



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică



TEZA DE DOCTORAT

Rezumat

Stări de impuritate în sisteme bidimensionale

Stanca-Georgeta MITRICI

Conducător științific

Prof. dr. Leontin DAVID

Cluj-Napoca

2025

Mulțumiri

Teza de doctorat a fost elaborată în cadrul Școlii Doctorale din cadrul Universității Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca, Facultatea de Fizică, sub conducerea științifică a domnului prof.univ. dr.Leontin David, căruia îi adresez sincere mulțumiri pentru șansa oferită, pentru încrederea acordată, îndrumarea științifică, răbdarea, profesionalismul, sprijinul, coordonarea și înțelegerea deplină de care a dat dovadă pe parcursul întregului proces de pregătire și redactare a tezei de doctorat .

Deosebită grațitudine dătez membrilor comisiei de îndrumare: prof. dr. Mihai Todiciă , prof. dr. Ioan Botiz, prof.dr. Grigore Damian, pentru timpul prețios acordat, pentru sfaturile științifice valoroase ,cât și pentru îndrumarea competentă și permanentă pe parcursul elaborării și realizării acestei teze de doctorat.

Mulțumesc, de asemenea, colectivului de la Departamentul de fizică-chimie din cadrul Facultății de Ingineria Materialelor și a Mediului pentru faptul că mi-au pus la dispoziție aparatura necesară efectuării părții experimentale, respectiv spectrometre, difractometru, dispozitiv de adsorbție, d-nei conf. dr. Simona Rada pentru disponibilitatea de care a dat dovadă pentru sprijinul acordat și care a contribuit la formarea mea științifică.

Aduc mulțumiri distinșilor profesori membri ai comisiei de doctorat pentru că au acceptat propunerea de a face parte din comisia de susținere publică a tezei și pentru sugestiile făcute.

Mulțumesc, familiei mele pentru dragostea, înțelegerea și sprijinul moral acordat pe parcursul acestor ani , oferindu-mi motivația și condițiile necesare pentru realizarea și finalizarea tezei de doctorat.

Mulțumesc tuturor celor care, direct sau indirect, m-au ajutat și m-au sprijinit de-a lungul acestor ani în care am elaborat această lucrare.

Mitrici Stanca-Georgeta

CUPRINS

Mulțumiri	i
Lista abrevierilor	ii
Lista figurilor	iii
Lista tabelelor	vi
INTRODUCERE	4
PARTEA a I-a: NOȚIUNI TEORETICE DE SPECIALITATE	8
 CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL SISTEMELOR VITROASE IMPURIFICATE	
1.1. Materiale oxidice vitroase	8
1.1.1. Structura sticlei B_2O_3 pur	8
1.1.2. Metoda subrăcirii topiturii	9
1.1.3. Concepții privind structura stării vitroase	11
 CAPITOLUL 2. METODE DE INVESTIGARE A PROPRIETĂȚILOR STRUCTURALE OPTICE, MAGNETICE ALE PROBELOR DIN STICLĂ IMPURIFICATE	
2.1. Difracția de raze X	15
2.2. Spectroscopia Infraroșu (IR)	18
2.3. Spectroscopia în UltraViolet și Vizibil (UV-VIS)	22
2.4. Determinarea energiei de gap	24
2.5. Spectroscopia de Rezonanță Electronică de Spin (RES)	25
2.6. Modelare moleculară	27
 PARTEA a II-a: CONTRIBUȚII ORIGINALE	 42
 CAPITOLUL 3. STICLE ȘI VITROCERAMICI PE BAZĂ DE PLUMB IMPURIFICATE CU OXID DE NICHEL	
3.1. Introducere	42

3.2.Procedura experimentală	43
3.3.Rezultate și discuții	44
3.3.1. Investigarea prin difracție de raze X	44
3.3.2. Spectroscopie FTIR	46
3.3.3. Spectroscopie UV-VIS	49
3.3.4. Energia intervalului optic	50
3.3.5. Spectroscopie EPR	52
3.3.6. Măsurători de susceptibilitate magnetică	56
3.7. Adsorbția acetilenei pe suprafața nichel-sticlă	60
3.4.Concluzii	61

**CAPITOLUL 4. STICLE ȘI VITROCERAMICI PE BAZĂ DE PLUMB IMPURIFICATE
CU OXID DE FIER**

4.1.Introducere	63
4.2. Procedura experimentală	64
4.3.Rezultate și discuții	65
4.3.1. Difracția XRD	65
4.3.2. Spectroscopie FTIR	66
4.3.3. Spectroscopie UV-Vis	68
4.3.4. Energia intervalului optic	70
4.3.5. Spectroscopie EPR	72
4.3.6. Adsorbția acetilenei molecule pe suprafața probelor	74
4.4. Concluzii	76

**CAPITOLUL 5. STICLE ȘI VITROCERAMICI PE BAZĂ DE PLUMB IMPURIFICATE
CU PALADIU**

5.1.Introducere	77
5.2. Procedura experimentală	78
5.3.Rezultate și discuții	78
5.3.1. Difracția XRD	78
5.3.2. Spectroscopie FTIR	81
5.3.3. Spectroscopie UV-Vis	83
5.3.4. Energia intervalului optic	85

Stări de impuritate în sisteme bidimensionale

5.3.5. Adsorbția acetilenei molecule pe suprafața probelor	86
5.3.6. Modelare moleculară	89
5.4. Concluzii	99

CAPITOLUL 6. STICLE ȘI VITROCERAMICI PE BAZĂ DE PLUMB IMPURIFICATE CU OXID DE ALUMINIU ȘI PALADIU

6.1. Introducere	100
6.2. Procedura experimentală	100
6.3. Rezultate și discuții	101
6.3.1. Difracția XRD	101
6.3.2. Spectroscopie FTIR	104
6.3.3. Spectroscopie UV-Vis	107
6.3.4. Energia intervalului optic	109
6.4. Concluzii	112

CAPITOLUL 7. CONCLUZII GENERALE	114
Bibliografie	118
Articole publicate	127

INTRODUCERE

1. Motivația alegerea temei și a realizării cercetării doctorale

Sticla a devenit un simbol al societății moderne, evoluând constant cu calități deosebite precum rezistență mecanică mare la impact puternic și stabilitate la diferențe mari de temperatură. Obținerea sticlei fiind un proces continuu prin care dezvoltarea domeniului de fabricare este în strânsă corelare cu necesitățile și preocupările cotidiene astfel încât ne bucurăm de frumusețile sticlei la tot pasul, de la sticla securizată până la fibrele optice obținute din sticlă ce permit transmiterea semnalelor luminoase cu viteze de 111Gbyte/s.

2. Obiectivele tezei de doctorat:

- a. Impurificarea sticlelor plum-borate (PbO_2) cu oxid de nichel (Ni_2O_3) în vederea îmbunătățirii proprietăților optice și magnetice și obținerea stabilității fizico-chimică a sistemului;
- b. Investigarea sticlelor pe bază de PbO_2 impurificate cu oxid de fier (Fe_2O_3) privind studiul proprietăților fizico-chimice, difracție de raze X (XRD), spectroscopie în infraroșu cu Transformată Fourier (FTIR), spectroscopie ultraviolet-vizibil (UV-VIS), spectroscopie de rezonanță paramagnetică electronică (EPR), precum și adsorbția acetilenei pe suprafața probelor;
- c. Impurificarea sticlelor plum-borate (PbO_2) cu paladiu în vederea îmbunătățirii proprietăților optice și mecanice studiu realizat prin experiment dar și prin modelare moleculară cu programe avansate specific chimiei;
- d. Impurificarea sticlelor plum-borate (PbO_2) cu paladiu și alumina în vederea îmbunătățirii rezistenței la căldură, proprietăților anticorozive și de izolație electrică prin difracție X, spectroscopie FTIR, spectroscopie UV-VIS.

3. Organizarea și structura tezei de doctorat

Teza de doctorat cu titlul “**Stări de impuritate în sisteme bidimensionale**” este structurată în două părți principale, prima parte cuprinde noțiunile teoretice de specialitate, iar cea de-a doua pune în evidență contribuțiile originale și se derulează pe parcursul a șapte capitole.

Capitolul 1 intitulat “**Stadiul actual al cunoașterii în domeniul sticlelor vitroase impurificate**” prezintă aspecte generale privind materialele oxidice vitroase, generalități, prezintă metoda subrăcirii topiturilor și concepții privind structura stării vitroase.

Capitolul 2 denumit „**Metode de investigare a proprietăților structurale, optice , magnetice ale probelor din sticlă impurificate**”. În acest capitol sunt prezentate echipamentele utilizate pentru determinarea proprietăților sistemelor obținute și este realizată o clasificare a metodelor fizice de analiză care sunt utilizate în teza de doctorat, respectiv difracția de raze X, spectroscopia IR, spectroscopia RES, spectroscopia UV-VIS, determinarea energiei de gap optic și cele de modelare moleculară.

Capitolul 3 intitulat „**Sticle și vitroceramici pe bază de plumb impurificate cu oxid de nichel**” sintetizează proprietățile structurale, optice, spectroscopice și magnetice ale sticlelor și vitroceramicilor cu compoziția $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ cu $x=5-50 \text{ mol\% Ni}_2\text{O}_3$.

Investigația prin difracție cu raze X relevă natura amorfă a probelor cu $x \leq 20\% \text{ Ni}_2\text{O}_3$ și prezența fazelor cristaline NiO și $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ în probele cu $x \geq 30 \text{ mol\% Ni}_2\text{O}_3$.

Analiza IR demonstrează că creșterea conținutului de Ni_2O_3 al probelor are ca rezultat formarea de legături B-O-Ni, ortoborat și unități structurale $[\text{NiO}_6]$. Prin investigarea prin spectroscopie FTIR s-a observat că acetilena poate fi adsorbită pe suprafața sticloasă, reacționează cu apa din rețeaua de sticlă rezultând acetaldehidă și acid acetic pe suprafața probelor.

O observație importantă din analiza spectrului UV-Vis a sistemului vitroceramic nichel-plumb-borat este că ionii de nichel absorb lumina în regiunea 250 - 1000 nm. S-a constatat că valoarea energiei de bandă optică (energia de gap) variază între 4,21 și 4,34 eV .

Datele EPR arată că prin creșterea conținutului de Ni_2O_3 în intervalul de compoziție $10 \leq x \leq 30 \text{ mol\% Ni}_2\text{O}_3$ are loc o îmbunătățire a liniei de rezonanță de la $g \sim 2,21$, datorită ionilor Ni^{+2} . Această linie de rezonanță EPR nu a fost observată pentru probe cu $x=5$ și $50 \text{ mol\% Ni}_2\text{O}_3$.

Proba vitroceramică $x=30\% \text{ Ni}_2\text{O}_3$ momentul magnetic efectiv per ion de nichel devine mai mare decât cel al probelor cu $x < 30\% \text{ mol Ni}_2\text{O}_3$ sugerând un comportament superparamagnetic. Această ipoteză este susținută de magnetizare versus variația câmpului magnetic și se datorează formării fazelor cristaline de NiO și $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$.

Capitolul 4 intitulat „**Sticle și vitroceramici pe bază de plumb impurificate cu oxid de fier**” prezintă un nou sistem pentru aplicații pe celulele solare și adsorbția de molecule mici, cum ar fi acetilena, pe sticlele de fier-plumb-borat și suprafețele vitroceramice. În acest sens, sticlele și vitroceramicele pentru sistemul $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ cu $x=5-50 \text{ mol\% Fe}_2\text{O}_3$ au fost sintetizate prin metoda de călire a topiturii și caracterizate pentru a obține informații despre corelațiile structurale și relația dintre structură și proprietățile fizice ale acestor materiale. Efectul

adăugării ionilor de fier în matricea gazdă împreună cu efectul matricei asupra comportamentului paramagnetic au fost investigate utilizând difracția de raze X (XRD), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), spectroscopie ultraviolet-vizibil (UV-Vis) și spectroscopie de rezonanță paramagnetică electronică (EPR). Modelul XRD pentru probele preparate arată natura lor vitroasă numai pentru $x \leq 30 \text{ mol\% Fe}_2\text{O}_3$. Pentru probele care conțin 40 mol% Fe_2O_3 , a fost detectată prezența fazei cristaline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ înglobate într-o matrice amorfă. Datele IR sugerează că adăugarea unui conținut ridicat de oxid de fier (III) în matricea gazdă duce la conversia treptată în $[\text{PbO}_4]$, $[\text{PbO}_3]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$ unități structurale și formarea de $[\text{FeO}_n]$ unități structurale prin modificările vibrațiilor de curbare Pb-O-B și Pb-O-Pb.

Datele UV-Vis arată că adăugarea unei concentrații mai mari de Fe_2O_3 produce o deplasare treptată a absorbției către partea cu lungime de undă mai mare, indicând lumina de absorbție de la 295 la 1050 nm și o scădere a energiei intervalului.

Spectrele EPR prezintă semnale de rezonanță la $g \sim 4,3$ și $g \sim 2$ care arată prezența ionilor Fe^{+3} în locuri cu simetrie octaedrică distorsionată și precum și în formațiuni grupate care conțin atât specii ionice Fe^{+3} , cât și Fe^{+2} .

Capitolul 4 intitulat „**Sticle și vitroceramici pe bază de plumb impurificate cu paladiu**” sintetizează proprietățile structurale, optice, spectroscopice și de adsorbție ale sticlelor și vitroceramicilor cu compoziția $x\text{Pd} \cdot (100-x) [\text{3B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ care au fost sintetizate în intervalul de compoziție $5 \leq x \leq 40\%$ moli Pd. Capitolul cuprinde și calculele ale densității funcționale asupra adsorbției etilenei pe clustere mici de Pd_n , $n=1-6$ aplicate pentru două tipuri de adsorbție π și di- σ în funcție de mărimea clusterului, $\text{C}_2\text{H}_2 \text{Pd}_n$, prin modelare moleculară utilizând programul Gaussian.

Capitolul 6 intitulat „**Sticle și vitroceramici pe bază de plumb impurificate cu oxid de aluminiu și paladiu**” sintetizează proprietățile structurale, optice, spectroscopice ale sticlelor și vitroceramicilor cu compoziția $x\text{Pd} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [\text{3B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ ce au fost sintetizate în intervalul de compoziție $5 \leq x \leq 50\%$ moli Al_2O_3 . Prin adăugarea unor cantități mici de oxid de aluminiu (Al_2O_3) și trioxid de bor (BO_3) se obțin sticle rezistente la variații bruște ale temperaturii și care se folosesc la fabricarea vaselor de laborator. Alumina introdusă în sticlă oferă o înaltă stabilitate termală și o suprafață specifică înaltă. Aceste sticle prezintă o rezistență chimică foarte mare și un coeficient de dilatare mic. Din cele mai cunoscute sticle obținute prin doparea cu oxid de aluminiu amintim: Jena, Pyrex sau Duran. Oxidul de aluminiu este bine cunoscut ca material

vitroceramic pentru proprietățile sale excelente, cum ar fi rezistența ridicată la căldură, proprietăți anticorozive excelente și izolație electrică bună. Vitroceramica cu oxid de aluminiu este folosită la fabricarea pieselor rezistente la uzură, precum și a izolatorilor electrici și a căptușelilor pentru cuptoare. De exemplu, proprietatea sa dielectrică în electronică face ca acest material să fie adecvat ca izolator în circuitele integrate.

Concluziile generale, contribuțiile personale și propunerile despre direcțiile viitoare de cercetare sunt cuprinse în capitolul 7 intitulat „**Concluzii generale**”, fiind redată sistematizat cele mai importante concluzii și contribuții proprii desprinse în urma cercetărilor întreprinse.

Valorificarea rezultatelor obținute s-a concretizat prin elaborarea unui număr de 2 articole, publicate în reviste ISI:” Acetylene adsorption on the iron-lead-borate glassy and vitroceramic surface” , „Nickel-lead-borate glasses and vitroceramics with antiferromagnetic NiO and nickel-orthoborate crystalline phases” și *prezentarea orală cu titlul* „Adsorption of acetylene on lead-based glass and glass-ceramic surface doped with nickel and palladium ” în cadrul unei conferințe internaționale care au avut Timișoara, TIM 24 Physics Conference, 1 iunie 2024

Partea experimentală s-a desfășurat în laboratoarele de la Departamentul de Fizică&Chimie din cadrul Facultății de Ingineria Materialelor și a Mediului de la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, cu sediul pe B-dul Muncii nr. 103-105.

PARTEA a I-a : NOȚIUNI TEORETICE DE SPECIALITATE

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL SISTEMELOR VITROASE IMPURIFICATE

1.1. Materialele oxidice vitroase

1.1.1. Structura sticlei de B_2O_3

Sticla este definită ca un “produs anorganic de fuziune care a fost răcit în condiții rigide fără să cristalizeze”. Sticlele sau materialele vitroase mai pot fi definite ca “solide amorfe fără periodicitate în aranjamentul atomilor” sau “solide necristaline obținute prin înghețarea lichidului răcit”. Termenul de solid necristalin sugerează ideea că sticlele nu pot fi clasificate nici în categoria materialelor cristaline precum cuarțul, safirul și nici în categoria lichidelor. În general, sunt definite ca solide care au local un aranjament geometric uniform la distanțe scurte, dar aranjamentul periodic lipsește la distanțe mari. Cu alte cuvinte aranjamentul atomic în sticle este intermediar între cel al materialelor cristaline și al lichidelor.

1.1.2. Metoda subrăcirii topiturii

Metoda cea mai des utilizată pentru prepararea sticlelor oxidice constă în subrăcirea topiturilor, adică răcirea acestora sub temperatura de solidificare fără producerea procesului de nucleație și în consecință a procesului de cristalizare. Astfel are loc un fel de ”înghețare” a topiturii astfel încât, în linii mari, să se păstreze în starea solidă a sticlei structura dezordonată existentă în topituri (în stare lichidă).[3]

Această metodă constă în topirea amestecului de materii prime obținut conform compoziției chimice oxidice, menținerea topiturii pe o durată determinată la o temperatură de echilibru bine stabilită și răcirea rapidă a acesteia. În laboratoarele de cercetare răcirea probelor se realizează prin turnarea topiturilor pe o placă de cupru sau oțel inoxidabil (sau matrițe cu forma dorită), care se află la temperatura camerei (sau temperaturi mai joase) și uneori prin aplicarea unei alte plăci de aceeași natură.

CAPITOLUL 2. METODE DE INVESTIGARE A PROPRIETĂȚILOR STRUCTURALE OPTICE, MAGNETICE ALE PROBELOR DIN STICLA IMPURIFICATE

2.1. Difrakția de raze X

Difrakția de raze X este una din cele mai sigure metode pentru a stabili dacă un material este cristalin sau este amorf ce permite obținerea de informații despre ordinea locală și intermediară a structurii. Informațiile obținute prin fenomenul de împrăștiere a razelor X diferă în funcție de tipul acesteia. Împrăștierea elastică oferă, prin studiul dependenței unghiulare a intensității radiației împrăștiate, informații despre distribuția spațială a centrilor de împrăștiere, iar împrăștierea inelastică oferă informații despre dinamica sistemului.[12]

Poziția acestui maxim foarte larg nu este în mod obligatoriu și poziția celui mai intens maxim din difractograma aceleiași probe în stare cristalină.

