uneori în considerare și procese redox la distanță, cu participarea atomilor și defectele matricii gazdă.

Din punct de vedere spectral interacțiuni de felul celor de mai sus ar putea conduce în principal la două situații:

a) Prezența simultană a cromoforilor A, B determină un proces $A+B$ care duce la formarea speciilor A' și B' (eventual realizîndu-se un echilibru între A, B, A' , B').

Se vor remarcă atunci (alături de semnalele lui A și B) în spectru semnalele proprii lui A' și B' . Desigur din punct de vedere practic acestea se pot și suprapune și masea reciproc.

b) Procesul care implică pe A și B duce la un sistem integrat $A+B=C$. Spectrul probei va conține semnale specifice lui C (și desigur A și B dacă aceștia nu sînt consumați total).

În literatură această problemă este destul de rar formu-

lată la nivel general, nu este încă sistematic tratată (pentru complexe polinucleare în /159/ se face o tentativă de prezentare a formalismului utilizabil la rezolvarea acestei probleme în cadrul teoriei M.O.) și este desigur departe de a fi complet rezolvată.

Preocupări mai mult sau mai puțin legate explicit de acest domeniu au existat totuși încă din anii '60 fiind semnalate unele fapte care sugerează direct sau implicit existența unor interacțiuni cu consecințe optice. Pentru a concretiza problema formulată mai sus, se face mai jos o scurtă trecere în revistă a celor mai interesante relații și interpretări din literatură.

4.3.2. Exemple de interacțiuni cu consecințe spectrale

4.3.2.1. Matrici lichide cu concentrații moderate de ioni tranziționali

În soluții unul din cazurile hemocromofore bine studiate îl prezintă aminecomplexii polinucleari ai Cr. Astfel redcomplexul albastru $((\text{NH}_3)_5-\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}-(\text{NH}_3)_5)^{5+}$ prezintă un spectru diferit de cel al complexului mononuclear similar în timp ce forma "acidă" roșie prezintă un spectru similar situației mononucleare /160/. Din punct de vedere magnetic primul complex este diamagnetic iar al doilea paramagnetic. Se consideră că geometria punților de oxigen este diferită, în cele două cazuri unghiurile fiind de respectiv 180° și 120° .

În prima situație legăturile prin puntea de oxigen fiind mai terți este posibilă realizarea unui cuplaj antiferomagnetic intramolecular puternic de unde diamagnetismul complexului. Este desigur o situație în care și un eventual transfer de sarcină (prin punte) între ioni de tranziție este ușurat ceea ce explică nesensibilitatea spectrală.

Un caz interesant este descris în /161/ unde se arată că soluția roșietică a acvacomplexului Ti^{3+} (2 M HCl) devine neagră la oxidare moderată în 12 M HCl datorită formării unui complex polinuclear Ti(III)-Ti(IV) cu emersiunea unei intense absorbții bazată pe transfer de sarcină între cromoferi.

În /162-167/ sînt prezentate și alte exemple similare.

Puținii complexe heteropolinucleari studiați nu per să

prezintă anomalii spectrale deși unii prezintă un ușor antiferomagnetism.

4.3.2.2. Matrici solide cu conținut de ioni tranziționali

Desigur probabilitatea unor interacțiuni crește cu inversul distanței între cromofori și deci cu concentrația acestuia. De aceea putem împărți matricile solide, din acest punct de vedere, în două grupe matrici cu concentrație mare de ioni tranziționali și matrici cu concentrație mică.

În prima categorie par să se manifeste în special efecte de cooperare de felul celor descrise pentru Ti în soluție. Astfel de pildă magnetita (gri la negru) feromagnetică pare să-și datoreze proprietățile tot unei legături cu transfer de sarcină între mai mulți cromofori la cifre de oxidare diferite. Alabastru de Rusia $KFe/Fe(CN)_6$ cu un spectru intens conține după Robin /168/ ioni Fe^{2+} și Fe^{3+} legați prin transfer de sarcină.

La fel în Na_2ReO_3 se estimează existența Re^{3+} și Re^{5+} legați prin transfer /169/. Culcarea verde a Cr^{3+} , la concentrații mari (în Al_2O_3) este atribuită de Thilo /170/ unor interacții de schimb (măsurabile magnetic).

În cazul matricilor diluate șansele de cooperare scad dar nu devin nule. Astfel încă Weyl /171/ a arătat că pe o matrice hidroxidică prezența Fe^{2+} și Fe^{3+} conduce la obținerea unei culori albastre (care nu apare dacă ionii de fier sînt prezenți la o singură cifră de oxidare).

Pe această bază el presupune și că banda din IR atribuită în sticlele Fe^{2+} , ar aparține ionului asociat $Fe^{2+} - Fe^{3+}$.

Desigur poziția benzii (la λ atît de mic) nu este caracteristică unei benzi de transfer însă, pe de altă parte, intensitatea ei este peste limita obișnuită la tranziții d-d astfel încît ipoteza lui Weyl ar merita poate o cercetare mai atentă. O mențiune deosebită se cuvine lucrărilor lui J. Kocik care în /172-175/ a urmărit pe cale spectrală posibile interacțiuni între grupuri binare și chiar ternare de ioni tranziționali. Cît privește metoda de lucru și unele concluzii rămîn unele aspecte mai puțin clare dar este prima tentativă de a ataca acest domeniu (în matrici vitroase). Unele date interesante se găsesc și în lucrările /176 - 181/.

În /182/ se vorbește explicit de un complex polinuclear Ce(III)-Ce(IV) dar datele nu sînt totuși suficient de clare fiind posibile și alte interpretări.

O formă de interacție cu deosebite consecințe în special în tehnologia laserilor vitroși o reprezintă transferul de energie de la un absorbant tranzițional la un emițător prin fluorescență (în general ion al unui element de tranziție internă).

În această direcție se pot cita lucrările /182-192/.

4.3.3. Obiectivele studiului. Metoda de cercetare /14/, /15/

Problema interacțiunilor așa cum s-a prezentat mai sus rămîne deschisă pentru o varietate de matrici gazdă solide sau lichide. În lucrarea de față interesul este centrat pe matrici oxidice vitroase cu un conținut redus în ioni tranziționali.

Deoarece în această etapă nu se pot face decît previziuni teoretice inconsistente în legătură cu fenomenele de interacție s-a considerat ca o primă fază strict necesară, în acest stadiu, identificarea acelor sisteme de cromofori care conduc la apariția neaditivităților spectrale.

Identificarea unor asemenea consecințe spectrale ale interacțiunii între cromofori s-a făcut prin urmărirea variațiilor de culoare și spectre de absorbție survenite într-o probă care conține simultan doi dopanți tranziționali față de probe care conțin fiecare numai unul din dopanți.

Pentru un cuplu dat de cromofori A, B s-a înregistrat spectrul sticlelor conținînd respectiv pe A, pe B și pe A+B dar și al pachetelor A,B și respectiv A+B,C (unde C este sticlă încoloră care egalizează grosimea pachetelor A, B și A+B, C).

Spectrul pachetelor A, B și A+B,C trebuie să fie identic în cazul unor comportări aditive (absența interacțiunilor) și diferit în cazul apariției unor fenomene de cooperare.

Desigur chiar în absența interacțiunilor pot apare diferențieri între spectrele celor două pachete generate de imperfecțiuni ale probelor (mici diferențe de grosime) grad de afinare diferit, capacitate de reflexie diferită a suprafeței,

diferențe în temperatura reală de topire a lui A sau B față de A+B etc.)

Practic eliminarea totală a acestor factori perturbatori este foarte dificilă.

De aceea în cazul unor diferențe între pachetele A, B și A+B, C trebuie apreciat în ce măsură acesta nu se datorează unor influențe parazite. În multe cazuri acest lucru este posibil.

Ținând cont de aceste aspecte în cele ce urmează nu s-au considerat ca reprezentând interacții reale decât acele spectre în care neaditivitățile observate nu pot proveni în nici un caz din imperfecțiunii experimentale. Cu alte cuvinte s-au urmărit exclusiv semnalele spectrale majore (de altfel sensibilitatea și rezoluția aparatului nici nu au permis să se urmărească evoluția semnalelor slabe cum ar fi benzile intermise la spin etc. decât în puține cazuri) luându-se în considerare numai modificări importante ale acestora.

Intrucât obiectivul îl constituie acele interacțiuni care au și consecințe optice studiile magnetice au fost utilizate numai ca metodă complementară pentru precizarea unor caracteristici la sistemele unde s-au observat interacții pe cale spectrală.

Cromoforii de cromofori alese au fost urmărite în matrici de diverse compoziții, în diverse condiții de sinteză, la diverse concentrații în cromofori, aceștia fiind considerați a priori ca factori susceptibili de a influența fenomenele de interacție.

Pe baza datelor descriptive alese în această fază s-a încercat identificarea mecanismelor care stau la baza neaditivităților observate în speranța de a găsi regulile mai mult sau mai puțin generale care controlează aceste fenomene.

În secțiunile de mai jos sînt prezentate datele obținute asupra sistemelor binare de cromofori precum și tentative de analiză a acestora. Pentru a se putea urmări și interpreta modificările spectrale în cazul ionilor cu spectre mai complicate sau mai puțin studiate, se face și un scurt comentariu în legătură cu spectrul respectivilor cromofori, folosind mai ales /4/ .

4.3.4. Sisteme binare în seriile 3,4 d

Pe ansamblul blocului d,f din tabelul periodic se pot obține peste șapte sute de sisteme binare de cromofori, iar numărul sistemelor ternare sau cuaternare este extrem de mare.

În seria 3d numărul perechilor posibile între elementele ce dau ioni cu configurații diferite d^0 și d^{10} este de 26. În studiul de față au fost investigate un număr de 25 sisteme ele fiind clasate, în mai multe categorii:

- sisteme cu interacții certe
- sisteme de interacții probabile
- sisteme aditive spectral

Trebuie precizat că sistemele abordate au fost urmărite într-un număr limitat de matrici și concentrații în cromofori. Astfel nu este exclus (deci nici prea probabil) ca o investigație încă și mai extinsă ar putea îmbogăți prima categorie.

4.3.4.1. Sisteme cu interacții certe

În această categorie se studiază numai perechile Cr-Cu, Cr-Mn, Mo-Mn, Ti-Mn.

4.3.4.1.1. Sistemul Cr-Cu /16/

S-a lucrat în matrici silicatică borice și fosfatice. În zona sticlelor silicatică normale s-au examinat sticle de forma 74% mol SiO_2 , 25% mol R_2O , 1% mol B_2O_3 ($R=Na, K$), 65% mol SiO_2 , 34% mol R_2O , 1% mol B_2O_3 , 50% mol SiO_2 , 50% mol R_2O și respectiv o matrice polinară 66% SiO_2 , 11% B_2O_3 , 2% Al_2O_3 , 6% CaO , 15% Na_2O . În cazul cu 25% și 34% mol R_2O ca și în matricea polinară se obțin spectre cu alură asemănătoare. Pentru exemplificare se prezintă în fig.4.35 spectrele sticlelor individuale pentru compoziția: 74% mol SiO_2 , 25% mol Na_2O , 1% mol K_2O , iar în figura 4.36 spectrele pachetelor Cr, Cu și Cr + Cu, sticlă în coloră pentru proba cu 65% mol SiO_2 , 34% mol Na_2O , 1% mol B_2O_3 . Conținutul în cromofori a fost în toate probele de respectiv 0,025% Cr_2O_3 și 0,25% CuO .

Sticlele cu Cr sînt verzii-gălbui nuanța de galben amplificîndu-se la substituirea Na-K și respectiv la creșterea cantității de R_2O .

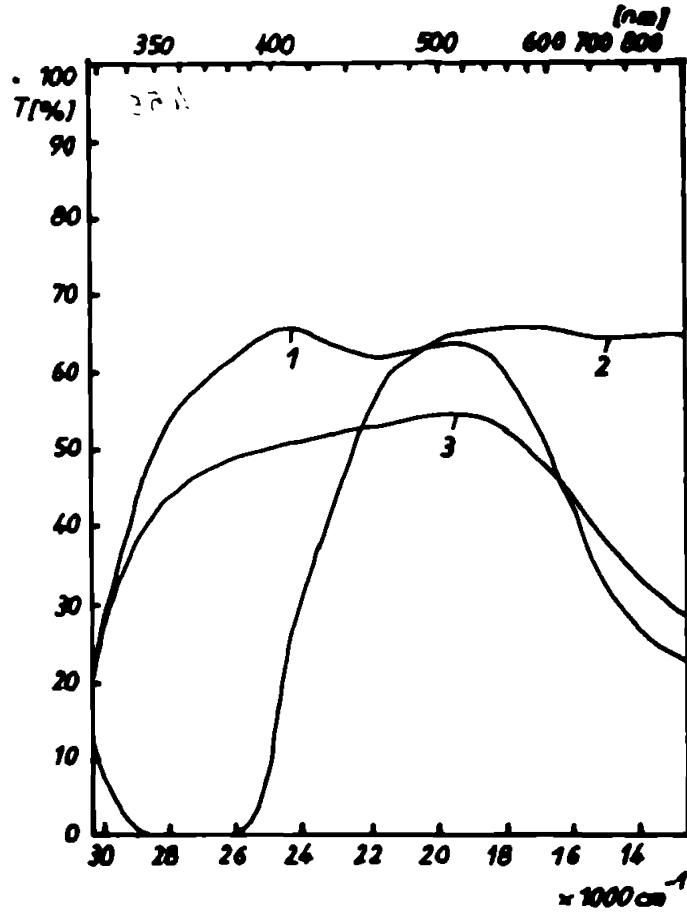


Fig.4.35. Spectrele sistemului Cr-Cu în $74 \text{ SiO}_2 \cdot 26 \text{ Na}_2\text{O}$
 1- Cr+Cu ; 2- Cr ; 3 - Cu .

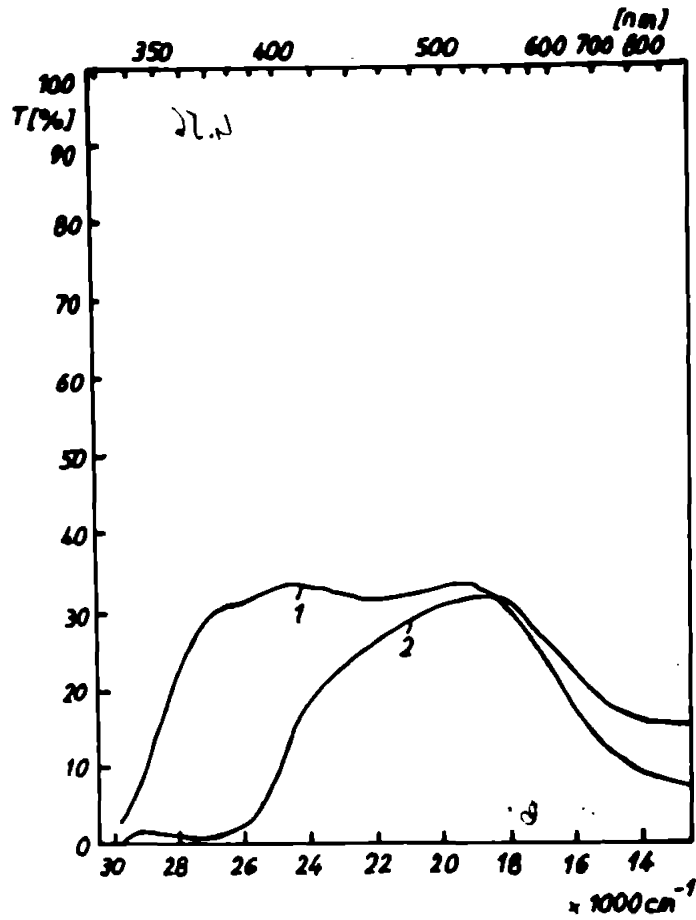


Fig.4.36. Spectrele pachetelor A,B; A+B,C la siste-
 mul Cr-Cu. 1 A+B, C ; 2 - A, B .

Sticlele cu Cu sînt albastre. Sticlele care conțin și Cr și Cu (pentru prescurtare vom folosi pentru probele care conțin simultan cromofori A și B, adică A+B, eticheta de "amestec calmic" iar pentru pachetul A, B pe cea de "amestec fizic") sînt la diferite nuanțe de verde-albăstrui.

La sticlele cu crom se observă puternica bandă de transfer ${}^1A_1 - {}^1T_2$ (λ_{\max} 370 nm) a Cr^{6+} care maschează tranziția spre ${}^4T_{1g}(F)$ a Cr^{3+} (vizibilă doar ca inflexiune precum și banda corespunzătoare lui ${}^4T_{2g}$ a Cr^{3+} (λ_{\max} 660 nm).

