

**UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE FIZICĂ**

STĂNESCU RAMONA

**STUDII STRUCTURALE ASUPRA UNOR
SISTEME OXIDICE VITROASE CU IONI
TRANZIȚIONALI**

Teza de doctorat - rezumat

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
PROF. UNIV. DR. ONUC COZAR**

**CLUJ-NAPOCA
2014**

CUPRINS

Pag. teză

INTRODUCERE	5
CAPITOLUL 1. MATERIALE OXIDICE VITROASE	
1.1. Noțiuni generale privind structura materialelor vitroase.....	9
1.2. Oxizi formatori și modificatori de rețea.....	11
1.3. Metode de obținere a sticlelor oxidice.....	12
1.4. Structura P_2O_5 în stare cristalină și vitrosă.....	14
1.5. Sticle binare pe bază de P_2O_5	17
1.6. Aplicațiile sticlelor fosfatice.....	21
CAPITOLUL 2. METODE UTILIZATE ÎN STUDIUL STRUCTURII MATERIALELOR OXIDICE VITROASE	
2.1. Spectroscopia vibrațională.....	23
2.1.1. Spectroscopia de absorbție în infraroșu (IR).....	23
2.1.2. Tipuri de vibrații.....	26
2.1.3. Spectroscopia Raman.....	28
2.1.4. Aplicații ale spectroscopiilor IR și Raman în studiul sticlelor fosfatice.....	33
2.2. Rezonanța electronică de spin (RES).....	36
2.2.1. Principiile de bază ale spectroscopiei RES.....	36
2.2.2. Structura hiperfină.....	42
2.2.3. Structura oxocomplecșilor de vanadil (VO^{2+}).....	45
2.2.4. Rezultate RES pe sticle fosfatice cu vanadiu (V^{4+}).....	50
2.3. Termoluminiscenta sticlelor fosfatice.....	54
2.3.1. Principiul fenomenului de termoluminiscentă.....	54
2.3.2. Materiale ce prezintă fenomenul de termoluminiscentă.....	58
2.3.3. Termoluminiscenta unor sticle fosfatice.....	59
CAPITOLUL 3. STUDII STRUCTURALE ASUPRA SISTEMULUI VITROS	
$V_2O_5 - P_2O_5 - BaO$	
3.1. Prepararea probelor.....	62
3.2. Studii IR asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$	64

3.3. Studii Raman asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$	70
3.4. Studii RES asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$	76
Concluzii.....	81

CAPITOLUL 4. STUDII STRUCTURALE ASUPRA SISTEMULUI VITROS

$V_2O_5 - P_2O_5 - Bi_2O_3$

4.1. Sistemul vitros $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2Bi_2O_3]$	82
4.1.1. Prepararea probelor.....	82
4.1.2. Studii IR asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2Bi_2O_3]$	84
4.1.3. Studii Raman asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2Bi_2O_3]$	88
4.1.4. Studii RES asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2Bi_2O_3]$	94
4.2. Sistemul vitros $xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$	98
4.2.1. Prepararea probelor.....	98
4.2.2. Studii IR asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$	99
4.2.3. Studii Raman asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$	104
4.2.4. Studii RES asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$	107
Concluzii.....	109

CAPITOLUL 5. SISTEMUL VITROS $V_2O_5 - P_2O_5 - K_2O$. EFECTUL ANTIBACTERIAN

5.1. Prepararea probelor.....	111
5.2. Studii IR asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$	113
5.3. Studii RES asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$	116
5.4. Studiul efectului antibacterian al sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$	122
Concluzii.....	125

CAPITOLUL 6. SISTEMUL VITROS $P_2O_5 - BaO - K_2O$. PROPRIETĂȚI

TERMOLUMINISCENTE

6.1. Prepararea probelor.....	126
6.2. Studii IR asupra sistemului $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$	127
6.3. Studii Raman asupra sistemului $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$	130
6.4. Studii de termoluminescență asupra sistemului $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$	133
Concluzii.....	138

CONCLUZII GENERALE	139
---------------------------------	-----

BIBLIOGRAFIE	142
---------------------------	-----

INTRODUCERE

Cuvinte cheie: sticle fosfatice, ioni ai metalelor de tranziție (TM), spectroscopia de absorbție în infraroșu (IR), spectroscopia Raman, rezonanța electronică de spin (RES), termoluminiscenta (TL), efectul antibacterian.

Interesul în investigarea materialelor oxidice cu structură vitroasă a fost stimulat de aplicațiile tot mai largi ale acestora în domeniile de vârf ale științei și tehnicii. Prin urmare, sticlele oxidice s-au impus tot mai mult ca un capitol distinct al științei materialelor cu structură dezordonată.

Sticlele fosfatice, o grupă specială de sticle oxidice, sunt intens studiate în prezent datorită numeroaselor lor aplicații în domenii cum ar fi: fizica semiconductorilor, a dispozitivelor optice, a laserilor, a materialelor magnetice, bioactive, precum și a materialelor nucleare.

Adiția ionilor metalelor de tranziție în compoziția sticlelor fosfatice, în diferite concentrații, duce la depolimerizarea rețelei fosfatice vitroase și la formarea legăturilor P – O – TM, aceste legături fiind responsabile de modificarea structurii rețelei și care conduc la obținerea unor interesante proprietăți electrice, optice sau magnetice ale sticlelor.

Studiile prezentate în această lucrare au fost efectuate cu scopul obținerii de noi date experimentale privind comportarea structurală a sticlelor fosfatice dopate cu ioni de vanadiu. În acest sens, rezultatele obținute au permis urmărirea schimbărilor structurale apărute în aceste sticle în funcție de modificatorii utilizați și de concentrația ionilor de vanadiu. De asemenea, s-a mai urmărit obținerea de noi informații referitoare la proprietățile termoluminiscente ale acestor sticle, precum și posibila activitate antibacteriană a acestora.

Capitolul 1 prezintă, pe baza literaturii de specialitate, câteva aspecte teoretice legate de obținerea și caracterizarea structurală a sticlelor oxidice, în general, și a sticlelor fosfatice, în special, precum și importanța practică a acestora.

Capitolul 2 descrie principiile teoretice ale metodelor experimentale utilizate în această lucrare, și anume : spectroscopia de absorbție în infraroșu (IR), spectroscopia Raman, rezonanța electronică de spin (RES) și fenomenul de termoluminiscentă. Aspectele teoretice au fost completate cu unele date experimentale existente în literatură, pentru a ilustra importanța practică a acestor studii.

În **capitolul 3** sunt prezentate și discutate rezultatele experimentale obținute în urma studiilor IR, Raman și RES efectuate asupra sistemului de sticle $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol. Este descrisă, de asemenea, aparatura experimentală pentru măsurătorile de absorbție în IR. Rezultatele obținute au pus în evidență simetria locală a ionilor de V^{4+} în sistemul studiat, dar și rolul de modificador de rețea al V_2O_5 la concentrații mici și cel de formator de rețea la concentrații mari.

În **capitolul 4** sunt prezentate și discutate comparativ rezultatele experimentale obținute în urma studiilor IR, Raman și RES efectuate asupra sistemelor de sticle $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2Bi_2O_3]$ și $xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol. Este descrisă, de asemenea, aparatura experimentală pentru măsurătorile Raman. În sticlele studiate, atât P_2O_5 cât și Bi_2O_3 sunt formatori de rețea, dar Bi_2O_3 este unul neconvențional. De asemenea, s-a observat o concurență între cei 2 oxizi formatori de rețea clasici, Bi_2O_3 și P_2O_5 pe de o parte, și modificadorul V_2O_5 pe de altă parte. Atât Bi_2O_3 cât și P_2O_5 sunt formatori de rețea, dar P_2O_5 formează structuri mai organizate decât Bi_2O_3 . Rezultatele obținute au evidențiat, și în cazul acestor sisteme, rolul dual al V_2O_5 , de modificador și formator de rețea, în funcție de concentrația ionilor de vanadiu.

În **capitolul 5** sunt prezentate și discutate rezultatele experimentale obținute în urma studiilor IR și RES efectuate asupra sistemului de sticle $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol, precum și posibila activitate antibacteriană a acestor sticle. Este descrisă, de asemenea, aparatura experimentală pentru măsurătorile RES. Studiile efectuate au demonstrat aceeași comportare duală a V_2O_5 pentru sistemul studiat, iar testele bacteriologice cu bacterii convenționale Gram pozitive (*S. aureus*) și Gram negative (*E. coli*) au pus în evidență efectul lor antimicrobian.

În **capitolul 6** sunt prezentate și discutate rezultatele experimentale obținute în urma studiilor IR, Raman și a măsurătorilor de termoluminescență efectuate asupra sistemului de sticle $0.5 P_2O_5 - xBaO - (0.5-x) K_2O$, cu $0 \leq x \leq 0.5$. Este descrisă, de asemenea, aparatura experimentală pentru măsurătorile de termoluminescență. Studiile de termoluminescență efectuate asupra sistemului investigat au arătat că prezența ambilor ioni modifikatori Ba^{2+} și K^+ conduce la generarea termoluminescenței.

Bibliografia citată este specifică temei abordate, utilizându-se cele mai recente rezultate științifice din acest domeniu.

CAPITOLUL 1

MATERIALE OXIDICE VITROASE

Solidul necristalin reprezintă acea clasă de materiale în care, deși atomii sunt dispuși la distanțe similare ca și în cristale, aranjarea lor în spațiu este neregulată. Structura dezordonată a solidelor necristaline este cuprinsă într-un domeniu având ca extreme structura amorfă și structura vitroasă (sticloasă).

Noțiunea de "material vitros" care se utilizează la definirea structurii sticlelor are o semnificație restrânsă, în sensul că, în aceste materiale, ordinea cristalină la distanță lipsește, dar este prezentă o ordine locală (la distanță scurtă).

Oxidul de bază majoritar în compoziția chimică a sticlei, numit formator de rețea vitroasă, joacă rolul hotărâtor în realizarea „scheletului” structural al sticlei. Ceilalți oxizi care intră în compoziția chimică a sticlei nu contribuie la formarea „scheletului” structural al rețelei vitroase, dar stabilizează structura dezordonată a ei, sunt numiți modificatori sau stabilizatori ai rețelei vitroase.

Metoda cea mai des utilizată pentru obținerea materialelor oxidice cu structură vitroasă este metoda subrăcirii topiturilor. Materialele oxidice cu structură vitroasă se mai pot obține și folosind energia mecanică, acțiunea neutronilor, metoda sol – gel și depunerea de straturi subțiri prin condensarea rapidă pe suprafețe reci.

Dintre materialele oxidice cu structură vitroasă, sticlele fosfatice ocupă un loc aparte, fiind intens studiate în prezent datorită proprietăților lor interesante optice, termice și magnetice, dar și potențialului lor de aplicații.

Studiul sticlelor fosfatice urmărește, în general, stabilirea structurii și a proprietăților acestor sticle, pornind de la compoziția lor chimică.

Elementul structural al sticlei fosfatice îl constituie tetraedrul PO_4 (Fig. 1). Datorită legăturii duble π a fosforului cu unul din cei patru atomi de oxigen, tetraedrele se leagă între ele prin cel mult trei vârfuri, al patrulea vârf fiind inactiv din punct de vedere chimic.