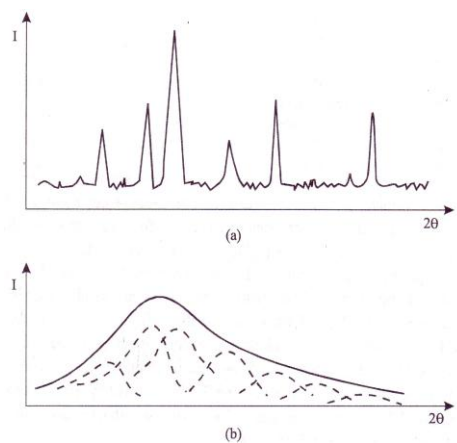


Fig. 2.1. Modificarea imaginii de difracție în urma amorfizării:

- a. difractograma unui material policristalin; b. difractograma aceluiași material în stare amorfă – curbele punctate reprezintă maximele inițiale, din proba cristalină, lărgite în urma amorfizării până la suprapunere

2.2. Spectroscopia Infraroșu (IR)

Spectroscopia IR și-a găsit o aplicabilitate mai largă în ultimele decenii privind analiza proprietăților structurale ale sticlelor impurificate. Ea nu se aplică numai la substanțe cristaline, fiind folosită și în cercetarea fazelor necristaline. Spectrele de absorbție în IR sunt utilizate pentru cercetări ale structurii sticlelor atât pentru analize calitative, cât și cantitative.

Principiul de bază al spectroscopiei IR constă în iradierea probei și măsurarea absorbției razelor la trecerea prin ea.

Radiațiile infraroșii sunt radiații invizibile, caracterizate mai ales prin proprietățile lor calorice, fiind descoperite în anul 1800 de către F.H. Herschel. Acestea au numere de undă cuprinse între cca. $1.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ și $0.3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$. Energiile radiațiilor infraroșii au valori cuprinse între aproximativ 0.003 eV și 1.6 eV.

2.3. Spectroscopia în UltraViolet și Vizibil (UV-VIS)

Spectroscopia în domeniul radiațiilor ultraviolet - vizibil implică absorbția radiațiilor luminoase din acest domeniu de către moleculele substanțelor organice și anorganice, absorbție care are ca rezultat promovarea electronilor din orbitalii σ , π sau n de la o stare de energie joasă la o stare excitată (mai bogată din punct de vedere energetic). Datorită energiilor implicate, au loc și tranziții între nivelele vibratorii și rotatorii, astfel că spectrele în cauză sunt de fapt spectre electronice de vibrație și rotație caracterizate prin benzi largi. Domeniul ultraviolet cuprinde radiații cu lungimi de undă variind de la 100-380 nm, iar cel vizibil radiații cu lungimi de undă cuprinse între 380-780 nm. Alt domeniu semnificativ este cel cuprins între 200 – 300 nm, denumit ultraviolet de cuarț (ultraviolet), pentru care sunt construite marea majoritate a spectrometrelor UV și domeniul 380 - 800 nm, în care absorb substanțele care apar colorate ochiului omenesc .

2.4. Determinarea energiei de gap optic

La **materialele amorfe** absorbția datorată tranzițiilor bandă-bandă care determină energia de gap optic a fost interpretată de **Davis și Mott**. Expresia pentru coeficientul de absorbție, α , ca funcție de energie a unei luminoase, $h\nu$, este următoarea:

$$\alpha = \alpha_0/h\nu (h\nu - E_g)^n = B(h\nu - E_g)^n \quad (2.10)$$

unde α este coeficientul de absorbție, $\alpha_0/h\nu=B$ este o constantă, E_g este energia de gap optic. Destul de frecvent această relație redă o descriere destul de satisfăcătoare a absorbției în acest domeniu al valorilor lungimii de undă.

Coeficientul de absorbție, α , poate fi determinat din relația $\alpha=2.303A/d$, unde A este absorbanta și d este grosimea probei. [21-23]

Energia benzii interzise E_g se obține reprezentând grafic $(\alpha h\nu)^n$ în funcție de energia fotonilor ($h\nu$) (unde n ia valori diferite în funcție de tranzițiile optice care au loc, astfel: $n=2$ pentru tranziția permisă directă, $n=1/2$ pentru tranziția permisă indirectă, $n=1/3$ pentru tranziția interzisă indirectă și $n=2/3$ tranziția interzisă directă) și extrapolând porțiunea liniară a curbei pentru $(\alpha h\nu)^n = 0$.

Experimental E_g dacă se exprimă în eV poate fi calculat din formula:

$$E_g = 1240/\lambda \quad (2.11)$$

2.5. Spectroscopia de Rezonanță Electronică de Spin (RES)

Rezonanța electronică de spin (RES) sau rezonanță paramagnetică electronică (RPE) reprezintă studiul moleculelor care conțin electroni neîmperecheați prin observarea câmpurilor magnetice la care ei intră în rezonanță cu radiația monocromatică. Aceste denumiri sunt echivalente și pur și simplu accentuează diferitele aspecte ale aceluiași fenomen care cere prezența în proba supusă a studiului unui moment cinetic. Acest moment cinetic poate fi de spin și este datorat electronilor neîmperecheați ai atomilor și moleculelor sistemelor studiate sau ai unui orbital corespunzător orbitalilor p, d sau f ai atomilor în stare gazoasă sau făcând parte din molecule diferite [23]. Prin urmare, spectroscopia RES este o metodă fizică de analiză care se bazează pe absorbția de energie din domeniul microundelor de către un sistem de ioni paramagnetici (conțin electroni neîmperecheați) plasați într-un câmp magnetic. Proprietatea unor corpuri de a se magnetiza prin introducerea lor într-un câmp magnetic se numește paramagnetism [24].

2.6. Modelare moleculara

Pentru evaluarea potențialului integrator al transformărilor fizico-chimice sunt folosite tehnici experimentale de investigare precum difracția de raze X, spectroscopiile FT-IR, UV-VIS,

RMN și RES, dar și tehnici de modelare moleculară.. Tehnicile teoretice, de modelare moleculară, de evaluare a potențialului integrator al transformărilor fizico-chimice se bazează pe calcule de tip Ab Initio, teoria funcționalelor de densitate (metode DFT - Density Functional Theory) și metode semiempirice. Din astfel de studii combinate se obține structura geometrică a moleculelor sau a unor clusteri moleculari dar și proprietățile acestora precum: momente de dipol, cuadruopol, etc, constante de rotație, sarcini atomice parțiale, energiile și formele orbitalilor moleculari, energii de ionizare și bineînțeles spectre vibraționale, UV-VIS, IR, RES, RMN. Pot fi analizați diferiți conformeri ai unor molecule, pot fi studiate interacțiunile intermoleculare, interacțiunile soluție-solvent sau interacțiuni moleculă-strat adsorbant. Studiul legăturilor de hidrogen intra- și intermoleculare reprezintă de asemenea unul dintre obiectivele principale ale unor astfel de studii.

Din punct de vedere teoretic, urmărim studii în care să determinăm funcționalele de schimb și corelare optime care să fie folosite în calculul diferitelor proprietăți moleculare prin metode DFT. De asemenea, ne interesează determinarea unor seturi de bază care să se comporte cât mai bine atât din punct de vedere al acurateții cu care sunt calculate proprietățile moleculare cât și din punct de vedere al resurselor de calcul necesare. În sfârșit, suntem interesați de dezvoltarea unor metode hibride de calcul a structurii și proprietăților moleculare, combinații de metode semiempirice (rapide) și non-empirice (de mare acuratețe) care să ofere un bun compromis în studii teoretice ale moleculelor cu un număr mare de atomi. [27]

PARTEA a II-a : CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 3. STICLE ȘI VITROCERAMICI PE BAZĂ DE PLUMB IMPURIFICATE CU OXID DE NICHEL

3.1. Introducere

Sticlele pe bază de oxid de plumb au capacitatea de a forma sticle stabile datorită rolului dublu jucat de ionii de plumb. Astfel, ionii de plumb pot juca atât rolul de modificador al rețelei de sticlă atunci când legăturile Pb-O prezintă un caracter ionic predominant, cât și, respectiv, rolul de formator de sticlă atunci când furnizează unități structurale $[\text{PbO}_4]$ și legături Pb-O cu un caracter covalent predominant [36].

În general, este acceptat faptul că numai ionii Ni^{+2} cu configurația electronică $3d^8$ sunt stabili în sticle în condiții atmosferice normale [37]. Astfel, nichelul apare de obicei în sticle ca ioni Ni^{+2} care pot exista în locuri cu coordonare tetraedrică și octaedrică, în funcție de compoziția sticlelor gazdă [38]. În general, în sticle, ionii Ni^{+2} favorizează puternic coordonația octaedrică față de cea tetraedrică deoarece primul are o energie de stabilizare a câmpului cristalin deosebit de mare. Pe de altă parte, culorile diferite ale sticlelor care conțin nichel sunt cauzate în principal de apariția a două centre de culoare, și anume unitățile structurale $[\text{NiO}_6]$ și $[\text{NiO}_4]$, și poate fi recunoscută o schimbare a echilibrului între acești centri. Echilibrul dintre cele două centre de culoare depinde de compoziția sticlei [39].

3.2. Procedura experimentală

Pentru prepararea sticlelor de borate - plumb dopate cu oxid de nichel și vitroceramicele asociate, s-au folosit H_3BO_3 , PbO_2 și Ni_2O_3 de înaltă puritate [33]. Probele au fost sintetizate prin topirea unor cantități adecvate de materii prime la 1150°C cu ajutorul unui cuptor electric, în creuzet de corindon sinterizat. După 10 minute, materialul topit a fost stins la temperatura camerei prin turnare pe o placă de oțel inoxidabil.

Materialele obținute au fost caracterizate prin difracție de raze X utilizând un difractometru XRD-6000 Shimadzu, cu un monocromator de grafit pentru radiația $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,54\text{\AA}$), la temperatura camerei.

Spectrele FT-IR ale sticlelor au fost obținute în intervalul spectral de $350\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ cu un spectrometru JASCO FTIR 6200 utilizând tehnica standard a discului cu granule KBr. Spectrele au fost realizate cu o rezoluție standard de 2 cm^{-1} .

Spectrele de absorbție UV-Vizibile ale probelor de sticlă sub formă de pulbere au fost înregistrate la temperatura camerei în intervalul $250\text{-}1050\text{ nm}$ folosind un spectrometru UV/VIS Perkin-Elmer Lambda 45 echipat cu o sferă integratoare. Aceste măsurători au fost făcute pe pulbere de sticlă dispersată în pastile de KBr. Valabilitatea poziției benzii este de $\pm 2\text{ nm}$.

Măsurătorile EPR ale probelor de pulbere au fost efectuate cu un spectrometru Bruker ELEXSYS 500 în bandă X ($9,52\text{ GHz}$). Spectrele au fost măsurate în intervalul de temperatură $110\text{-}300\text{ K}$ folosind un accesoriu de temperatură variabilă. Prelucrarea spectrelor EPR a fost realizată prin software. Spectrele EPR au fost înregistrate folosind cantități egale de probe.

Măsurătorile susceptibilității magnetice au fost efectuate folosind o balanță de tip Faraday în intervalul de temperatură $80\text{ - }300\text{ K}$. Măsurătorile au fost efectuate pe probe cu masa de $11,7 \cdot 10^{-3}$ până la $19,4 \cdot 10^{-3}\text{ g}$. [41]

3.3. Rezultate și discuții

3.3.1. Investigarea prin difracție de raze X

Modelele obținute prin difracție de raze X ale probelor $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ cu $x=5\text{-}50\text{ mol\% Ni}_2\text{O}_3$ sunt prezentate în Fig. 3.1. Figura 3. 1.a) nu afișează vârfuri distincte de difracție care confirmă natura amorfă a probelor cu dopare între $5 \leq x \leq 20\text{ mol\% Ni}_2\text{O}_3$. Pentru proba $x=30\text{ mol\% Ni}_2\text{O}_3$, difractograma XRD arată prezența fazelor cristaline $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ și NiO cu cristalinități slabe (Fig. 3.1.b). Când conținutul de Ni_2O_3 este crescut la $50\text{ mol\%}$, s-a găsit faza cristalină $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ cu o cristalinitate bună coexistând cu faza cristalină NiO cu rețea romboedrică. [42]

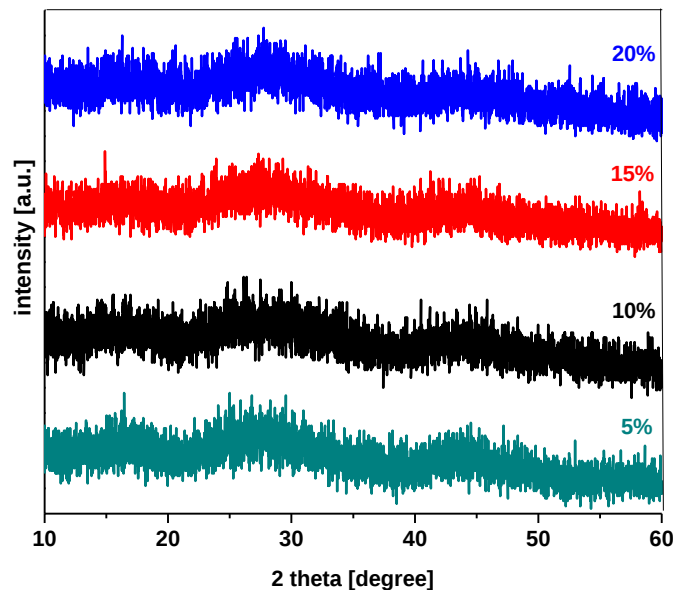


Fig. 3.1.a): Difractograme XRD ale sistemului $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100 - x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ în care $x = 5\text{-}50\text{mol \% Ni}_2\text{O}_3$

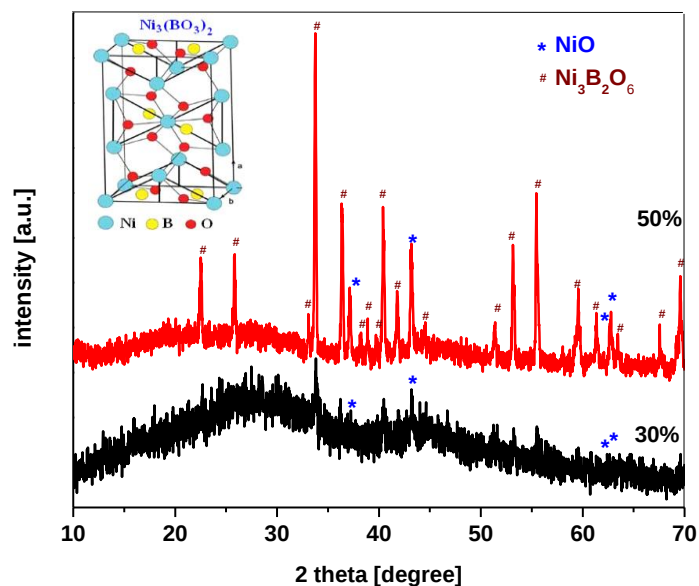


Fig.3.1.b) Difractograma XRD arată prezența fazelor cristaline $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ și NiO

3.3.2. Spectroscopie FTIR

Figura 3.2. dezvăluie spectrele de absorbție în infraroșu FTIR ale sistemului vitroceramic $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ în care $x=0-50$ mol % Ni_2O_3 .

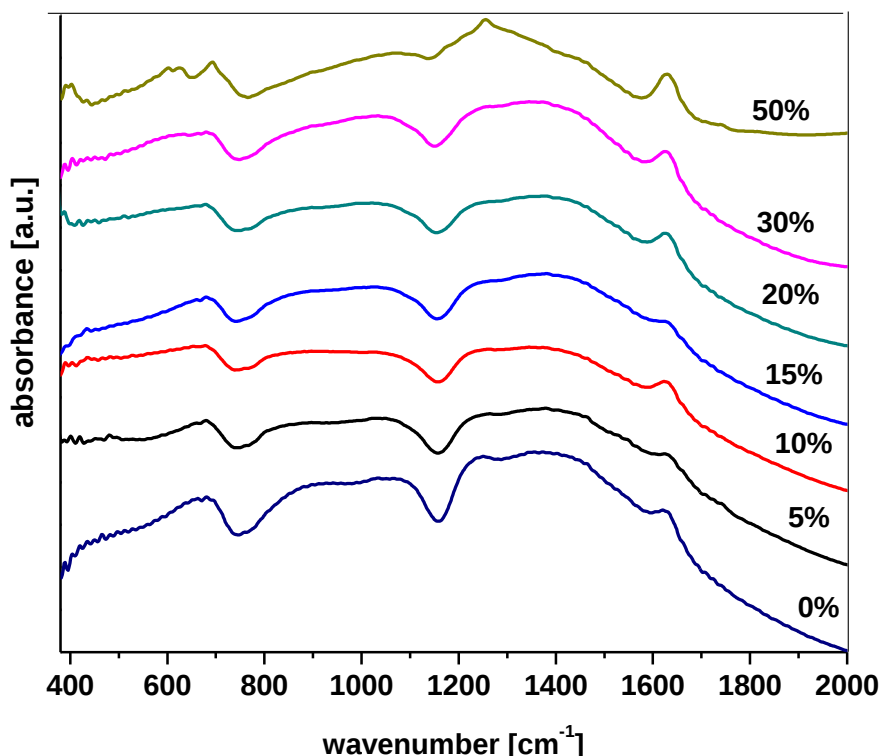


Fig.3. 2 Spectrele FTIR ale $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ sticle / vitroceramice unde $x = 5-50$ mol % Ni_2O_3

Prezența noilor benzi IR situate la ~ 600 , ~ 630 , ~ 695 și $\sim 1254\text{cm}^{-1}$ în proba $x=50\text{mol}\%$ sugerează prezența fazei cristaline $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$, în acord cu datele XRD. Benzile IR situate la numere de undă mai mici corespund vibrațiilor de încovoiere B-O în plan și în afara planului, iar ultima bandă este atribuită vibrațiilor de întindere asimetrice ale B-O prezente în unitățile triunghiulare de ortoborat BO_3^{-3} [62].

Pe măsură ce concentrația de Ni_2O_3 crește până la 50% mol, se observă că intensitatea benzilor IR datorate vibrațiilor de întindere $[\text{BO}_4]$ crește, în timp ce se pot observa modificări progresive în intensitatea inelelor de boroxol și a unităților structurale $[\text{BO}_3]$. Aceste modificări

structurale indică transformarea treptată a mediului ionilor de nichel din mediul tetraedric în cel octaedric și formarea unităților structurale ortoborate, în acord cu datele XRD.[63-65]

Pe scurt, adăugarea unui conținut mai mare de Ni_2O_3 are ca rezultat reducerea cantității de legături B-O-B datorită transformării treptate în unități structurale ortoborate, ceea ce scade conectivitatea rețelei plumb-borat. Acomodarea rețelei gazdă cu atomi de oxigen poate fi realizată prin formarea de unități structurale $[\text{NiO}_6]$.