Spectrul sticlei cu cupru evidențiază banda ${}^2E_g - {}^2T_{2g}$ a Cu^{2+} (λ_{\max} 800 nm). La amestecarea Cr+Cu (curba 1, fig. 4.35 și curba 1, fig. 4.36) banda Cr^{6+} dispare complet sau este mult atenuată, absorbția din roșu fiind o rezultată a suprapunerii lui ${}^4T_{2g}$ a Cr^{3+} cu 2E_g sensibil amplificată a Cu^{2+} . Devine acum vizibilă și banda ${}^4T_{1g}(F)$ a Cr^{3+} . Urmărind semnalul Cr^{6+} se observă că la trecerea 26% mol Na_2O spre 35% mol Na_2O , gradul de atenuare al semnalului ${}^1A_1 - {}^1T_2$ scade puțin, la fel în cazul substituției Na-K.

Trebuie menționat că doza inițială de Cr^{6+} este mai mare cu cît crește cantitatea de Na_2O precum și la K_2O față de Na_2O (nuanța galbenă mai intensă).

Urmărind semnalul RES al Cu^{2+} pe situația sticlă cu Cu și respectiv sticlă Cr+Cu se obțin curbele din figura 4.37.

Nu interesează aici detaliile spectrului dar comparația cu datele de literatură /195-197/ arată că semnalul observat constituie linia principală și sateliții hiperfini normali ai unui ion de Cu^{2+} în D_{4h} .

În această zonă de g nu apar suprapuneri cu alte semnale din probă deoarece Cr^{3+} (singurul ion care are semnal dintre cei prezenți în probe are semnalul la valori g foarte mari /88/). De aceea amplificarea intensității semnalului Cu^{2+} (măsurători efectuate pe probe riguros egale ca și masă) la probele Cr+Cu indică creșterea dozei de Cu^{2+} confirmînd datele spectrului optic.

La creșterea basicității matricii fenomenul de neaditivitate spectrală dispare. În aceste matrici Cr se găsește inițial exclusiv ca Cr^{6+} . Probe cu 50% mol Na_2O sînt foarte intense colorate.

S-a urmărit efectul variației CuO/Cr_2O_3 pe o matrice cu

74% mol SiO_2 . Este necesară o scădere a raportului $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ până la 1:1 ca semnalul de Cr^{6+} să apară la probele de amestec chimic.

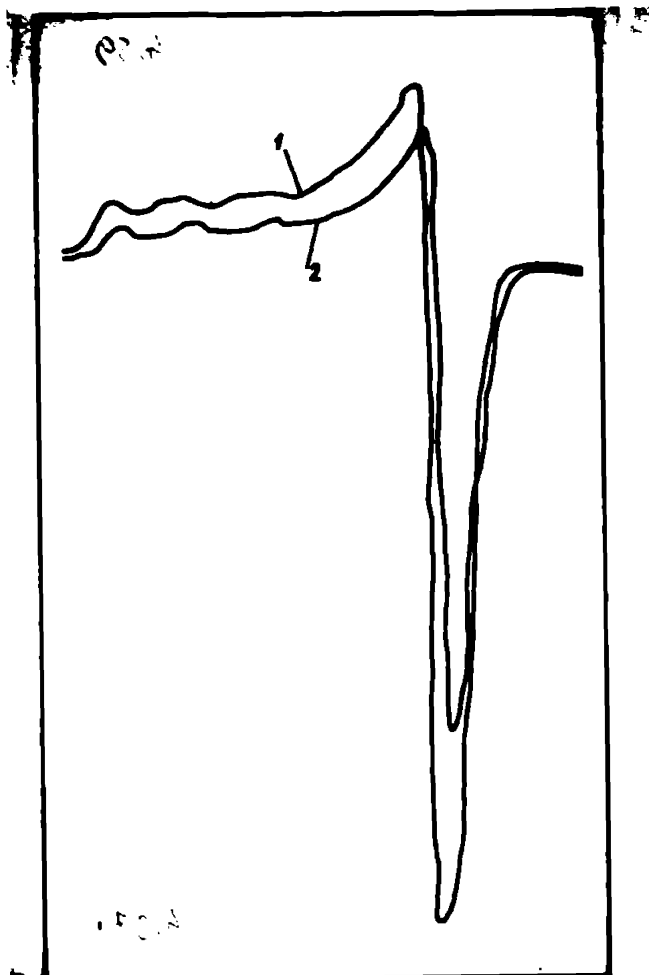


Fig.4.37. Semnale RRS la sistemul Cr-Cu

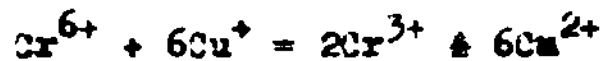
- 1- Proba conține Cr+Cu ;
2- Proba conține Cu

Pe matricile boratice studiate urmărirea efectelor de interacție este oarecum îngreunată de absorbția proprie (întinsă până la marginea vizibilului) a sticlei de bază. Probele examinate (0,054 Cr_2O_3 și 0,5% CuO în 85% mol B_2O_3 , 14% mol Na_2O 1% mol Al_2O_3) sînt aditive spectral, în limita erorilor experimentale.

În cazul sticlelor fosfatice acide (74% mol P_2O_5 , 26% mol Na_2O) Cr este prezent exclusiv ca și Cr^{3+} iar sticla de amestec chimic este aditivă în raport cu amestecul fizic.

Într-o sticlă mai bazică cu 60% mol Na_2O se prezervă aceeași situație. Modificările spectrale observate mai sus la probele de amestec chimic constă în atenuarea unor semnale și amplificarea altora fără apariția unor benzi noi. Pe baza lor se poate concluiza că are loc o scădere a cantității de Cr^{6+}

concomitent cu creșterea cantității de Cu^{2+} (legat de Cr^{3+} nu se poate afirma nimic deoarece în sticla inițială este mascată banda de frecvență mare iar în amestecul chimic cea de frecvență mică astfel încât nu se poate urmări evoluția nici uneia). Totuși modificările observate sugerează destul de net, că fenomenul ce determină variațiile din spectru este o simplă reacție redox de forma:



Această explicație este întărită și de faptul că ori de câte ori se realizează condiții potrivnice unei reacții redox fenomenul se atenuează sau dispare. Astfel în sticlele boratice sau cele silicatică bazice sînt de la început stabilizate cifrele mari de oxidare ale ambelor elemente tranziționale astfel că nu există reducătorul potrivit pentru a iniția reacția.

În sticlele fosfatice dimpotrivă cromul este extrem de stabil la forma Cr^{3+} din care nu poate fi deplasat.

Desigur un mecanism redox cere să admitem existența unor cantități însemnate de Cu^+ în sticlele silicatică ceea ce contravine imaginii curente asupra acestui aspect. Totuși trebuie menționat că și unele teste de fluorescență /67/, experiențe cu sticle de cupru topite sub presiune de oxigen /198/ sau unele studii privind mecanismele de formare ale rubinului /199, 200/ indică clar existența Cu^+ în matrici silicatică.

4.3.4.1.2. Sistemul Cr-Cu. Aplicații

O determinare interesantă, care poate fi făcută folosind efectele interacției Cr, Cu, se referă la aprecierea modului în care variază intensitatea benzilor Cr^{3+} la modificări ale compoziției matricii.

Așa cum s-a arătat în primul capitol, intensitatea benzilor de, inde atât de intensitatea sarcinii electrice de pe ligandi cît și de geometria poliedrului de coordinare, caracteristici care depind la rîndul lor sensibil de compoziția chimică a sticlei. Determinarea intensității benzii Cr^{3+} de pildă, într-o serie de matrici binare silico-alkaline nu este posibilă deoarece modificînd basicitatea se schimbă și valoarea raportului $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ astfel încît nu se poate aprecia în ce măsură o modificare observată a intensității se datorește schimbărilor în poliedrul de

coordinare sau variației cantității de Cr^{3+} .

Asigurând însă, cu ajutorul cuprului, blocarea totală a Cr sub formă de Cr^{3+} , pe intervalul compositional cercetat, devine posibilă examinarea efectelor de matrice asupra poliedrului de coordinare al Cr^{3+} .

Banda care poate fi urmărită este ${}^4T_{1g}$ (${}^4T_{2g}$ este mascată de introducerea cuprului).

S-a urmărit evoluția benzii ${}^4T_{1g}$ în setul de sticle:

74% mol SiO_2	25% Na_2O	1% mol B_2O_3
69% mol SiO_2	30% Na_2O	1% mol B_2O_3
64% mol SiO_2	35% Na_2O	1% mol B_2O_3
59% mol SiO_2	40% Na_2O	1% mol B_2O_3

(B_2O_3 introdus ca accelerator de topire).

În prima fază s-au urmărit matricile extreme în diverse raporturi $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Raportul optim trebuie să asigure deplasarea totală a Cr^{6+} dar la o doză de cupru care să nu conducă la mascarea lui ${}^4T_{1g}$ de către banda din I.R. a Cu^{2+} . S-a observat că introducând 0,5% CuO pentru 0,025% Cr_2O_3 se obțin spectre satisfăcătoare. Introducând aceste doze de cromofori în matricile date se obțin în coordonate $E-f(\bar{\nu})$, spectrele din figura 4.38.

Folosind relația:

$$E = \epsilon c \cdot l$$

unde: E - extincția determinată experimental

ϵ - coeficientul molar de extincție $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

c - concentrația de Cr^{3+} în mol/l sticlă

l - grosimea probei, în cm.

s-au calculat valorile lui ϵ pentru intervalul $25 \cdot 10^{-3} - 18 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ cu un pas de 1000 cm^{-1} .

Rezultatele calculului sînt prezentate în figura 4.39.

Se observă din fig.4.39 că odată cu creșterea basicității matricii au loc intensificări ale benzii ${}^4T_{1g}$ ceea ce este normal, ținând cont de faptul că are loc o creștere a polarizabilității liganzilor echivalentă cu o apropiere de ionul central ceea ce conduce /201/ la creșterea intensității.

Creșterile observate sînt însă mici (panta de creștere devine mai abruptă peste $\sim 40\%$ mol Na_2O) de unde rezultă că simetria poliedrului de coordinare al Cr^{3+} nu este afectată

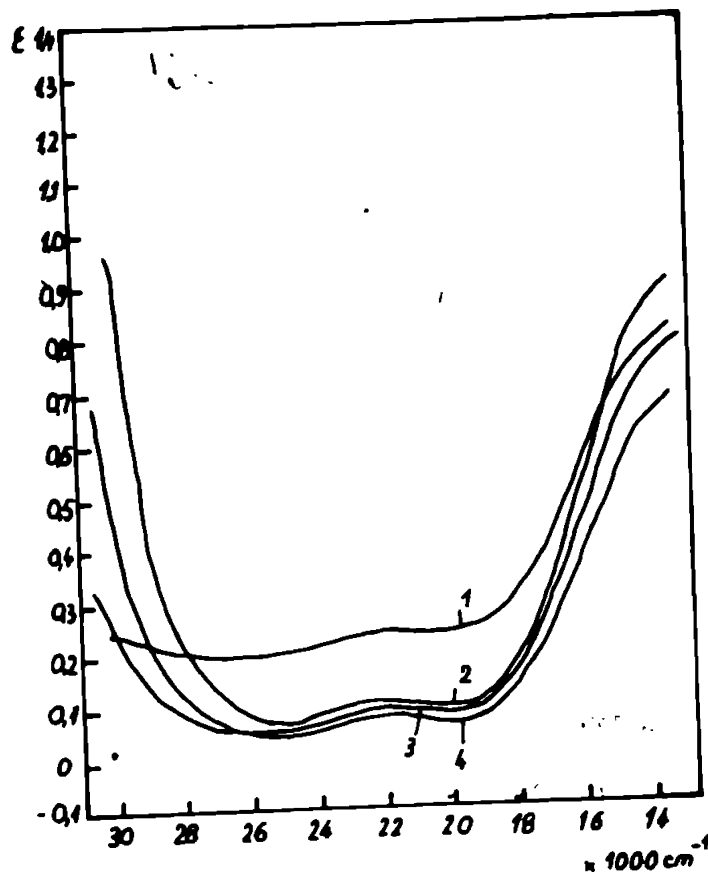


Fig.4.38. Sticlele silicatiche cu Cr+Cu, $E=f(\bar{\nu})$

1- 59 SiO₂ ; 2- 65 SiO₂; 3- 69 SiO₂; 4- 74 SiO₂

de aceste modificări de compoziție. Comparând apoi două sticle cu formatori diferiți având compozițiile
 65% mol SiO₂ 34% mol Na₂O 1% mol B₂O₃
 65% mol P₂O₅ 35% mol Na₂O 0,025% mol Cr₂O₃
 se ob., în datele din figura 4.40.

În sticla fosfatică Cr³⁺ are benzile practic în aceleași poziții ca și în cea silicatică, nefiind aici nevoie de introducerea Cu deoarece cromul este exclusiv Cr³⁺.

Examinarea curbelor arată că matricea fosfatică este ușor hipercromă în raport cu cea silicatică. Motivul structural care conduce la amplificarea benzii ⁴T_{1g} în asemenea matrici (creșterea este mică, în apropierea sondei erorilor experimentale) nu poate fi desprins din analiza acestor date și deocamdată nu ne este cunoscut.

4.3.4.1.3. Sistemul crom-mangan (Cr-Mn)

O comportare similară celei din Cr-Cu se evidențiază și în sistemul Cr-Mn /17/.

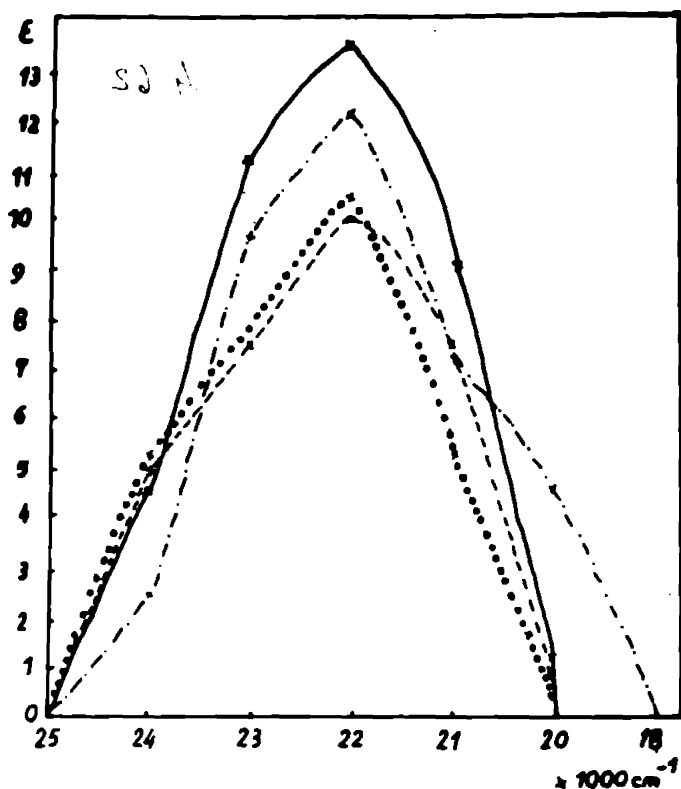


Fig.4.39. Sticle silicatiche cu Cr-Cu; $\epsilon = f(\bar{\nu})$
 (calculat) pentru domeniul tensii ${}^4T_{1g}$ a Cr^{3+}
 --- 74 SiO₂, ... 69 SiO₂, - - - 64 SiO₂, - 59 SiO₂

Compoziția probelor studiate pentru acest sistem este prezentată în tabelul nr.14

Compoziția probelor studiate		Tabelul nr.14		
Indi- cator 1	Compoziția sticlei 2	Colorant A 3	Colorant B 4	Temp de sinteză 5
S ₁	66% SiO ₂ , 11% B ₂ O ₃ , 15% Na ₂ O, 6% CaO, 2% Al ₂ O ₃	0,025% Cr ₂ O ₃	0,1% MnO	1450°
S ₂	73% SiO ₂ , 1% B ₂ O ₃ , 26% Na ₂ O	0,025% Cr ₂ O ₃	0,2% MnO	1450°
S ₃	74% SiO ₂ , 25% Na ₂ O	0,025% Cr ₂ O ₃	0,2% MnO	1500°
S ₄	65% SiO ₂ , 34% Na ₂ O	0,025% Cr ₂ O ₃	0,2% MnO	1500°

1	2	3	4	5
S ₅	50% SiO ₂ 49% Na ₂ O 1% B ₂ O ₃	0,025 Cr ₂ O ₃	0,8% MnO	1400°
B ₁	83,3% B ₂ O ₃ 2% Al ₂ O ₃ 14,7% Na ₂ O	0,1% Cr ₂ O ₃	0,6% MnO	850°
B ₂	65% B ₂ O ₃ 35% Na ₂ O	0,1% Cr ₂ O ₃	0,6% MnO	850°
B ₃	5% B ₂ O ₃ 50% Na ₂ O	0,1% Cr ₂ O ₃	0,6% MnO	850°
P ₁	74% P ₂ O ₅ 26% Na ₂ O	1% Cr ₂ O ₃	1% MnO	850°
P ₂	5% P ₂ O ₅ 50% Na ₂ O	1% Cr ₂ O ₃	5% MnO	850°
P ₃	40% P ₂ O ₅ 60% Na ₂ O	1% Cr ₂ O ₃	2% MnO	850°

În tabelul nr. 15 se prezintă culoarea și principalele semnale spectrale ale probelor studiate.