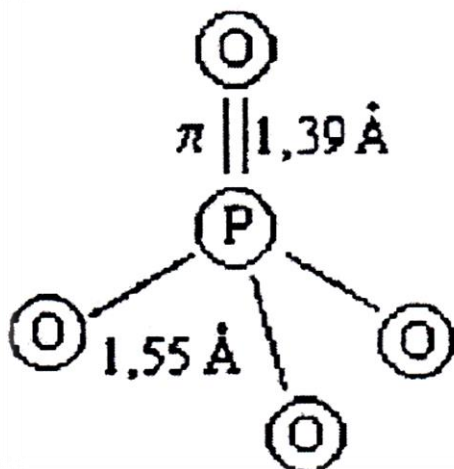


Fig. 1. Forma moleculei PO₄

Sticla fosfatică constituie un exemplu clasic de structură polimeră. Prin introducerea oxizilor modificatori rețeaua dezordonată se fragmentează, lucru echivalent cu depolimerizarea structurii, iar în locul legăturilor P – O – P apar legături P – O – TM.

Structura sticlelor fosfatice binare este descrisă de modelul grupurilor Qⁿ, unde „n” reprezintă numărul oxigenilor puntați pe tetraedru. Sticlele fosfatice pot fi obținute cu o varietate de structuri, de la o rețea încrucișată de tetraedre Q³ (P₂O₅ vitros), la lanțuri polimerice metafosfate, formate din tetraedre Q², care se transformă în mici grupări pyro- (Q¹) și ortofosfatice (Q⁰), depinzând de raportul [O]/[P] după cum a fost fixat prin compoziție.

Sticlele fosfatice sunt cunoscute ca materiale folosite în optoelectronică datorită faptului că au indice de refracție ridicat, temperatură scăzută de topire, vâscozitate scăzută, prezintă transmisie în UV și au proprietăți electrice de conducție. Proprietățile electrice ale sticlelor pot fi îmbunătățite prin dopajul controlat al sticlelor fosfatice cu ioni ai metalelor de tranziție. Din acest punct de vedere, sticlele fosfatice pe bază de vanadiu sunt folosite și ele ca fiind materiale ce prezintă conductivitate electrică și având proprietăți semiconductoare.

Un domeniu de largă aplicabilitate pentru sticlele fosfatice îl constituie optica tehnică. Se utilizează sticla ca materie primă pentru aparatura optică, pentru fibre de sticlă oxidică folosite ca și conductoare de lumină. Unele sticle oxidice sunt fotosensibile, ceea ce permite folosirea lor la obținerea de imagini fotografice persistente și de bună calitate. Dintre aplicațiile mai noi ale sticlelor fosfatice amintim folosirea lor în obținerea hologramelor, ca filtre pentru diferite radiații

optice, la fabricarea micromodulelor de diferite forme pentru industria electronică și electrotehnică, la etanșarea unor dispozitive cu care se lucrează în vid, ca și senzori sau ca și dispozitive optoelectronice. Sticlele fosfatice conținând ioni de Ag^+ , Cu^+ sau Zn^+ sunt studiate pentru potențialul lor de a fi materiale cu caracter antimicrobial și antibacterian. Ioni ai metalelor cum ar fi cobalt, vanadiu și complecși ai acestora s-au descoperit a fi activi antitumorali, antimicrobiali și citotoxici. Astfel de materiale ar putea fi folosite în industria cosmetică sau la implanturi ca biomateriale, fiind cunoscut faptul că unele metale pot penetra în bacterii, inactivând enzimele.

CAPITOLUL 2

METODE UTILIZATE ÎN STUDIUL STRUCTURII MATERIALELOR OXIDICE VITROASE

În studiul structurii sticlelor se utilizează o serie întreagă de metode, însă doar un număr restrâns s-a dovedit a fi într-adevăr relevant. În această sunt descrise succint metodele de studiu folosite: spectroscopia de absorbție în infraroșu (IR), spectroscopia Raman, rezonanța electronică de spin (RES) și fenomenul de termoluminiscentă (TL).

Analizând tranzițiile dintre nivelele vibraționale și cele de vibrație – rotație, spectroscopiile IR și Raman pot oferi importante informații cu privire la dinamica moleculară a substanțelor cristaline și necristaline (vitroase).

Există câteva trăsături comune ale spectrelor vibraționale ale sticlelor:

1. Benzile IR și Raman sunt mult mai largi comparativ cu cele ale cristalelor.
2. În ciuda lărgimii lor, benzile sunt aproximativ simetrice.
3. Numărul benzilor IR pe fiecare grup structural poate varia de la 1 la 3.

În ceea ce privește sistemele sticloase, RES furnizează cele mai precise și directe informații de microstructură a sticlei. În prezent, studiile RES pot conduce la identificarea centrului paramagnetic, la determinarea simetriei locale pot conduce la identificarea centrului paramagnetic, la determinarea simetriei locale, a stării fundamentale, a efectului vecinilor asupra centrului paramagnetic, precum și la determinarea parametrilor câmpului cristalin. Teoria RES mai permite și detectarea urmelor unui metal tranzițional, confirmarea valențelor, determinarea tăriei interacțiunilor ion – rețea.

Materialele ce au proprietăți termoluminiscente sunt capabile să înmagazineze energia radiațiilor ionizante, transformând această energie, sub acțiunea excitației termice, în semnal luminos. Materialele cu cea mai mare utilizare în dozimetria termoluminiscente sunt cristale izolatoare sau semiconductoare. Unul dintre obiectivele măsurătorilor de termoluminiscentă este extragerea datelor din curba de strălucire și folosirea lor pentru a calcula valorile diferiților parametri asociați procesului de transfer de sarcină ce are loc în materialul studiat.

Dozimetrele TL pe bază de materiale oxidice cu structură vitroasă sunt de mare interes datorită proprietăților importante ale lor, cum ar fi: stabilitatea termică bună, faptul că sunt fabricate dintr-un material echivalent tesutului, costul relativ redus, forma ușoară, capacitatea

bună de găzduire a acceleratorilor luminescenți în concentrații înalte, precum și posibilitatea de alimentare cu fibre optice care sunt utilizate în fabricarea detectorilor bidimensionali.

În acest studiu, metoda de preparare a sistemelor vitroase studiate a fost cea a subrăcirii topiturilor. Materiile prime folosite pentru analiză au fost substanțe cu un grad ridicat de puritate. Aceste substanțe au fost cântărite și dozate conform formulei de calcul a compoziției chimice a sticlei. Amestecul rezultat a fost mojarat un timp suficient de lung pentru a se realiza o bună omogenizare și apoi a fost introdus în creuzete ceramice. Topirea probelor s-a realizat prin introducerea lor directă în cuptorul electric de tip Cabolite RF 1600. Temperatura și durata de topire au fost alese ținând seama de temperaturile de descompunere și de topire ale componentilor care intră în compoziția probelor. Subrăcirea probelor s-a realizat la temperatura camerei, prin turnarea topiturii pe o placă de oțel inoxidabil și presată apoi, prin aplicarea unei alte plăci de aceeași natură.

Structura probelor a fost analizată prin difracție de raze X, folosind un difractometru Bruker D8 Advanced cu un monocromator de grafit pentru radiația CuK_{α} , cu $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Spectrele IR au fost obținute cu un spectrometru de tip Bruker Equinox 55, utilizând tehnica pastilării cu KBr, la temperatura camerei, în domeniul $400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$.

Spectrele Raman au fost înregistrate la temperatura camerei, utilizând modulul FRA 106 – S atașat spectrometrului Bruker Equinox 55. Pentru obținerea spectrelor Raman s-au folosit fragmente compacte de sticlă.

Spectrele RES au fost realizate la temperatura camerei, folosind un spectrometru de tip Adani Portable PS 8400, în banda X (9.4 GHz).

Măsurătorile de termoluminescență s-au efectuat utilizând aparatura automată de tip Risø TL/OSL – DA – 20. Pentru obținerea spectrelor de termoluminescență au fost folosite fragmente de sticlă, iradiate în prealabil la o sursă gamma de ^{60}Co , într-un câmp omogen cu un debit al dozei de 4 Gy/h, individual sau automat, în cititorul luminescent utilizând o sursă beta de $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$, cu un debit al dozei de 0.05 Gy/s.

CAPITOLUL 3

STUDII STRUCTURALE ASUPRA SISTEMULUI VITROS $V_2O_5 - P_2O_5 - BaO$

A fost preparat și studiat sistemul vitros $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol. Materiile prime folosite pentru analiză: $(NH_4)_2HPO_4$, $BaCO_3$ și V_2O_5 ; temperatura de topire: $1250^\circ C$; durata de topire: 5 minute.

Studii IR asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$

Spectrele de absorbție IR caracteristice sistemului vitros $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol, sunt prezentate în figura 2.

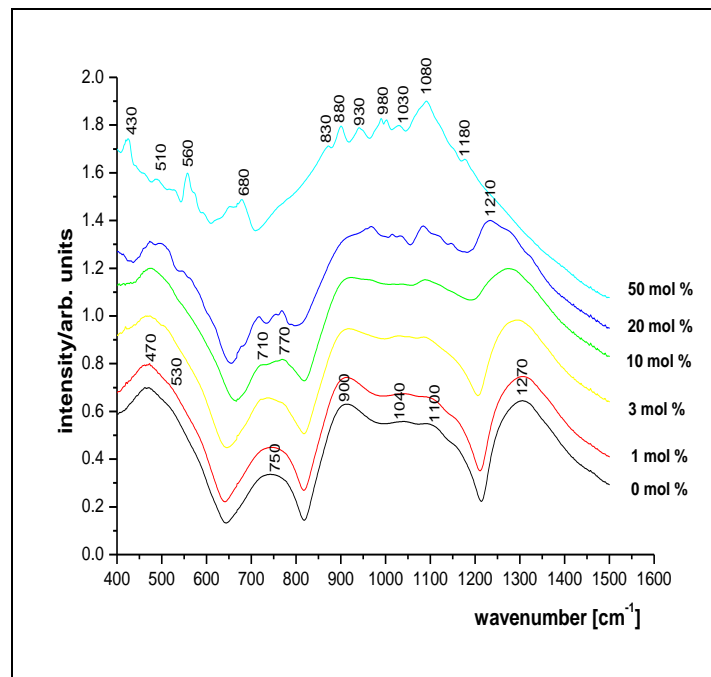


Fig. 2. Spectrele IR ale sistemului de sticle $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$

Benzile IR specifice rețelei fosfatice sunt situate în următoarele regiuni: $\sim 500\text{ cm}^{-1}$, $\sim 750\text{ cm}^{-1}$, $\sim 900 - 1150\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1270\text{ cm}^{-1}$. Înfașurătoarea ce apare la numere de undă mici ($\sim 500\text{ cm}^{-1}$) constă din două benzi componente: prima bandă ($\sim 470\text{ cm}^{-1}$) este atribuită vibrațiilor de deformare ale unităților $O - P - O$, iar a doua bandă ($\sim 530\text{ cm}^{-1}$) este descrisă ca o armonică a vibrației de deformare în legăturile $O = P - O$. Banda de la $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ poate fi

atribuită vibrațiilor simetrice de întindere în legăturile P – O – P; banda de la $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor asimetrice de întindere în legăturile P – O – P, conectate cu lanțuri lineare metafosfatice. Benzile mai puțin intense de la $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite vibrațiilor simetrice de întindere în grupările fosfatice PO_3^{2-} și, respectiv, în grupările P – O $^-$. Banda de la $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor asimetrice de întindere ale dublei legături de oxigen P = O.