3.3.3 Spectroscopie UV-VIS

Ionii Pb^{+2} cu configurație electronică $6s^2$ absorb puternic în regiunea ultravioletă cu o bandă de absorbție centrată la 310 nm, datorită parității permise de tranziție $6s^2 - 6sp$. [66]

Nichelul divalent în coordonare octaedrică dă o bandă de absorbție permisă de spin situată la $\sim 425\text{nm}$ corespunzătoare tranziției $3a_{2g}(\text{F}) \rightarrow 3t_{1g}(\text{P})$ și o tranziție de spin-interzisă foarte slabă $3a_{2g}(\text{F}) \rightarrow 1e_g(\text{D})$ centrată la $\sim 780\text{nm}$, însoțită de o culoare galbenă a sticlei foarte slabă. Ionii Ni^{+2} coordonați tetraedrici prezintă benzi intense de absorbție UV-Vis la aproximativ 620nm și 1040 nm [67-68].

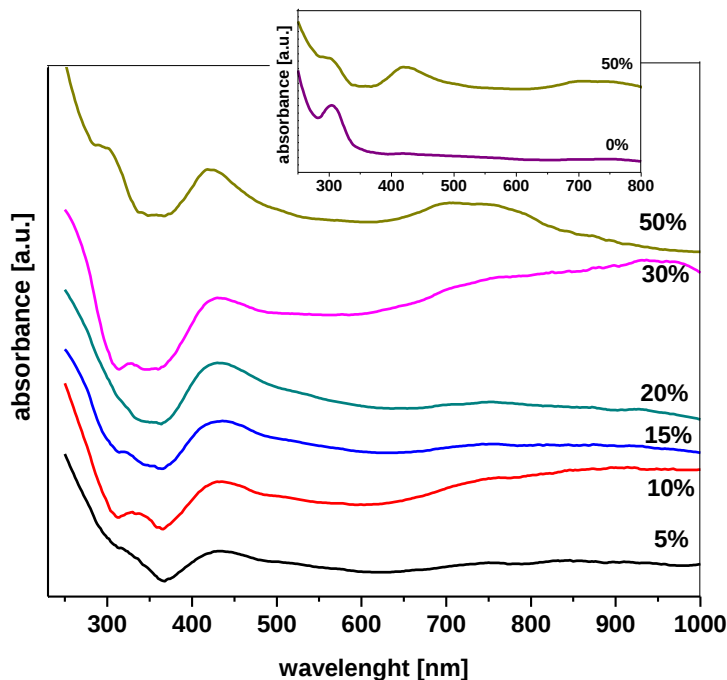


Fig.3.3. Spectre UV-VIS ale $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ sticle / vitroceramice în care $x= 5\text{-}50$ mol % Ni_2O_3 .

UV-Vis al sticlei gazdă de borat de plumb studiat prezintă o bandă puternică de absorbție în regiunea UV fără maxime în vizibil și infraroșu, așa cum se arată în Fig. 3.3. Prin creșterea conținutului de oxid de nichel al probelor cu până la 30% mol, absorbțiile centrate ~430, ~750 și ~950 nm au fost observate în UV-Vis. Creșterea intensității benzii UV-Vis situată între 450 și 500 nm sugerează creșterea concentrației ionilor de oxigen de legătură. Aceasta este, de asemenea, însoțită de o creștere a benzii interzise, în concordanță cu datele energetice ale decalajului optic.

3.3.4. Energia intervalului optic

Figura 3.4. expune dependența indirectă de energie a benzii interzise de conținutul de oxid de nichel al sticlelor și vitroceramicelor preparate. Se constată că valoarea energiei band gap variază între 4,21 și 4,34 eV. Se observă o creștere a energiei intervalului optic în probele cu x=10 și 30% mol Ni_2O_3 . Energia indirectă band gap devine mai mare datorită scăderii concentrației ionilor de oxigen care nu au legătură.

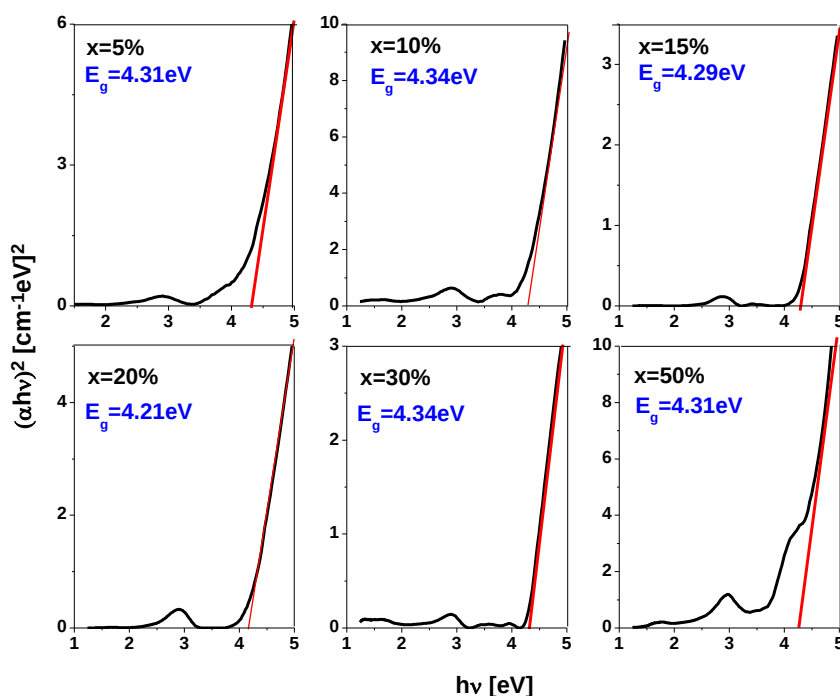


Fig.3.4. Grafice ale $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ pentru sistemul $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100 - x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2$ unde $x = 5-50\text{mol\% Ni}_2\text{O}_3$. Extrapolarea liniară a energiei intervalului optic, E_g

3.3.5. Spectroscopie EPR

Figura 3.5.a prezintă spectrele EPR ale probelor din sistemul $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde x variază între 10% și 50 % Ni_2O_3 . Aceste spectre au fost înregistrate în banda X, la temperatura camerei.

Spectrele EPR, $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ prezintă două absorbții largi situate la $g \approx 2,21$ și, respectiv, $g \approx 8$. [73]

Prima absorbție EPR, și anume cea situată la $g \approx 2,21$, apare doar în spectrele probelor cu $x=15\%$ și $x=30\%$ Ni_2O_3 . Intensitatea și lățimea liniei acestei linii de rezonanță EPR sunt influențate de conținutul de Ni_2O_3 al probelor. Nu a fost observată nicio linie EPR centrată la $g \approx 2,21$ pentru $x=5\%$, 10% și 50% Ni_2O_3 .

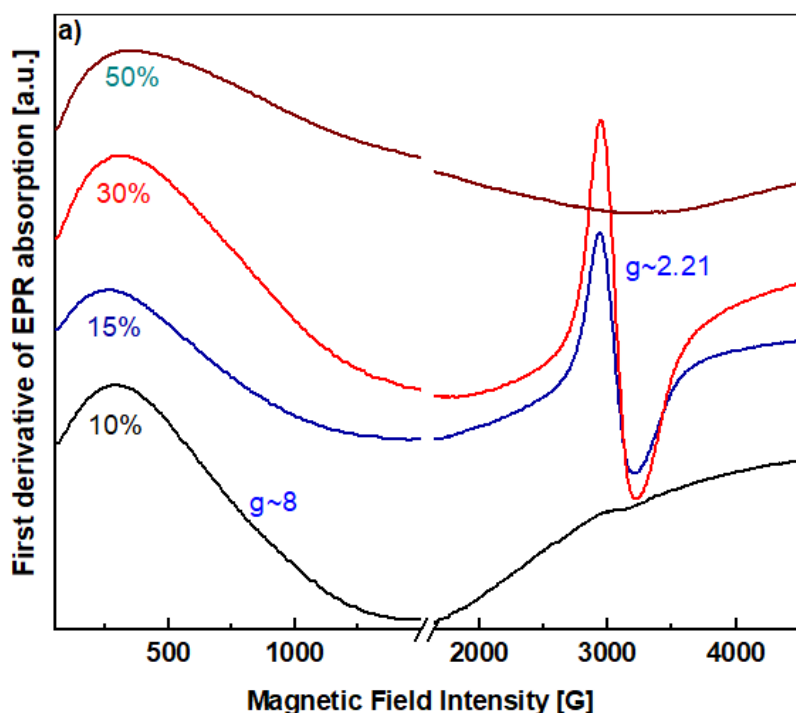


Fig.3.5.a) Spectrele EPR ale sistemului $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ în care $x = 10, 20$ și 50 mol% Ni_2O_3

Studiile EPR efectuate pe sticle de oxid care conțin ioni de nichel au arătat că acești ioni apar întotdeauna în starea lor de valență $2+$, indiferent de compusul de nichel utilizat ca materie

primă . După cum sa menționat, spectrele EPR ale ionilor Ni^{2+} din sticla de oxid constau dintr-o singură linie de rezonanță asimetrică situată în mod normal la $g \approx 2,10-2,38$. Acest lucru a fost observat pentru ionii Ni^{2+} din paharele de silice , paharele soda-borice , paharele cu fluoroborat de litiu , paharele cu fosfat de zinc , paharele cu fosfat de sodiu paharele cu plumb-borat și paharele cu nichel-stronțiu-borat [74-80]. În cazul sticlelor de borat de litiu bismut [76] a fost înregistrată o absorbție EPR situată la $g \approx 2,70$. Abaterea mare de la valorile normale g care apare pentru ochelarii de borat de litiu bismut se datorează cuplării spin-orbită și influența microvecinătății ionilor Ni^{2+} și b. interacțiunile de supraschimb între ionii de Ni (prin ionii de O^{2-} nemagnetici) care scad câmpul rezonant și cresc valoarea factorului g .

Comportamentul menționat mai sus al ionilor de nichel sugerează că starea lor de valență cea mai stabilă în paharele de oxid este cea $2+$. Astfel, indiferent de starea lor inițială de valență impusă de materia primă utilizată pentru prepararea probei, un proces intens de reducere/oxidare va transforma acești ioni în starea lor de valență $2+$.

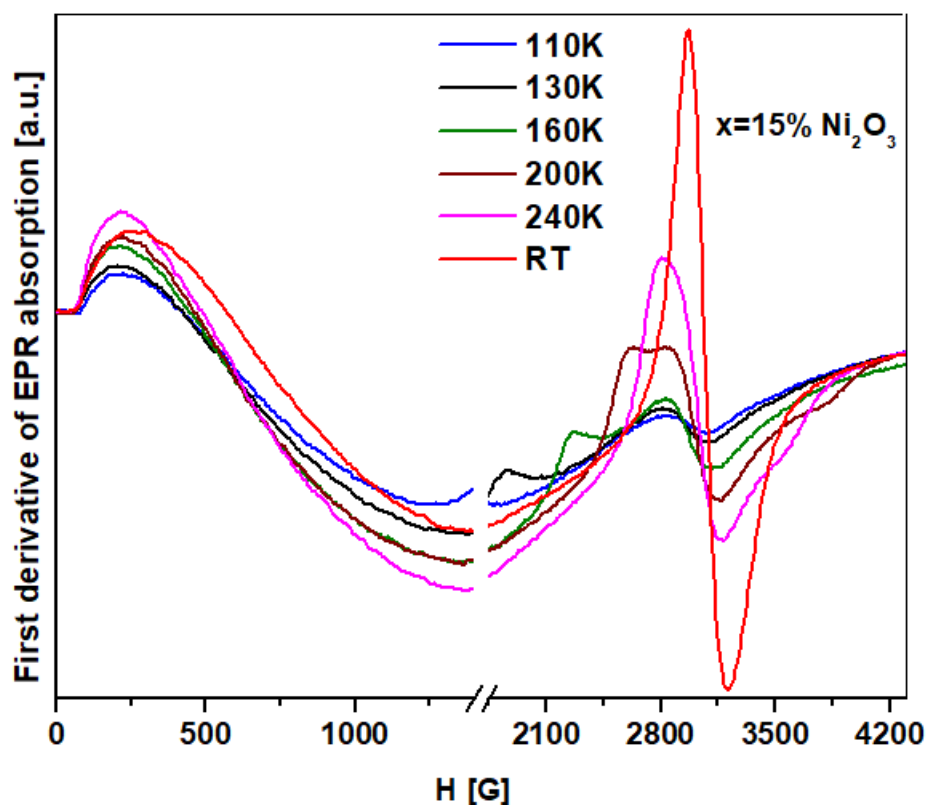


Fig.3.5.b) Dependența de temperatură a spectrelor EPR pentru proba $x=15\text{mol\% Ni}_2\text{O}_3$.

Toate aceste specii de ioni reprezintă specii paramagnetice și pot furniza spectre EPR la temperatura camerei. Aceste spectre constau de obicei dintr-o singură linie largă de absorbție cu valori g relativ similare, variind de la 2,10 la 2,38 [73]. Datorită acestui fapt, atribuirea semnalului EPR unei anumite stări de valență ion de nichel realizată numai pe baza valorii g este foarte dificilă, dacă nu imposibilă.

Figura 5a arată că prin creșterea conținutului de oxid de nichel (III) al probelor de la $x=15\%$ la $x=30\%$, lățimea liniei de rezonanță EPR de la $g \approx 2,21$ scade ușor. După cum se știe, lățimea de linie a semnalului EPR este influențată de mai multe mecanisme care conduc la lărgirea liniei (interacțiuni dipol-dipol, creșterea tulburărilor structurale) sau îngustarea liniei (interacțiuni de schimb/superschimb). În funcție de nivelul de dopaj al ionilor activi EPR, unele dintre aceste mecanisme pot deveni predominante. În cazul nostru, îngustarea semnalului EPR odată cu creșterea conținutului de Ni_2O_3 al probelor se datorează creșterii intensității interacțiunilor de supraschimb între speciile de nichel paramagnetic (în principal Ni^{2+} , dar și Ni^{3+} și Ni^+). [75]

Figura 3.5.b prezintă spectrele EPR înregistrate pentru proba $x = 15 \text{ mol}\% \text{Ni}_2\text{O}_3$ la diferite temperaturi între 110 K și temperatura camerei (RT). Evoluția temperaturii acestor spectre relevă o scădere dramatică a intensității liniei de rezonanță de la $g \approx 2,21$ însoțită de o schimbare la câmpuri magnetice mai scăzute. Această evoluție confirmă ipoteza noastră cu privire la faptul că majoritatea ionilor de nichel prezenți în probele studiate se află în starea de valență $2+$ și că celelalte specii de nichel (clusteri/ nanoparticule de Ni^{3+} , Ni^+ și Ni^0) sunt prezente în cantități mici, deoarece este bine cunoscut că odată cu scăderea temperaturii doar datorită absorbției EPR (absorbția Ni^{3+} și $\text{Ni}^{2+} \text{Ni}^{2+}$). Ionii își reduc progresiv intensitatea până când dispăre la temperaturi mai scăzute [33].

3.3.6. Măsurători de susceptibilitate magnetică

Pentru a obține informații suplimentare despre comportamentul magnetic al sticlelor nichel-plumb-borat și vitroceramice au fost efectuate măsurători de susceptibilitate magnetică. Fig. 6 arată dependența de temperatură a susceptibilității magnetice inverse $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ probe cu conținuturi diferite de oxid de nichel (III). Pe baza datelor EPR prezentate anterior, observăm că comportamentul magnetic al probelor de nichel-plumb-borat se datorează

prezenței ionilor magnetici Ni^{2+} , deoarece matricea de sticlă de plumb-borat gazdă s-a dovedit a fi diamagnetică.[33]

Datele magnetice prezentate în Fig.3.6. arată că susceptibilitatea magnetică a probelor studiate crește odată cu creșterea conținutului lor de Ni_2O_3 . Acest lucru poate fi corelat cu creșterea numărului de ioni magnetici Ni^{2+} care apare odată cu creșterea Ni_2O_3 adăugat la matricea de plumb-borat gazdă.

Folosind datele experimentale de susceptibilitate magnetică a probelor studiate (Fig. 3.6), am determinat câțiva parametri magnetici importanți precum: temperatura paramagnetică Curie

(θ_p), constanta Curie (C) și momentul magnetic efectiv pe ioni de nichel (μ_{eff}). Valorile obținute pentru parametrii menționați mai sus sunt enumerate în Tabelul 3.1.

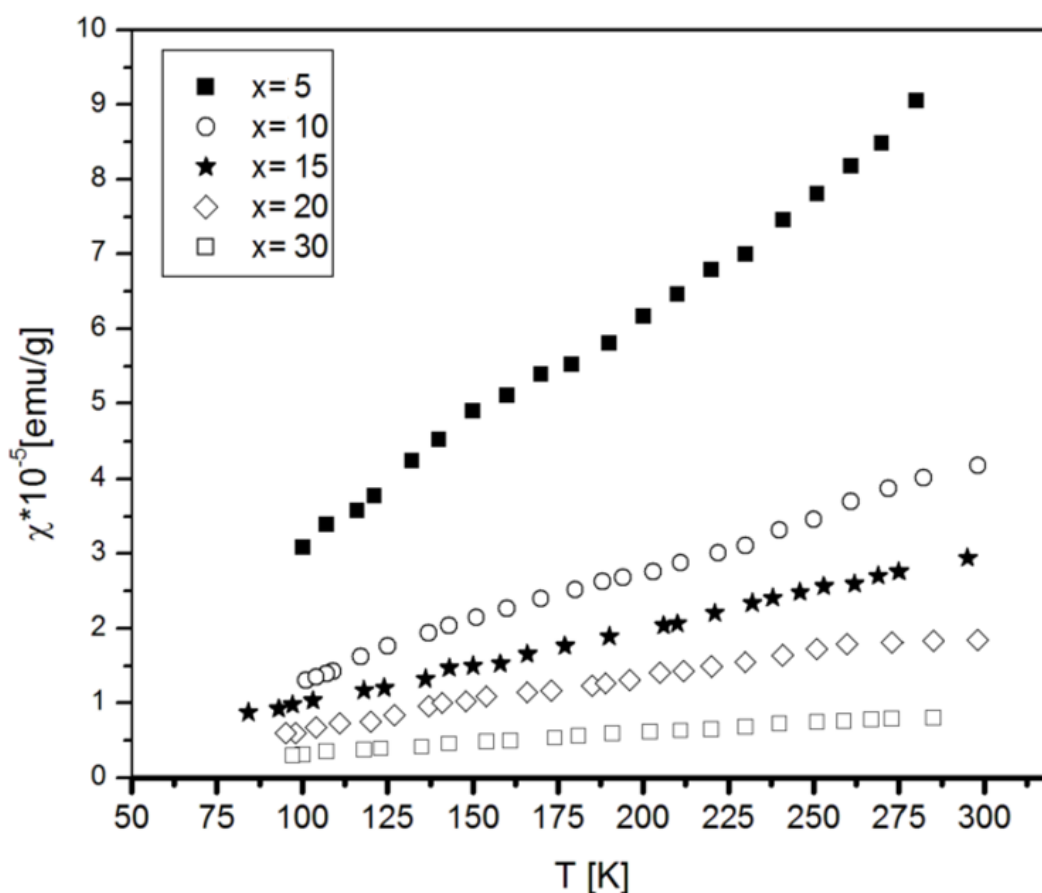


Fig.3.6. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice reciproce a sistemului

$x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) \cdot [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ cu $x=5-30$ mol% Ni_2O_3

3.3.7. Adsorbția acetilenei pe suprafața nichel-sticlă

Studiul privind adsorbția acetilenei pe proba de pulbere sticloasă cu $x=20\text{mol}\%$ Ni_2O_3 a fost investigat prin spectroscopie FTIR. Spectrele FTIR ale probei cu $x=20\text{mol}\%$ Ni_2O_3 înregistrate înainte și după contactul suprafeței cu C_2H_2 sunt reprezentate în Fig. 8.