Tabelul nr. 15

Culorile și semnalele spectrale ale probelor reprezentative

Proba	Culoarea	Posiția benzilor max (nm)	Transițiile responsabile de benzi
1	2	3	4
S2A	verde	665, 450; 365	1, 2; 3
S2B	purpurie	490	4
S2a+B	purpurie incis	665, 490; 365	1, 4; 2; 3
S3A	galben versui	665, 365	1; 3
S3B	violet indigo	520	4

1	2	3	4
S3A+B	mov maroniu	520; 365	4; 3
S4A	verde galbui	665; 365	1; 3
S4B	f.slab ros	360; 410; 510	5; 6
S4A+B	violet intens	665; 520; 365	1; 4; 3
S5A	galben slab- versui	365	3
S5B	mov-intens	520	4
S5A+B	violet maroniu	520; 361	4; 3
B1A	verde	630; 435; 365	1; 2; 3
L1B	ros-mar- niu	480	4
B1A+B	verde- galbui	630; 430; 365	1; 2; 3; 4
P2A	verde	660; 450	1; 2
P2B	slab-ros	360; 410; 520	4; 5; 6
P2A+B	verde		1; 2
P3A	verde	660; 450	1; 2
P3B	purpuriu violet	515	4
P3A+B	verde- incalz	660; 450	1; 2; 4
S3C	incolor	abs.nediferențiate	
S4C	incolor	"	
S5C		"	

$${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g} = 1; {}^4A_{2g} - {}^4T_{1g} = 2; {}^1A_1 - {}^1T_2 = 3; {}^5E_g - {}^5T_{2g} = 4; {}^4E_g(D) + {}^4T_2(D) = 5; {}^4E_g + {}^4A_1(G) = 6$$

Transițiile corespunzând benzilor sînt notate după Mal-
liken. Compozițiile sînt desemnate după indicativul din tabe-
lul nr. 14, indicele desemnînd funcția probei în cadrul unui
set. Atribuirea tranzițiilor s-a făcut în ipoteza valabilită-
ții unui model "T.C.C." pentru descrierea sistemului de nive-
le energetice ale complexilor, exceptînd cazul Cr(VI) impli-
cat în mod cert într-un complex tetraedric "covalent". La a-
mestecarea celor doi coloranți se observă o scădere puterni-

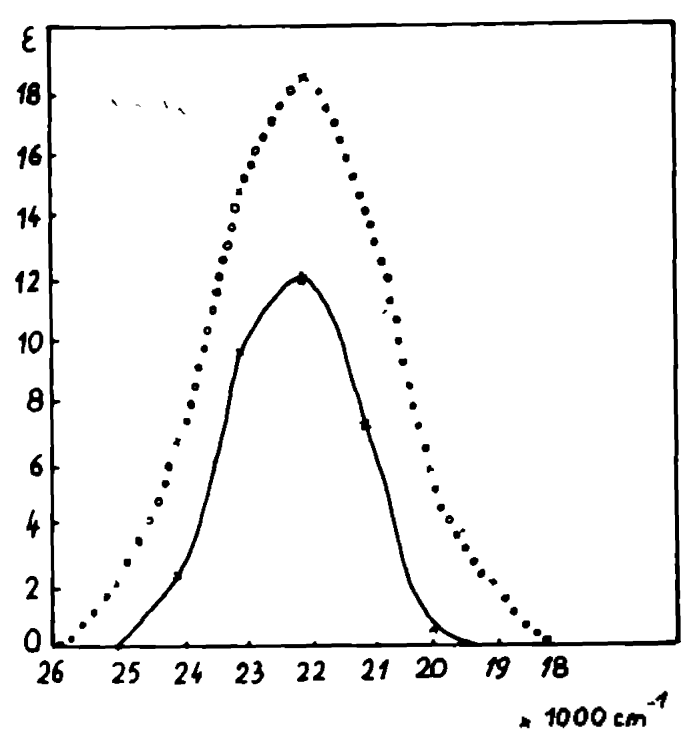


Fig.4.40. $\epsilon = f(\bar{\nu})$ pentru banda ${}^4T_{1g}$ a Cr^{3+} la sticle oxidice
 — 65 SiO_2 34 Na_2O 1 B_2O_3
 ... 65 P_2O_5 35 Na_2O

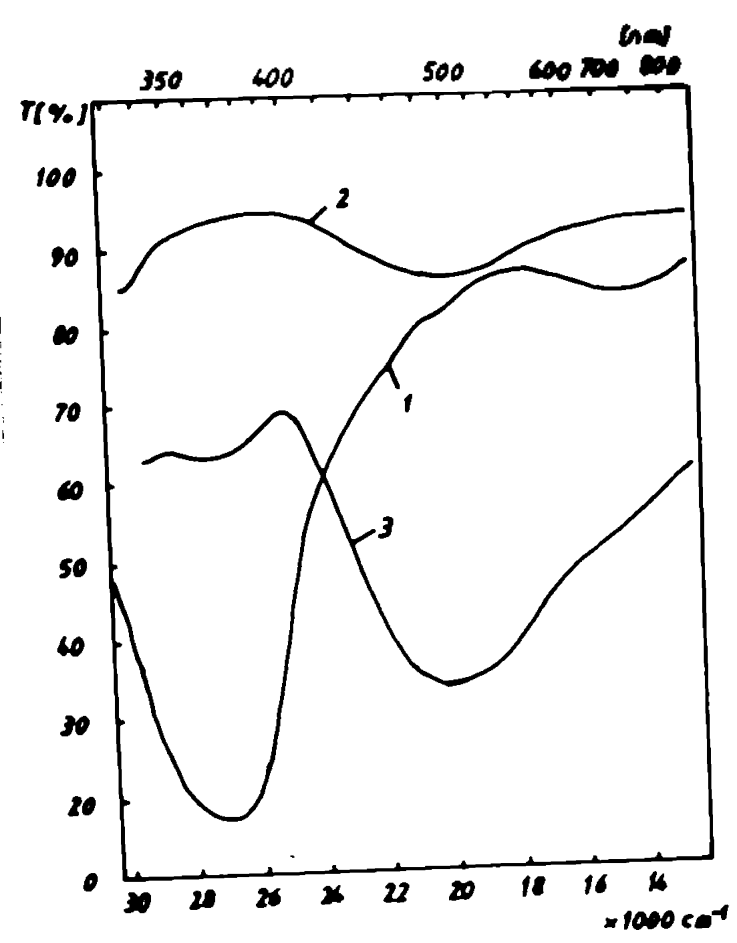
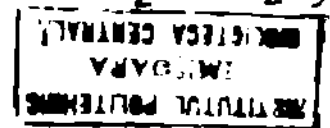


Fig.4.41. Spectrele sistemului Cr^{3+} în 74 SiO_2 25 Na_2O 1 P_2O_5
 1- Cr^{3+} ; 2- Mn^{2+} ; 3 - $Cr^{3+} + Mn^{2+}$.



că a intensității benzii Cr(VI) (fig.4.41, curba A+B) concomiten-
 ță cu intensificarea netă a benzii ${}^5E_g - {}^5T_{2g}$ a Mn(III) care acoperă
 ră inflexiunea reprezentând banda ${}^4A_{2g} - {}^4T_{1g}(F)$ a Cr(III). Tri-
 pletul de frecvență joasă al Cr(III) este vizibil sub forma unei
 inflexiuni datorită extinderii benzii Mn(III). Efectele spectra-
 lele interacțiunii celor 2 cromofori sînt și mai net ilustrate
 de comportarea curbelor A,B (fig.4.42, curba A,B) și respectiv
 A+B,C.

Cît privește mecanismul de interacțiune acesta este aproa-
 pe sigur o reacție redox, implicînd cuplurile $Mn(II) \rightleftharpoons Mn(III)$
 și respectiv $Cr(III) \rightleftharpoons Cr(VI)$, care are loc în topitură. Trebuie
 amintit că încă W.C.Taylor (1922) recomanda utilizarea unor mici
 cantități de cromat ca și adaosuri de colorare alături de MnO_2
 /202/. (Rolul cromatului constă tocmai în oxidarea Mn(II) la
 Mn(III) acesta la rîndul lui oxidînd apoi Fe(II)).

Reluarea determinărilor pe sticlă de compoziție S1 res-
 pectiv S4 conduce la aceleași rezultate.

Substituirea, în matricea S2 a Na cu K anulează interac-
 țiunea dintre Cr și Mn. Același lucru este valabil și pentru o
 compoziție SiO_2 50% mol Na_2O 50% mol.

Aceasta probabil deoarece de la început Mn este aproape
 total sub formă de Mn(III) în aceste matrici. În sistemul binar
 $SiO_2 - Na_2O$ limita pînă la care interacțiunea Cr-Mn este net vi-
 sibilă spectral se situează la 42% mol Na_2O .

b) Sticle boratice

În cazul sticlelor boro-alkaline există de asemenea un e-
 cilibru între Cr(III) și Cr(VI) care se deplasează spre Cr(VI)
 odată cu creșterea alcalinității. Pe baza datelor spectrale nu
 se poate aprecia însă dacă la același conținut molar de Na_2O
 sticlele boratice au o valoare a raportului Cr(III)/Cr(VI) dife-
 ferită de cea a sticlelor silicatiche.

Ecilibrul $Mn(III) \rightleftharpoons Mn(II)$ este deplasat spre dreapta
 comparînd cu sticlele silicatiche.

Mixarea cromoforilor nu conduce la apariția unor efecte
 de interacțiune, curba spectrală a sticlei de amestec fiind a-
 ditivă în raport cu cromoforii singulari.

Și în cazul compozițiilor B2 și B3 (la B2 s-a lucrat și
 pentru cuplurile 0,05 $Cr_2O_3 - 0,2 MnO$, 0,075 $Cr_2O_3 - 0,2 MnO$)
 de 1 se observă o creștere a concentrațiilor de Cr(VI) și res-
 pectiv Mn(III) (la sticlele cu cromofori unari) efectele de

interacțiune lipsesc din spectru. Culoarele observate la aceste secțiuni de probe sînt la fel, aditive (pentru sticlele A+B).

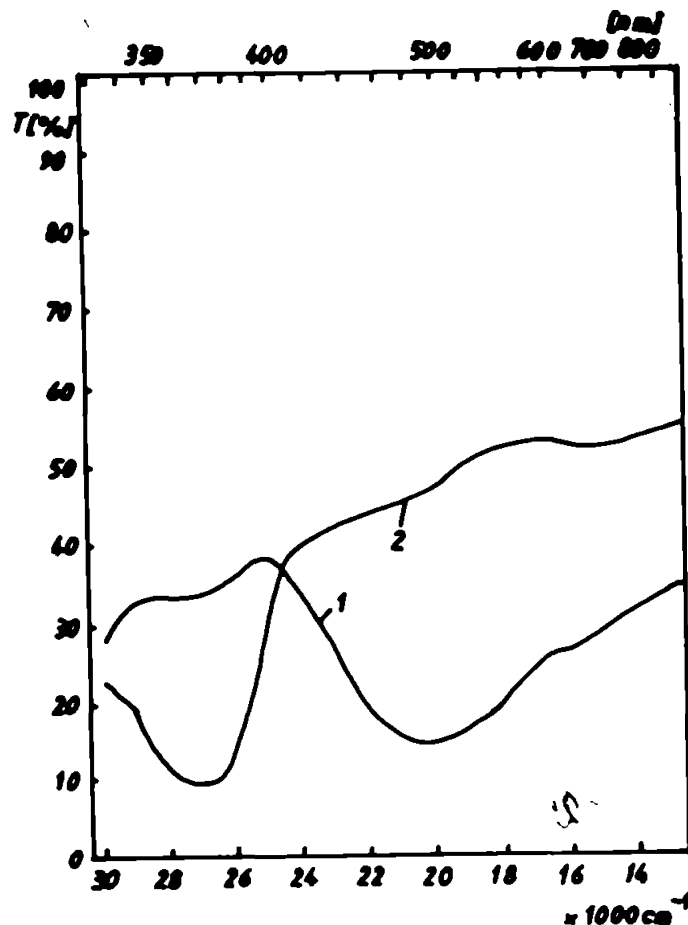


Fig.4.42. Spectrele pachetelor A, B, A+B, C la sistemul Cr-Mn.

1 - A+B, C ; 2 - A, B

În lumina celor de mai sus se impune constatarea că topiturile borocalcine nu favorizează derularea reacțiilor redox amintite mai sus.

Nu este clar motivul pentru care matricile boratice se comportă diferit de cele silicice. Poate conținutul redus de Mn(II) al acestor sticle face ca, condițiile inițiale pentru o reacție redox între Cr(VI) și Mn(II) să nu fie realizabile.

o) Sticle fosfatice

În cazul sticlelor fosfatice situația se păstrează în linii mari asemănătoare celei de la matricile borice. Trebuie precizat că în cazul Cr, matricile fosfatice stabilizează puternic Cr(III). Deși în /67/ se arată că topiturile alcaline-fosfatice își schimbă culoarea de la verde la galben (Cr(III)-Cr(VI)) la $\sim 45\%$ Na₂O, încercările noastre efectuate pînă la marginea domeniului de vitrefiere (topire în aer) au condus numai la obținerea unei sticle

verde crud. Spectrele acestor sticle evidențiază numai benzile Cr(III) în pozițiile similare celor din sticlele silicaticе, banda ${}^1A_2-{}^1T_2$ a Cr(VI) fiind practic absentă.

În cazul Mn în condițiile de lucru date, acesta apare exclusiv la Mn(II) pînă la 50% M Na_2O vezi /12/. Deplasarea bruscă și intensă spre dreapta a echilibrului Mn(II) Mn(III) la depășirea de 50% mol Na_2O nu conduce la apariția efectelor de interacție, acestea nefiind prezente nici în zona acidă (probele P1 și P2). În cazul acestor sticle, puternica stabilizare a Cr(III), constituie un motiv serios pentru blocarea transferului redox. În zona acidă se adaugă și mobilitatea redox scăzută a Mn(II).

Probabil că și alte particularități structurale ale matricilor în cauză (mai ales în topitură) dintre care unele similare cu cele ale sistemelor borice concurează la împiedicarea transferului electroni între partenerii tranziționali.

În concluzie, din datele de mai sus rezultă că în cazul prezenței simultane a Cr și Mn în sticlele oxidice este posibilă declanșarea unei reacții redox (în fază de topitură) în care Cr(VI) acționează ca oxidant asupra Mn(II).

Aceste reacții au consecințe vizibile asupra slurii spectrelor electronice ale sticlelor de amestec provocînd și o intensificare a culorii acestora și o deplasare a ei spre purpuriu. Fenomenul este puternic influențat de natura oxizilor formatori.

Sticlele silicaticе evidențiază net efectele interacției care este însă blocată în cazul unor matrici borice sau fosfatice.

4.3.4.1.4. Sistemul Ti-Mn

Încercări legate de acest sistem au fost efectuate în sticle silicaticе de forma 74% mol SiO_2 25% mol Na_2O 1% mol B_2O_3 (1% TiO_2 0,2% MnO) în sticle fosfatice de forma 74% mol P_2O_5 26% mol Na_2O (0,3% TiO_2 , 5% MnO), 40% mol P_2O_5 60% mol Na_2O (0,3% TiO_2 , 2% MnO), 40% mol P_2O_5 60% mol ZnO (0,3 TiO_2 , 2% MnO) fără a se constata vreo abatere de la aditivitatea pe probele de amestec chimic. Lucrînd însă, în cadrul unui set de experimente legate de fenomene de cooperare la nivelul fluorescenței ionilor tranziționali, pe o matrice de forma 12,91% B_2O_3 48,75% P_2O_5 11,96% ZnO 6,7% CaO 7,74% BaO 11,94% Na_2O

s-au obținut spectrele din figura 4.43.