Forma spectrelor se modifică odată cu creșterea concentrației de V_2O_5 . Apar benzi noi și bine evidențiate în regiunea $\sim 710 - 770 \text{ cm}^{-1}$, care pot fi atribuite vibrațiilor simetrice de întindere în lanțurile P – O – P din rețeaua fosfatică și, respectiv, vibrațiilor simetrice de întindere în grupările ionice PO_4^{3-} . Pentru aceeași regiune de concentrație ($x < 20\% \text{ mol}$), banda de la $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ este atenuată datorită ruperii lanțurilor P – O – P din unitățile Q^1 , ceea ce duce la creșterea gradului de dezordine în rețeaua fosfatică.

Cea mai semnificativă modificare cu creșterea conținutului V_2O_5 se observă în cazul benzii de la $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$, care descrește în intensitate și care se deplasează spre numere de undă mai mici ($\sim 1210 \text{ cm}^{-1}$), pentru $x = 20\% \text{ mol}$. Acest lucru sugerează faptul că, în acest domeniu de concentrație, V_2O_5 se comportă ca un formator de rețea.

Pentru concentrații mai mari de ioni de vanadiu ($x \geq 20\% \text{ mol}$), benzile de la $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ domină spectrul în regiunea numerelor de undă mari, iar cele de la $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$, în regiunea numerelor de undă mici. În cele din urmă, la $x = 50\% \text{ mol}$, benzile caracteristice rețelei fosfatice sunt puternic atenuate în intensitate, mai puțin cele specifice lanțurilor scurte, iar benzile specifice V_2O_5 devin mai intense, pentru ca în final să domine spectrul IR.

Benzile din regiunea $\sim 430 - 680 \text{ cm}^{-1}$ sunt datorate vibrațiilor de rețea specifice oxidului de vanadiu. Banda de la $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ apare datorită vibrațiilor simetrice de întindere în lanțurile V – O – V, în timp ce banda largă de la $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ este datorată vibrațiilor simetrice de întindere în legăturile duble V = O din unitățile bipiramidale VO_5 . Banda de la $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită vibrațiilor simetrice de întindere în legăturile V – O din tetraedrul VO_4 al structurii sticlei [70]. Celelalte benzi, de la $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ până la $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$, pot fi atribuite vibrațiilor simetrice de întindere în legăturile V – O și, de asemenea, structurilor polivanadate. Astfel, putem spune că atomii de vanadiu se leagă cu atomi de oxigen nepunțați din unitățile PO_4 și în consecință, V_2O_5 joacă rolul de formator de rețea la concentrații mari ($x \geq 20\% \text{ mol}$).

Studii Raman asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$

Spectrele Raman pentru matricea fosfatică a sistemului de sticle studiat, precum și pentru un conținut mic de V_2O_5 ($0 \leq x \leq 0.5\%$ mol), prezintă benzi tipice pentru rețeaua fosfatică.

Similar cu rezultatele obținute din spectrele IR pentru sistemul de sticle studiat, spectrele Raman demonstrează aceeași tendință de depolimerizare a rețelei odată cu creșterea conținutului de V_2O_5 .

Pentru concentrații mai mari de V_2O_5 ($x \geq 5\%$ mol), spectrul Raman prezintă deja schimbări majore în comparație cu spectrele corespunzătoare pentru concentrații mici de V_2O_5 . Se constată apariția în spectru a unor noi benzi: benzile de la $\sim 500\text{ cm}^{-1}$, atribuite vibrațiilor de întindere în legăturile $V - O - V$; banda de la $\sim 850\text{ cm}^{-1}$, care este atribuită unei combinații de diferite vibrații aparținând legăturilor $V - O - V$, $P - O - P$, $V - O - P$; banda de la $\sim 960\text{ cm}^{-1}$, atribuită vibrațiilor simetrice de întindere în legăturile duble $V = O$ din unitățile bipiramidale VO_5 și banda de la $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$, atribuită vibrațiilor simetrice de întindere în grupările ionice PO_2^- .

Pentru concentrații mari de V_2O_5 ($x = 50\%$ mol), toate benzile specifice oxidului de vanadiu ($\sim 500\text{ cm}^{-1}$, $\sim 830\text{ cm}^{-1}$, $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$) cresc în intensitate și domină spectrul (Fig. 3).

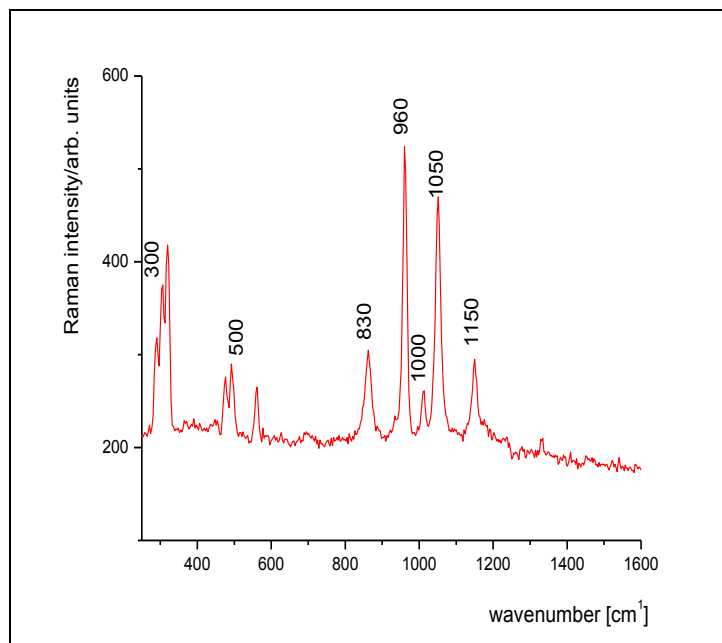


Fig. 3. Spectrul Raman pentru sistemul $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$, cu $x = 50\%$ mol

Atât studiile IR cât și Raman demonstrează faptul că, până la $x = 10\%$ mol, V_2O_5 se comportă ca un oxid modificator de rețea. Procesul de depolimerizare indus prin adăugarea de V_2O_5 reduce forțele de legătură între atomii de P și O și produce apariția mai multor ioni de oxigen nepunțați, care sunt implicați în noile legături V – O – V. În cele din urmă, grupările fosfatice sunt izolate în rețeaua vanadatată și, astfel, V_2O_5 se comportă ca un oxid formator de rețea, pentru $x \geq 20\%$ mol.

Studii RES asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$

Spectrele RES reprezentative pentru sistemul vitros $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol, sunt prezentate în figura 4.

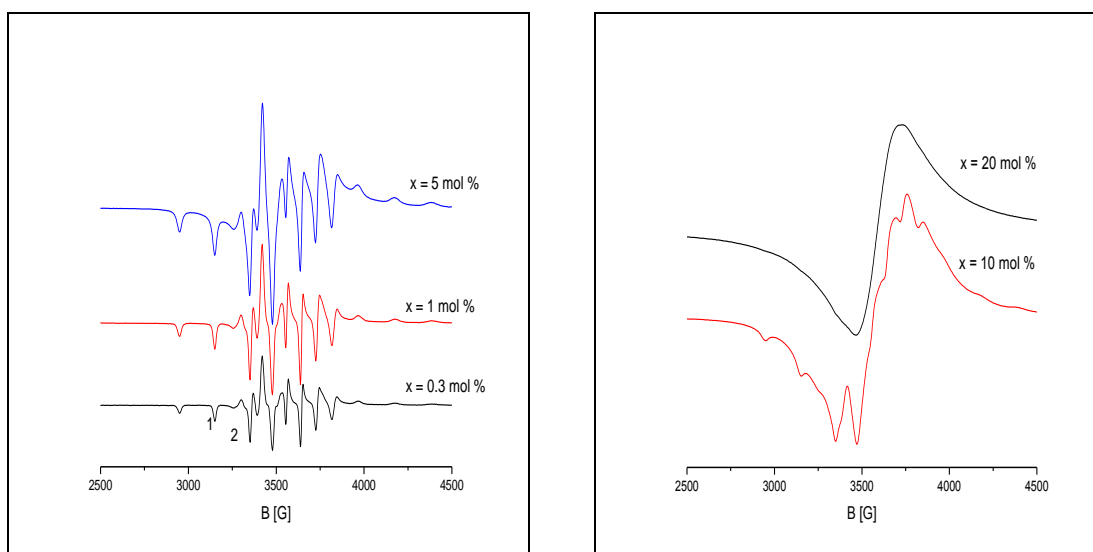


Fig. 4. Spectrele RES pentru sistemul vitros $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$

Pentru un conținut mic de V_2O_5 ($x \leq 10\%$ mol), aceste spectre arată o structură hiperfină bine rezolvată, cu 8 linii de absorbție în banda paralelă și 8 linii în banda perpendiculară, structură tipică electronului nepereche ($3d^1$) al ionului VO^{2+} asociat cu izotopul ^{51}V ($I = 7/2$) în câmpul cristalin simetric axial. La concentrații mari de V_2O_5 ($x \geq 20\%$ mol), spectrele RES ar putea fi privite ca o suprapunere a două semnale: unul cu o structură hiperfină bine rezolvată, tipică pentru ionii vanadil VO^{2+} izolați și un al doilea semnal larg, tipic ionilor V^{4+} asociați.

Valorile obținute pentru g și A (Tab. 1) sunt în concordanță cu cele cunoscute în literatură, arătând faptul că $g_{\parallel} < g_{\perp} < g_e$ și $A_{\parallel} > A_{\perp}$, relație ce corespunde ionilor vanadil în simetrie tetragonal pătratică C_{4v} . Valoarea estimată pentru K (~ 0.84) (Tab. 1) indică o contribuție săracă a orbitalului $4s$ la legătura vanadil în aceste sticle. Valoarea obținută pentru P

($\sim 139 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (Tab. 1) este similară cu cea raportată pentru alte sticle fosfatice conținând ioni de vanadiu. Coeficienții moleculari MO (Tab. 1) arată caracterul ionic al ambelor legături π din planul bazal xOy ($\beta_2^2 \cong 1$) și cu oxigenul vanadil ($\epsilon_\pi^2 \cong 0.91$).

Tabelul 1. Parametrii RES și coeficienții MO ai sistemului $x\text{V}_2\text{O}_5(100-x)[0.8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{BaO}]^*$

x mol%	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel} 10^{-4} cm^{-1}	A_{\perp} 10^{-4} cm^{-1}	K	P 10^{-4} cm^{-1}	β_2^2	ϵ_π^2
0.3	1.94	1.98	197	77	0.84	139	1.04	0.91
0.5	1.92	2.00	195	78	0.85	137	1.08	0.91
1	1.93	1.99	197	79	0.86	138	1.15	0.91
3	1.92	2.00	197	78	0.84	139	1.08	0.90
5	1.92	2.00	198	77	0.83	141	1.14	0.90

*Erorile pentru valorile lui g sunt de 0.01 și de $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ pentru valorile lui A

Interacțiunile dipol-dipol domină spectrul pentru ionii V^{4+} la concentrații mici ($x < 10\%$ mol), fapt sugerat de dependența lărgimilor de linie ΔB_1 și ΔB_2 ale primului și celui de-al doilea peak de absorbție din banda paralelă, în funcție de concentrația V_2O_5 (Fig. 5.a.). Lărgimile de linii menționate cresc cu creșterea conținutului de V_2O_5 până la $x = 10\%$ mol, demonstrând formarea ionilor asociați $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$. Acest lucru este posibil datorită procesului de depolimerizare indus de V_2O_5 în matricea fosfatică și, în consecință, rolului său de modificator de rețea.