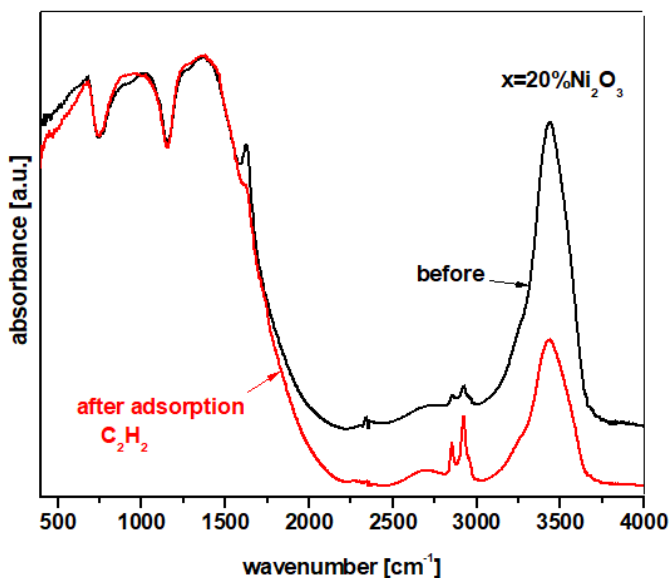
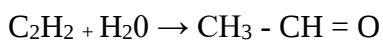


Fig. 3.8. Spectrele FTIR ale probei $x=20\text{ mol}\%$ Ni_2O_3 și ale suprafeței probei în contact cu C_2H_2 .

După adsorbția acetilenei pe suprafața sticloasă, în prezența apei (benzile IR situate la aproximativ 1640 și 3430 cm^{-1}), acetilena a fost transformată în acetaldehidă, CH_3CHO . Creșterea în intensitate a benzilor IR centrate la aproximativ 645 , 945 , 1630 , 2850 și 3430 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor din acetaldehidă. O parte din acetaldehidă a fost transformată prin oxidare în acid acetic. Benzile IR situate la ~ 1025 , ~ 1340 , ~ 1375 , ~ 1474 , ~ 1535 și $\sim 2925\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite grupărilor acetat adsorbite. Se poate propune un mecanism pentru a explica formarea acetaldehidei și acidului acetic în reacția acetilenei cu apa în prezența O_2 :



CAPITOLUL 4. STICLE ȘI VITROCERAMICI PE BAZĂ DE PLUMB IMPURIFICATE CU OXID DE FIER

4.3.Rezultate și discuții

4.3.1. Difrakția XRD

Modelele de difracție XRD ale probelor sintetizate $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ cu $x \leq 30\text{mol}\%$ Fe_2O_3 prezentate în Fig. 4.1. nu prezintă vârfuri distincte de difracție care confirmă natura amorfă a acestor probe. În eșantionul cu $x = 40\%$ Fe_2O_3 , modelele XRD relevă două halouri mari cu vârfurile caracteristice atribuite datelor standard ale fazei cristaline romboedrice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

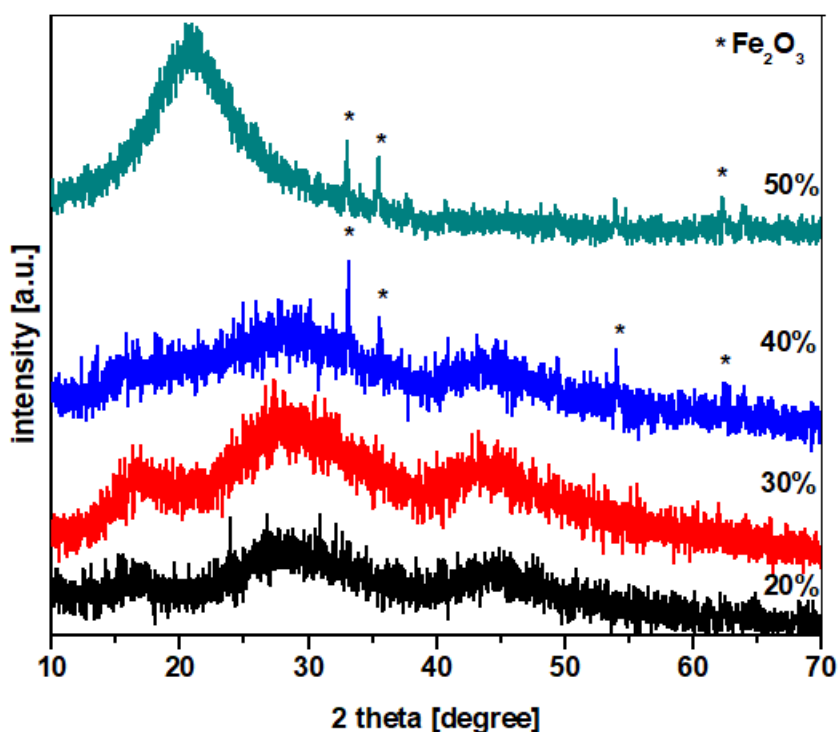


Fig.4.1. Difractograme XRD ale sistemului $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$

unde $x=20\text{-}50\text{ mol \% Fe}_2\text{O}_3$.

Proba cu $x=50\text{mol}\%$ Fe_2O_3 prezintă un vârf larg centrat în jurul valorii de $2\theta = 21^\circ$ suprapus cu vârfurile caracteristice corespunzătoare fazei cristaline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Prezența halourilor

de difracție în domeniul unghiului mic arată că intensitățile de vârf de difracție caracteristice fazei cristaline α - Fe_2O_3 sunt scăzute, sugerând fie o cristalinitate scăzută, fie o dimensiune scăzută a cristalului, fie prezența Fe_2O_3 amorf. În consecință, nanoparticulele α - Fe_2O_3 de dimensiuni mici din matricea gazdă au fost sintetizate cu succes folosind metoda de stingere a topiturii în absența oricărui tratament termic.[80]

4.3.2. Spectroscopie FTIR

Fig. 4.2. ilustrează spectrele FTIR ale sticlelor de plumb-borat dopate cu fier și vitroceramice în sistemul $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100 - x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ cu $x = 5-50\text{mol } \% \text{Fe}_2\text{O}_3$. În spectrul FTIR al Fe_2O_3 , benzile situate la aproximativ 470 și 510 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor Fe-O. Banda IR situată la aproximativ 580 cm^{-1} este asociată vibrațiilor Fe-O din unitățile structurale $[\text{FeO}_4]$.

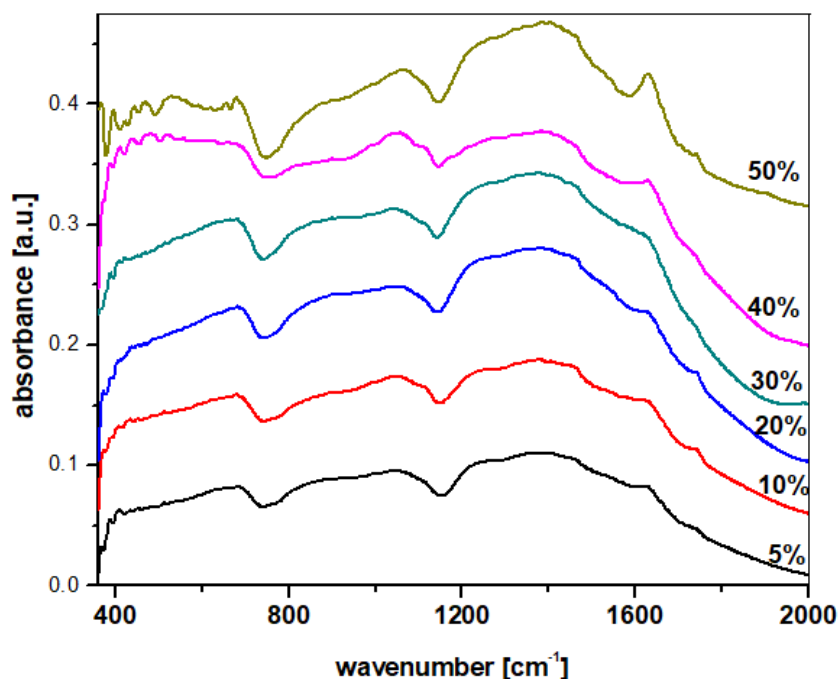


Fig.4.2. Spectrele FTIR ale sistemului $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$

unde $x = 5-50\text{mol } \% \text{Fe}_2\text{O}_3$.

4.3.3. Spectroscopie UV-Vis

Datele de absorbție UV-VIS ale sticlelor $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ și vitroceramicelor $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ cu $x=5-50\text{mol}\%$ Fe_2O_3 sunt prezentate în Fig. 4.3. gazdă.

Pb^{+2} cu configurație electronică $6s^2$ absorb puternic în regiunea ultravioletă cu o bandă de absorbție centrată la 310 nm datorită parității permise tranziției $6s^2-6sp$ [90].

Ionii de fier există de obicei în sticlă atât ca ioni Fe^{+2} în coordonare octaedrică, cât și ioni Fe^{+3} în principal în coordonare tetraedrică, dar unii într-un situs octaedric. Ionii Fe^{+2} au configurația electronică $3d^6$ cu o singură tranziție permisă de spin $t_{2g} \rightarrow e_g$ care este atribuită la 970nm. Ionul Fe^{+3} are configurația $3d^5$ pentru care nu sunt posibile tranziții de spin permise și numai benzi slabe pot apărea la o lungime de undă scurtă corespunzătoare doar unei singure tranziții cu spin-interzis, cum ar fi regiunea 325-520nm și 700nm [91].

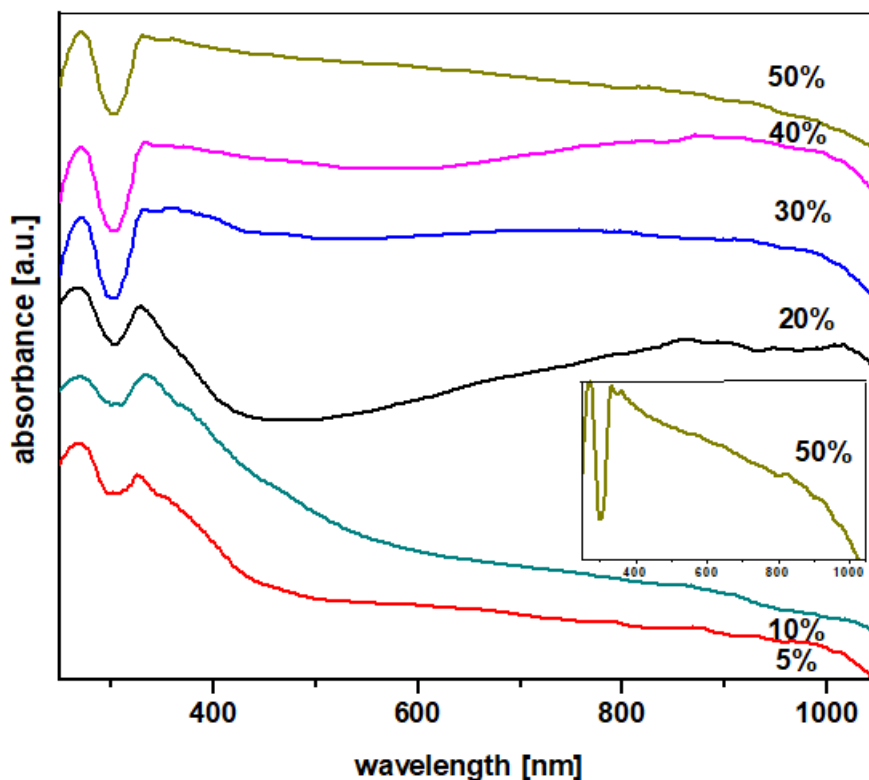


Fig.4.3. Spectrele UV-VIS ale sistemului $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$

unde $x = 5-50\text{mol}\%$ Fe_2O_3

4.3.4. Energia intervalului optic

Energia de gap directă și indirectă, E_g poate fi calculată din curbele obținute din spectrele de absorbție UV-VIS, Fig.4. 4a și 4.4b prin reprezentarea grafică a lui $(\alpha h\nu)^{1/2}$ și respectiv $(\alpha h\nu)^2$ față de energia fotonului, $h\nu$ și extrapolând partea liniară a curbelor pentru a întâlni axa $h\nu$ la $(\alpha h\nu)^{1/2} \rightarrow 0$ și $(\alpha h\nu)^2 \rightarrow 0$, respectiv [22]. Din Fig. 4.4c, se poate observa că evoluția compozițională a energiei gap-ului atât pentru tranzițiile directe cât și pentru cele indirecte scade odată cu creșterea conținutului de Fe_2O_3 până la 50 mol%.

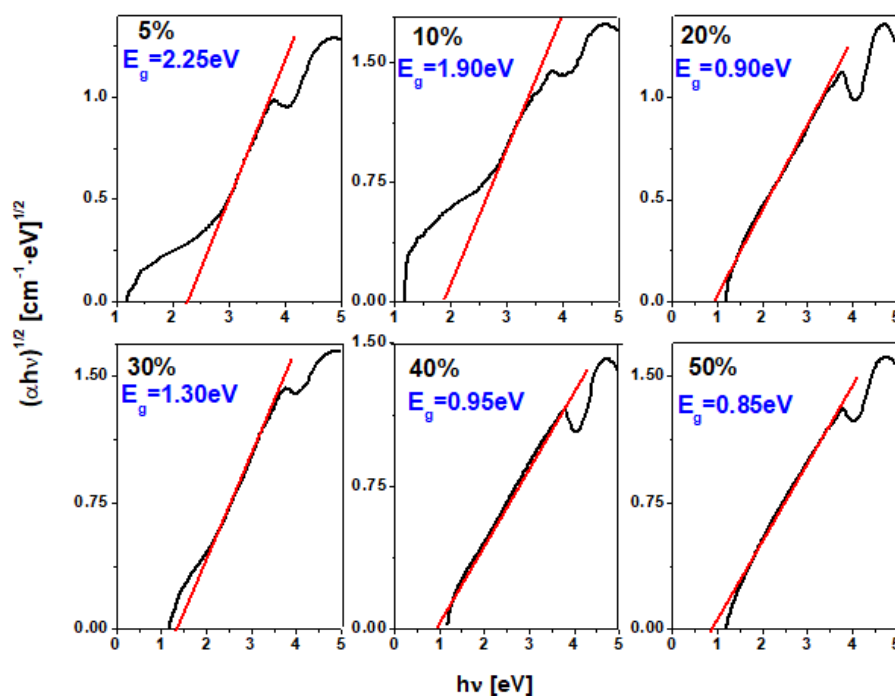


Fig.4.4.a Grafice ale sistemului $(\alpha h\nu)^{1/2}$ și b) $(\alpha h\nu)^2$ față de $h\nu$ pentru $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x=5-50\text{mol}\%$ Fe_2O_3

Valorile pentru energia decalajului direct se situează treptat de la 0,85 la 2,25eV, în timp ce pentru intervalul indirect, valorile variază de la 1,94 la 2,82eV cu creșterea conținutului de până la 50mol% Fe_2O_3 sugerând comportamentul semiconductorului.

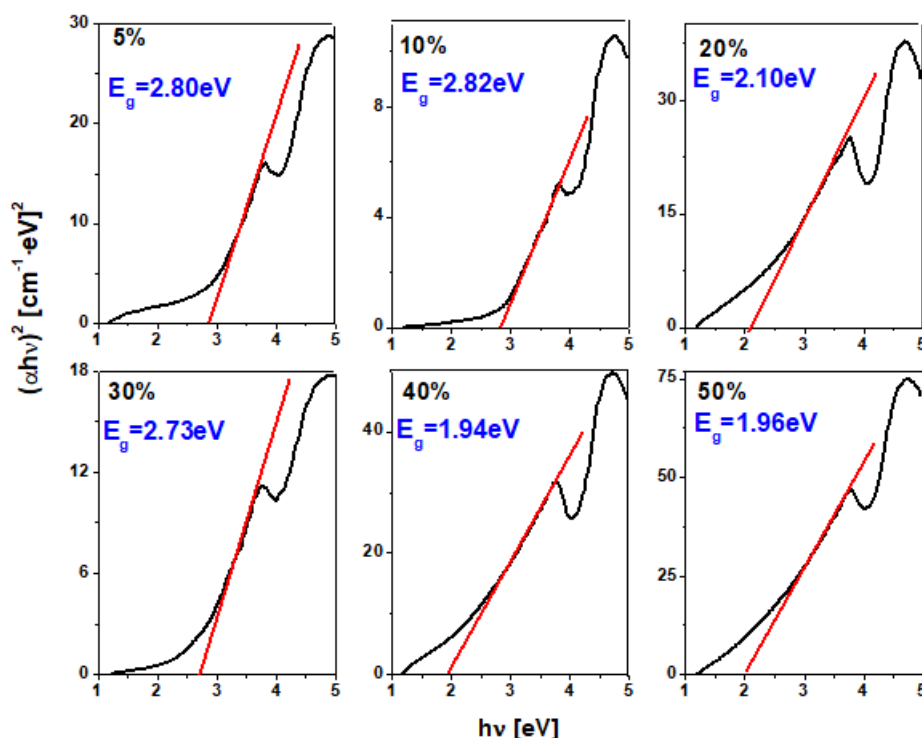


Fig.4.4.b Extrapolarea liniară a energiei intervalului optic (E_g) ale sistemului $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x=5-50\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$

4.3.5. Spectroscopie EPR

Fe^{+3} prezintă linii de rezonanță EPR la temperatura camerei centrate la aproximativ $g \sim 4,3$ și 2. Linia de rezonanță situată la aproximativ $g \sim 4,3$ a fost detaliată pentru o varietate de vecinătăți puternic distorsionate, cum ar fi simetriile rombice sau tetragonale ale ionilor Fe^{+3} izolați [89]. Semnalul situat la aproximativ $g \sim 4,3$ este atribuit Fe^{+3} ca un formator de rețea, în timp ce linia de rezonanță centrată la aproximativ $g \sim 2$ este atribuită ionilor octaedrici Fe^{+3} ca modificator de rețea.