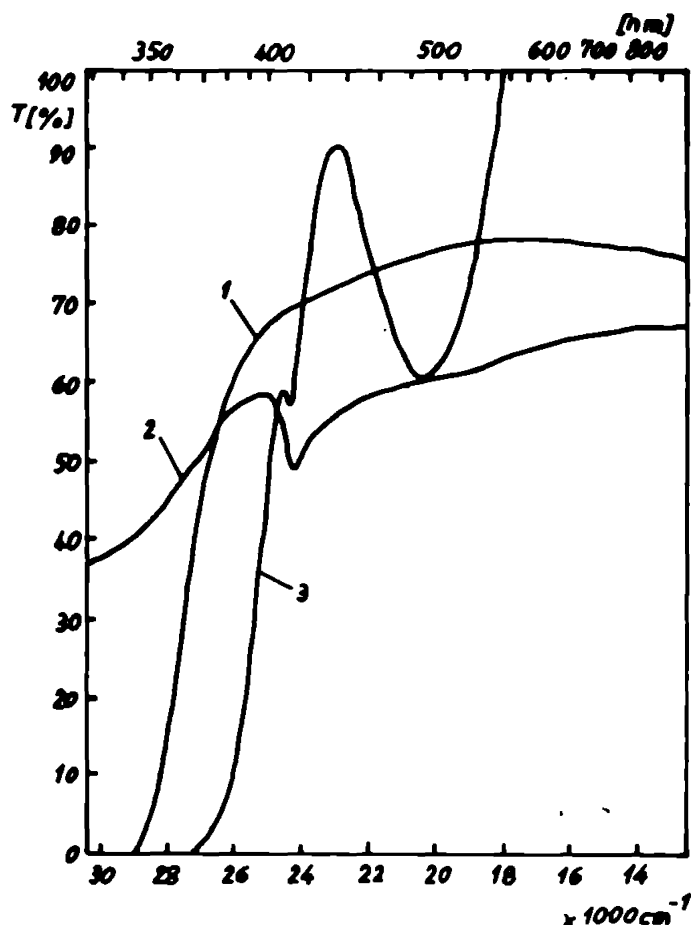


Fig.4.43. Spectrele sistemului Ti-Mn în 48,75% P_2O_5
 12,9% B_2O_3 11,96% ZnO 6,7% CaO 7,74% SrO
 11,34% Na_2O
 1 - Ti ; 2 - Mn ; 3 - Ti+Mn

Curbele sînt prezentate avînd intervalul de transmisie 0-20 extins pe întreaga scellă pentru a putea sesiza mai exact poziția benzilor.

Se observă că probe cu Ti (slab-gălbui) conține exclusiv Ti^{4+} (denivelarea slabă din zona albastră se datorează unor urme de Fe^{3+} iar cea cu Mn (foarte slab roz) Mn^{2+} și o foarte mică cantitate de Mn^{3+} (pe spectralul 0-100 al probei cu Mn în zona de absorbție a Mn^{3+} se vede o slabă inflexiune amplificată mult pe spectralul 0-20).

Probe cu Ti+Mn este însă roz intens cu nuanțe roșii și prezintă un maxim intens în zona benzii ${}^5T_{2g}$ a lui Mn^{3+} . Cu alte cuvinte pare să sîibă loc o reacție redox de formă:



Semnelul propriu Ti^{3+} nu se observă dar banda Mn^{3+} este foarte lată în probe cercetate, mascând zona în care banda Ti^{3+} ar trebui să apară.

4.3.4.1.5. Sistemul Mo-Mn

Așa cum s-a arătat în secțiunea 4.1 numărul eroneforilor generați de elementele din seriile 4-5 d nu este prea mare. Deoarece moliibdenul este unul din elementele care cel puțin în matrici fosfatice opere la diverse cifre de oxidare s-au studiat unele sisteme în care acesta participă. S-a lucrat exclusiv pe sticle fosfatice deoarece în condiții redox realizabile în laborator moliibdenul nu poate fi adus la cifre de oxidare inferioare lui 6+ în matrici borice și silicice.

Compozițiile studiate precum și culorile principalelor matrici cercetate sînt prezentate în tabelul 16. Probele conțin respectiv 5% MnO_2 și 1% Na_2MoO_4 .

Compoziția și culorile probelor

Tabelul 16

Indicativ	Compoziția matricii (% mol)	Culoarea	Obs.
1	2	3	4
P1A	74 P_2O_5 -26 Na_2O	f.slab ros	-
P1B		galbenă	-
P1A+B		galbenă	-
P2A	74 P_2O_5 -26 ZnO	f.slab ros	-
P2B		galben portocaliu	
P2A+B		galben portocaliu	
P3A	64 P_2O_5 -36 Na_2O	f.slab ros	
P3B		verde-gălbui	
P3A+B		verde-gălbui	
P4A	64 P_2O_5 - 36 ZnO	slab ros	-
P4B		portocaliu	
P4A+B		portocaliu	
P5A	64 P_2O_5 -36 K_2O	ros	
P5B		verde	
P5A+B		galben-versui	

1	2	3	4
P6A	60 P ₂ O ₅ - 40 Na ₂ O	roz	
P6B		verde	
P6A+B		galben-versui	
P7A	55 P ₂ O ₅ - 45 Na ₂ O	roz	
P7B		galben slab versui	
P7A+B		verde slab galbui	
P8A	52 P ₂ O ₅ - 48 Na ₂ O	roz	
P8B		verde albastrui	
P8A+B		slab versui	
P9A	54 P ₂ O ₅ - 46 ZnO	f.slub roz	
P9B		portocaliu	
P9A+B		portocaliu	
P10A	44 P ₂ O ₅ - 56 Na ₂ O	purpuriu	
P10B		verde albastrui	
P10A+B		slab purpuriu	
P11A	40 P ₂ O ₅ - 60 Na ₂ O	purpuriu	
P11B		incolor	
P11A+B		purpuriu	

In figurile 4.44, 4.45, 4.46, se prezintă curbele spectrale ale unora din probele tabelate.

Ținând cont de discuția de la 4.1.2 privind stiolele depuse cu Mo și de cea de la 4.2.3 asupra celor colorate cu Mn interpretarea spectrelor din figurile anterioare poate fi făcută complet.

Astfel în matricea P1 molibdenul apare ca Mo³⁺ iar Mn ca Mn²⁺ spectrul probei de amestec chimic fiind editiv. În momentul în care basicitatea matricii permite și stabilizarea Mo⁵⁺ apar și primele semne de interacțiune astfel încât la P5 probe de amestec chimic conține ceva mai mult Mo⁵⁺ decât probe P5B. În probe P7 în prezența Mn are loc o amplificare netă a benzii din domeniul roșu a Mo⁵⁺ (stiolele P7A conține Mo³⁺ și Mo⁵⁺) dar se vede chiar și apariția Mo⁶⁺ prin intensificarea absorbției în UV. Reluând aceleași probe însă la un conținut de 10% MnO se observă o

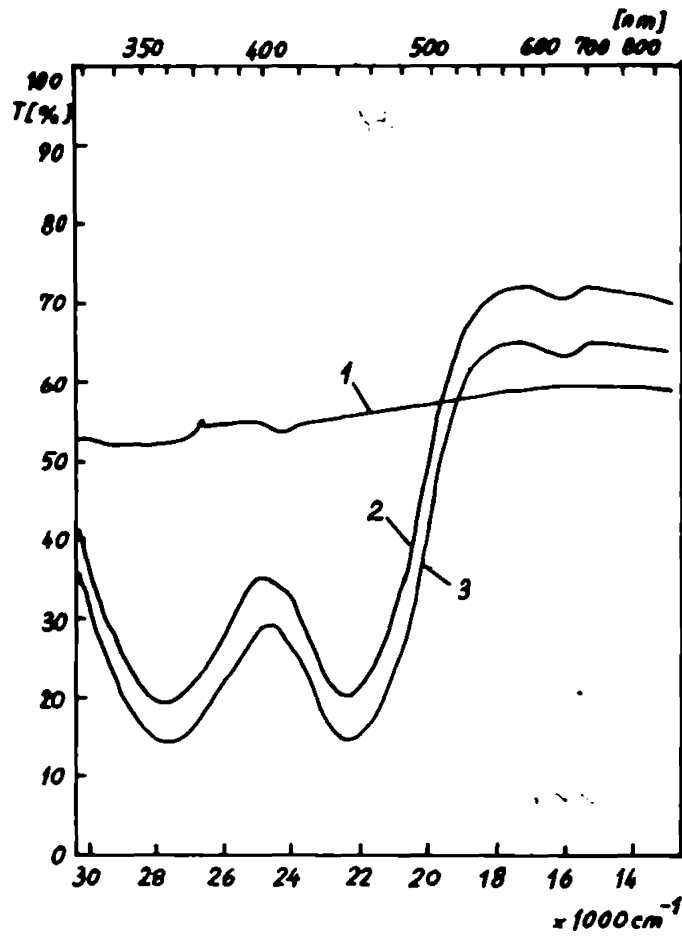


Fig.4.44. Spectrele sistemului Mo-Mn in 74 P₂O₅ 26 Na₂O
 1- Mn ; 2 - Mo ; 3 - Mo+Mn

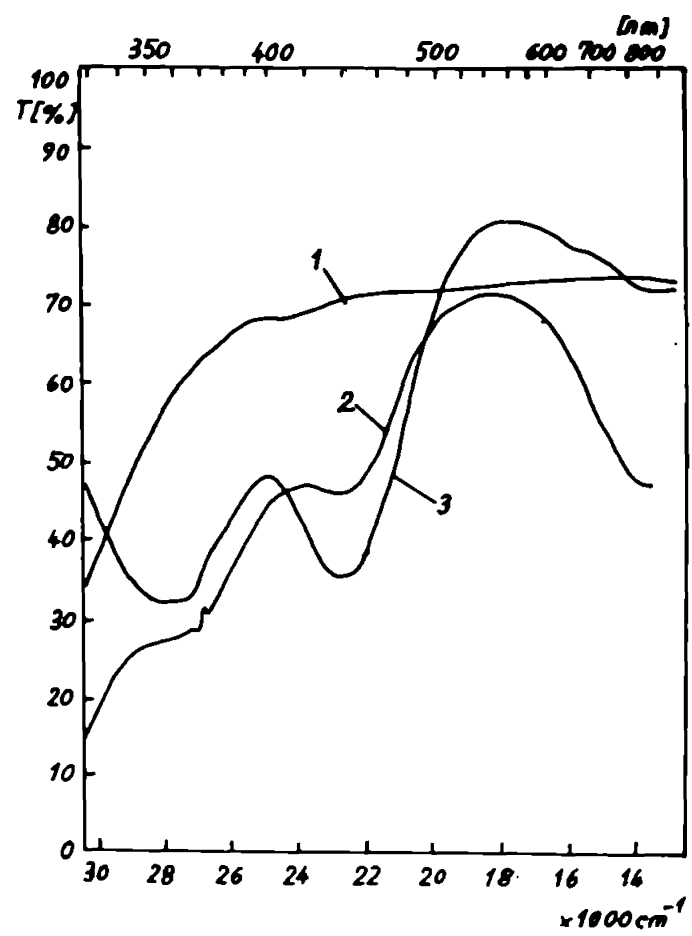


Fig.4.45. Spectrele sistemului Mo-Mn in 52P₂O₅ 48 Na₂O
 1- Mn ; 2- Mo+Mn ; 3 - Mo .

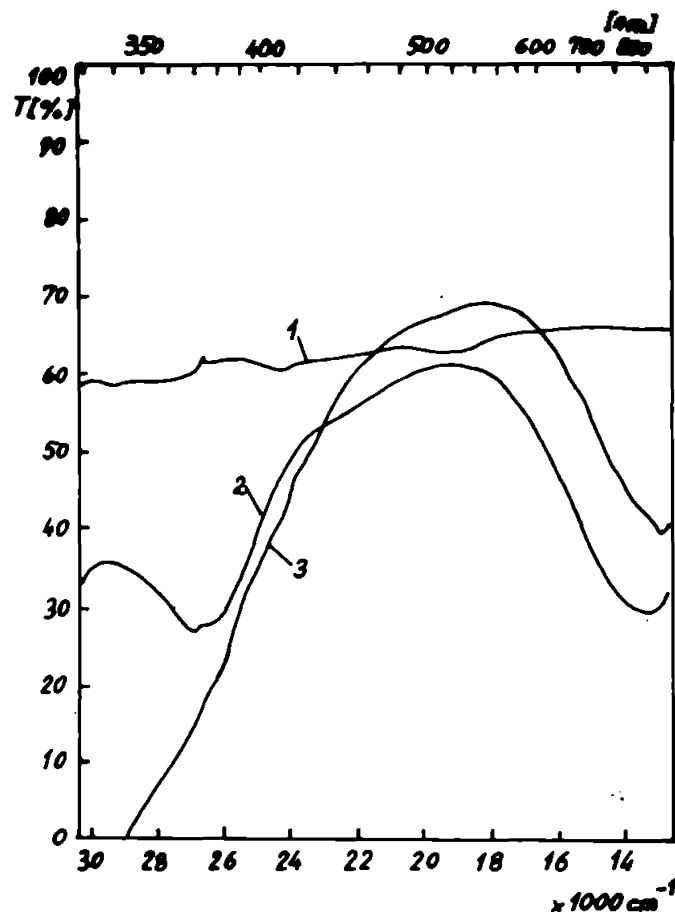


Fig.4.46. Spectrele sistemului Mo-Mn în 44 P_2O_5 56 Na_2O
 1 - Mn ; 2 - Mo ; 3 - Mo + Mn

situație similară celei anterioare dar cu stenuarea și mai netă a semnalelor Mo^{3+} . Reducând deza de MnO la 0,5% sticla de amestec chimic devine din nou aditivă. La 52% mol P_2O_5 (PB) sticla conține inițial numai Mo^{5+} și Mo^{6+} , Mn^{3+} și Mn^{2+} . La amestecare are loc o scădere netă, observabilă și coloristic, a dezei de Mn^{3+} , dar și a celei de Mo^{5+} concomitent cu creșterea celei de Mo^{6+} . Probele din sistemul $P_2O_5 - ZnO$ practic sînt inactive.

Deși explicatia fenomenelor spectrale observate rezidă tot în procese redox în care sînt implicate cuplurile Mo^{3+}/Mo^{5+} și Mo^{5+}/Mo^{6+} împreună cu Mn^{2+}/Mn^{3+} . Se observă că în matricile care stabilizează puternic cifrele joase de oxidare cum sînt cele acide sau toate matricile cu ZnO nu au loc interacții. La fel în matricile foarte bazice (P11) care stabilizează cifrele mari de oxidare. Numai în matricile intermediare apare o mobilitate redox suficientă pentru interacțiuni.

Trebuie remarcat că în probele numai cu Mn acesta apare exclusiv ca Mn^{2+} pînă ce oxidul format nu scade sub 50% mol.

Cu alte cuvinte, cel puțin la temperatura camerei aceste matrici nu conțin Mn^{3+} . Ținând însă cont că sursa de Mn a fost MnO_2 , sistemul în faza de topitură conține cel puțin în momentele inițiale și ioni ai Mn la cifre de oxidare superioare cu care ioni Mo pot reacționa.

Importanța acestui sistem rezidă în special în aceea că arată că și în topiturile fosfatice pentru anumite cupluri de depunți există condiții necesare unor interacțiuni de natură redox, care modifică semnificativ spectrele sticlelor de amestec chimic.

4.3.4.2. Sisteme cu interacții probabile

4.3.4.2.1. Sistemul Mn - V

Reprezentantul tipic al acestei categorii este sistemul Mn-V. Cercetările s-au efectuat asupra unei game de compoziții prezentate în tabelul 17

Compoziția și culoarea probelor

TABELUL nr.17

Indicativ	Compoziția sticlei % mol	Conținutul Mn MnO	Conținutul V(V_2O_5)	Culoare
S1A	74 SiO_2 25 Na_2O 1 B_2O_3	0,4		nev
S1B			1,2	verzui
S1A+B		0,4	1,2	roz-mare- niu
S2A	74 SiO_2 25 K_2O 1 B_2O_3	0,4		nev intens
S2B			1,2	f.slab ver- zui
S2A+B		0,4	1,2	slab nev
S3A	65 SiO_2 34 Na_2O 1 B_2O_3	0,4		nev
S3B			1,2	slab verzui
S3A+B		0,4	1,2	nev mare- niu slab
S3A		0,4		nev
S3B			2,5	verde
S3A+B		0,4	2,5	verde găl- bui
S4A	50 SiO_2 50 Na_2O	0,4		nev intens
S4A+B		0,4	2,5	nev
S4B			2,5	slab verde

P1A	74 P ₂ O ₅	26 Na ₂ O	5		f.slab ros
P1B				0,6	galben versui
P1A+B			5	0,6	galben versui
P2A	45 P ₂ O ₅	55 Na ₂ O	2		nev
P2B				0,3	verde
P2A+B			2	0,3	nev

Examinarea datelor coloristice din tabel sugerează unele situații de nedeterminabilitate. Aceste date calitative (deși oferă indicații foarte utile) nu pot trage însă problema decât în unele cazuri favorabile în care culoarea rezultată la amestec aditiv poate fi ușor apreciată, iar cea experimentală diferă net de cea așteptată. De sigur există posibilitatea de a urmări cantitativ variațiile coloristice folosind diagramele tricromatice. Practic însă determinările experimentale efectuate pe un aparat MOM-COLOR în vederea determinării valorilor X, Y, Z nu sînt suficient de exacte datorită absorbției relativ scăzute a probelor și pierderilor (neuniforme cu) prin transmisie.