Pentru concentrații mari ($x \geq 20\%$ mol), lărgimea liniei de clusteri (ΔB) descrește cu creșterea conținutului V_2O_5 , sugerând prezența interacțiunilor de superschimb în lanțurile $\text{V}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{V}^{4+}$ (Fig. 5.b.). Prezența structurilor vanadate care izolează grupările fosfatice la concentrații mari de V_2O_5 este în acord cu rolul de formator de rețea al oxidului metalic.

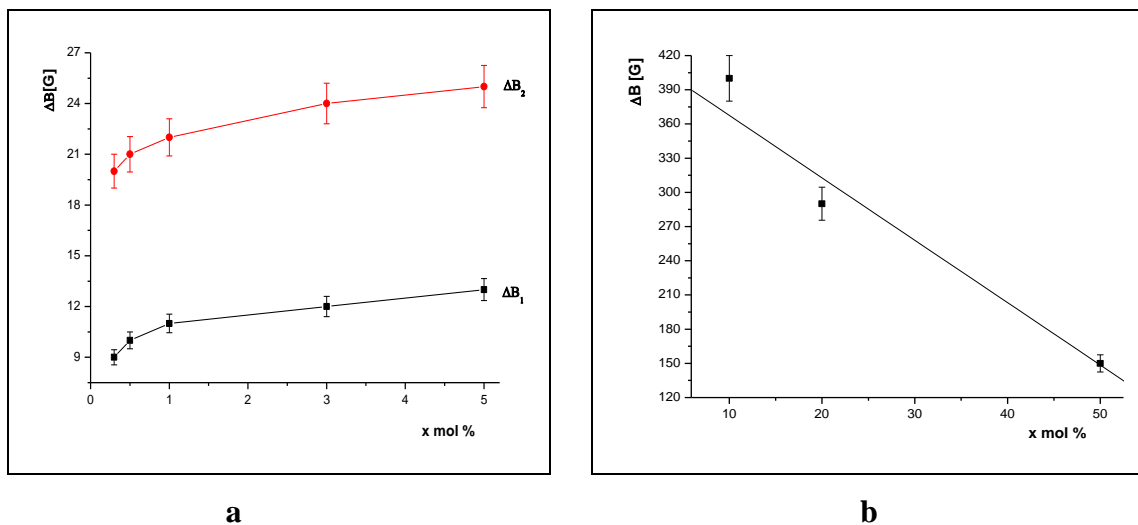


Fig. 5. a. Dependența lărgimilor de linie ΔB_1 și ΔB_2 cu concentrația de V_2O_5 ; b. Dependența liniei de clusteri ΔB cu concentrația de V_2O_5 în sistemul vitros $x\text{V}_2\text{O}_5(100-x)[0.8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{BaO}]$ (barele de eroare au fost trasate în limita a 5%)

CAPITOLUL 4

STUDII STRUCTURALE ASUPRA SISTEMULUI VITROS $V_2O_5 - P_2O_5 - Bi_2O_3$

Au fost preparate și studiate comparativ sistemele vitroase $S_1: xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2Bi_2O_3]$ și $S_2: xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol. Materiile prime folosite pentru analiză: $(NH_4)_2HPO_4$, Bi_2O_3 și V_2O_5 ; temperatura de topire: $1250^\circ C$ pentru sistemul S_1 și $1270^\circ C$ pentru sistemul S_2 ; durata de topire: 5 minute.

În cazul sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$ s-a observat o concurență între cei doi oxizi formatori de rețea clasici, Bi_2O_3 și P_2O_5 , pe de o parte, și modificatorul V_2O_5 , pe de altă parte. Atât Bi_2O_3 cât și P_2O_5 sunt formatori de rețea, dar P_2O_5 formează structuri mai organizate decât Bi_2O_3 .

Studii IR asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$

Spectrele IR ale sistemului de sticle $xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol, sunt prezentate în figura 6.

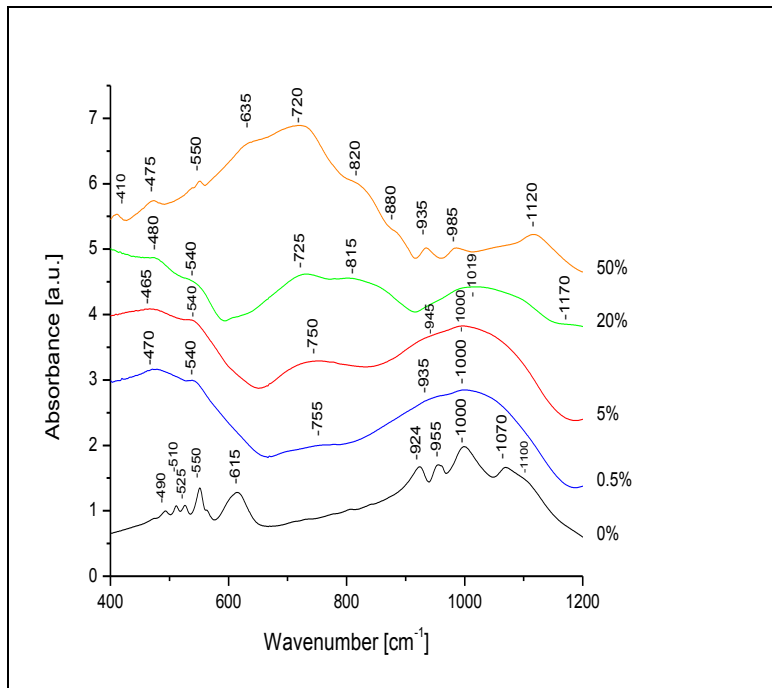


Fig. 6. Spectrele IR ale sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol

Benzile specifice rețelei fosfat – bismutate ($x = 0\%$ mol) sunt situate în două regiuni: $\sim 460 - 650 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 900 - 1150 \text{ cm}^{-1}$. Forma acestui spectru este diferită de cea specifică matricei fosfatice, unde se disting trei regiuni de absorbție: $\sim 460 - 520 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 690 - 775 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 900 - 1230 \text{ cm}^{-1}$. Acest lucru indică faptul că Bi_2O_3 joacă aici rolul unui modifikator de rețea, depolimerizând rețeaua fosfatică și impunându-și astfel unitățile structurale asupra celor fosfatice.

În regiunea numerelor de undă mici, cele mai importante benzi observate sunt $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$, benzi care pot fi atribuite vibrațiilor de întindere în legăturile Bi – O din unitățile octaedrale BiO_6 puternic distorsionate; $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$, bandă atribuită vibrațiilor de deformare în legăturile Bi – O din unitățile octaedrale BiO_6 ; $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$, datorată suprapunerii vibrațiilor de întindere în legăturile Bi – O din unitățile octaedrale BiO_6 peste armonicile vibrației de deformare în legăturile O = P – O și banda largă de la $\sim 615 \text{ cm}^{-1}$, care poate fi atribuită vibrațiilor de întindere în legăturile Bi – O⁻ (ale oxigenului nelegat) din unitățile octaedrale BiO_6 . În regiunea numerelor de undă mari se disting următoarele benzi: $\sim 924 \text{ cm}^{-1}$, bandă atribuită vibrațiilor asimetrice de întindere în legăturile P – O – P conectate cu lanțurile lineare metafosfatice, suprapuse peste vibrațiile simetrice de întindere în legăturile Bi – O din unitățile piramidale BiO_3 ; benzile de la $\sim 955 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, atribuite vibrațiilor simetrice de întindere în legăturile P – O⁻ din grupările ionice PO_3^{2-} și benzile care apar la $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, ce pot fi atribuite vibrațiilor simetrice de întindere în grupările fosfatice terminale PO_3^{2-} și, respectiv, legăturile P – O⁻.

Schimbări vizibile în ceea ce privește forma spectrelor IR ale sticlelor studiate pot fi observate după creșterea conținutului de V_2O_5 de la 0.5% mol la 20% mol. Se observă trei benzi de absorbție la $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, tipice pentru rețeaua fosfatică, atribuirile lor fiind date în literatura de specialitate. Acest lucru poate fi atribuit rolului de oxid modifikator de rețea al V_2O_5 datorită depolimerizării rețelei fosfat-bismutate, vanadiul acționând în mod special asupra componentei Bi_2O_3 a rețelei.

Modificări relevante, cum ar fi deplasarea unor benzi și apariția altora noi, caracteristice legăturilor P – O – V, Bi – O – V și V – O – V, pot fi observate în spectrul IR pentru $x = 50\%$ mol. Benzile din regiunea $\sim 410 - 635 \text{ cm}^{-1}$ sunt datorate vibrațiilor în rețeaua oxidului de vanadiu; banda de la $\sim 755 \text{ cm}^{-1}$, atribuită vibrațiilor simetrice de întindere în legăturile P – O – P, este deplasată spre $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$; benzile de la $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite vibrațiilor

simetrice de întindere în lanțurile V – O – V și, respectiv, vibrațiilor simetrice de întindere în legăturile V – O din tetraedrul VO₄; banda care apare la ~ 935 cm⁻¹ poate fi atribuită vibrațiilor în structurile de ioni polivanadați, iar banda de la ~ 985cm⁻¹ este atribuită vibrației legăturii duble V = O din bipiramidele izolate VO₅.

În final, putem concluziona că atomii de vanadiu se leagă de atomi de oxigen nepunțați din grupările fosfatice PO₄ și unitățile bismutate, V₂O₅ devenind astfel oxid formator de rețea la concentrații mari.

Studii Raman asupra sistemului xV₂O₅(100-x)[0.5P₂O₅ · 0.5Bi₂O₃]

Spectrele Raman ale sticlelor investigate sunt prezentate în figura 7. Ca și în cazul spectrelor IR, benzile Raman sunt rezultatul suprapunerii vibrațiilor diferitelor structuri datorate P₂O₅ și Bi₂O₃, oxizi formatori de rețea, dar și adității V₂O₅.

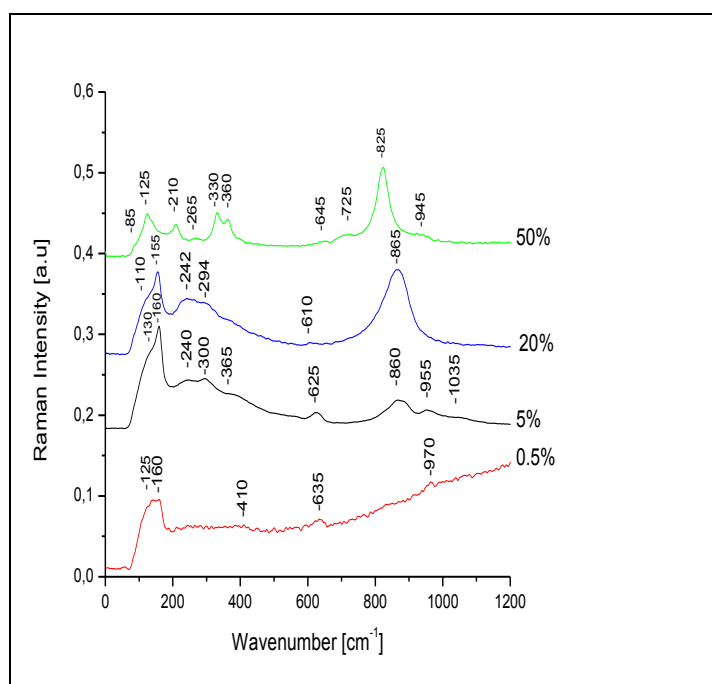


Fig. 7. Spectrele Raman ale sistemului xV₂O₅(100-x)[0.5P₂O₅ · 0.5Bi₂O₃]

La concentrații mici de V₂O₅ (x ≤ 5% mol), spectrele Raman conțin o bandă intensă la ~ 160 cm⁻¹, cu un peak la ~ 130 cm⁻¹ și următoarele benzi slabe la: ~ 240 cm⁻¹, ~ 300 cm⁻¹, ~ 365 cm⁻¹, ~ 625 cm⁻¹, ~ 860 cm⁻¹, ~ 955 cm⁻¹ și ~ 1035 cm⁻¹.