Linia de rezonanță situată la aproximativ $g \sim 2$ a fost atribuită ionilor Fe^{+3} dispuși în locuri de simetrie octaedrică, cu câmpuri cristaline scăzute sau asociate în clustere magnetice. Speciile de ioni Fe^{+2} sunt, de asemenea, prezente împreună cu ionii Fe^{+3} , dar sunt silențioase EPR la temperatura camerei.[95]

Intensitatea liniei de rezonanță situată la aproximativ $g \sim 2$ scade puternic odată cu creșterea conținutului de Fe_2O_3 până la 50 mol% Fe_2O_3 . Această scădere se datorează distrugerii configurației din vecinătățile ionilor de fier situate în clustere magnetice și/sau conversiei Fe^{+3} în ioni Fe^{+2} . Pe de altă parte, scăderea lățimii liniei odată cu creșterea conținutului de oxid de fier

arată că interacțiunile dipolare scad între ionii de fier responsabili de această linie. În acest caz, Fe(III) situat într-un sit octaedric înconjurat de oxigen încărcat negativ provenit din unitățile tetraedrice [PbO₄] sau/și [BO₄] din apropiere, în acord cu datele IR.

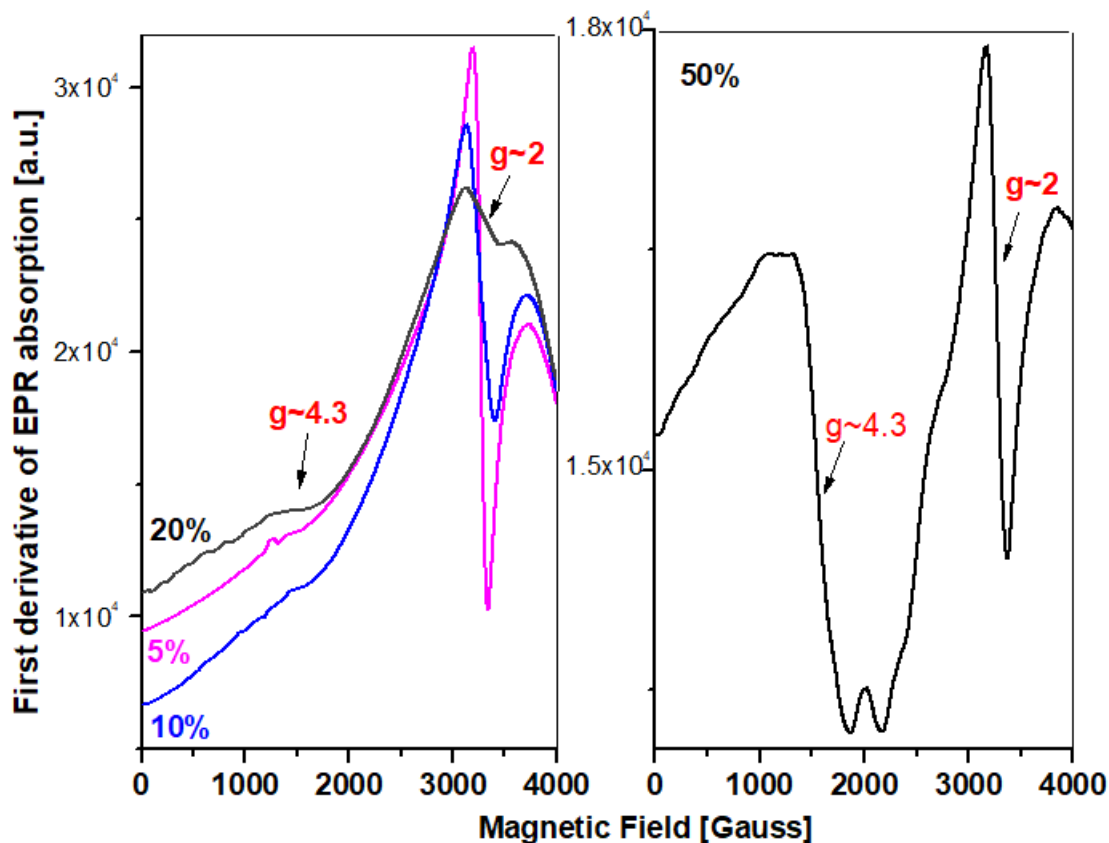


Fig.4.5. Spectrele EPR ale sistemului $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$

unde $x = 5, 10, 20$ și 50 mol % Fe_2O_3

Intensitatea și lățimea liniei de rezonanță situată la aproximativ $g \sim 4,3$ crește treptat în funcție de conținutul de oxid de fier (III) până la 50 mol% Fe_2O_3 . Această evoluție structurală poate fi explicată având în vedere că Fe(III) înlocuiește atomii de plumb și/sau bor legați covalent la patru atomi de oxigen într-un tetraedru distorsionat. Tetraedrele $[\text{FeO}_4]^{-1}$ necesită compensarea sarcinii ca formator de rețea, de exemplu, prin cationi de plumb perturbând simetria tetraedrică.

În consecință, ionii Fe(III) care implică unitățile distorsionate aleatoriu au capacitatea de a impune o anumită ordine în vecinătatea sa și de a produce distrugerea configurației din vecinătatea ionilor de fier.[97-100]

4.3.6. Adsorbția acetilenei molecule pe suprafața probelor

Metalele de tranziție, precum și oxizii, sulfurile și carburile lor, sunt unice în abilitățile lor de a cataliza reacții chimice, în primul rând datorită multiplicității stărilor electronice de suprafață cu energie scăzută, care pot dona și/sau accepta cu ușurință electroni în procesul de creare și rupere a legăturilor. Oxizii metalelor de tranziție sunt folosiți pe scară largă ca catalizatori în industria petrolieră, chimică și de mediu ca catalizatori eterogene și suporturi catalitice [90].

Am studiat adsorbția acetilenei, C_2H_2 pe probe de pulbere cu $x=20$ și 40mol % Fe_2O_3 .

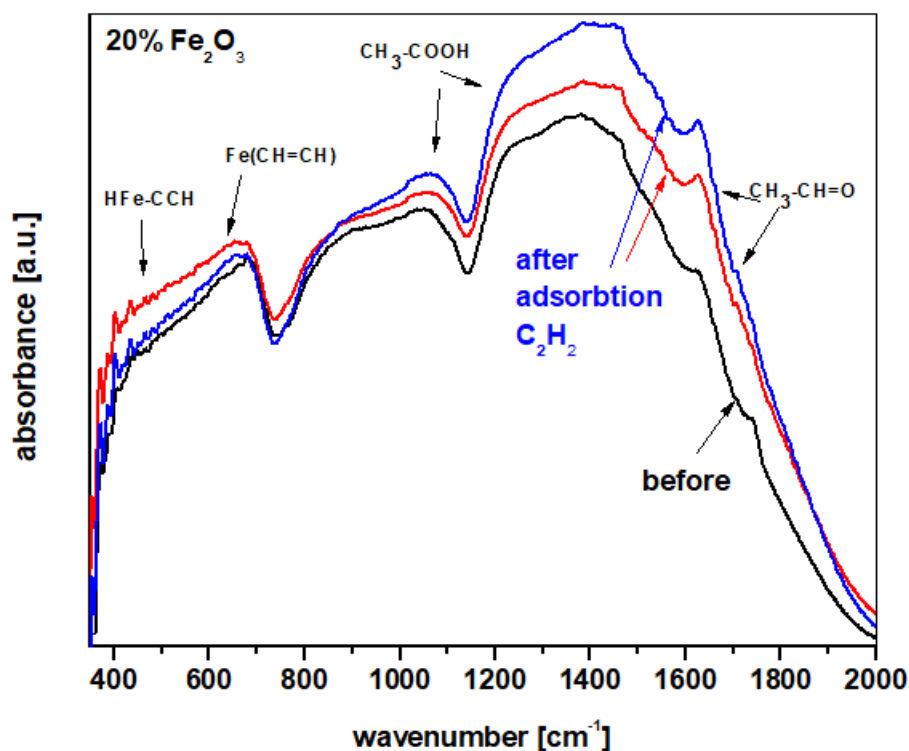


Fig.4.6.a Spectrele FTIR ale probelor cu $x=20$ mol% Fe_2O_3 și o suprafață a probelor în contact cu C_2H_2

Fig. 4.6. prezintă comparativ spectrele IR ale probelor și o suprafață a probelor în contact cu C_2H_2 . O simplă inspecție a datelor IR sugerează că structura probelor a fost modificată cu succes prin adsorbția de C_2H_2 . Adsorbția acetilenei pe suprafața sticloasă și vitroceramică demonstrează că aceste materiale au o poziție a marginii benzii potrivită pentru reacțiile fotocatalitice ale unui număr mare de molecule organice [101-103]

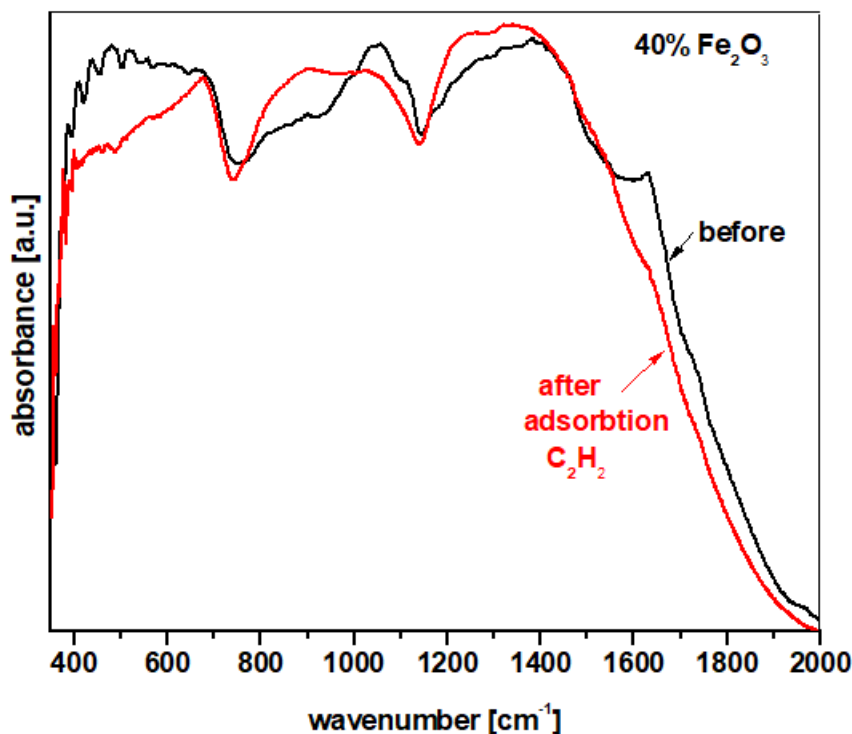
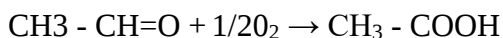
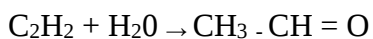


Fig.4.6.b Spectrele FTIR ale probelor cu $x=40$ mol% Fe_2O_3 și o suprafață a probelor în contact cu C_2H_2

Pentru proba cu $x=20$ mol% Fe_2O_3 apar unele modificări în spectrele FTIR după adsorbția C_2H_2 . Noile benzi IR centrate la aproximativ 655, 760, 1385 și 1960 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor din acetilenă [27]. Picurile IR situate la aproximativ 1660 și 1710 cm^{-1} sunt absorbții caracteristice ale întinderii carbonilului. În prezența apei, o parte din acetilenă de suprafață este transformată în acetaldehidă, CH_3CHO . [80] După adsorbția C_2H_2 , creșterea intensității benzilor IR centrate la aproximativ 1067 și în regiunea cuprinsă între 1165 și 1800 cm^{-1} se poate datora vibrațiilor acidului acetic [26]. Un mecanism pentru produsele observate poate fi propus după cum urmează:



Sistemul π al acetilenei poate realiza reacții directe cu fier metal, producând o gamă largă de complecși de acetilenă. Prezența benzii IR situate la aproximativ 470, 668, 1754 și 1976 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor din complexe $\text{HFe-C}\equiv\text{CH}$. Apoi, benzile de absorbție centrate la

aproximativ 677, 700, 876 și 1540 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor în $\text{Fe}(\text{CH}=\text{CH})$ [92]. Aceste produse π sunt cele mai frecvente în reacțiile metalelor de tranziție. Rearanjamentele ulterioare după coordonarea inițială variază în funcție de acceptorul perechii de electroni, ducând la produsele sale caracteristice.[104]

4.4. Concluzii

Sticlele și vitroceramice ale sistemului $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ au fost sintetizate în intervalul de compoziție $5 \leq x \leq 50 \text{ mol } \% \text{Fe}_2\text{O}_3$. Analiza XRD evidențiază că creșterea conținutului mai mare de Fe_2O_3 peste 30 mol% determină dezvoltarea fazei cristaline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în matricea gazdă.

Datele IR arată că creșterea conținutului mai mare de Fe_2O_3 determină conversiile unităților structurale $[\text{BO}_4] \rightarrow [\text{BO}_3]$ și $[\text{PbO}_4] \rightarrow [\text{PbO}_3]$. Excesul de ioni de oxigen va fi acomodat în matrice prin formarea de unități structurale $[\text{FeO}_n]$ cu $n=4$ și 6.

Lărgirea benzilor UV-VIS situate în regiunile între 295 și 1050 nm când concentrația de Fe_2O_3 crește în matricea rețelei cu până la 30 mol% sugerează aplicațiile lor ca celule solare.

Spectrele EPR ale ionilor Fe^{+3} prezintă două linii bine definite la valorile $g \sim 4,3$ și $g \sim 2,0$ care sunt considerate ca semnătura prezenței lor într-o matrice gazdă din sticlă și vitroceramică. Intensitatea liniilor de rezonanță depinde de concentrația de Fe_2O_3 din matricea gazdă.

CAPITOLUL 5. STICLE ȘI VITROCERAMICI PE BAZĂ DE PLUMB DOPATE CU PALADIU

5.3.Rezultate și discuții

5.3.1. Difracția XRD

Difractogramele de împrăștiere cu raze X ale sistemului $x\text{Pd} \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 20\text{-}40\%$ mol Pd sunt prezentate în fig.5.1. indică două halouri largi caracteristice structurii amorfe.

Fotoemisiile de la nivelul de bază Pd (3d) au fost observate în spectrul de difracție cu raze X. Se constată mai multe vârfuri pentru stările paladiu imobilizate.[109]

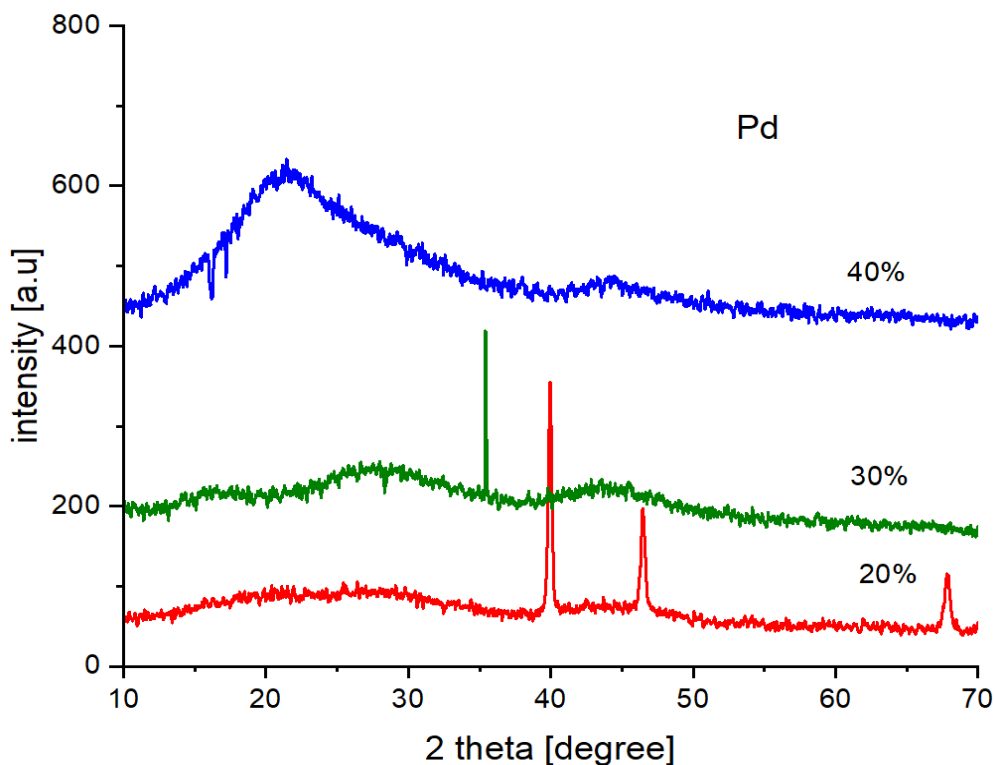
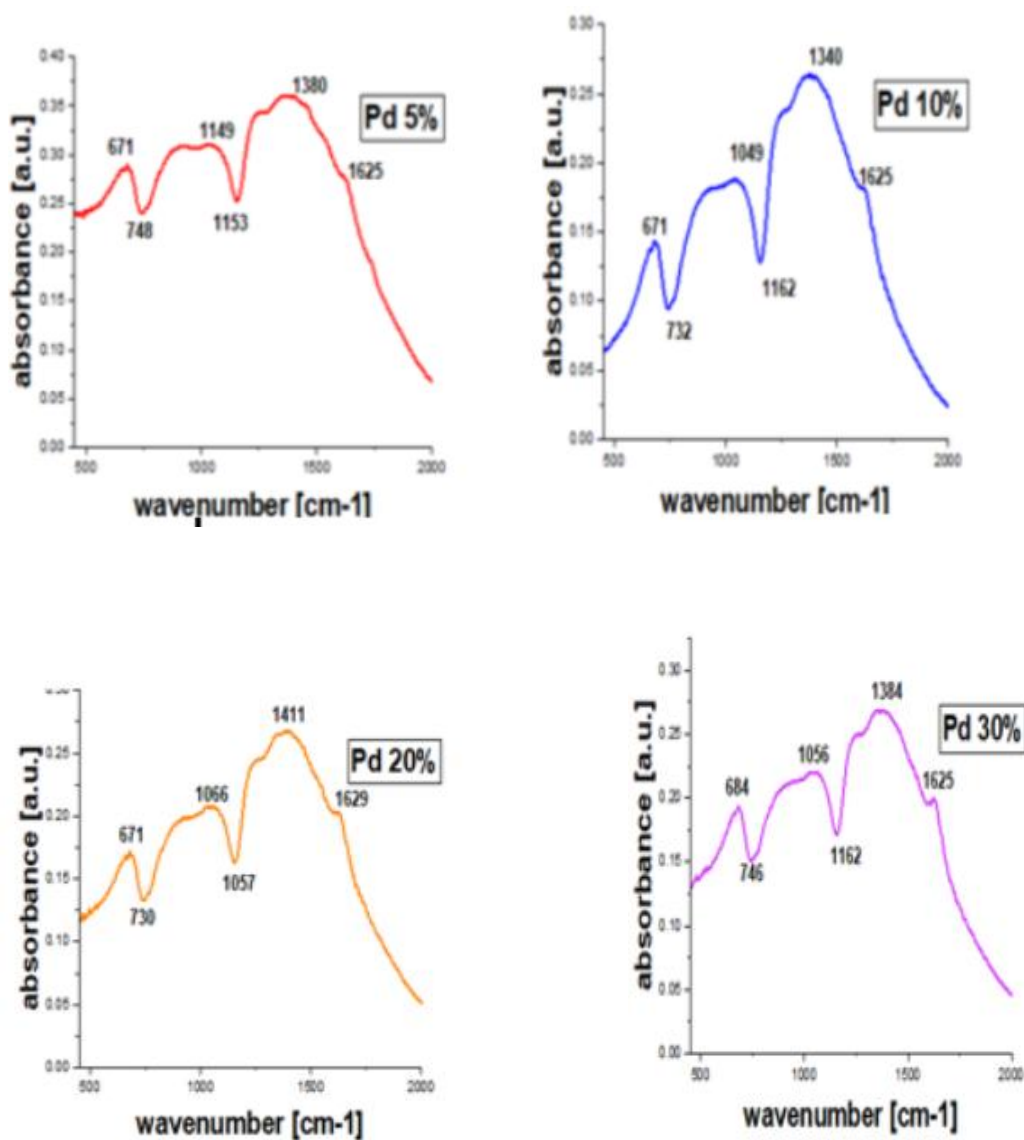


Fig.5.1 Difractograme XRD ale sistemului $x\text{Pd} \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 20\text{-}40\%$ mol Pd

5.3.2. Spectroscopie FTIR

Fig.5.2. ilustrează spectrele FTIR ale sticlelor plumb borat dopate cu paladiu și oxid de aluminiu și vitroceramici în sistemul $x\text{Pd} \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 5-40\%$ mol Pd .