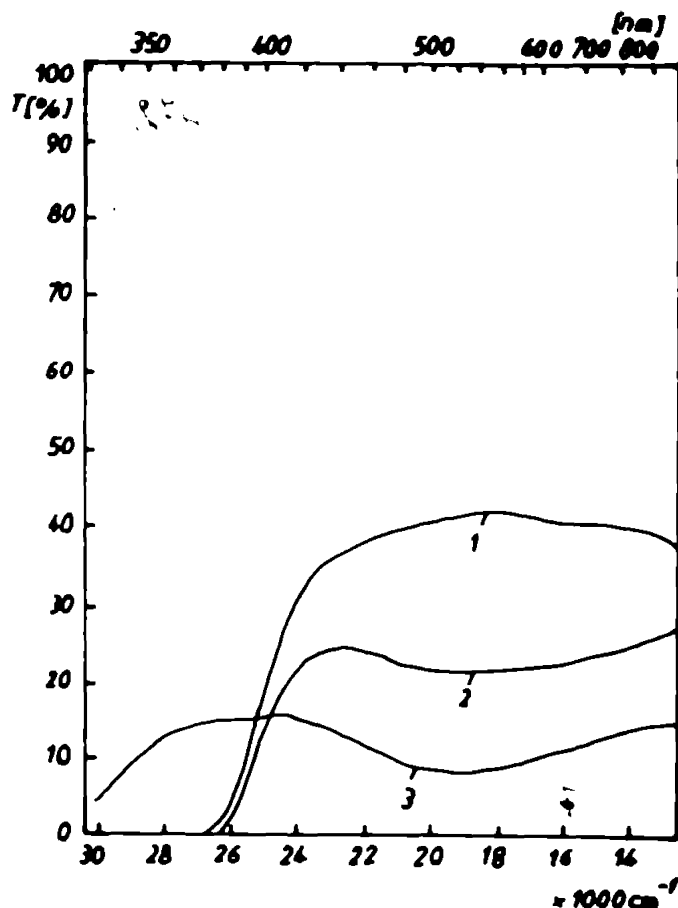


Fig.4.47. Spectrele sistemului Mn-V în 74 SiO₂ 25 K₂O 1 B₂O₃
1 - V ; 2 - Mn ; 3 - Mn + V .

Analiza curbelor spectrale oferă în general concluzii mult mai nete decât cazurile de mascare reciprocă a benzilor suficient de complet pentru a nu putea urmări evoluția unei specii implicate.

Sistemul Mn-V nu este într-o situație atât de defavorabilă deși prezintă unele dificultăți destul de serioase și sub aspect spectral. Astfel, în cazul sticlelor silicice așa cum s-a arătat mai sus coexistă V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} și singurul semnal mai net pe domeniul vizibil îl constituie envelope de la 650 nm care include contribuții atât ale V^{3+} cât și ale V^{4+} . Spectrul probelor S1 pare editiv așa cum arată și culerile. În schimb la probele S2 (figura 4.47) se observă o ușoară scădere a cantității de Mn^{3+} la probe SA+B în raport cu S3 (semnalele V sînt măscate de Mn^{3+}).

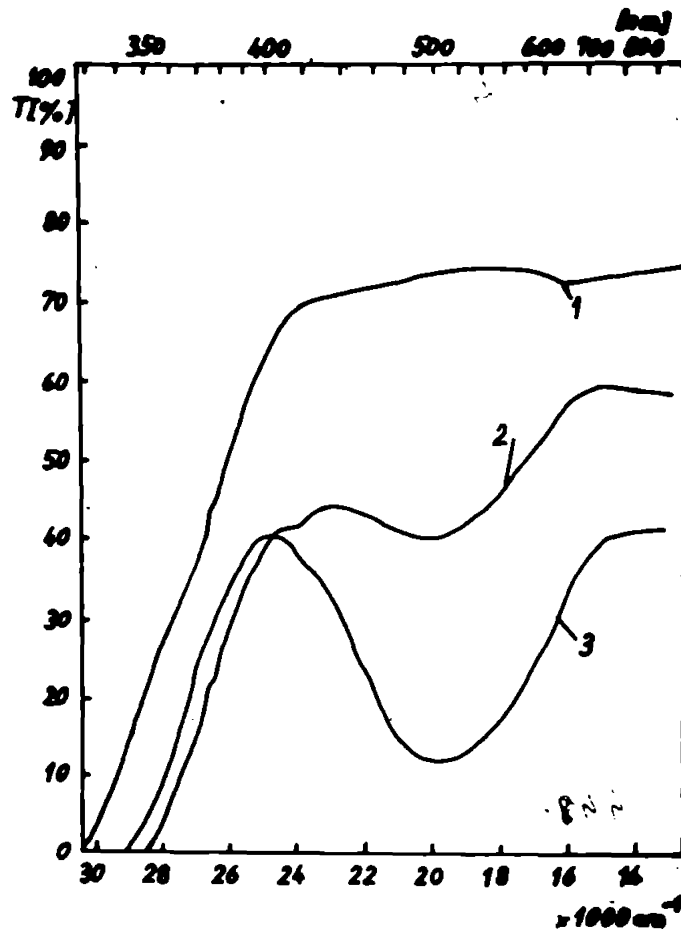
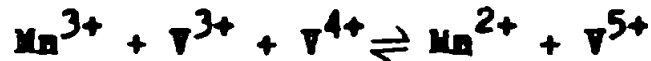


Fig.4.48. Spectrele sistemului V-Mn în 65SiO₂ 34Na₂O
1 B₂O₃
1 - 1,2% V₂O₅(V) ; 2 - V+Mn ; 3 - Mn .

Scăderea este în limite erorilor experimentale astfel încât nu permite concluzie certă.

Fenomenul se intensifică, pe matricea S3 (fig.4.48) în spe-

ciel la introducerea unei cantități mai mari de V (2,5% V_2O_5) așa cum se observă în figura 4.49. Aici scăderea dozei de Mn^{3+} este dramatică la probe SA+B și se observă și o amplificație a absorbției datorate V^{5+} . În schimb, atenuarea semnalului de la ~ 650 nm care ar fi de așteptat în urma unei reacții de forma



nu se observă. Consumarea V^{3+} și V^{4+} , care în sticle inițiale apare în cantitate relativ mică ar fi de așteptat ținând cont de drastică scădere a dozei de Mn^{3+} . Este desigur posibil ca interacția redox să meargă pe altă cale având ca efect principal o redistribuire în echilibrul V^{3+}/V^{4+} și formarea doar a unei cantități de V^{5+} . Datele de care dispunem nu permit tranșarea acestei probleme de aceea sistemul a fost încadrat în această grupă. Totuși scăderea dozei de Mn^{3+} este atât de netă încât existența unei interacții redox pare foarte posibilă. În cazul celorlalte matrici investigate nu apar indicii nete de neaditivitate spectrală.

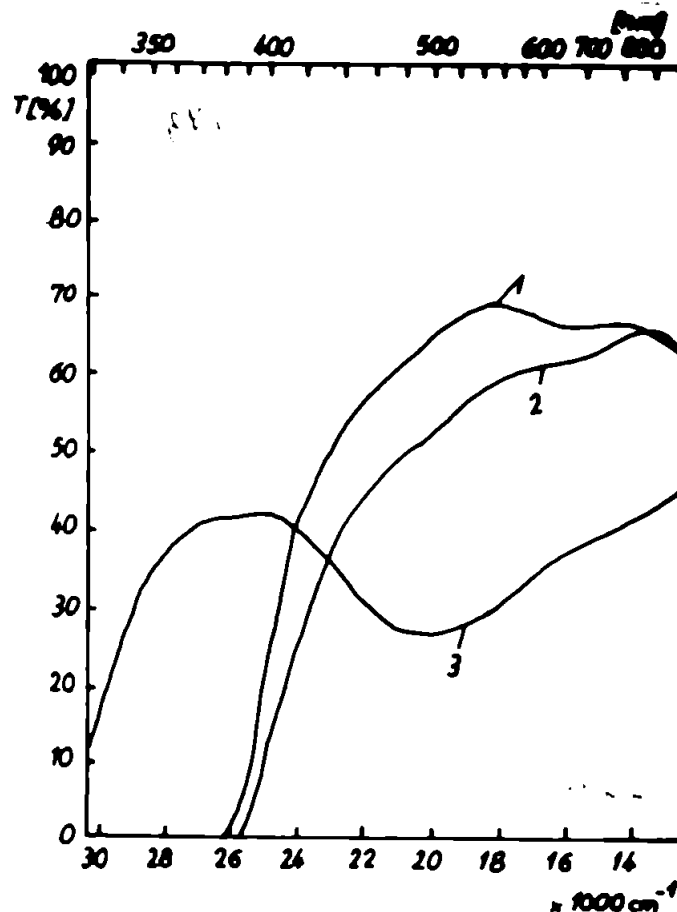


Fig.4.49. Spectrele sistemului V-Mn

1 - 2,5% V_2O_5 (V) ; 2 - V+Mn ; 3 - Mn .

4.3.4.2.2. Sistemul Cr - Ti

Un studiu efectuat /203/ asupra sticlelor silicatice depate cu Cr și avind cantități de TiO_2 de ordinul procentelor, concluziile pe baza evoluției culorilor de la verde-gălbui spre naranj odată cu creșterea temperaturii de tratament termic (pînă la 600°) că ar avea loc o deplasare a echilibrului Cr^{3+} spre Cr^{6+} spre dreapta ducind în final la $Cr_2O_7^{2-}$. Cercetări ulterioare ne-au arătat însă că fenomenul de cristalinizare al TiO_2 se manifestă la temperaturi mai scăzute decît se crezuse inițial astfel încît virajul coloristic observat în /203/ ar putea fi generat de formarea anatasului și nu neapărat de modificarea echilibrului redox între ioni cromați.

Pentru a lămurii problema s-au completat investigațiile inițiale cu un studiu asupra comportării sistemului Cr-Ti, în matrică borică. Compoziția probelor investigate este redată în tabelul 18

Compoziția probelor

Tabelul nr. 18

Gr. set.	Proba	Cr_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	Al_2O_3	Na_2O (%)	B_2O_3 (%)
SPT I	1	0,01	-	2	14,69	83,29
	2	0,01	0,5	2	14,62	82,86
	3	-	0,5	2	14,62	82,87
	4	-	-	2	14,7	83,30
SPT II	1	0,03	-	2	14,69	83,27
	2	0,03	1,5	2	14,47	81,99
	3	-	1,5	2	14,47	82,02
	4	-	-	-	-	-
SPT III	1	0,05	-	2	14,69	83,25
	2	0,05	2,5	2	14,31	81,13
	3	-	2,5	2	14,32	81,17
SPT IV	1	0,07	-	2	14,68	83,24
	2	0,07	3,5	2	14,16	80,26
	3	-	3,5	2	14,17	80,32
SPT V	1	0,09	-	2	14,68	83,22
	2	0,09	4,5	2	14,01	79,39
	3	-	4,5	2	14,02	79,47
SPT VI	1	0,11	-	2	14,68	83,20
	2	0,11	5,5	2	13,85	78,53
	3	-	5,5	2	13,87	76,62

Cr^{3+} Probele cu Cr prezintă obișnuit echilibru între Cr^{3+} și Cr^{6+} care le conferă o culoare verde-gălbui.

La probele cu TiO_2 cristalizarea (fără tratament termic) devine vizibilă cu ochiul liber la 2,5% TiO_2 . Formațiunile de policristale de culoare albă și respectiv meronie indică prezența concomitentă a rutilului și anatesului. La 2,5% TiO_2 sticla este meronie dar încă transparentă spectral, petele albicioase de rutil apărând la creșterea concentrației de TiO_2 .

Spectrele probelor transparente indică în toate cazurile o amplificare a absorbției în domeniul UV și albastru pentru cazul Cr+Ti față de cazul Cr.

De pildă în cazul setului IV comportarea pachetelor A,B și A+B,C figura 4.50, indică clar acest lucru (sticlele lustruite, avînd rigures aceeași grosime).

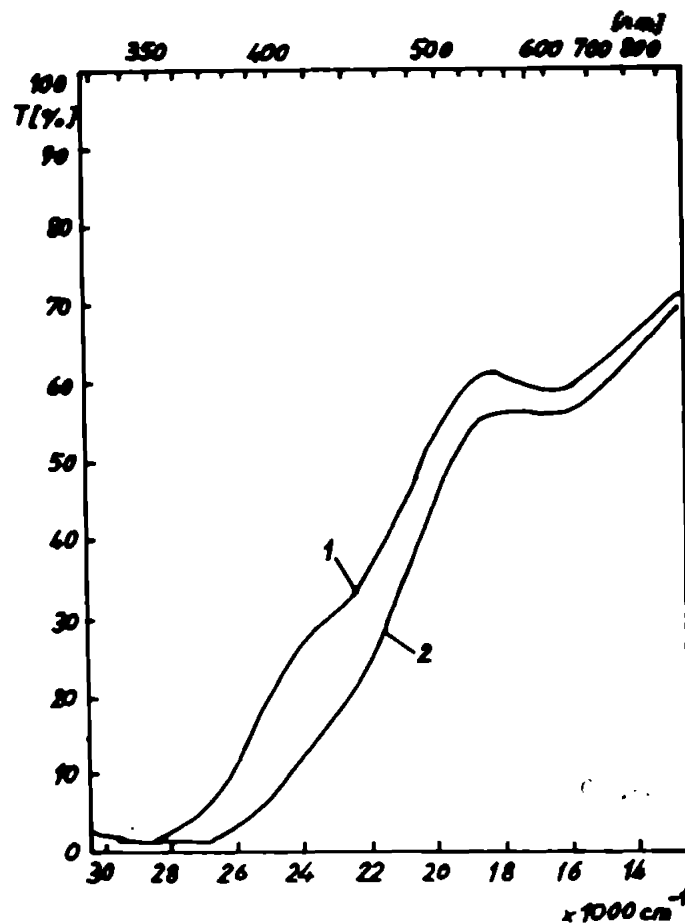


Fig.4.50. Spectrele sistemului Cr-Ti în 83,3 B_2O_3 , 14,5 Na_2O ,
2 Al_2O_3 (0,07% CrO_3 , 3,5% TiO_2)
1 - pachetul A,B ; 2 - pachetul A+B,C

S-a urmărit și efectul tratamentului termic asupra probelor care nu prezintă inițial urme de cristalizare. Astfel în cadrul setului III la 460° se observă la sticlele cu TiO_2 începutul cristalinizării, iar la 500° aceasta este intensă. Probele cu Cr nu su-

fără modificări vizibile pînă la 500°. Probele cu Cr+Ti prezintă însă o amplificare netă a absorbției în zona albastră la creșterea temperaturii de tratament (fig.4.51). Intrucît însă nu are loc scăderea densității $^4T_{2g}$ a Cr^{3+} este foarte probabil că amplificarea se datorește numai apariției anatasului. Comparînd însă aceste probe cu probele conținînd exclusiv TiO_2 se remarcă unele diferențe. În prezența cromului cantitatea de fază cristalină este sensibil mai mare și TiO_2 pare să existe exclusiv sub forma anatas.

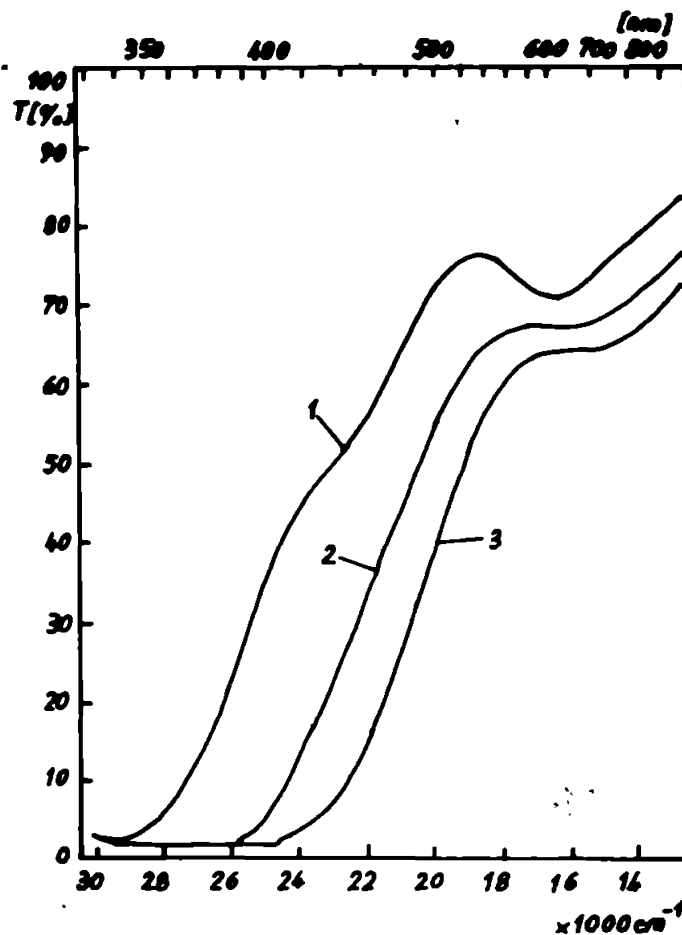


Fig.4.51. Spectrele sistemului Cr-Ti în 83,3 B_2O_3 , 14,7 Na_2O , 2 Al_2O_3 (0,05% Cr_2O_3 , 2,5% TiO_2)
 1- Cr+Ti la 20°; 2- Cr+Ti la 460°;
 3- Cr+Ti la 500°.