Benzile de la $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$ constituie dovada existenței unităților BiO_3 și BiO_6 în structura sticlelor investigate. Intensitatea lor scade o dată cu creșterea conținutului V_2O_5 ($x \geq 20\%$ mol) și banda de la $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$ dispăre din spectru pentru $x = 50\%$ mol, atunci când V_2O_5 joacă rolul unui formator de rețea.

Benzile din domeniul spectral $\sim 200 - 650 \text{ cm}^{-1}$ putem considera că sunt datorate doar vibrațiilor simetrice de întindere a legăturilor anionice într-o configurație unghiular constrânsă $\text{Bi} - \text{O} - \text{Bi}$ ale octaedrelor BiO_6 . Astfel, banda slabă de la $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită vibrațiilor legăturilor $\text{Bi} - \text{O}$ în unitățile piramidale BiO_3 și octaedrale distorsionate BiO_6 . De asemenea, cele două benzi de la $\sim 365 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 625 \text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite vibrațiilor de întindere în legăturile $\text{Bi} - \text{O} - \text{Bi}$ din unitățile octaedrale distorsionate BiO_6 și, respectiv, vibrațiilor de întindere în legăturile $\text{Bi} - \text{O}^-$ din unitățile octaedrale distorsionate BiO_6 . Se poate observa că intensitatea benzii de la $\sim 625 \text{ cm}^{-1}$ scade cu creșterea conținutului de V_2O_5 (pentru $x \geq 20\%$ mol).

Apariția benzii slabe de la $\sim 1035 \text{ cm}^{-1}$ ($x = 5\%$ mol), datorată vibrațiilor simetrice de întindere în grupările fosfatice terminale PO_3^{2-} , indică o depolimerizare a lanțurilor metafosfatice inițiale și, ca urmare, demonstrează faptul că V_2O_5 acționează ca un puternic modificador de rețea la concentrații mici.

Banda de la $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$ (pentru $x = 5\%$ mol) poate fi atribuită suprapunerii vibrațiilor simetrice de întindere în legăturile $\text{Bi} - \text{O}$ din unitățile piramidale BiO_3 peste vibrațiile simetrice de întindere în lanțurile $\text{V} - \text{O} - \text{V}$. Creșterea în intensitate a acestei benzi pentru $x = 20\%$ mol și deplasarea ei spre $\sim 825 \text{ cm}^{-1}$ pentru $x = 50\%$ mol demonstrează, încă o dată, rolul de formator de rețea al V_2O_5 la concentrații mari.

Studii RES asupra sistemului $x\text{V}_2\text{O}_5(100-x)[0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{Bi}_2\text{O}_3]$

Spectrele RES ale sistemului de sticle investigat (Fig. 8) arată că în acest caz nu apare deloc structura hiperfină tipică ionilor V^{4+} izolați. Acest lucru demonstrează faptul că, pentru concentrații mici de V_2O_5 ($x < 20\%$ mol), atât Bi_2O_3 cât și V_2O_5 depolimerizează rețeaua fosfatică, întrucât ionii V^{4+} nu sunt fixați în poziții izolate, ci, din contră, interacționează între ei dipolar, dând astfel naștere la o linie RES largă.

La $x = 20\%$ mol V_2O_5 , când rețeaua Bi_2O_3 este și ea puternic distrusă de V_2O_5 , rețeaua fosfatică are o ușoară tendință de polimerizare, fixând o parte din ionii V^{4+} în poziții izolate, fapt ce duce la apariția în spectru a unor peak-uri hiperfine slabe.

Odată cu creșterea conținutului de V_2O_5 spre $x = 50\%$ mol, depolimerizarea rețelelor P_2O_5 și Bi_2O_3 este foarte puternică. Astfel, între ionii clusterizați V^{4+} apar interacțiuni magnetice de superschimb, care îngustează mult linia RES largă caracteristică acestora.

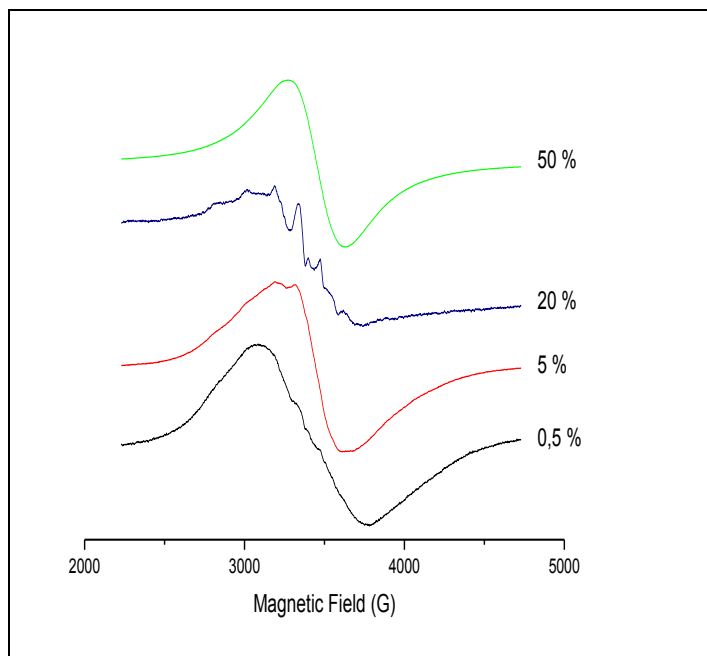


Fig. 8. Spectrele RES ale sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$

CAPITOLUL 5

SISTEMUL VITROS $V_2O_5 - P_2O_5 - K_2O$. EFECTUL ANTIBACTERIAN

A fost preparat și studiat sistemul vitros $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol. Materiile prime folosite pentru analiză: $(NH_4)_2HPO_4$, K_2CO_3 și V_2O_5 ; temperatura de topire: $1250^\circ C$; durata de topire: 5 minute.

Studii IR asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$

În general, spectrele IR specifice sticlelor fosfatice dau benzi de absorbție în regiunea $\sim 400 - 1100 \text{ cm}^{-1}$. Pe de altă parte, potrivit datelor anterioare, se cunoaște că V_2O_5 dă benzi de absorbție la $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$ pentru vibrațiile V – O în lanțurile V – O – V și la $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ pentru vibrațiile V = O.

Spectrele de absorbție IR caracteristice sistemului vitros $xV_2O_5(1-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol, sunt prezentate în figura 9. Benzile de absorbție IR și atribuirile lor se regăsesc în tabelul 2.

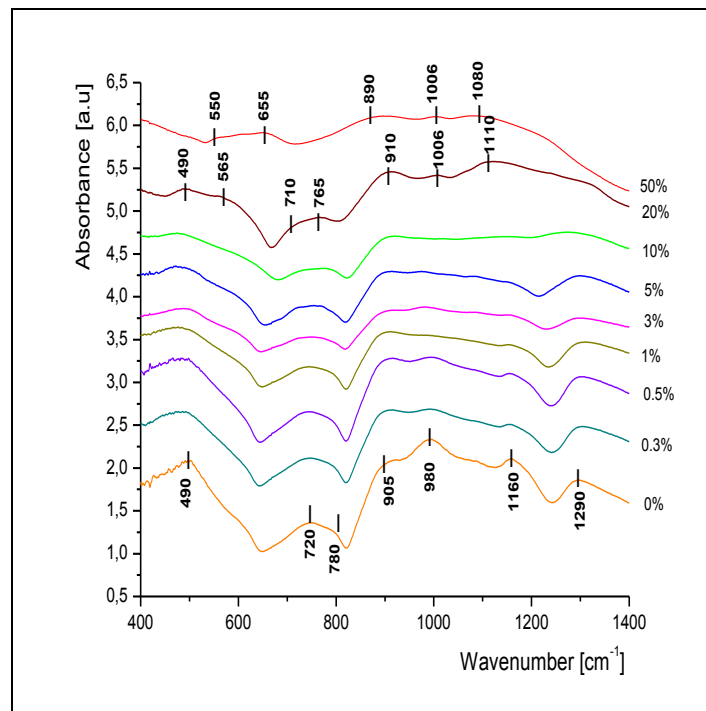


Fig. 9. Spectrele IR ale sistemului de sticle $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol

Tabelul 2. Benzile IR și atribuirea lor pentru sistemul $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$

Numărul de undă $\nu[\text{cm}^{-1}]$	Atribuirea benzilor
~ 490 – 655	Vibrații de deformare în legăturile O – P – O Vibrații de rețea caracteristice oxidului de vanadiu
~ 710 – 780	Vibrații de întindere în legăturile P – O – P
~ 890 – 910	Vibrații asimetrice de întindere în legăturile P – O – P conectate cu lanțurile lineare metafosfatice și vibrații simetrice de întindere în legăturile V – O din tetraedrul VO_4
~ 980 – 1006	Vibrațiile grupului ionic PO_3^{2-} și vibrații în structurile polivanadate
~ 1080 – 1160	Vibrații simetrice de întindere în legăturile P – O și vibrații de întindere în legăturile duble V = O din bipiramidele VO_5
~ 1290	Vibrații asimetrice de întindere în legăturile duble P = O

Spectrele IR ale sistemului studiat sunt dominate de benzi de vibrație caracteristice grupărilor structurale fosfatice, la concentrații mici de V_2O_5 ($x \leq 10\%$ mol). Intensitatea acestor benzi scade odată cu creșterea conținutului de V_2O_5 . Acest fapt sugerează creșterea gradului de dezordine structurală datorită depolimerizării rețelei fosfatice, V_2O_5 acționând astfel ca un modifikator de rețea la concentrații mici. Pentru $x \geq 20\%$ mol, în spectru apar noi benzi caracteristice oxidului de vanadiu, fapt ce sugerează rolul de formator de rețea al V_2O_5 la concentrații mari.

Studii RES asupra sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$

Cele mai reprezentative spectre RES obținute pentru sistemul investigat sunt prezentate în figura 10.

La concentrații mici de V_2O_5 ($x < 10\%$ mol), spectrele prezintă o structură hiperfină bine rezolvată, tipică ionilor vanadil în simetrie C_{4v} .

Parametri RES ai ionilor de vanadiu din sistemul studiat sunt prezentați în tabelul 3. Valorile obținute sunt în acord cu alte rezultate din literatură.