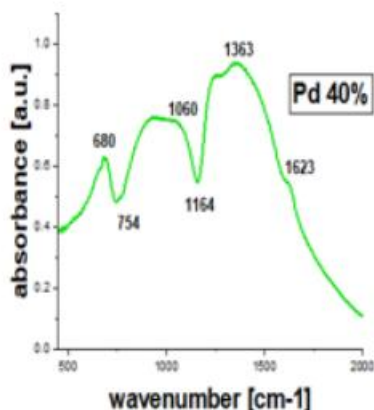


Fig. 5.2. Spectrele FTIR ale sistemului $x\text{Pd} \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 5-50\%$ mol Pd

Pentru benzile din spectrul IR la $x = 5-20\%$ scade de la 1380 cm^{-1} la 1066 cm^{-1} datorită spectrului vitros al B_2O_3 este atribuită vibrației straching B-O-B din gruparea $[\text{BO}_4]$. Se observă că odată cu creșterea concentrației această bandă scade de la 1380 cm^{-1} la 1164 cm^{-1} .

Existența unui umăr la 1625 cm^{-1} care rămâne constantă e atribuită unor specii ale paladiului: Pd_2 , Pd_3 , Pd_4 , Pd_5 și Pd_6 care rămân constante pe tot parcursul impurificării la 1623 cm^{-1} . [62-64]

5.3.3. Spectroscopie UV-Vis

Datele de absorbție UV-Vis ale sticlelor cu compoziția $x\text{Pd} \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 5-40\%$ moli Pd sunt prezentate în figura 5.3.

O simplă inspecție a spectrului (fig.5.3.) sugerează modificări structurale ale benzilor UV-VIS indicând faptul că ionii de plumb ocupă locuri locale diferite în matricea gazdă. Prin creșterea conținutului de plumb și până la 20% ioni paladiu în matricea gazdă, marginea benzii de absorbție se mută treptat spre lungime de undă mai mare, apoi creșterea conținutului de paladiu implică o tendință descrescătoare spre lungimi de undă mai mici.

Cele mai importante benzi UV-VIS sunt: banda situată între 250 nm și 295 nm provenită din matricea sticloasă gazdă, o altă bandă în regiunea ultraviolet este cea situată la 300 nm și cea din urmă lungime de undă este cea situată între 300 nm și 340 nm.

Intensitatea primei benzi de absorbție UV-VIS rămâne aproape nemodificată prin creșterea conținutului de plumb și până la 30% moli Pd, după care scade treptat.

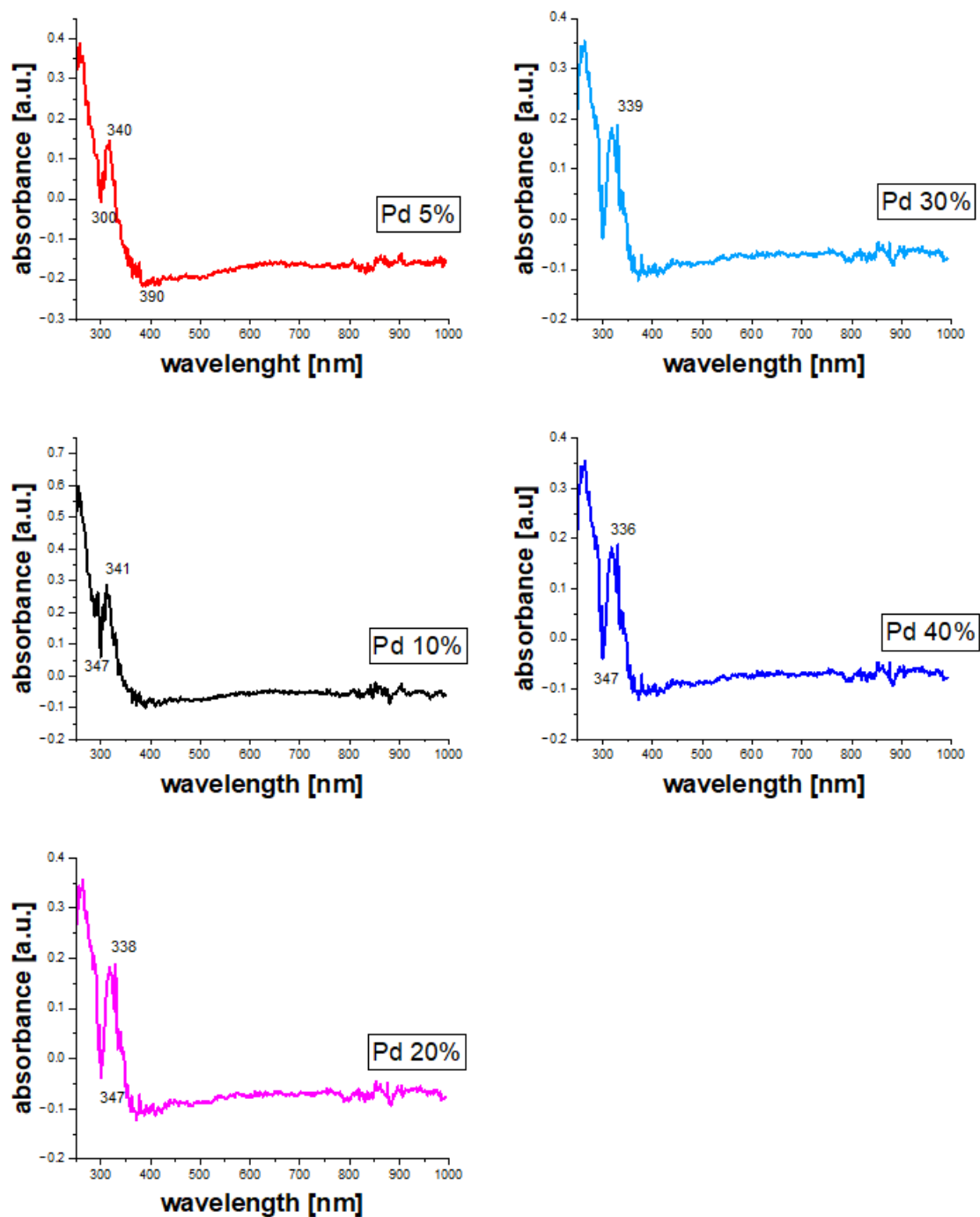


Fig. 5.3 Spectrele UV-VIS ale sistemului $x\text{Pd} \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 5\text{--}40\%$ mol Pd

5.3.5. Adsorbția acetilenei molecule pe suprafața probelor

Principala utilizare industrială a carbitului este obținerea acetilenei, prin reacția acestuia cu apa (carbitul= acetilura de calciu în reacție cu apa rezultă acetilena și hidroxid de calciu):



În prezența paladiului Pd sau Pd^{+2} se formează etena:

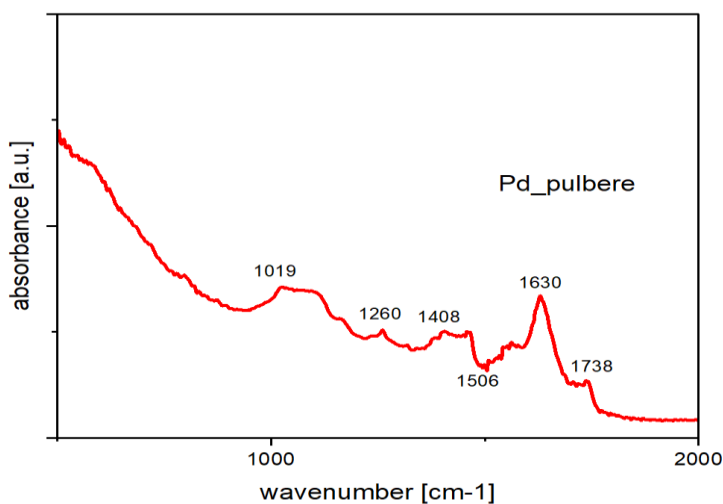
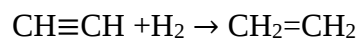


Fig. 5.5.a) Spectre FTIR ale probei sistemului $x\text{Pd}\cdot(100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}_2]$ cu Pd pulbere, înainte de adsorbție

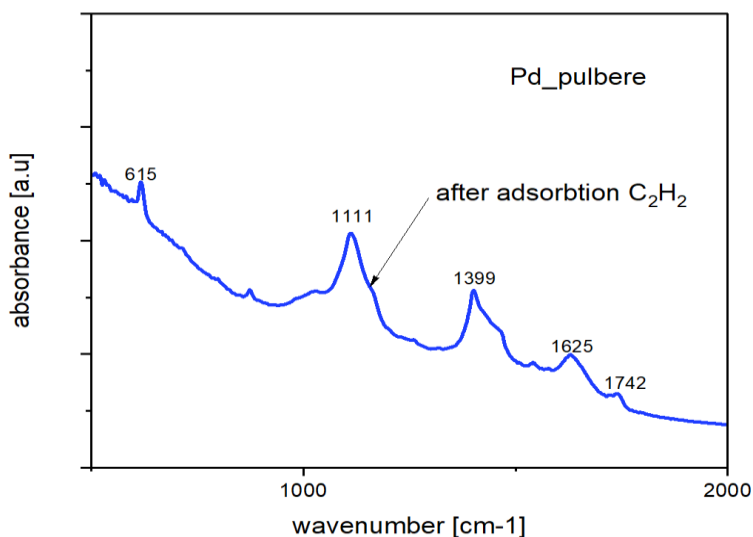


Fig. 5.5.b) Spectre FTIR ale probei sistemului $x\text{Pd}\cdot(100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}_2]$ cu Pd pulbere, după de adsorbție

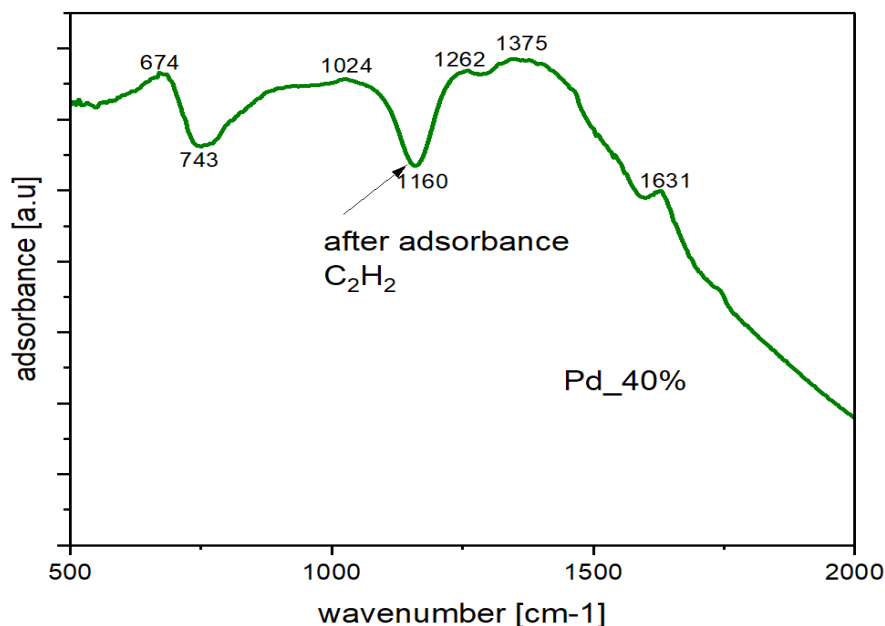


Fig. 5.5.c) Spectre FTIR ale probei sistemului $x\text{Pd}\cdot(100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}_2]$ cu $x=40\%$ mol Pd , după adsorbție

5.3.6.Modelare moleculara

5.3.6.1.Introducere

Investigații teoretice și experimentale privind adsorbția etilenei s-au făcut pe suprafețe metalice. La adsorbția pe o suprafață metalică etilena, C_2H_4 trece prin procese de hidrogenare și dehidrogenare. Etilena poate fi adsorbită molecular de o suprafață metalică prin două moduri:

- π , dacă etilena interacționează cu un singur atom din metal;
- di- σ , dacă etilena interacționează cu doi atomi din metal.

În calculele efectuate adsorbția verifică principiul lui Pauli, conform căruia nu pot exista doi electroni cu aceeași configurație existând o interacțiune coulombiană de atracție între doi electroni, sau repulsivă între patru electroni.

Am realizat un studiu DFT al interacțiunii etilenei cu o suprafață de paladiu, în care sunt prezenți 1-6 atomi de Pd în cluster, cele două tipuri de adsorbție π și di- σ fiind prezente în analiză. Activarea legăturii C-H a etilenei e analizată fie în raport cu un atom de Pd sau doi atomi de Pd.

Un aspect primordial al calculelor îl constituie optimizarea geometrică a etilenei, C_2H_4 în raport cu clusterii, Pd_n . Avantajul constă în faptul că interacțiunea dintre etilenă și cluster poate fi pusă în evidență prin calcule, ce descriu proprietățile moleculare ale cluster-ului, adsorbția și activarea legăturii C-H de unul sau mai mulți atomi de paladiu.

5.3.6.2. Metoda de calcul

Metoda DFT (Density Functional Theory) e utilizată pentru determinarea geometriilor energiilor de adsorbție și a stărilor de tranziție pentru sisteme $C_2H_4 - Pd_n$, cu $n=1-6$ atomi de paladiu. Programul Gaussian, aplicat la Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Facultatea de Fizica, are posibilitatea de a reprezenta orbitali moleculari rezultați prin combinații liniare ale tipurilor de orbital Slater și rezolvarea ecuației Khon-Sham. [116]

Energiile de adsorbție au fost calculate cu expresia:

$$E_{ads} = E_{C_2H_4/Pd_n} - (E_{Pd_n} - E_{C_2H_4})$$

unde E_{Pd_n} – este energia clusterului Pd_n și $E_{C_2H_4}$ energia etilenei, iar $E_{C_2H_4/Pd_n}$ energia totală a clusterului cu impurități a sistemului adsorbant. Sistemul va fi stabil dacă energia de adsorbție E_{ads} e negativă.

5.3.6.3. Clustere Pd_n , $n=1-6$

3.a. Pentru un singur atom de paladiu s-a calculat degenerarea dintre serile cele mai joase ale atomului de paladiu, de pe nivelul $d^9s \rightarrow d^{10}$ ca fiind 26 kmol/mol.

3.b. Pentru doi atomi de paladiu calculele de determină stări de singlet și triplet pentru cei doi atomi de paladiu sunt ușor diferite. În cazul singlet, cu distanța dintre atomi Pd-Pd de 2.74 Å, energia de legătură -25 kmol/mol, la frecvența de vibrație 187 cm^{-1} , iar pentru triplet distanța dintre atomi Pd-Pd de 2.56 Å, energia de legătură -29 kmol/mol, la frecvența de vibrație 213 cm^{-1} . Starea triplet este mai stabilă cu 4 kmol/mol, lungimea legaturii Pd-Pd este mai scurtă și frecvența de vibrație este mai ridicată.

3.c. Pentru $n=3$, Pd_3 geometria triunghiulară D_{3h} este mai stabilă decât cea liniară $D_{\infty h}$. Analiza pe clustere mici atrăte că structurile compacte sunt mai stabile decât structurile deschise, astfel încât serile de spin triplet sunt mai stabile decât stările de spin singlet. Geometriile de clusteri depind de mărimea clusterului și de determinări de structură obținute prin metode diferite.

3.d. Pentru $n=4$, Pd_4 acești clusteri prezintă stări fundamentale de spin și de triplet. Puterea legăturii Pd-Pd descrește cu mărimea clusterului. Calcularea benzii de energie pentru structura cu Pd este 0.37electroni pe orbitalul s și 9.63electroni pe orbitalii de tip d. Populațiile Mulliken prezintă o descreștere a electronilor de pe stratul s pe stratul d.

3.e. In clusterul $Pd(C_2H_4)$ datorită interacțiunii etilenei cu metalul de tranziție au loc procese de donație și de acceptare de electroni. Donația implică un transfer de electroni de pe orbitalul π al etilenei cu orbitalii neocupați ai metalului, în timp ce acceptarea de electroni populează orbitalul de etilenă π cu electroni ai orbitalului de metal neocupați. Atât donația cât și acceptarea de electroni sunt interacțiuni de tip atractiv. Repulsia de tip Pauli se datorează interacțiunii dintre orbitalii ocupați ai etilenei și metalul de tranziție. Prima consecință a proceselor de donație și acceptare este slăbirea legăturii C-C. Lungimea legăturii C-C crește de la 1.34 Å în faza de gaz la 1.4 Å în complex.[117]

Formarea legăturilor Pd-C produce o mică hibridizare a atomului de carbon de la sp^2 la sp^3 . Unghiul diedru dintre H-C-C și planul C-C-Pd crește de la 90° la 98° . Pentru o hibridizare sp^3 completă acest unghi trebuie să fie de 120° . Starea fundamentală a complexului este de singlet cu o energie de legătură de -39 kcal/mol. Pentru etilenă transferul de sarcină total este o acceptare de 0.07 electroni, iar donația către metal este mai mică de 0.01 electroni. [118]

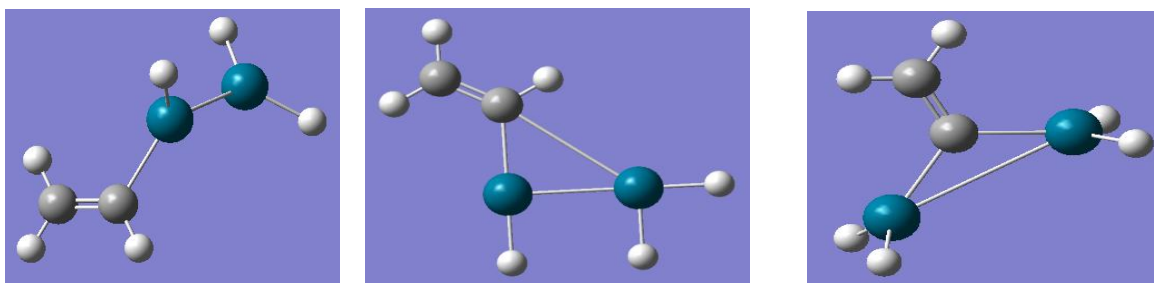


Fig. 5.3.7 Diferite stări de tranziție pentru activizarea legăturii C-H pentru Pd_2 a)end-on b)side –on perpendicular c)side-on paralel

Intr-adevăr complexul $Pd-C_2H_4-\pi$ este mai stabil la -39 kcal/mol față de moleculele libere din stările fundamentale, în timp ce $Pd_2-C_2H_4-\pi$ este mai stabil la -23 kcal/mol. Au fost investigate trei stări de tranziție (fig.5.3.7). In abordarea end-on, axa Pd-Pd este perpendicular pe legătura C-H și doar un atom de Pd este implicat în interacțiune. Celălalt atom de Pd este ținut la distanță de etilenă.