Probabil că și în cazul probelor din setul III există de fapt (chiar în probele netratate termic) o anumită cantitate de fază cristalină nevizibilă cu ochiul liber, dar care determină amplificarea absorbției în domeniul albastru, această cantitate fiind mai mare în cazul probei Cr+Ti decît a celei numai cu TiO_2 .

De aceea considerăm că în sistemul Cr-Ti se manifestă interacțiuni cu consecințe spectrale în sensul amplificării absorbției în albastru. Fenomenul pare să se datoreze stimulării proce-

sului de cristalizare al TiO_2 în prezența Cr. Nu pare să existe, cel puțin în matricea cerceată o interacție redox între Cr și Ti.

4.3.4.3. Sisteme aditive spectrale

Pentru a putea desluci regulile operante în legătură cu interacțiunile cu consecințe spectrale este la fel de importantă precizarea sistemelor în care nu au loc asemenea fenomene ca și identificarea sistemelor active. Trebuie precizat însă că există unele sisteme binare de ioni tranzitionali în care poziția reciprocă a benzilor conduce la o mascare reciprocă, care face ca unele modificări destul de importante să poată trece neobservate, cel puțin la nivelul de acuratețe a determinărilor care ne-a fost accesibil. De aceea la discuția sistemelor cu rezultate incerte se va prezenta acest lucru. Sistemele introduse în sticlele silicice au fost urmăriți în matrici de forma 74% mol SiO_2 , 25% mol Na_2O , 1% mol B_2O_3 și respectiv 66% SiO_2 , 11% B_2O_3 , 15% Na_2O , 6% CaO , 2% Al_2O_3 .

Cromoforii au fost introduși în cantitățile următoare: Cr_2O_3 0,025%, CoO 0,05%, Fe_2O_3 0,05%, V_2O_5 0,2%, CuO 0,25%, MnO 0,2%, NiO 0,11%.

Sistemele Cr-Co și Cr-Ni, V-Ni, V-Fe, Cu-Co, Co-Ni, Cu-Ni, Co-Fe nu manifestă simptome ale unor interacțiuni între cromofori. Sistemele Cu-V, Cu-Mn, Co-V, Cr-V, nu par nici ele să prezinte efecte deosebite însă concluziile trase ameliorând culorile și spectrele probelor au o oarecare doză de incertitudine.

În cazul cuplurilor studiate în matrici fosfatice de diverse basicități, coloranții au fost introduși în cantitățile: 0,8% TiO_2 , 1% Na_2MoO_4 , 0,3% Fe_2O_3 , 0,3% V_2O_5 , 0,8% CuO , 0,05% CoO , 0,5% B_2O_3 , 0,2% NiO .

S-au urmărit sistemele Mo-Ti, Mo-Fe, Mo-V, Mo-Cu, Mo-Co, Mo-Ni, Mo-W. Culorile și curbele spectrale obținute pe probele de această chimie nu indică ocurența unor interacțiuni care să conducă la spectre neaditive.

4.3.5. Interacțiuni privind fluorescența ionilor de tranziție

Așa cum s-a arătat la 4.3.2.2 fenomene de cooperare între ioni de tranziție din diverse structuri anorganice afectează

și fluorescența acestora fie în sensul amplificării fluorescenței unuia din membrii cuplului fie prin atenuări reciproce. De pildă introducerea Tm alături de Nd în sticle laser /190/ nu îmbunătățește performanțele ci dimpotrivă scade net randamentul cuantic datorită atingerii reciproce între Nd^{3+} și Tm^{3+} . Datele din literatură sînt concentrate (cu foarte puține excepții) asupra perechilor de ioni de tranziție internă. Pentru a completa informațiile asupra acestui domeniu care este în fond o secțiune importantă a cuplului mai larg al fenomenelor de interacție cu cunoștințe optice, am efectuat unele determinări privind fluorescența sticlelor oxidice dopate cu perechi de ioni de tranziție (sau ioni de tranziție plus ion de tranziție internă). Tehnica de investigație este descrisă în secțiunea 3.4.

Spectrele de excitație arată că există probe cu o singură bandă de excitație și altele (ca de pildă cele cu UO_2^{2+}) cu mai multe. Toate probele au însă banda cea mai intensă în domeniul UV. De aceea spectrele de fluorescență au fost excitate la 365 nm.

Culoarea și culorile de fluorescență a probelor cercetare sînt redată în tabelul 19

Tabelul nr. 19

Culorile de transmisie și fluorescență a probelor

Nr. crt.	ONISI CROMOFORI				Culoare	Culoare de fluorescență
	a	b	c	d		
1	TiO_2	0,82	-	-	incolor	slab verzui violet
2	CeO_2	0,82	-	-	incolor	slab violet albastru
3	InO	2,001	-	-	roz pîlbui slab	orange-roscat
4	Nd_2O_3	0,82	-	-	roz slab	slab ros-violet
5	CoO	0,03	-	-	albastru slab violet	violet slab ros
6	Pr_6O_{11}	0,82	-	-	galben ușor pîlbui	violet pîlbui slab
7	VO_3	0,62	-	-	verde f. slab pîlbui	verde
8	CuO	1,18	-	-	verde-albastru	verde slab pîlbui
9	Cr_2O_3	0,33	-	-	verde intens	-
10	Fe_2O_3	1,63	-	-	maro-pîlbui	-

2	1	2	3	4	5	6
11	TiO ₂	0,81	MnO	1,99	roz-maroniu	roz-erange
12	TiO ₂	0,81	CuO	1,17	albastru-verzui	-
13	TiO ₂	0,82	Cr ₂ O ₃	0,32	verde	slab verzui
14	TiO ₂	0,81	Fe ₂ O ₃	1,62	galben-brun	-
15	CeO ₂	0,81	MnO	1,99	roz slab	orange-roscat
16	CeO ₂	0,82	CeO	0,03	albastru-violet	slab violet ver- sui
17	CeO ₂	0,81	CuO	1,17	albastru-verzui	verde-slab
18	CeO ₂	0,81	Fe ₂ O ₃	1,62	galben brun	-
19	MnO	1,99	Nd ₂ O ₃	0,81	mov-ros	orange-roscat
20	MnO	2,01	CeO	0,03	albastru slab violet	cărămiziu
21	MnO	1,99	Pr ₆ O ₁₁	0,81	roz brun	orange roscat
22	MnO	1,99	UO ₃	0,61	verde gălbui	galben pai
23	MnO	1,98	CuO	1,16	verde albastru intens	slab gălbui- verzui
24	MnO	2,00	Cr ₂ O ₃	0,32	verde intens	galben ros
25	MnO	1,98	Fe ₂ O ₃	1,60	mare-gălbui	-
26	Nd ₂ O ₃	0,82	CeO	0,03	albastru violet	violet slab
27	Nd ₂ O ₃	0,81	CuO	1,17	albastru slab verzui	slab verde al- bastru
28	Nd ₂ O ₃	0,81	Fe ₂ O ₃	1,62	mare violet slab	-
29	CeO	0,03	Pr ₆ O ₁₁	0,82	albastru mov	slab violet
30	CeO	0,03	UO ₃	0,62	verde-albăstrui	verde gălbui slab
31	Pr ₆ O ₁₁	0,81	CuO	1,17	verde-albăstrui	slab galben-ver- sui
32	Pr ₆ O ₁₁	0,82	Cr ₂ O ₃	0,32	verde	-
33	Pr ₆ O ₁₁	0,81	Fe ₂ O ₃	1,62	galben mare	-
34	UO ₃	0,61	CuO	1,17	verde albăstrui	verde slab violet
35	UO ₃	0,61	Fe ₂ O ₃	1,62	verde slab gălbui	-
36	CuO	1,17	Cr ₂ O ₃	0,32	verde	slab verde găl- bui
37	CuO	1,16	Fe ₂ O ₃	1,62	verde	-

Sticlele conținând perechile de cationi:

Ti-Mn, Ti-Cu, Ti-Cr, Ti-Fe, Ce-Mn, Ce-Ce, Ce-Cu, Ce-Fe, Mn-Nd, Mn-Ce, Mn-Pr, Mn-U, Mn-Cu, Mn-Cr, Mn-Fe, Nd-Ce, Nd-Cu, Nd-Fe, Ce-Pr, Ce-U, Pr-Cu, Pr-Cr, Pr-Fe, U-Cu, U-Fe, Cu-Cr, Cu-Fe au fost investigate atât sub raportul interacțiilor la nivelul spectrelor de absorbție cât și al celor de fluorescență. Legat de

spectrele de absorbție numai sistemul Ti-Mn a indicat efecte nete, el fiind analizat mai sus.

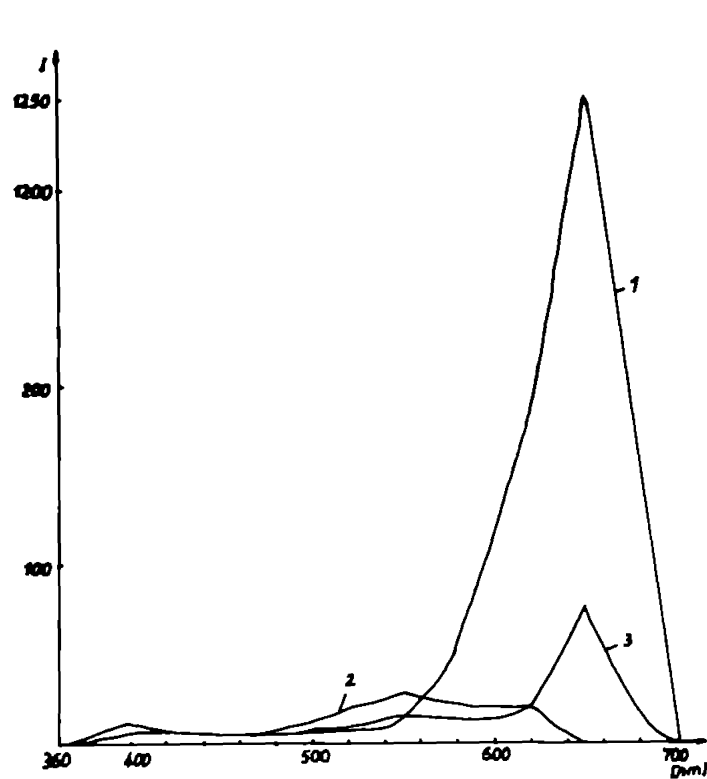


Fig.4.52. Spectrele de emisie fluorescentă pentru sistemul U-Mn în matrice borofosfatică
1 - Mn ; 2 - U ; 3 - Mn + U

Analiza spectrelor de fluorescență ale sticlelor de amestec chimic relevă că cel mai important efect este un fenomen de stingere parțială a semnalelor fluorescente. Acest fenomen este cu deosebire evident când ionii considerați au o fluorescență intensă. Astfel de pildă, perechea Mn-U, figura 4.52, conduce la o atenuare foarte netă a semnalului orange-roșcat specific Mn^{2+} dar și (mult mai ușoară) a celui specific U^{4+} (în aceste sticle spectrul de absorbție indică că forma preferată de U este U^{4+}). Si în sistemul U-Ce, figura 4.53, se observă un fenomen similar. Atenuarea semnalului de fluorescență al Mn poate fi remarcată și în alte sisteme ca Mn-Ce, Mn-Nd, Mn-Cr, Mn-Co.

De pildă în figura 4.54 se prezintă spectrele perechilor Mn-Ce și Mn-Cr.

Mecanismele de consum a radiației par să fie multiple. De

- 183 -

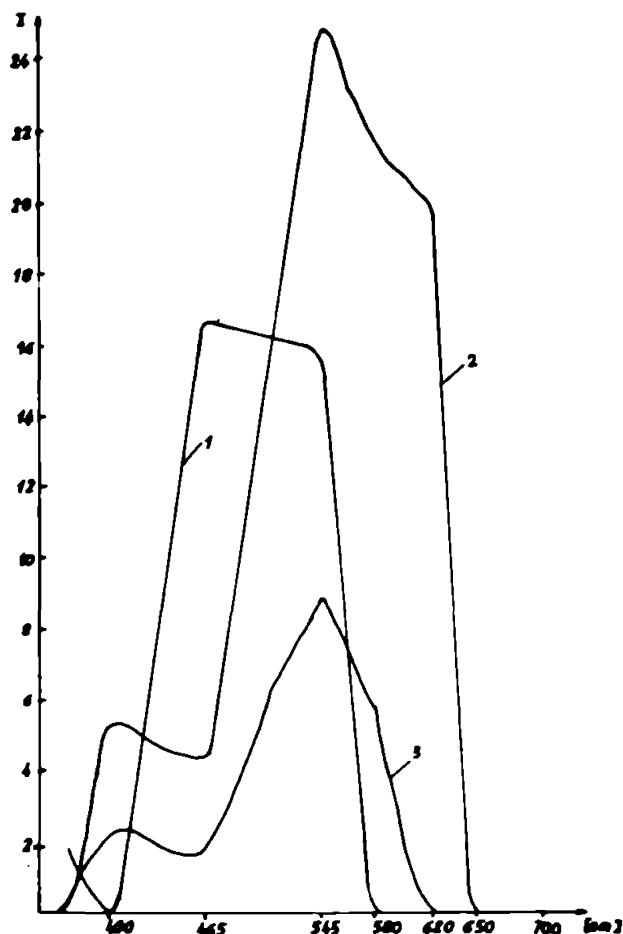


Fig.4.53. Spectrele de emisie fluorescentă pentru sistemul U-Co
 1 - Co ; 2 - U ; 3 - U + Co

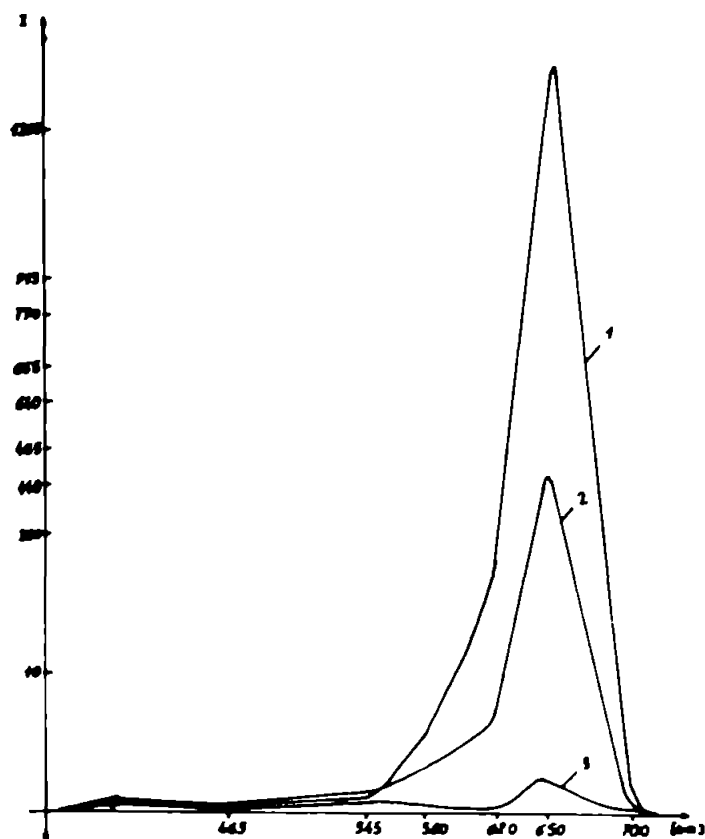


Fig.4.54. Spectrele de emisie fluorescentă pentru sistemul
 Ce-Mn și Cr-Mn.

1 - Mn ; 2 - Mn+Ce ; 3 - Mn+Cr .

pildă în cazul partenerilor Mn care absorb mai mult sau mai puțin intens, în sens de emisie a Mn^{2+} , cum ar fi Cr^{3+} , Co^{2+} , U^{4+} , emisia fluorescență este consumată pentru tranziții electronice ale ionului partener. Unii dintre acești ioni au și ei fluorescență proprie dar se pare că, cel puțin în aceste cazuri, mai puțin se exercită o influență reciprocă asupra fluorescenței cît se lea o influență a proprietăților absorbitive ale unui ion asupra celor de fluorescență ale celuilalt.