Tabelul 3. Parametrii RES și coeficienții MO ai sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8 P_2O_5 \cdot 0.2 K_2O]$ *

x mol%	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel} 10^{-4} cm^{-1}	A_{\perp} 10^{-4} cm^{-1}	K	P 10^{-4} cm^{-1}	β_2^2	ϵ_{π}^2
0.3	1.92	2.00	193	79	0.88	133	1.12	0.90
0.5	1.93	1.99	193	77	0.86	135	1.08	0.91
1	1.93	2.00	195	78	0.85	137	1.10	0.90
3	1.93	1.99	197	78	0.84	139	1.08	0.92
5	1.92	2.00	198	77	0.83	140	1.12	0.91

*The error on g values is 0.01 and $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ on the A values.

Pentru conținuturi foarte mici de V_2O_5 ($x \leq 1\%$ mol), rețeaua este dominată de P_2O_5 , care are o structură polimerică și fixează ionii metalici în anumite poziții concrete, determinând în cele din urmă o distribuție izolată, fără interacțiuni între ionii V^{4+} .

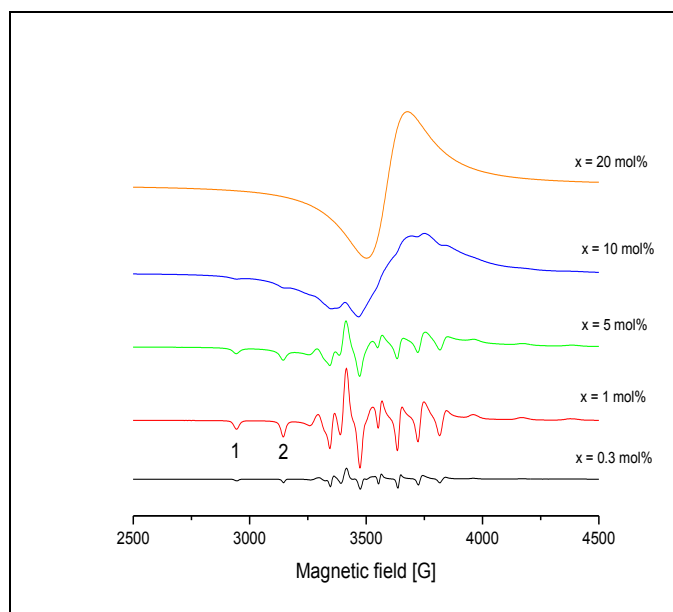


Fig. 10. Spectrele RES pentru sistemul $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$

Creșterea conținutului de V_2O_5 ($x \leq 10\%$ mol) determină depolimerizarea rețelei fosfatice, care afectează distribuția izolată a ionilor metalici, permițând astfel apariția interacțiunilor dipol-dipol între ionii de vanadiu și creșterea lărgimii liniilor structurii hiperfine. Acest lucru este confirmat de dependența de compoziție a lărgimilor de linie ΔB_1 și ΔB_2 , ale primului și celui de al doilea peak de absorbție din banda paralelă (Fig. 11). Din acest motiv, rezultatele RES sugerează rolul de modificador de rețea al V_2O_5 odată cu depolimerizarea rețelei fosfatice, la concentrații mici.

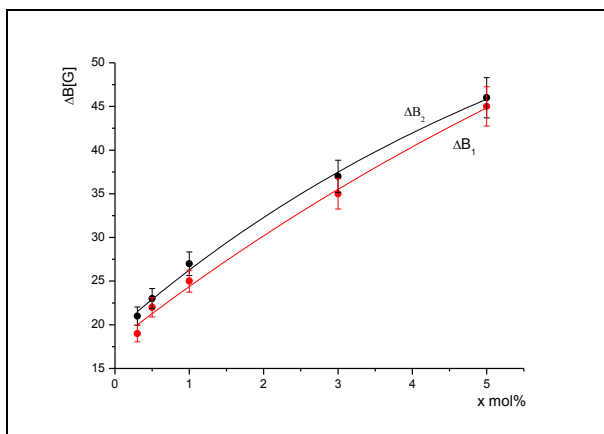


Fig. 11. Dependența de compoziție a lărgimilor de linie ΔB_1 și ΔB_2 pentru sistemul $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$ (barele de eroare au fost trasate în limita a 5%)

La concentrații mari de V_2O_5 ($x \geq 20\%$ mol), spectrele RES pot fi privite ca o suprapunere a două semnale RES, unul cu o structură hiperfină rezolvată, tipică ionilor VO^{2+} izolați și altul constând dintr-o linie largă, specifică ionilor V^{4+} asociați. Numărul ionilor asociați crește odată cu creșterea conținutului de V_2O_5 , sugerând prezența interacțiunilor de superschimb în lanțurile $V^{4+} - O^{2-} - V^{4+}$. Acest fapt este confirmat de dependența lărgimii liniei de clusteri (ΔB) care descrește cu creșterea conținutului de V_2O_5 , la concentrații mari (Fig. 12). Prezența acestor structuri vanadate care izolează grupările fosfatice la concentrații mari de V_2O_5 este în acord cu rolul de formator de rețea al oxidului metalic.

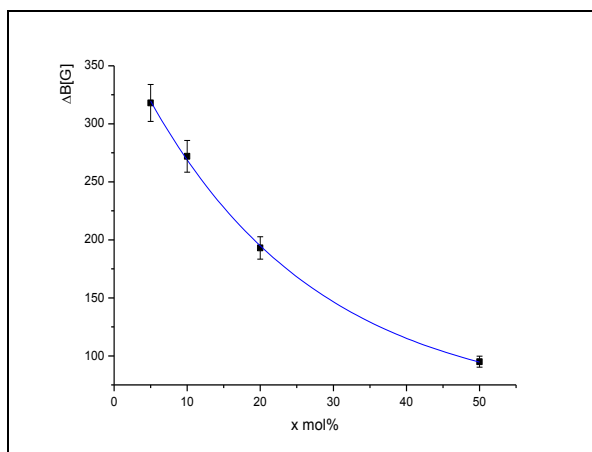


Fig. 12. Dependența de compoziție a lărgimii ΔB a liniei de clusteri pentru sistemul $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$ (barele de eroare au fost trasate în limita a 5%)

Studiul efectului antibacterian al sistemului $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$

Sistemul investigat a fost testat împotriva bacteriilor Gram negative (E.coli) și Gram pozitive (S.aureus), în scopul de a evalua posibila activitate antibacteriană a acestora.

S-a constatat că efectul antimicrobian al ionilor de vanadiu încorporați în sistemul vitros $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$ este dependent de conținutul acestora. Densitatea optică (OD) a probelor a fost reprezentată în funcție de concentrația ionilor de vanadiu (x% mol), în figura 13 pentru testele efectuate în cazul bacteriei S.aureus, respectiv în figura 14 pentru testele efectuate în cazul bacteriei E.coli.

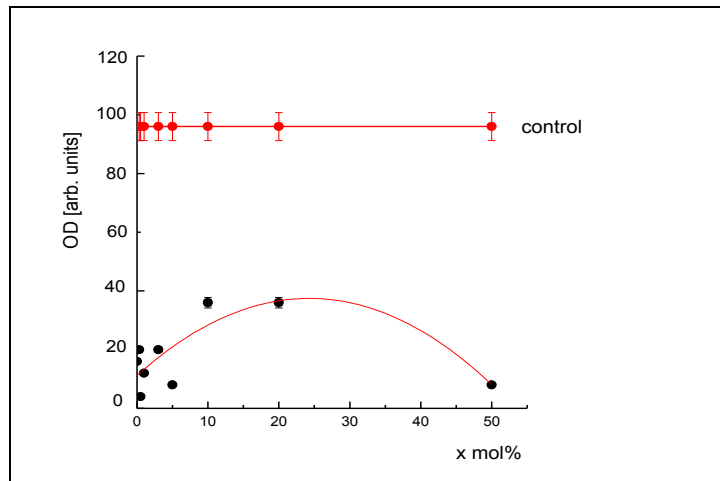


Fig. 13. Efectul antibacterian al sticlelor $V_2O_5-P_2O_5-K_2O$ asupra bacteriei S.aureus în funcție de conținutul de V_2O_5 (barele de eroare au fost trasate în limita a 5%)

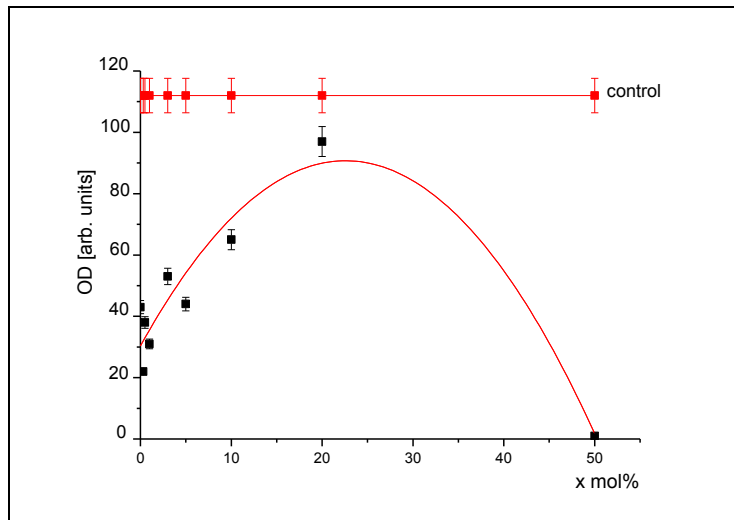


Fig. 14. Efectul antibacterian al sticlelor $V_2O_5-P_2O_5-K_2O$ asupra bacteriei E. coli în funcție de conținutul de V_2O_5 (barele de eroare au fost trasate în limita a 5%)

Din figurile 13 și 14 se poate constata un efect inhibitor mai puternic asupra bacteriei E.coli decât asupra bacteriei S.aureus. Efectele mai puternice apar la concentrațiile mici ($x < 10\%$ mol), precum și la cele mari ($x > 30\%$ mol) de V_2O_5 . Activitatea antibacteriană a sistemului de sticle investigat are aceeași tendință pentru ambele tulpini.

Efectul antimicrobian mai eficient poate fi corelat cu o dispersie atomică (izolată) a ionilor de vanadiu ($x < 5\%$ mol) și mai slab la concentrațiile când aceștia sunt implicați în procesul de clusterizare. Acest proces este dominant pentru concentrații de V_2O_5 între 10 – 30% mol, atunci când efectul de depolimerizare produs asupra rețelei fosfo – potasice de către ionii de vanadiu este maxim și, ca atare, la fel și cel de asociere a lor. Dispersia atomică (izolată) a ionilor de vanadiu la concentrații mari de V_2O_5 ($x \geq 30\%$ mol) se explică prin efectul de formator neconvențional de rețea al acestuia, ionii de vanadiu fiind implicați în noile legături de tipul P – O – V și V – O – V.

CAPITOLUL 6

SISTEMUL VITROS $P_2O_5 - BaO - K_2O$. PROPRIETĂȚI TERMOLUMINISCENTE

A fost preparat și studiat sistemul vitros $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$, cu $0 \leq x \leq 0.5$. Materiile prime folosite pentru analiză: $(NH_4)_2HPO_4$, $BaCO_3$ și K_2CO_3 ; temperatura de topire: $1200^\circ C$; durata de topire: 1 oră.

Studii IR asupra sistemului $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$

Spectrele de absorbție în IR pentru sistemul vitros $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$, cu $0 \leq x \leq 0.5$, sunt reprezentate în figura 15.