5.3.6.5. Adsorbția etilenei pe clustere de Pd_n ($n=3-6$)

Adsorbția etilenei pe clustere de Pd_n ($n=3-6$) au fost studiate pentru cele două moduri de adsorbție π și di- σ . S-a constatat în mod surprinzător modificarea structurii clusterului asociat modului de adsorbție di- σ . Pentru clusterelor Pd_n ($n=3-6$), legătura dintre cei doi atomi de Pd implicați în adsorbție este ruptă, fig. 5.3.8. Etilena induce o reconstrucție a clusterului: de la triunghi spre structura liniară Pd_3 și de la tetraedru spre structura planară Pd_4 . Asemenea efecte au fost sugerate de Panks și alții pentru adsorbția H_2 pe suprafețe metalice[116-120]

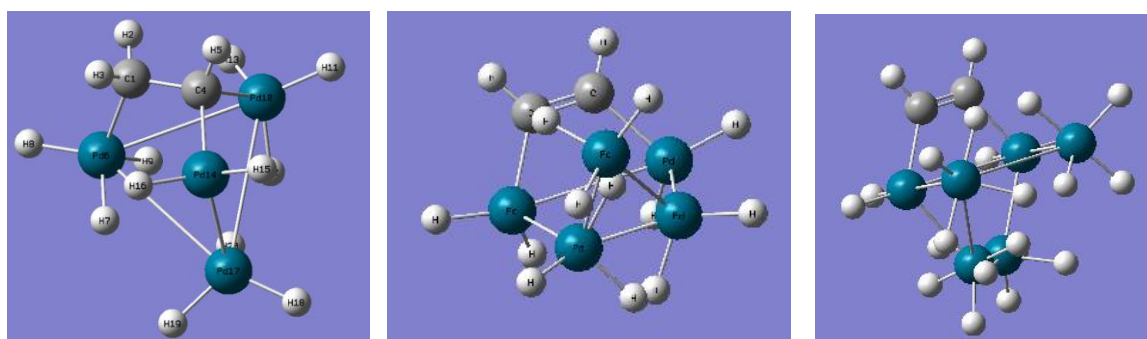


Fig. 5.3.8. Clustere distorsionate Pd_4 (a), Pd_5 (b), Pd_6 (c) în adsorbția de tip di- σ a etilenei

În fig. 5.3.8. se observă distanța Pd-Pd scade odată cu mărimea clusterului. Prin urmare, acest efect de micșorare a distanței dintre atomii de Pd va corespunde unei relaxări totale a suprafeței. Efectul structural asociat cu modul de adsorbție π este mai mic și determină o creștere a lungimii legăturii între atomul implicat în adsorbție și cel mai apropiat vecin. În cazul adsorbției pe o suprafață metalică de tranziție există o tendință ca atomii de metal implicați în adsorbție să fie împinși în afara suprafeței.

Pentru distorsiunea etilenei adsorbite am găsit aceeași orientarea ca și pentru dimer, dar o distorsiune mai înaltă, de tip rehibridizare pentru modul de adsorbție di- σ . Lungimea legăturii C-C este mai mare este de tip di- σ . Tab.5.3.10 prezintă starea de spin a complexelor, $C_2H_2 Pd_n$. În adsorbția di- σ , reacția dintre etilenă și cluster poate fi descrisă ca o reacție aditivă de oxidare în care legătura π a etilenei este ruptă și se formează legăturile σ dintre doi atomi de Pd și atomul de carbon. Prin urmare, complexele di- σ sunt de tip singlet cu excepția complexului $C_2H_2 Pd_6$ unde

distorsiunea etilenei este mai mică. Distorsiunea etilenei este mai mica în adsorbția π , unde spinul clusterului nu e perturbat.

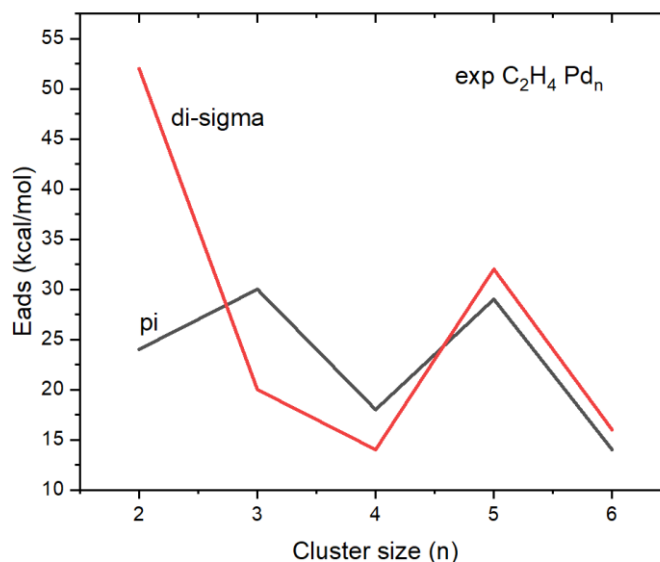


Fig.5.3.9 Energia de adsorbție a etilenei π și di- σ pentru cluster, $C_2H_2 Pd_n$

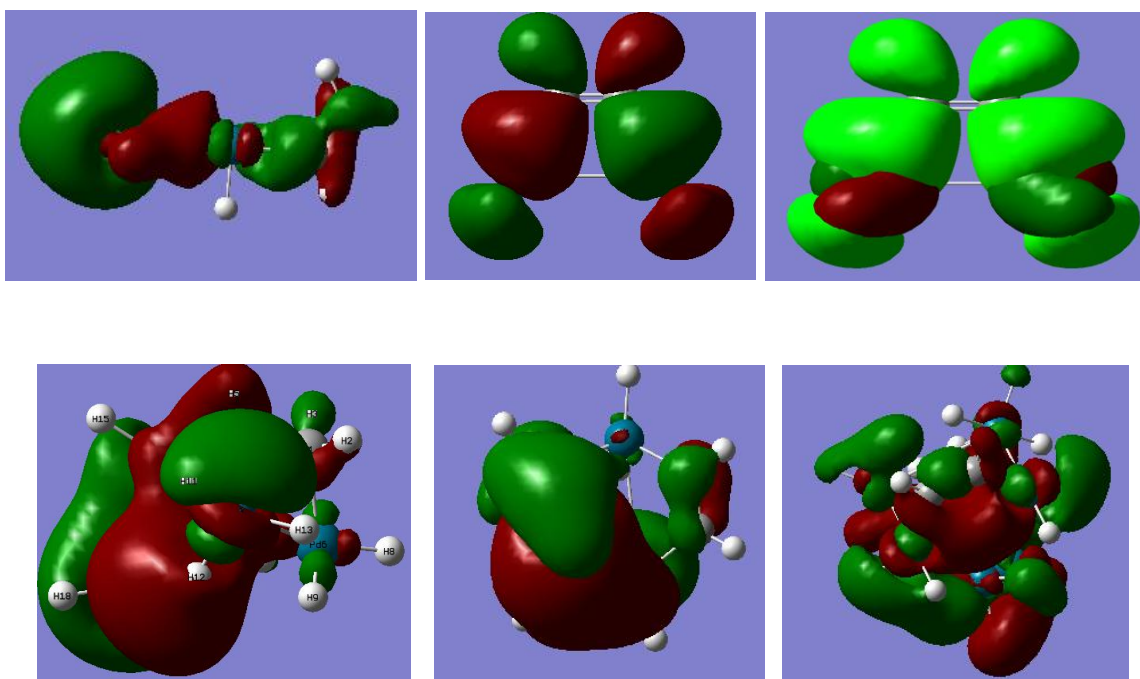


Fig.5.3.10. Suprafețe de energie, de tip HOMO pentru cluster $C_2H_2 Pd_n$, $n=1-6$

CAPITOLUL 6. STICLE ȘI VITROCERAMICI PE BAZĂ DE PLUMB DOPATE CU OXID DE ALUMINIU ȘI PALADIU

6.3.Rezultate și discuții

6.3.1. Difrakția XRD

Difractogramele de împrăștiere cu raze X ale sistemului $x\text{Pd_Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 30-50\%$ mol Al_2O_3 sunt prezentate în fig.6.1. indică două halouri largi caracteristice structurii amorfe. Modelele de difracție cu raze X, prezintă aceeași simetrie a rețelei inițială. La doparea cu paladiu în sticla poroasă, vârfurile sunt plasate la distanțe mai mari.

Oxidarea paladiului determină deplasarea liniilor de raze X, $K\alpha 1$ - deplasări constatate în probele cu $x = 30\%$ și $x = 50\%$. O cauză ar fi efectul produs de implicarea simultană a electronilor 4d și 5s în legătura chimică.

Deoarece energia liniei X, este diferența de energii ale nivelurilor corespunzătoare $E(K\alpha 1) = E(1s) - E(2p_{5/2})$. În fig. 6.1 se constată că deplasarea razei X produce modificări ale nivelurilor energiilor electronice interne.

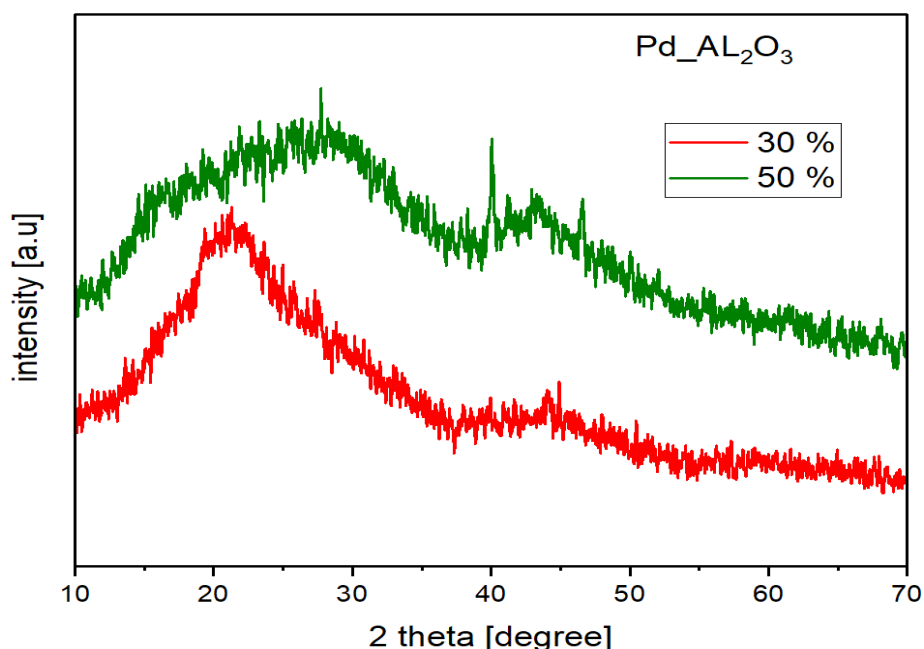


Fig.6.1 Difractograme XRD ale sistemului $x\text{Pd_Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 30-50\%$ mol Al_2O_3

În tab. 6.1. s-a calculat d - distanța dintre planele rețelei sistemului $x\text{Pd_Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 30\%$ mol Al_2O_3 utilizând programul Origin 2025, prin metoda interpolării, utilizând legea difracției Bragg, unde $n=1$ și $\lambda = 1.504 \text{ \AA}$:

6.3.2. Spectroscopie FTIR

Fig.6.2. ilustrează spectrele FTIR ale sticlelor plumb borat dopate cu paladiu și oxid de aluminiu și vitroceramici în sistemul $x\text{Pd_Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 5-50\%$ mol Al_2O_3 .

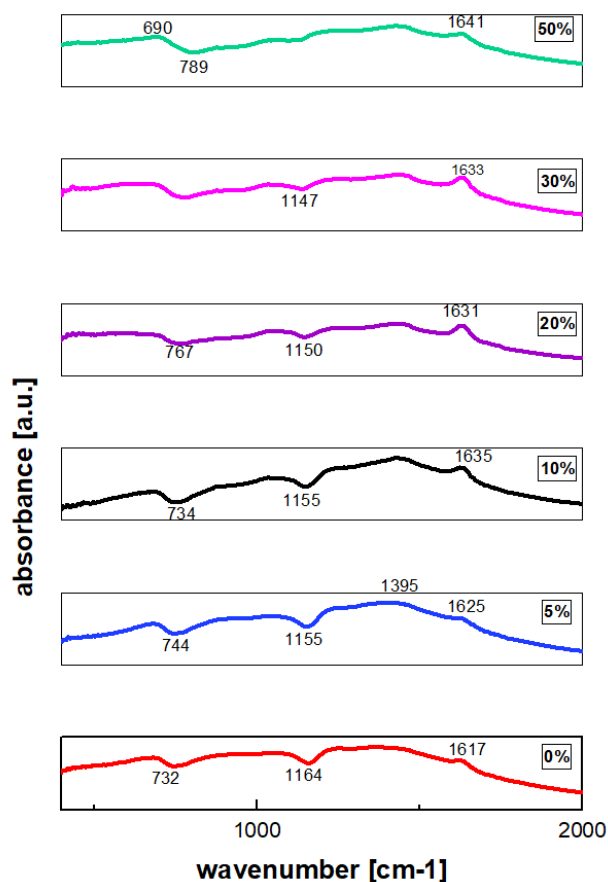


Fig. 6.2 Spectrele FTIR ale sistemului $x\text{Pd_Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 5-50\%$ mol Al_2O_3

Pentru spectrele cu $x=5-50\%$ se observă o bandă la 1050 cm^{-1} care este atribuită vibrației de stretching a legăturii B-O din grupări în care atomul de B este tetra-coordinat. Pentru $x=50\%$ banda de la 1050 cm^{-1} se deplasează la 1150 cm^{-1} , deplasare datorată influenței aluminiului asupra legăturii B-O din unitățile $[\text{BO}_4]$.

Pentru spectrele având $x=10\%$ se observă o bandă la 1200 cm^{-1} , la spectrul cu $x=30\%$ se deplasează la 1255 cm^{-1} prezentând un umăr la 1205 cm^{-1} . Această bandă apare în spectrul B_2O_3 vitros la 1225 cm^{-1} și este atribuită vibrației stretching a legăturii B-O-B din grupări în care borul este tri-coordonat, $[\text{BO}_3]$. Pentru concentrație de aluminiu $x=50\%$ intensitatea benzii de la 1220 cm^{-1} este mai mare decât cea la $x=30\%$, deci la concentrații mari ale oxidului de aluminiu predomină atomii bor tri-coordonați, $[\text{BO}_3]$.

Probele dopate cu alumină cu o concentrație $x=5-40\%$ produce mari schimbări prezente în grafice. Spre exemplu, banda de la 1555 cm^{-1} dispare ceea ce dovedește absența legăturii Al-OH. Benzile de joasă energie se deplasează spre cele de înaltă energie: 892 , 622 și 490 cm^{-1} , această deplasare fiind produsă de o puternică legătură Al-O corespunzătoare stabilității înalte, când sticlele sunt dopate cu aluminiu.[123]

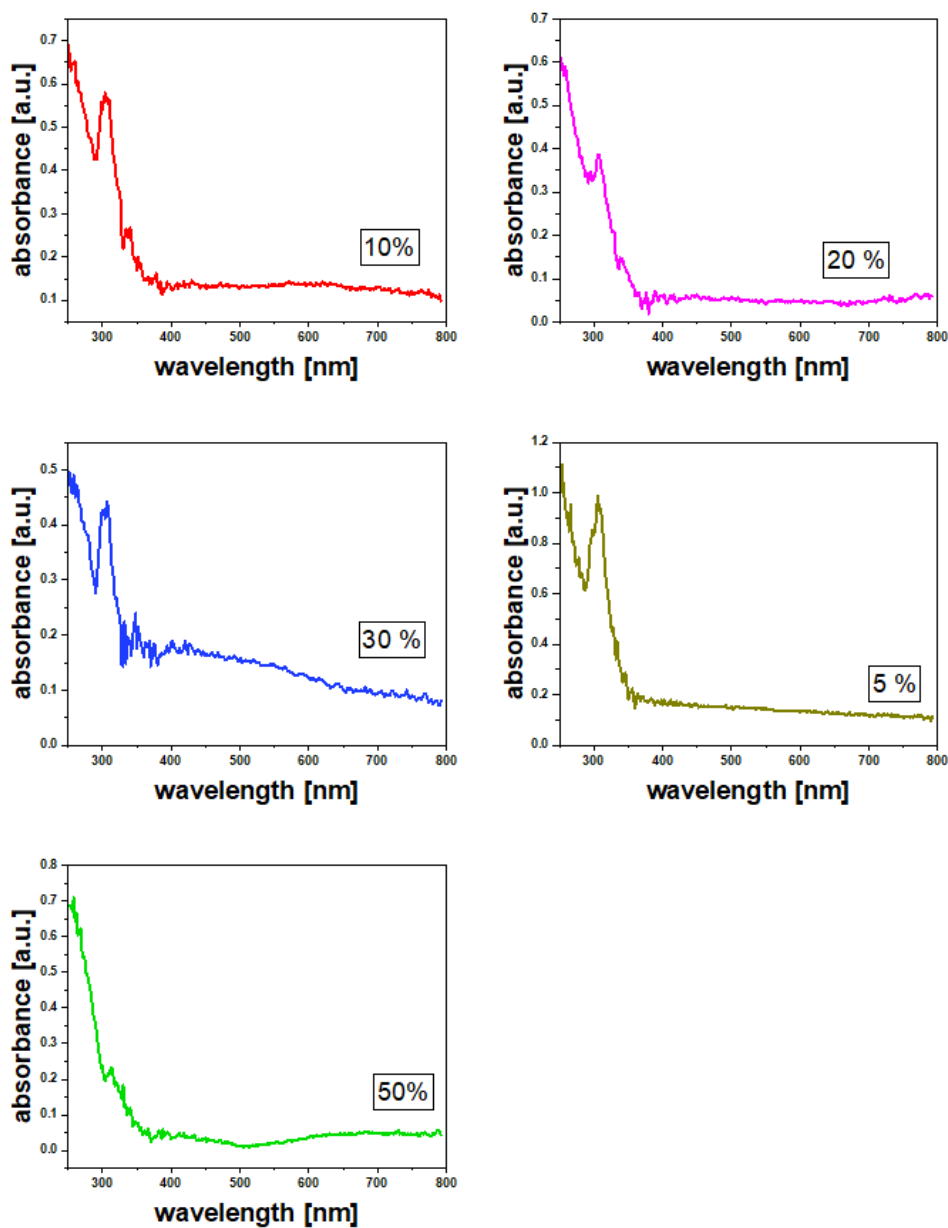
6.3.3. Spectroscopie UV-Vis

Datele de absorbție UV-Vis ale sticlelor cu compoziția $x\text{Pd_Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [\text{3B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x=5-50\%$ mol Al_2O_3 sunt prezentate în figura 6.4. Banda situată la $\sim 300\text{ nm}$ este atribuită ionilor de Pb^{+2} .