În cazul perechilor Mn-Co și Mn-Nd unde se observă de asemenea atenuări ale fluorescenței ambilor parteneri, proprietățile absorbitive ale Co^{4+} și Nd^{3+} nu justifică atenuarea fluorescenței Mn^{2+} .

Probabil că în cazurile acestea apar mecanisme de redistribuire a energiei absorbitive mai complicate în care influențele reciproce, efectiv la nivelul fluorescenței, sînt mai marcate ducînd în final la scăderea randamentelor de emisie fluorescență.

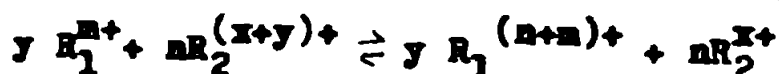
4.3.6. Discuții asupra fenomenelor de interesie observate

Datele descriptive prezentate la secțiunile anterioare (4.3.4, 4.3.5) permit stabilirea unor concluzii preliminare în acest domeniu.

Astfel se observă că fenomenele de neaditivitate spectrală înregistrate se desfășoară de o manieră care indică că ele sînt consecința unor reacții redox între partenerii tranziționali. Întrucît sistemele cercetate trec obligatoriu prin faze de topitură condițiile de mobilitate cerute pentru desfășurarea unor asemenea procese există.

Nu am putut decanta încă evidenția faptele spectrale care să indice activitatea altor mecanisme de interacțiune (dintre cele probabile conform 4.3.1) astfel încît sarcina imediată a oricărei tentative de interpretare e constituie descifrarea regulilor după care se desfășoară aceste interacțiuni, evidențierea factorilor care le controlează.

Din punct de vedere formal aceste procese pot fi urmărite, similar metodei din chimia soluțiilor, sub forma unor cupluri redox interactive și formînd sisteme redox după schema /204/



unde R_1, R_2 = elemente tranziționale

R_1^{m+} , R_2^{x+y} , $R_1^{(m+n)+}$, R_2^{x+} ioni si acestora.

Reacția dintre cupluri, conform legilor de bază ale termodinamicii, urmează să se desfășoare pînă la egalizarea potențialelor redox ale celor două sisteme.

Dificultatea constă în găsirea unei relații care să exprime, similar cu cea a lui Nernst de la soluții, corect (calitativ și cantitativ) factorii care decid valoarea potențialului redox al acestor cupluri.

P. Baltă arată /204/ că pentru unele perechi de tranziționale cum ar fi de pildă Mn-Ce s-a verificat aplicabilitatea unei relații de forma

$$K = \left(\frac{[R_1^{(m+n)+}]}{[R_1^{m+}]} \right)^y \left(\frac{[R_2^{x+}]}{[R_2^{(x+y)+}]} \right)^h \quad \text{sau}$$

$$\log \left(\frac{[R_1^{(m+n)+}]}{[R_1^{m+}]} \right) = \frac{\log K}{y} + \frac{h}{y} \log \left(\frac{[R_2^{(x+y)+}]}{[R_2^{x+}]} \right)$$

unde m, n, x, y au semnificațiile din relația anterioară, K - constantă de echilibru a reacției redox. La o asemenea soluție se ajunge din condiția de echilibru $\varphi = 0$ unde potențialele cuplurilor redox ar fi de forma:

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 - \frac{0.058 RT}{nF} \log \left(\frac{[R_1^{(m+n)+}]}{[R_1^{m+}]} \right)$$

La reacțiile din soluții se ține cont însă și de factori de influență prin utilizarea potențialului normal aparent care este de fapt mărimea se definește corect aptitudinea redox a unui cuplu în anumite condiții concrete de lucru. Si în cazul topiturilor este necesar să se ia în considerare o mărime echivalentă. De pildă valorile unui asemenea potențial normal aparent E_0 , ar fi destul de diferite în cazul unei topituri silicatică față de o topitură fosfatică. În cazul sticlelor barietice probabil că pe regiunea de acumulare și de distrugere - (sau chiar pe intervale mai fine) există fluctuații sensibile ale acestei mărimi. În general pare sarcină responsabil să acceptăm un anumit E_0 ce poate fi utilizat în aria compozițională, în care nu au loc modificări calitative ale structurii.

Deoarece însă chiar într-un asemenea domeniu compozițional au loc variații ale polarizabilității ionilor O^{2-} care afectează raportul între forma oxidată și cea redusă, analog modificărilor de PH la soluții este necesară introducerea și a unei mărimi care să reprezinte aceste modificări. În momentul de față modul de exprimare cantitativă a basicității topiturilor oxidice, de interes în tehnologia sticlei, introdus de P. Baltă și colaboratorii /205/ furnizează mărimea utilizabilă pentru a caracteriza o matrice dată din acest punct de vedere.

În această ordine de idei rezultă în principiu că am putea folosi valori de \bar{K}_0 , determinate experimental și respectiv exprimarea cantitativă a basicității (prin relațiile lui P. Baltă) pentru a calcula valori ale potențialelor cuplurilor prezente într-o matrice dată și a estima pe această cale măsura în care acestea se pot angaja în reacții de tip redox. Abordarea în plan termodinamic a acestor fenomene deși ar permite previziuni interesante nu epuizează desigur problema.

Pentru a găsi factorii care determină ea pentru un cuplu dat să obținem o anumită valoare a lui \bar{K}_0 este necesară luarea în considerare a caracteristicilor relevante pentru aceste sisteme la scară atomică. O cale care eventual ar putea fi urmărită pe măsură ce volumul de date descriptive ar deveni suficient, face apel la urmărirea matematică a corelațiilor (mono sau multiparametric) între o mărime care să reflecte probabilitatea ocurenței unei reacții redox și factorii potențiali de influență. Printre aceștia s-ar număra caracteristici ca potențialele de ionizare, electronegativitățile, energiile de stabilizare (ținând cont și de așa-numita energie de promovare), geometria orbitalilor complecșilor implicați, natura legăturii ion central ligandi, etc. care influențează atât comportarea termodinamică cât și cea cinetică a sistemelor. Pe baza datelor descriptive din literatură și a celor prezentate în secțiunea anterioară o asemenea analiză nu este încă posibilă. Nu este deci deloc clar de ce în una și aceeași matrice se desfășoară reacții redox între ioni ai Cr cu ioni ai Cu sau Mn și de ce nu și între Cu și Mn.

Totuși unele concluzii practice pot fi trase deja.

Astfel este clar că topiturile silicatiche, de aciditate

medie, sînt cele care favorizează desfășurarea interacțiunilor în timp ce tepiturile fosfatice sau boratice sînt inerte (din acest punct de vedere).

Amestecurile bore-fosfatice (care foarte probabil asigură o polarizabilitate a ligandilor asemănătoare cu cea din tepiturile silicatie mediu acide permit și ele (vezi T-Mn) derularea unor interacții. Pe de altă parte efecte spectrale apar numai cînd se increază cu cuplurile de elemente ce pot acomoda simultan mai mulți ioni într-o matrice dată (de pildă Cr, Mn, Cu, Ti, V, Mo etc) Ni sau Co cunoscuți pentru rigiditatea redox a formelor Ni^{2+} , Co^{2+} nu participă la interacțiuni. Aceste constatări sînt toate în acord cu ideea că efectele spectrale constatate se datorează unor interacții de tip redox între cuplurile tranziționale.

CAPITOLUL 5 CONCLUZII

Din materialul original prezentat în cadrul lucrării se desprind următoarele contribuții :

1. Este posibilă acomodarea Nb^{4+} în matrici vitroase fosfatice. Spectrul sticlelor albastre cu Nb^{4+} indică un poliedru de coordonare C_{4v} al acestuia .

2. În sticlele fosfatice Mo apare ca Mo^{3+} , Mo^{5+} și Mo^{6+} . Semnalele atribuite de Veinberg lui Mo^{4+} sînt generate de un alt cromofor . Mo^{3+} are un $Dq \sim 22000 \text{ cm}^{-1}$ și $B = 450 \text{ cm}^{-1}$ realizînd complecși O_h cu grad de covalență mai ridicat ca cei ai Cr^{3+} . Mo^{5+} apare în coordonare C_{4v} benzile din spectrul său fiind generate de tranzițiile ${}^2B_2 - {}^2E (1)$ și ${}^2B_2 - {}^2B_1$.

Aplicînd metoda de calcul Liehr pentru ioni d^1 se arată că interacția L,S are un rol secundar în determinarea alurii spectrului optic al Mo^{5+} . S-a obținut spectrul RES al Mo^{5+} în aceste matrici, s-a arătat că acesta poate fi interpretat complet în ipoteza coordinației C_{4v} . S-au calculat principalele parametri ai semnalului RES $g_{11} = 2,024$ $g_1 = 1,965$
 $A_{11} = 79,350_e$ $A_1 = 47,50_e$.

3. Sticlele fosfatice dopate cu W conțin W^{5+} și W^{6+} . W^{5+} apare coordonat de un poliedru C_{4v} și generează un spectru de transmisie cu două benzi d-d .

4. Ioni d^1 acomodabili în matricile vitroase oxidice prezintă importante similarități din punct de vedere spectral. Creșterea cifrei formale de oxidare peste 3+ determină distorsionarea poliedrului de liganzi pe ruta $O_h - C_{4v}$ indiferent de seria cărora îi aparține ionul . Acest fenomen este cel care dictează alura spectrelor . Cuplajul L,S este slab și la ioni din seriile $4v5d$.

5. Este posibilă acomodarea sub formă ionică, în matrici silicatică și fosfatice, a Pt și Pd care conduc la apariția unor colorații galben-orange . Unitățile cromofere par să fie Pd^{2+} și Pt^{4+} în O_h .

6. Substituția Li-Na -K afectează spectrele sticlelor depate cu elemente tranziționale într-un mod care depinde de elementul și matricia considerate . În unele cazuri poate avea loc o creștere a cifrelor de oxidare , pe această rută, (V, Cr, Mn) iar în altele se poate modifica poliedrul de coordinare al unui ion dat (Co^{2+} , Ni^{2+} ; O_h -Td) . În cazul Fe, K determină o amplificare neobișnuită a benzilor interzise la spin ale Fe^{3+} . În unele cazuri (Mn^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) se observă pe ugoară deplasare batocromă a poziției benzilor . Considerăm că această evoluție , neașteptată, poate fi explicată luând în considerare creșterea gradului de covalență la legătura ion central-ligandi pe ruta Li-Na-K .

7. S-a obținut o sticlă invert de compoziție $40 \text{SiO}_2 \cdot 20 \text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{K}_2\text{O} \cdot 20 \text{BaO}$. Elementele tranziționale din seria 3d pot fi introduse sub formă de ioni la cifre mari de oxidare . Deși structura acestor sticle diferă mult de cea a sticlelor silicatiche obișnuite poliedrii de coordinare ai ionilor tranziționali sînt cei obișnuți .

8. Sînt prezentate culerile și spectrele provocate de prezența Mn în sticle oxidice . Se arată că Mn apare sub formă de Mn^{2+} și Mn^{3+} în aceste matrici . Mn^{2+} poate apare hexa și respectiv tetracoordinat . Este calculată zona în care ar trebui să apară semnale spectrale (domeniul vizibil) în prezența Mn^{4+} . Pe această bază se arată că nu apare Mn^{4+} în sticle oxidice .

9. S-a arătat că prezența ZnO în sticlele fosfatice determină stabilizarea cifrelor de oxidare inferioare (dintre cele posibile în sticle) în cazul unor elemente ca Ti , Mn , Cu . În cazul Cu s-a obținut , pe această bază, sticlă fosfatică de tip rubin fără adăug de Sn și fără tratament termic . Specia reducătoare pare să fie Zn^0 .

10. S-a arătat că la dop area simultană cu două elemente tranziționale pot avea loc interacțiuni , între acestea, cu consecințe asupra spectrului electronic al probelor . Sistemele cert neaditive spectral, identificate au fost Cr-Cu, Cr-Mn, Ti-Mn, Mo-Mn . Și în cazul Mn-V sau Cr-Ti par să existe unele interacțiuni . Neaditivitățile spectrale observate se datorează unor reacții redox, în topitura vitrogenă , între cupluri de ioni tranziționali.

11. Interacțiunile afectează și fluorescența ionilor. În cazul unor sisteme ca Mn-Ca, Mn-Nd, Mn-Cr, Mn-Ce, V-Co apar atenuări de fluorescență la probele ce conțin perechi de dopanți .

BIBLIOGRAFIE

1. Neumann B., Kotyga G., Z. Angew. Chem., 38: 557, 1925 (citat în 67)
2. Parke L., Watson A.L., Phys. Chem. Glass., 10: 37, 1969
3. Cristea V., Menessy I., Goldstein A., Sesiunea de comunicări
Centrul de Chimie + I. Rev. Timișoara, 21 - 27 aprilie 1982
4. Becherescu D., Goldstein A., Menessy I., Cristea V., Rev. Geo-
fizic Științ. Acad. RSR 7(1): 34, 1984
5. Cristea V., Goldstein A., Consilier IV (IV-16) Cluj Napoca 1-8
sept. 1984; Cristea V., Goldstein A., Bul. Științ. și Tehn.
IPTVT - Ser. Chimie- sub tipar
6. Goldstein A., Chiriac V., Anst. Univ. Timișoara, Seria chimie
Preprint 5/1984
7. Goldstein A., Chiriac V., Anst. Univ. Timișoara, Seria Chimie ,
Preprint 1 /1984
8. Cristea V., Goldstein A., Est. Constr. 13 : 19, 1983
9. Cristea V., Goldstein A., Bull. Științ. și Tehn. IPTVT, 20:7, 1984;
Cristea V., Goldstein A., Bull. Științ. și Tehn. IPTVT, 20:7, 1985
10. Cristea V., Menessy I., Goldstein A., Becherescu D., Comunica-
re la a XII-a Conferință tehnico-științifică, Mediaș 27-28 mai
1982
11. Cristea V., Goldstein A., Menessy I., Ind. Ușoară, 31:455, 1984
12. Cristea V., Goldstein A., Menessy I., Est. Constr. 14:42, 1984
13. Cristea V., Goldstein A., Menessy I., Est. Constr. 14:150, 1984
14. Becherescu D., Cristea V., Goldstein A., Menessy I., Pintea I.,
Comunicare la Simpozionul "Cercetări și aspecte aplicative în
domeniul coloranților organici. Pigmenți anorganici". Timișoara
8-9 octombrie 1982
15. Cristea V., Goldstein A., Menessy I., Lucrările Colocviului
Fundamente în Știința Cilicților, Lit. I.P.B., p.148
16. Cristea V., Goldstein A., Menessy I., Lucrările Colocviului Fun-
damente în Știința Cilicților, Lit. I.P.B., p.153
17. Becherescu D., Cristea V., Goldstein A., Menessy I., Consilier
IV(III-40), Cluj-Napoca, 1-8 septembrie 1984
18. Lunn T.E., The Visible and U.V. Spectra of Complex Compounds in
Modern Coordination Chemistry Interscience, New York , 1968
19. Becquerel I., Z. Physik, 58: 205, 1929 (citat în 22)
20. Bethe H., Ann. Physik, 3: 133, 1929 (citat în 22)

21. Van Vleck J.H., J.Chem.Phys., 3: 403, 1935
22. Ballhausen C.J., Introduction to Ligand Field Theory Mc Graw Hill, New-York, 1962
23. Condon L.V., Shortley G.H., The Theory of Atomic Spectra, Cambridge Univ. Press, London 1959
24. Vonsovsky S.V., Magnetismul, Ed.Stiinț. și Encicloped. București 1961
25. Moore C.E., Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand., No.467
26. Jørgensen C.K., Acta Chem. Scand. 9:1362, 1955
27. Van Vleck J.H., J.Chem.Phys., 3:407, 1935
28. Van Vleck J.H., Sherman A., Revs. Modern Phys., 7:167, 1935 (citat în 22)
29. Eliascovici M.A., Spectroscopie Atomică și Moleculară Ed. Acad., București 1966
30. Loldoveanu D., Aplicații ale Teoriei Grupurilor în Chimie, Ed. Științ. și Encicloped., București, 1975
31. Negoiu D., Structura electronică a combinațiilor Complexe. Ed.did. și pedag., București 1974
32. Wilson R.B., Decius J.C., Cross P.C., Molecular Vibrations Mc Graw Hill, New York , 1955
33. Wigner E., Group Theory , Academic Press, New York , 1959
34. Lyring H. et al., Quantum Chemistry, J.Wiley and Sons, New York, 1944
35. Lomont J.E., Applications of Finite Groups , Academic Press, New York 1959 (citat în 22)
36. Ilse E, Hartman H., Z.Physik Chem. (Leipzig), 179: 279, 1951
37. Bethe G., Phys. Rev., 62: 438, 1942 (citat în 85)
38. Schlapp R., Penney E.G., Phys.Rev. 42: 666, 1932 (citat în 22)
39. Penney E.G., Schlapp R., Phys. Rev., 41: 194, 1932 (citat în 22)
40. Van Vleck J.H., J.Chem. Phys. 7: 72, 1939
41. Kleines W.H., J.Chem.Phys., 20: 1784, 1952
42. Tanabe J., Sugano G., J.Phys.Soc.Japan. 11: 864, 1953
43. Hulthén S.G., Sugano G., Phys. Rev. Letters, 7: 157, 1961
44. Van Vleck J.H., Phys. Rev., 41: 208, 1932 (citat în 22)
45. Foldes, D., Physica 1: 709, 1942 (citat în 22)
46. Atregha A., Pryce M.H.L., Proc.Roy.Soc., A 206:164, 1951
47. Moffitt W., Ballhausen C.J., Ann. Rev. Phys.Chem.7:107, 1956
48. Orgel L.E., J.Chem.Soc., 1952: 4756, 1952
49. Tanabe J., Sugano G., J.Phys.Soc.Jep., 9:753, 1954