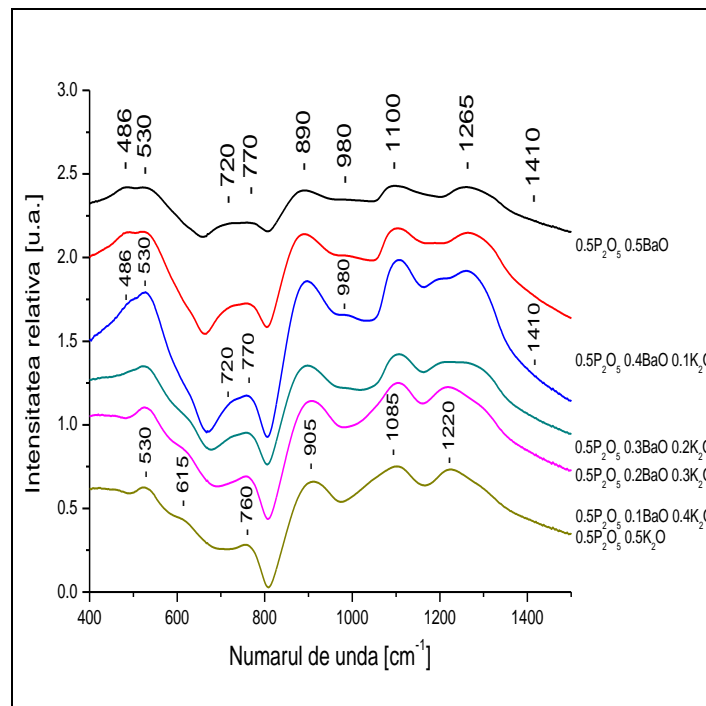


Fig. 15. Spectrele IR ale sistemului vitros $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$, cu $0 \leq x \leq 0.5$

Așa cum se poate observa din figura 15, frecvențele benzilor de absorbție predominante sunt caracterizate de două benzi la $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, două benzi slabe la $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$ și cinci benzi în regiunea $\sim 890 - 1410 \text{ cm}^{-1}$.

Benzile IR ale sistemului investigat, precum și atribuirea lor se regăsesc în tabelul 4.

Tabelul 4. Benzile IR și atribuirea lor pentru sistemul $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$

Numărul de undă $\nu[cm^{-1}]$	Atribuirea benzilor
~ 486	Vibrații de deformare în legăturile O – P – O
~ 530	Armonici ale vibrațiilor de deformare în legăturile duble P = O
~ 615	Armonici ale vibrațiilor de întindere în legăturile O = P – O
~ 720 – 770	Vibrații simetrice de întindere în legăturile P – O – P
~ 890 – 905	Vibrații asimetrice de întindere în legăturile P – O – P
~ 980	Vibrații simetrice de întindere în grupărilor ionice PO_4^{3-}
~ 1085 – 1100	Vibrații simetrice de întindere în grupările ionice PO_2^-
~ 1220 – 1265	Vibrații asimetrice de întindere în legăturile duble P = O
~ 1410	Vibrații simetrice de întindere în legăturile duble P = O

Modificarea frecvențelor benzilor P – O – P din sticlă la creșterea concentrației de K_2O este în concordanță cu ruperea benzilor ciclice P – O – P în sticlă, când K_2O joacă rolul unui modificador de rețea.

Studii Raman asupra sistemului $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$

Spectrele Raman (Fig. 16) ale sticlelor fosfatice investigate conțin două regiuni importante la $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$. Exceptând aceste două regiuni intense, în spectrele Raman ale sticlelor fosfatice pot fi observate benzi suplimentare sub $\sim 600\text{ cm}^{-1}$.

Prezența cationilor modificali Ba²⁺ și K⁺ în rețeaua fosfatică este manifestată prin deplasarea și modificarea intensității unor benzi caracteristice vibraționale ale unor grupuri P – O. Acest lucru este posibil prin modificarea unghiului de covalență (și lungime) pentru lanțurile P – O și prin favorizarea apariției sau dispariției unor grupări structurale fosfatice.

Atribuirea benzilor din spectrele Raman ale acestui sistem de sticle este structurată în tabelul 5.

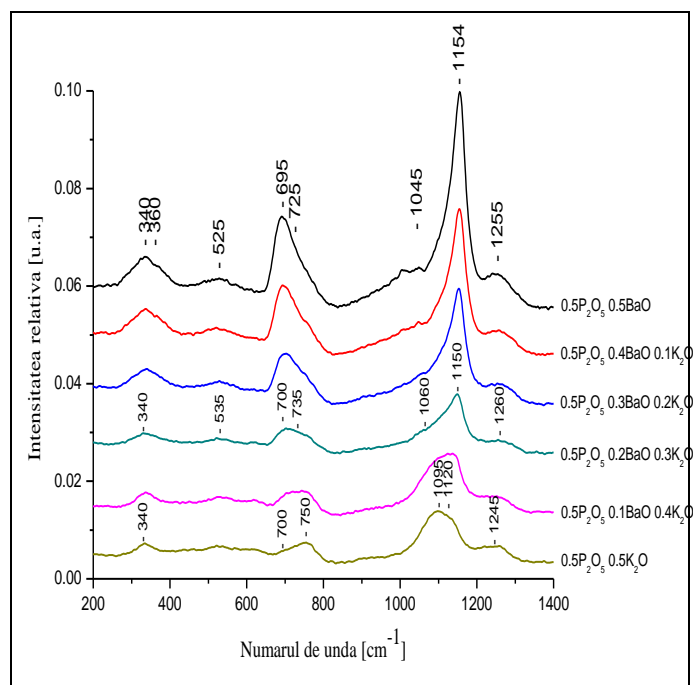


Fig. 16. Spectrele Raman ale sistemului vitros $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$, cu $0 \leq x \leq 0.5$

Tabelul 5. Benzile Raman și atribuirea lor pentru sistemul $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$

Numărul de undă $\nu [cm^{-1}]$	Atribuirea benzilor
~ 340 ~ 360	Vibrații de deformare în lanțurile fosfatice Vibrații de deformare în segmentele pirofosfatice PO_3^{2-}
~ 525 – 535	Modurile de întindere datorate mișcării cationilor și lanțurilor structurale
~ 695 – 750	Vibrații simetrice de întindere în legăturile P – O – P
~ 1045 – 1095	Vibrației simetrice de întindere în legăturile P – O Vibrații simetrice de întindere în grupările ionice PO_3^{2-}
~ 1120 – 1154	Vibrații simetrice de întindere în legăturile O – P – O
~ 1245 – 1260	Vibrații asimetrice de întindere în legăturile duble P = O

Studii de termoluminescență asupra sistemului $0.5\text{P}_2\text{O}_5 - x\text{BaO} - (0.5-x)\text{K}_2\text{O}$

Curbele de strălucire pentru sistemul de sticle $0.5\text{P}_2\text{O}_5 - x\text{BaO} - (0.5-x)\text{K}_2\text{O}$ (Fig. 17), sunt compuse din suprapunerea peak-urilor de termoluminiscentă observate în cazul sticlelor $0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{BaO}$ și $0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{K}_2\text{O}$.

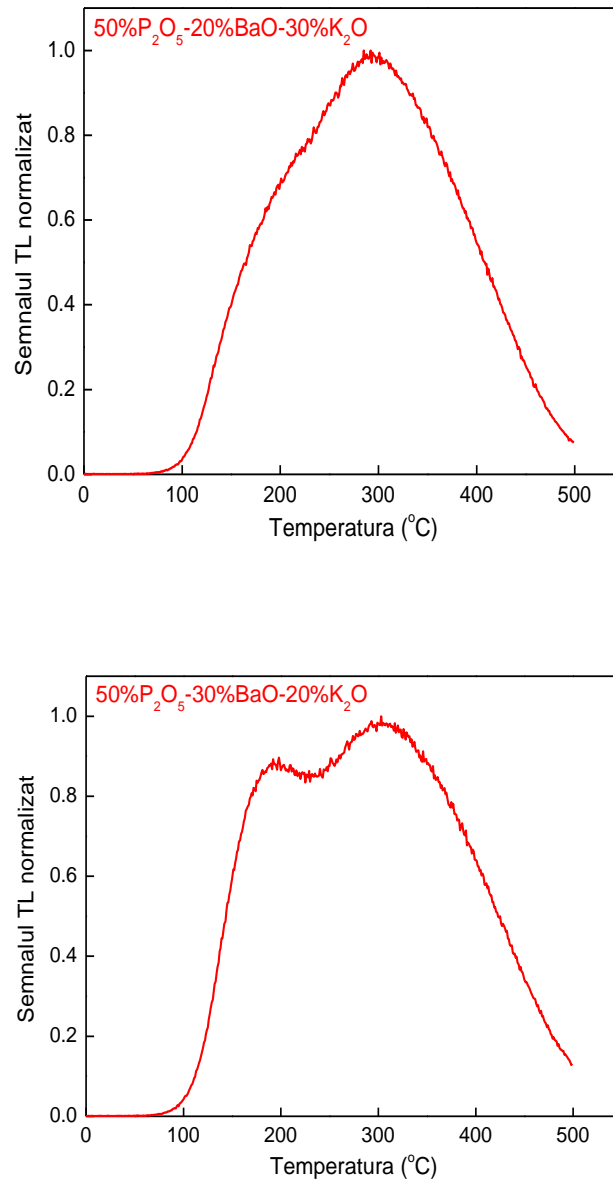


Fig. 17. Curbele de strălucire ale sistemului de sticle $0.5\text{P}_2\text{O}_5 - x\text{BaO} - (0.5-x)\text{K}_2\text{O}$

S-a constatat că prezența ambilor ioni modificatori Ba^{2+} și K^+ conduce la generarea termoluminescenței. În cazul sticlei fosfatice dopate cu bariu ($0.5P_2O_5 \cdot 0.5BaO$) s-a obținut o linearitate a dozei dependentă de emisia termoluminescentă în regiunea UV mai mare decât limita saturației a materialelor tradiționale. O foarte bună dependență lineară a integralei semnalului termoluminescent în funcție de doză poate fi observată pentru ambele peak-uri dozimetrice ale sticlei $0.5P_2O_5 \cdot 0.5BaO$ până la 50 Gy (Fig. 18).

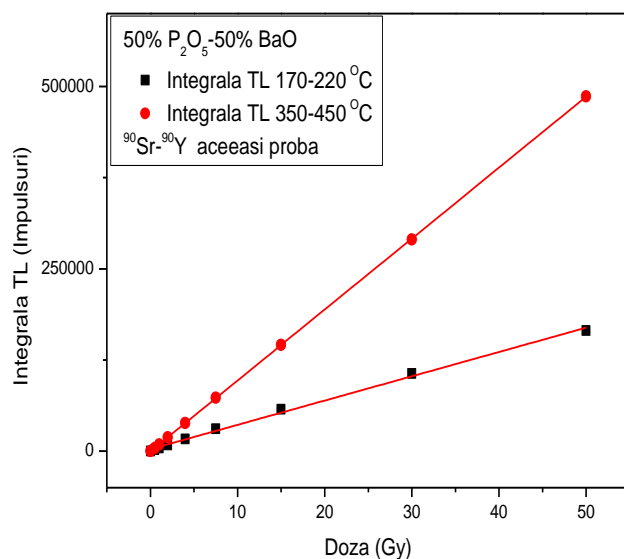


Fig. 18. Integralele semnalului de termoluminescență în funcție de dozele de iradiere în cazul sticlei $0.5P_2O_5 \cdot 0.5BaO$

CONCLUZII

- Au fost preparate și studiate 5 sisteme vitroase fosfatice binare conținând ioni de bariu, bismut și potasiu, dopate apoi cu V_2O_5 la concentrații cuprinse între 0 și 50% mol.