50. Tenate J., Eugene S., J.Phys.Soc.Jap., 9:766, 1954
51. Fajans, K., Naturwiss., 11: 165, 1922 (cited in 18)
52. Tsuchida K., Bull.Chem.Soc.Jap. 13: 388, 1938
53. Jørgensen C.K., Abs. Spec. of Heavy Metals, Report, U.S.Army Press, Chicago, 1958
54. Liehr A.D., Ann.Phys. (New York) 1: 221, 1957
55. Liehr A.D., Ballhausen C.J., Phys. Rev., 106: 1161, 1957
56. Koide S., Phil. Mag. 4: 243, 1959
57. Engelman H., Mol.Phys. 9: 48, 1960
58. Opik V., Pryce M.H.L., Proc.Roy.Soc., A 238: 425, 1957
59. Van Vleck J.H., Physica 26: 544, 1960
60. Kramers H.A., Proc.Acad. Sci. Amsterdam, 33: 953, 1930 (cited in 22)
61. Jarrett, H.B., J.Chem.Phys., 31: 1579, 1959
62. Wolfsterg, M., Helmholtz, L., J.Chem.Phys., 20: 837, 1952
63. Bjerum J. et al., Acta Chem.Scand., 8: 1275, 1954
64. Orgel L.E., J.Chem.Phys., 23: 1824, 1955
65. Holmes, O.G., et al., J.Chem.Phys., 26: 1606, 1957
66. Koide S., Pryce M.H.L., Phil.Mag., 3: 607, 1959
67. Keyl W.A., Coloured Glasses, Dawson's, London, 1959
68. Cuzzi D., Vivarelli E., Z.anorg.Chem., 279: 165, 1955
69. Jørgensen C.K., 10^e Conseil Solvay, Stoops, Brussels 1956, p.355
70. Rao J., J.Sci.Ind.Hes.India, 21B: 100, 1962
71. Ivanova L.A. et al., Zh.Prikl.Khim., 39: 2498, 1966
72. Kim Y.H., J.Chem. Phys., 48: 3396, 1969
73. Yafsoy N.R., Fiz. Tverd. Tela, 5: 3025, 1963
74. Liehr A.D., J.Phys.Chem., 64: 43, 1960
75. Jørgensen C.K., Acta Chem.Scand., 11: 73, 1957
76. Ballhausen C.J., Gray H.B., Inorg. Chem., 1: 111, 1962
77. Kivelson L., Lee S.K., J.Chem. Phys., 41: 1896, 1964
78. Recht H.G., J.Chem.Phys., 46: 23, 1967
79. Toyuki, K., Abagi S., Phys. Chem. Glass., 13: 15, 1972
80. Johnston W.D., J.Amer.Chem.Soc., 48: 608, 1965
81. Franck H.H., Tag. Ber.Chem.Ges., D.D.H., 119, 1955 (cited in 85)
82. Veinberg T.I., Mathlins G.J., Zh.Fiz. Khim., 36: 282, 1962
83. Duffy J.A., Phys.Chem.Glass., 9: 190, 1968
84. Herten H., Schmitt F.J., Z.Physik.Chem., (Frankfurt) 11: 234, 1957

85. Bates T., Ligand Field Theory and Absorption Spectra of Transition Metal Ions, in Modern Aspects of the Vitreous State, Butter Worth Pub. London, 1962
86. Bokin K.K. et al., Opt. Y Spek., 29: 808, 1970
87. Landry R.J., J.Chem.Phys., 48: 1422, 1968
88. Landry R.J., J.Chem.Phys., 46: 1285, 1967
89. Gray H.B., Hare C.R., Inorg. Chem., 1: 363, 1962
90. Becherescu L., et al., Chimia Stării Solide, Ed. Stiinț. și Encic. București, 1983
91. Hargreaves G.B., Pescóck R.D., J.Chem.Soc., 1958: 3776, 1958
92. Abdrahmanov, R.C., et al. Izv. Akad.Nauk SSSR Neorg. Mater., 7: 1241, 1971
93. Asroov I.M., et al., Zh.Neorg. Him.13: 2445, 1968
94. Mitchell P.C.H., Quart.Rev., 20: 103, 1966
95. Lelbin J., Chem.Rev., 65: 153, 1965
96. Allen E.A. et al., J.Chem.Soc., 1963: 4649, 1963
97. Waddington T.C., Nonaqueous Solvent Systems, Academic Press, New York, 1965
98. Gmelin R., Handbuch der anorg. Chem., Teil C, 1965
99. Ken E., Sharpless N.E., J.Phys.Chem., 70: 105, 1966
100. Veinberg T.I., Makhlina G.A., Zh.Prikl. Him., 40: 2572, 1967
101. Yafarov N.B., Fiz. tverd. Tela, 5: 1673, 1963
102. Garixienov N.S., et al., Fiz.tverd.Tela, 6: 1545, 1964
103. Murthy M.K., J.Amer.Chem.Soc., 44: 412, 1961
104. Abdrahitova F.I., et al., Izv.Akad.Nauk. SSSR Neorg. Mater., 8: 2282, 1972
105. Mukerji J., Ind.J.Chem., 7: 1239, 1969
106. Mukerji J., Glass Techn., 13: 135, 1972
107. Mac Levin W.M. et al., Anal. Chem. 26: 1768, 1954
108. Liteanu C., Chimie analitică cantitativă, Ed.Did.și Ped. București, 1969
109. Ayres G.R., Berg E.E., Anal.Chem., 25: 980, 1953
110. Benițescu, C.D., Chimie generală, Ed. Did.și Ped. București, 1972
111. Yanda S., J.Amer.Chem.Soc., 73: 1182, 1951
112. Chett J., Gmelin G.A., Creel L.E., J.Chem.Soc., 1958: 48E, 1958

113. Cristea V., *Tehnologia sticlei*, Lit. I.P. "Tzian Vais" Timisoara 1967
114. Balta P., *Tehnologia sticlei*, Ed. Did. si Ped. Bucuresti, 1966
115. Zersycki J., *Sil. Ind.*, 32: 173, 1967
116. Rao Ph. V. J., *Phys. Chem. Glass.* 4: 22, 1963
117. Harrison B. L., Kummel L. G., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42: 487, 1959
118. Rawson I., *Inorganic Glass-Forming Systems*, Academic Press, London 1967
119. Denton L. P., Rawson I., Stanworth J. A., *Nature*, 773: 1050, 1954
120. Baynton P. L., *J. Electrochem. Soc.*, 104: 237, 1957
121. Cozer G. et al., *Mater. Chem.*, 7: 755, 1982
122. Iwano A., *J. Cer. Soc. Jap.*, 30: 236, 1923 (citat in 67)
124. Keyl W. A., *J. Cer. Soc.*, 22: 374, 1939 (citat in 67)
125. Bamford C. R., *Phys. Chem. Glass.*, 3: 189, 1962
126. Kumar S., *Cent. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull.*, 6: 99, 1959
127. Maddon J. C., *J. Amer. Cer. Soc.*, 52: 52, 1969
128. Schultz P., *J. Amer. Cer. Soc.*, 57: 309, 1974
129. Duffy J., *Phys. Chem. Glass*, 13: 65, 1972
130. Hingham K., Berke S., *Phys. Chem. Glass*, 6: 224, 1965
131. Fuwa K., *J. Jap. Ceram. Assoc.*, 43: 102, 1935 (citat in 67)
132. Fedotkoeff P. P., Ledeff A., *Z. anorg. Chem.*, 134: 87, 1924 (citat in 67)
133. Coenen M., Dietzel A., *Glastechn. Ber.*, 34: 49, 1961
134. Paul A., Douglas M. G., *Phys. Chem. Glass*, 6: 233, 1967
135. Gitter M., Vogel W., *Billettechnik*, 29: 36, 1978
136. Juss K. et al., *Angew. Chem.*, 78: 41, 1966
137. Liehr A. D., Bellhausen C. J., *Ann. Phys. (N.Y.)* 6: 134, 1959
138. Goodger D. M. L. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75: 4161, 1953
139. Gill M. S., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.* 1959: 3997, 1959
140. Gruen J. H., Mc Beth R. L., *J. Phys. Chem.*, 63: 393, 1959
141. Cotton F., Francis R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82: 2906, 1960
142. Kumar S., *Cent. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull.*, 6: 117, 1959
143. Trep F. L., Stevels J. M., *Phys. Chem. Glass*, 1: 107, 1960
144. Trep F. L., Stevels J. M., *Phys. Chem. Glass*, 1: 101, 1960
145. Bhattacharya S. S., et al., *J. Sci. Ind. Res. India*, 4: 151, 1945
146. Atms Ren, et al., *Cent. Glass Res. Ind. Bull.*, 4: 182, 1957
147. Becharescu D., et al., *Glastechnik. Ber.* 43: 91, 1976
148. Kreidl M. J., Jones F. L., *J. Soc. Glass Tech.*, 33: 239, 1949
149. Sttig K., Keyl W., *Glastechn. Ber.*, 11: 67, 1933 (citat in 67)
150. Jørgensen C. K., *Acta Chem. Scand.*, 12: 1539, 1958
151. Kemery G., Haska C. L., *J. Chem. Phys.*, 33: 783, 1960

152. Carrington A., Lyman M.C.M., J.Chem.Soc., 1960:1084, 1960
153. Inoko M., In. Advances in Glass Technology Plenum Press, New York 1962
154. Atlas Res, Cent.Glass and Ceram. Res.Inst.Bull., 6: 34, 1959
155. Hecht H.G., Phys. and Chem.Glass 9:179, 1968
156. Abriegen A., Pryce M.H.L., Proc.R.Soc., A206:114, 1951
157. Belford B.L., et al., J.Chem.Phys., 26: 1165, 1957
158. Kröger F., The Chemistry of Imperfect Crystals, Plenum Press New York, 1964
159. Ballhausen C.J., Electronic Structure of Complex Molecules, Mc Graw-Hill, New York 1977
160. Senffler C.F., J.Inorg. Nucl. Chem., 8:143, 1958
161. Jorgensen C.K., Acta.Chem.Scand., 11: 11, 1957
162. Mully L.M., Sciwood P.W., J.Amer.Chem.Soc., 76:6207, 1954
163. Yoneda S., Tsuchida E., Bull.Chem.Soc.Jap., 26:72, 1953 (Chem.Abs., 1954)
164. Browne C.I. et al., J.Amer.Chem.Soc., 73: 75, 1951 (cited in 18)
165. Mc Connell H.H., Davidson M., J.Amer.Chem.Soc., 72:2254, 1950
166. Tsuchida E., Yoneda S., Nature, 154: 1064, 1954
167. Whitney, J., Devicsca W., J.Amer.Chem.Soc., 71: 3509, 1949
168. Robin A.D., Inorg. Chem., 1:337, 1962
169. Altem J., Trischut G., Z.Anorg. Allgem. Chem., 230:220, 1937 (cited in 18)
170. Milo E. et al., Naturwiss., 37: 399, 1950
171. Weyl K., Martos L.C., The Constitution of Glasses, Interscience, New York, 1962
172. Kocik J., Epitönyag, 17: 470, 1965
173. Kocik J., Vetro e silicati, 9: 11, 1965
174. Kocik, J., Skler.Keram., 15: 37, 1965
175. Kocik J., Skler.Keram., 15: 190, 1965
176. Ihara K., Yamamoto T.,ogyo Kyokaihi, 66: 144, 1958 (Chem.Abr., 1959)
177. Kodakura S.T., Gogyo Tokogyo, 38: 139, 1964 (Chem.Abs., 1965)
178. Bestorodov M.A., Laza V.V., Zh.Prkl.Him., 35:1666, 1962
179. Margit V.V. Dok.Akad.Nauk USSR, 103: 105, 1955; Kenning H., GLKT, 20 : 77, 1969

180. Kondratiev Y.N., Opt. i Spek., 19: 255, 1965.
181. Ferguson J., J.Chem.Phys., 32 : 528, 1960
182. Bogdanova G.S. et al., Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.,
6: 943, 1960 ;
Kuchak M., Opt. i Spek., 29:303, 1970
183. Kanchar G.I., Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater., 9: 1082,
1973
184. Kovelevs, I.V., Zh. Prikl. Spek., 11 : 1090, 1969
185. Kitamura H., J.Phys. Soc.Jap., 20 : 1283, 1965
186. Kudryashov I., Zh. Prikl. Spek., 8: 249, 1968.
187. Sharp L.J., J.Appl.Phys., 44 : 4098, 1973.
188. Meisfeld H., J.Solid State Chem., 9: 227, 1974.
189. Auzel I., Ann Telecom., 24: 393, 1969
190. Sharp L.J. et al., J.Appl.Phys., 41 : 364, 1970.
191. Gelimov D.G., Zh. Prikl. Spek., 11: 493, 1969
192. Strand J.S., Appl. Opt., 7: 751, 1968
193. Nagiev V., Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz., 5: 92, 1965
194. Imegawa H., Phys. Status Solidi, 30 : 469, 1968
195. Bogdanova G., Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater., 10: 350, 1974
196. Kleinschneider G., J. Struct. Chem., 13: 746, 1972
197. Marin G., Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater., 10: 1111, 1974
198. Atlas Nam et al., Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Bull., 6: 86, 1959
199. Atlas Nam, J. Proc. Intern. Chem., 36: 177, 1964
200. Atlas Nam, Prace Nauk., Techn. Papers Inter. Congr. Glass,
Washington, 1962
201. Paul A., Phys. Chem. Glass, 10: 133, 1969
202. Taylor J.C., J. Soc. Glass Techn., 9: 1007, 1962
203. Cristea V., Colten St., Mat. Constr., 5: 38, 1976
204. Beltă P., Beltă I., Introducere în chimia fizică a sistemelor
lor vitrose, Ed. Acad. București 1971
205. Beltă P., Consilex IV (IV, 1) septembrie 1964, Cluj-Napoca
206. Beltă P., Tehnologie sticlei, Ed. Did. și Pedag., București, 1984
207. Victorin V.I., Phys. Stat. Sol. A, 80: 447, 1983
208. Minter A, C. R. Acad. Sci. Paris 240: 73, 1955
209. Minter A., Verres et Ref. 9: 147, 1955
210. ...tanworth J.S., J. Soc. Glass. Tech. 30: 56, 1946;
Czjothain M., Krogh-Lee J., Glasst. Monkr. 11: 47, 1956
(citat în /16/)

211. Snelk A., J. Soc. Glass. Tech. 35 : 411, 1951 .
212. Sun K.H., J. Amer. Cer. Soc. 30:277, 1947 (citat. in /218/)
213. Hovson H., Proc. IV-th Int. Cong. on Glass, Imp. Chair ,
Paris, 1957
214. Metsel A., Glastech. Ber. 22: 41, 1948 .
215. Goldschmit V.M. Skrif. Norske Vidensk. Akad. (Oslo) Kl. 8:7,
1928 (citat in /216/)
216. Zachariassen K.H., J. Amer. Chem. Soc. 54: 3841, 1932 (ci-
tat in /206/)
217. Goodman C.H.L., Nature 257:370, 1976; Long R., Herz M.D.,
Nature 260: 35, 1976
218. Atovels J.K., Encyclop. of Phys. vol. XIII, Springer Ver-
lag, Berlin, 1962
219. Belts P., Constantinescu L., Lucrările Colocviului Funda-
mente în Stiința Silicașilor , Lit. I.P.B., p.114
220. Barziszky J., Maudia F. Verres et Ref. 14:113, 1960
221. Beltă P., Radu B., IURAC Micro-83 Section IV, p.13, Bu-
curești 1983
222. Beltă P., et al., Met. Constr., 11:3, 1981
223. Beltă P., LI Tagaury I.C.G. Proceedings XIIIth I.C.G. Ham-
burg , 1983 .
224. Beltă P., Spureaciu C., Met. Constr. 15:27, 1985