S_1 : $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2BaO]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol;

S_2 : $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2Bi_2O_3]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol;

S_3 : $xV_2O_5(100-x)[0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol;

S_4 : $xV_2O_5(100-x)[0.8P_2O_5 \cdot 0.2K_2O]$, cu $0 \leq x \leq 50\%$ mol;

S_5 : $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)K_2O$, cu $0 \leq x \leq 0.5$.

- Scopul principal al acestui studiu a fost acela de a observa modificările structurale locale, dar și în întreaga rețea, induse de variația concentrației de ioni modificatori. De asemenea, s-a urmărit obținerea de noi informații referitoare la proprietățile termoluminiscente sau activitatea antibacteriană a unora din sticlele investigate.

- Metodele de investigare alese au fost spectroscopiile vibraționale în IR și Raman, rezonanța electronică de spin (RES), măsurători de termoluminescență, precum și teste bacteriologice care să evidențieze caracterul antimicrobian al unor sticle.

- În cazul sistemelor dopate cu vanadiu, adăugarea progresivă de V_2O_5 a determinat creșterea gradului de dezordine structurală a rețelei vitroase, respectiv depolimerizarea rețelei fosfatice până la $x \leq 10\%$ mol.

- Spectrele IR ale sistemelor studiate s-au dovedit a fi mai concludente decât cele Raman în privința punerii în evidență a modificărilor structurale ale sticlelor.

- La concentrații mai mari de V_2O_5 ($x \geq 20\%$ mol), reducerea forțelor de legătură între atomii de P și O produce apariția mai multor ioni de oxigen nepunțați, care sunt implicați în noile legături V – O – V, P – O – V și care sugerează rolul de formator de rețea al V_2O_5 .

- Atât spectrele IR cât și cele Raman ale sistemelor fosfatice dopate cu vanadiu au pus în evidență rolul dual al V_2O_5 , acela de modificador de rețea la concentrații mici ($x \leq 10\%$ mol) și formator de rețea la concentrații mari ($x \geq 20\%$ mol).

- Acest fapt este evidențiat și de spectrele RES ale sistemelor S_1 , S_2 și S_4 , unde s-a observat modificarea formei liniei spectrale cu creșterea conținutului de V_2O_5 , de la cea cu

structură hiperfină bine rezolvată, tipică ionilor V^{4+} izolați, la o linie largă, fără structură, caracteristică ionilor asociați. La concentrații mici de V_2O_5 ($x \leq 10\%$ mol), între ionii V^{4+} domină interacțiunile de tip dipol-dipol, în timp ce la concentrații mari de V_2O_5 ($x \geq 20\%$ mol), domină interacțiunile de superschimb.

- În cazul sistemului S_3 s-a observat o concurență între cei 2 oxizi formatori de rețea clasici, Bi_2O_3 și P_2O_5 pe de o parte, și modificatorul V_2O_5 pe de altă parte. Atât Bi_2O_3 cât și P_2O_5 sunt formatori de rețea, dar P_2O_5 formează structuri mai organizate (lanțuri polimerice) decât Bi_2O_3 .

- Spectrul IR al matricei vitroase [$0.5P_2O_5 \cdot 0.5Bi_2O_3$] a sistemului S_3 arată faptul că Bi_2O_3 acționează ca modificador de rețea, impunându-și propria rețea structurală peste cea fosfatică. La concentrații mici de V_2O_5 ($x \leq 10\%$ mol), acest oxid induce depolimerizarea rețelei fosfat-bismutate, acționând în mod special asupra componentei Bi_2O_3 . La concentrații mari de V_2O_5 ($x \geq 20\%$ mol), atomii de vanadiu se leagă de atomi de oxigen nepunțați, formându-și propriile lanțuri $V - O - V$, $P - O - V$, $Bi - O - V$, sugerând rolul de formator de rețea al V_2O_5 .

- În cazul spectrelor RES obținute pentru sistemul S_3 nu apare deloc structura hiperfină tipică ionilor V^{4+} izolați. La concentrații mici de V_2O_5 ($x < 20\%$ mol), ionii V^{4+} interacționează între ei dipolar și dau naștere la o linie RES largă. La $x = 20\%$ mol, rețeaua fosfatică are o ușoară tendință de polimerizare. La concentrații mari de V_2O_5 ($x = 50\%$ mol), între ionii V^{4+} clusterizați apar interacțiuni de superschimb, care îngustează mult linia largă caracteristică lor.

- Pentru sistemul S_5 , benzile caracteristice spectrelor IR și Raman au fost atribuite vibrațiilor grupărilor unităților structurale Q^n , specifice rețelei fosfatice. Prezența cationilor modificali de rețea, K^+ și Ba^{2+} , modifică unghiul de covalență pentru lanțurile $P - O$ și favorizează apariția sau dispariția unor grupări structurale fosfatice.

- Studiile de termoluminescență efectuate asupra sistemului vitros S_5 au demonstrat faptul că prezența ambilor ioni modificali Ba^{2+} și K^+ conduce la generarea termoluminescenței. În cazul sticlei fosfatice dopate cu bariu s-a obținut o linearitate a dozei dependentă de emisia termoluminescentă în regiunea UV mai mare decât limita saturației pentru materialele tradiționale.

- **Teste antibacteriene au fost efectuate pe sistemul de sticle S₄ conținând ioni de potasiu. Eficiența efectului antibacterian al ionilor de vanadiu încorporați în sistemul vitros este dependentă de conținutul acestora. Efectul antibacterian cel mai puternic poate fi corelat cu dispersia atomică (izolată) a ionilor de vanadiu, iar cel mai slab efect antibacterian cu procesul de clusterizare (asociere) a lor.**

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] P. Baltă, *Tehnologia sticlei*, Ed. Didactică și Pedagogică, București (1984)
- [2] I. Ardelean, *Introducere în studiul materialelor oxidice cu structură vitroasă*, Ed. Napoca Star, Cluj-Napoca (2002)
- [3] J. E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, P. Jozwiak, L. Tykarski, J. L. Nowinski, *Solid State Ionics* 154-155, 367 (2002)
- [4] G. Tricot, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit, V. Kostoj, *J. Non-Cryst. Solids* 345-346, 56 (2004)
- [5] T. Iliescu, D. Maniu, S. Pînzaru, R. Grecu, S. Aștilean, *Aplicații ale spectroscopiei vibraționale*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca (2002)
- [6] A. Magdaș, O. Cozar, V. Chiș, I. Ardelean, N. Vedeanu, *Vibrational Spectroscopy* 48, 251 (2008)
- [7] L. David, C. Crăciun, O. Cozar, V. Chiș, *Rezonanță electronică de spin-principii, metode, aplicații*, Presa Univ. Clujeană (2001)
- [8] O. Cozar, V. Grecu, V. Znamirovski, *Rezonanță electronică de spin pe complecși metalici*, Ed. Academiei Române, București (2001)
- [9] V. E. C. Linda, M. Teixeira, *Effect of thermal treatments on different commercial glasses for use of radiation detectors*, I.R.P.A., Spain (2004)
- [10] R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, 263-264, 1 (2000)
- [11] P. Y. Shih, J. Y. Ding, S. Y. Lee, *Mater. Chem. Phys.* 80, 391 (2003)
- [12] H. Doweidar, Y. M. Moustafa, K. El-Egili, I. Abbas, *Vib. Spectrosc.* 37, 91 (2005)
- [13] P. Bergo, S. T. Reis, W. M. Pontuschka, J. M. Prison, C. C. Motta, *J. Non-Cryst. Solids* 336, 159 (2004)
- [14] I. Ardelean, S. Cora, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 12/2, 239 (2010)
- [15] M. A. Karakassides, A. Saranti, I. Koutselas, *J. Non-Cryst. Solids* 347, 69 (2004)
- [16] I. Ardelean, O. Cozar, N. Vedeanu, D. Rusu, C. Andronache, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 18, 963 (2007)
- [17] A. Magdaș, O. Cozar, I. Ardelean, L. David, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 9(3), 730 (2007)

- [18] N. Vedeanu, R. Stănescu, S. Filip, I. Ardelean, O. Cozar, *J. Non-Cryst. Solids* 358, 1881-1885 (2012)
- [19] R. Stănescu, N. Vedeanu, L. Țibre, I. Ardelean, O. Cozar, *4th Conference on Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems*, Cluj-Napoca, România, 134 (2011)
- [20] R. Stănescu, N. Vedeanu, I. Ardelean, O. Cozar, *Physics Conference TIM-12*, Timișoara, România, 105 (2012)
- [21] N. Vedeanu, O. Cozar, R. Stănescu, I. B. Cozar, I. Ardelean, *J. Mol. Structure* 1044, 323-327 (2013)
- [22] R. Stănescu, N. Vedeanu, L. Țibre, I. Ardelean, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Physica LV*, 2, 115-122 (2010)
- [23] R. Stănescu, N. Vedeanu, I. B. Cozar, A. Măgdaș, *AIP Conference Proceedings of the Isotopic and Molecular Processes (PIM)*, Cluj-Napoca, România, 1565, 122-125 (2013)
- [24] N. Vedeanu, I. B. Cozar, R. Stănescu, R. Ștefan, D. Vodnar, trimisă spre publicare la *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (2014)
- [25] N. Vedeanu, R. Stănescu, O. Cozar, I. Ardelean, *8th General Conference of Balkan Physical Union*, Constanța, România, 136 (2012)
- [26] N. Vedeanu, R. Stănescu, A. Măgdaș, C. Voica, *19th International Mass Spectrometry Conference*, Kyoto, Japonia, 46 (2012)

Mulțumirile mele sincere se îndreaptă spre toți cei care m-au ajutat în studiul realizat pentru elaborarea tezei de doctorat.

Cu deosebit respect adresez mulțumiri domnului Prof. univ. dr. Onuc Cozar, conducătorul științific al tezei, pentru oportunitatea de a-mi desfășura activitatea doctorală sub îndrumarea dumnealui, pentru suportul științific și încrederea acordată de-a lungul acestor ani; doamnei Conf. univ. dr. Nicoleta Vedeanu, pentru colaborare în publicarea rezultatelor științifice prezentate în această teză, pentru sfaturile și consultările științifice utile; domnului Prof. univ. dr. Ioan Ardelean, pentru ajutorul practic, susținerea și încurajarea continuă în vederea finalizării cu succes a acestei lucrări.

Aduc calde mulțumiri tuturor membrilor departamentului de Fizică Biomoleculară de la Facultatea de Fizică, în mod special doamnei Prof. univ. dr. Viorica Simon, domnului Prof. univ. dr. Leontin David și domnului Conf. univ. dr. Liviu Dărăban, pentru îndrumarea pe parcursul acestor ani de studiu.

De asemenea, mulțumesc doamnei Lector univ. dr. Alida Timar Gabor, de la Facultatea de Știința și Ingineria Mediului Cluj-Napoca, pentru măsurătorile de termoluminescență și discuții în interpretarea rezultatelor.

Cluj – Napoca, iulie 2014

Ramona Stănescu