Prin creșterea conținutului de ioni de paladiu până la 30% moli, intensitatea acestei benzi crește.

Cu creșterea conținutului de oxid de aluminiu în matricea gazdă se observă o deplasare graduală a benzilor de absorbție UV-VIS situate în regiunea dintre 340 nm și 450 nm înspre lungimi de undă mai mari sugerând creșterea numărului de atomi de oxigen nelegat din matricea gazdă. O posibilă explicație pentru acest comportament este faptul că ionii de plumb sunt încorporați în structura matricii gazdă ca formatori de rețea prin intermediul unităților structurale

[PbO₄] și [PbO₃]. Apoi prin creșterea de concentrații mari de oxid de aluminiu, se comportă ca modificatori de rețea și ca urmare, continuitatea rețelei este întreruptă și se formează un număr larg de oxigen nelegați.



**Fig. 6.3 Spectrele UV-VIS ale sistemului $x\text{Pd_Al}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$
unde $x = 5\text{-}50\%$ mol Al_2O_3**

CAPITOLUL 7. CONCLUZII GENERALE

Sticlele de nichel-plumb-borat și vitroceramice cu compoziția $x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ în care $x=0-50$ mol% Ni_2O_3 au fost sintetizate prin metoda de stingere a topiturii. Probele obținute au fost investigate prin spectroscopie XRD, FTIR, UV-Vis și EPR și măsurători de susceptibilitate magnetică.

Analiza IR indică transformarea treptată a ionilor de nichel din situsuri tetraedrice în situsuri octaedrice și formarea de unități structurale ortoborate prin creșterea conținutului de Ni_2O_3 al probelor.

Spectrele de absorbție optică UV-VIS ale sistemelor de nichel-plumb-borat dezvăluie benzi largi și puternice datorate ionilor de nichel în intervalul 375 - 1000 nm. Modificările valorii energiei de gap optice cu creșterea conținutului de Ni_2O_3 pot fi înțelese din punct de vedere al modificărilor structurale care au loc în sticlele și vitroceramicile studiate.

Spectrele EPR obținute pentru sticla/vitroceramică nichel-plumb-borat prezintă două linii de rezonanță largi, una situată la $g \approx 2,21$ datorită ionilor Ni^{2+} , cealaltă situată la $g \approx 8$ din cauza clusterelor de nichel blocate. Intensitatea și lățimea liniei lor depind de conținutul de Ni_2O_3 al probelor. Intensitatea liniilor de rezonanță scade odată cu scăderea temperaturii.

Momentele magnetice efective ale sticlelor de nichel-plumb-borat s-au găsit în intervalul cuprins între 3,27 și 3,44 μ_B . Valoarea mare a momentului magnetic de $x=30\%$ Ni_2O_3 eșantion, $\mu_{\text{eff}} = 4,32 \mu_B$, sugerează prezența unei interacțiuni antiferomagnetice puternice în rețeaua gazdă datorită formării fazei NiO și $\text{Ni}_6\text{B}_2\text{O}_6$ cristaline. Datele EPR și susceptibilitatea magnetică sugerează un comportament superparamagnetic al vitroceramicelor de nichel-plumb-borat cu $x \geq 30$ mol% Ni_2O_3 .

Sticlele și vitroceramice ale sistemului $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2]$ au fost sintetizate în intervalul de compoziție $5 \leq x \leq 50$ mol % Fe_2O_3 . Analiza XRD evidențiază că creșterea conținutului mai mare de Fe_2O_3 peste 30 mol% determină dezvoltarea fazei cristaline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în matricea gazdă.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Wong and C.A. Angell, Spectroscopy in glassy solids (I,II)
2. F.F. Bentley and Razek, Infrared Spectra and characteristic frequencies 700-300cm⁻¹, 1968
3. D.H. Whiffen, Spectroscopia, London, 1966
4. I. Bratu, P. Oana and M. Culea, studiu UBB, Phys., 1976
5. Jamnicky M., Znasic P., Tunega D., Ingram M. D., 1995, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 185, pg. 151
6. Jeyadevan B., Tohji K., Makatsuka K., Narayanasamy A., 2000, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 217, pg. 99
7. Lovchinov V., Nedkov I., 1998, *Nato. Sci. Ser. 3: High Tech.*, vol. 72, pg. 257
8. Tret'yakov Yu. D., 2003, *Usp. Khim.*, vol. 72, pg. 731
9. Shihue G., Zontago Z., Mingzhong W., 2003, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 755, pg. 141
10. Strong S. L., Kaplow Q., 1968, *Acta Cryst. B.*, vol. 24, pg. 1032
11. Eitel W., 1965, *Silicate Science*, Academic Press, New York, vol. 2
12. Ardelean I., Lucacel R. C., 2006, *Materiale oxidice cu structura vitroasă și ceramică. Posibilități de obținere, unele proprietăți și aplicații*, Presa Universitară Clujeană, ISBN (10) 973-610-500-8
13. Rada Simona, Culea E., Pășcuță P., Rada M., 2013, *Metode spectroscopice de analiză*, Editura U.T. Press, Cluj-Napoca
14. Rada Simona, Culea E., Culea Monica, 2010, *Borate-Tellurate Glasses: An Alternative of Immobilization of the Hazardous Wastes*, Nova Science Publishers, Inc., New York.
15. Rada Simona, Culea E., Culea Monica, 2010, *Borate-Tellurate Glasses: An Alternative of Immobilization of the Hazardous Wastes*, Nova Science Publishers INC., New York, pg. 1-89
16. Ardelean I., Lucacel R. C., 2006, *Materiale oxidice cu structura vitroasă și ceramică. Posibilități de obținere, unele proprietăți și aplicații*, Presa Universitară Clujeană, ISBN (10) 973-610-500-8
17. Culea Monica, Culea E., 2004, *Metode fizice de analiză*, Editura Risoprint, Cluj-Napoca, pg. 51-79

18. Astilean V., 2002, *Metode și tehnici moderne de spectroscopie optică*, Ed. Casa Cărții de Știință
19. Rada Simona, Culea E., Pășcuță P., Rada M., 2013, *Metode spectroscopice de analiză*, Editura U.T. Press, Cluj-Napoca
20. Rada Simona, Culea E., Culea Monica, 2010, *Borate-Tellurate Glasses: An Alternative of Immobilization of the Hazardous Wastes*, Nova Science Publishers, Inc., New York.
21. Culea E., 2011, *Curs Instrumente de evaluare și analiză a calității mediului*
22. Rada M., Chelcea R., Rada Simona, Rus Loredana, Dura V, Ristoiu T., Rusu T., Culea E., 2013, *Effect of aluminum oxide codoping on cooper-doped lead-germanate glasses*, Spectrochimica Acta A, vol. 102, pg.414-418
23. Rada M., Rus Loredana, Zagrai Mioara, Rada Simona, Culea Monica, Neumann M., Culea E., 2011, *FTIR, UV-VIS and EPR spectroscopy investigations on the structure of tungsten-lead-borate glasses*, Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, Cluj-Napoca, Romania, September 4-7, PN40
24. Rada Simona, Culea E., Rada M., 2011, Mater. Chem. Phys., vol. 128, pg. 464
25. Rada Simona, Culea Monica, Neumann M., Culea E., 2008, Chem. Phys. Letters, vol. 460 pg. 196
26. Rada M., Maties V., Rada Simona, Culea E., 2010, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, pg.1267-1271
27. P.Geerlings, F.De Proft and W.Langenaeker, Conceptual Density Functional Theory, Chem.Rev.2003,103,1793–1873
28. Christopher J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models, 2002
29. David C. Young, Computational Chemistry, A practical Guide for Applying Techniques to Real- World Problems, 2001
30. James B. Foresman, Eelen Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods, 2001
31. Wolfram Koch, Max C. Holthausen , A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2000
32. Robert G. Parr and Weitao Young, Density – functional theory of atoms and molecules, 1989
33. **S.Mitrici**, S.Rada, E.Culea, L.Pop, A.Popa, A. Bot, Journal of Non Crystalline Solids, 2017 Volume 471, 1 September 2017, Pages 349-356

34. YB Saddeek, KA Gh. Abbady, N. Afify, KHS Shaaban, A. Dahshan, , Evaluarea optică și structurală a sticlelor de alumină-borat de bismut dopate cu cantități diferite de (Y_2O_3) , J. Non-Cryst. Solide 454 (2016) 13-18.
35. K. Annapoorani, Ch. Basavapoornima, NS Murthy, K. Marimuthu, Investigații privind comportamentul structural și luminiscent al geamurilor de borat de zinc cu litiu dopat Er^{3+} + pentru aplicații cu laser și amplificatoare optice , J. Non-Cryst. Solids 447 (2016) 273-282.
36. FH ElBatal, MA Ouis, HA ElBatal, Studii comparative privind bioactivitatea unor sticle borat și vitro-ceramice din cele două sisteme: Na_2O - CaO - B_2O_3 și NaF - CaF_2 - B_2O_3 , Ceram. Int. 42 (2016) 8247-8251.
37. II Kindrat, BV Padlyak, S. Mahlik, B. Kuklinski, YO Kulyk, Spectroscopic properties of the Ce-doped borate glasses , Opt. Mater. 59 (2016) 20-27.
38. Ch. Basavapoornima, K. Linganna, CR Kesavulu, S. Ju, BH Kim, WT Han, CK Jayasankar, Studii spectroscopice și de conversie ascendentă dependente de puterea pompei ale sticlelor cu fosfat de plumb dopat cu Er^{3+} pentru aplicații fotonice , J. Alloys Compd. 699 (2017) 959-968.
39. G. Lakshminarayana, S. Buddhudu, Spectral analysis of Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} : B_2O_3 – ZnO – PbO glasses , Spectrochim. Acta A 63 (2006) 295-304.
40. FHA ElBatal, MMI Khalil, N. Nada, SA Desouky, Interacțiunea razelor Gamma cu pahare de silicat ternar care conțin mixt $CoO+NiO$, Mater. Chim. Fiz. 82 (2003) 375-387.
41. H. Wen, PA Tanner, BM Cheng, Proprietăți optice ale paharelor de borat de plumb dopate cu ioni de metal de tranziție 3d , Mater. Res. Taur. 83 (2016) 400-407.
42. A. Paul, AN Tiwari, Optical absorption of nichel (II) in Na_2O - $NaCl$ - B_2O_3 and Na_2O - $NaBr$ - B_2O_3 glasses , J. Mater . Science 9 (1974) 1057-1063.
43. FA Khalifa, ZA El-Hadi, FM Ezz El-Din, FA Moustaffa, Spectrele de absorbție în infraroșu ale unor pahare de borat alcalin care conțin nichel , J. Mater. Sci. Lett. 10 (1991) 1132-1135.
44. L. Liu, XD Li, J. Liu, S. Jiang, YC Li, GY Shen, HK Mao, Y. Bi, J. Xu, Proprietăți structurale și elastice de înaltă presiune ale NiO până la 67 GPa, J. Appl. Fiz. 104 (2008) 113521-1-5.
45. RE Newnham , RP Santoro , PF Seal și GR Stallings , Antiferomagnetism în $Mn_3B_2O_6$, $Co_3B_2O_6$ și $Ni_3B_2O_6$, Phys . Status Solidi B 16 (1966) 17-19.

46. Menaka, SE Lofland, KV Ramanujachary, AK Ganguli, O nouă metodologie de temperatură joasă pentru a obține borat de nichel nanocristalin pur , J. Organome. Chim. 695 (2010) 1002-1005.
47. P. Liang, L. Du, X. Wang, ZH Liu, Prepararea $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ Arhitectură în formă de flori pe bază de nanofoi printr-o metodă precursoră și proprietățile sale electrochimice în bateria litiu-ion, Solid State Sciences 37 (2014) 131-135.
48. S. Rada , M. Culea, M. Neumann, E. Culea, Structural role of europium ions in plumb – borat glasses inferred from spectroscopic and DFT studies , Chem. Fiz. Lett. 460 (2008) 196-199.
49. S. Rada, P. Pascuta, M. Culea, V. Maties, M. Rada, M. Barlea, E. Culea, The local structure of europium - lead-borate glass ceramics , J. Molec. Struct. 924-926 (2009) 89-92.
50. S. Rada, T. Ristoiu, M. Rada, I. Coroiu, V. Maties, E. Culea, Spre modelarea ochelarilor de gadoliniu-plumb-borat , Mat. Res. Taur. 45 (2010) 69-73.
51. S. Rada, M. Rada, E. Culea, Activitate fotocatalitică îmbunătățită a TiO_2 codopat cu C, F încărcat cu AgCl , J. Alloys Compd. 552 (2013) 10-14.
52. S. Rada, P. Pascuta, L. Rus, M. Rada, E. Culea, Spectroscopic properties and ab initio calculs on the structure of erbium–zinc-borat glasses and glass ceramics ,J. Non-Cryst. Solide358 (2012) 30-35.
53. M. Rada , S. Rada , E. Culea, Proprietățile structurale ale sticlelor tungsten - plumb - borat înainte și după iradierea cu laser , J. Non-Cryst. Solide 357 (2011) 2024-2028.
54. S. Rada, M. Zagrai, M. Rada, E. Culea, L. Bolundut, ML Unguresan, M. Pica, Spectroscopic and electrochemical investigations of lead-lead dioxide glasses and vitroceramics with applications for rechargeable lead-acid batterys , Ceram. Int. 42(3) (2016) 3921-3925.
55. S. Rada, R. Chelcea, M. Rada, A. Bot, N. Aldea, V. Rednic, E. Culea, Electrochemical characterization and structure of tungsten-lead-germanate glasses and glass ceramics , Electrochim.Acta 109 (2013) 82-88.
56. Menaka, S. Sharma, KV Ramanujachary, SE Lofland, AK Ganguli, Controlul dimensiunii și morfologiei nanostructurilor anizotrope ale boratului de nichel folosind microemulsii și proprietățile lor magnetice , J. Colloid Interface Sci . 360(2) (2011) 393-397.
57. FH ElBatal, YM Hamdy, SY Marzouk, spectre de absorbție UV - Visible și infraroșu ale sticlelor de fosfat de plumb dopate cu metale tranzitionale și efectul iradierii gamma J. Non-Cryst. Solids, 355 (2009) 2439-2447.

58. X. Liu, W. Zhu, X. Cui, T. Liu, Q. Zhang, Sinteza rutei de conversie termică Facile, caracterizarea și proprietățile optice ale boratului de nichel microni asemănător tijei , Powder Technol. 222 (2012) 160-165.
59. LDBogomolova, NAKrasilnikova, VVTarasova, Rezonanța paramagnetică electronică a sticlelor de silice implantate cu nichel , J.Non-Cryst.Solids 319 (2003) 225-231.
60. R. Bottcher, HT Langhammer, T. Muller, Studiul rezonanței paramagnetice a ionilor de nichel în titanat de bariu hexagonal , J. Phys. Condens. Materia 23 (2011) 115903-11912.
61. HGHecht, Study of the Structure of Nickel in Soda-Boric Oxide Glasses, J. Chem. Fiz. 47 (1967) 1840-1843.
62. B.Sreedhar, CH Sumalatha, K. Kojima, ESR și spectre de absorbție optică a ionilor Ni(II) în pahare de fluoroborat de litiu , J. Mat. Sci. 31, 6 (1996) 1445-1448.
63. RVSSN Ravikumar, J.Yamauchi, AVChandrasekhar, YP Reddy, PS Rao, Identificarea site-urilor de crom și nichel în paharele cu fosfat de zinc , J. Mol. Struc. 740 (2005) 169-173.
64. RVSSN Ravikumar , AV . Chandrasekhar , L. Ramamoorthy , BJ . Reddy , YP . Reddy , J. Yamauchi , PS . Rao , Studii spectroscopice ale sticlelor cu fosfat de sodiu dopat cu metale tranziționale , J . Aliaje Comp d. 364(1-2) (2004)176-179.
65. I. Ardelean, Gh. Ilonca, D. Bărbos, H. Adams, Magnetic properties of x NiO. $(1-x)[2B_2O_3 \cdot PbO]$ ochelari , Solid State Commun . 40 (1981) 769-770.
66. I. Ardelean, Gh. Ilonca, V. Simon, T . Jurcut, S. Filip , T. Hagau, Magnetic properties of nickel-strontium-borate oxide glasses , J. Mater. Sci. Lett. 16 (1997) 200-201.
67. A. Yadav, S. Khasa, A. Hooda, MS Dahiya, A. Agarwal, P. Chand, EPR și investigații spectroscopice de impedanță pe sticle de borat de litiu bismut care conțin ioni de nichel și vanadiu , Spectrochim. Acta A 157 (2016) 129-137.
68. V Singh, MS Seehra, Dependența de temperatură și dimensiune a spectrelor de rezonanță magnetică electronică ale nanoparticulelor de Ni încorporate într-o matrice amorfă de SiO_2 , J. Fiz.: Condens. Materia 21 (2009) 456001-4560009
69. JM Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, MJ Sayagues RD Sanchez, MT Causa, EPR and magnetization of La_2NiO_4 , J. Mater. Res. 9(1) (1994) 176-179.
70. F. Albert Cotton, G. Wilkinson, Advanced Anorganic Chemistry, Wiley Eastern Ltd., New Delhi, 1976 (p. 894-896).

71. GS Rao, BK Sudhakar, HNL Prasanna, V. Devasahayam, MVSCS Rao, Studii spectroscopice ale sticlelor cu arseniat de plumb dopate cu oxid de nichel , J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 1130-1135.
72. B. Johnson, NRK Chand, BK Sundhakar, GS Rao, Durabilitate chimică, stabilitate termică și studii spectroscopice ale influenței ionilor Ni^{2+} în sticlele de oxifluorofosfat , J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 27 (2016) 8833-8847.
73. SVGVA Prasad, MS Reddy, N. Veeraiah, Ioni de nichel - O sondă structurală în sistem de sticlă $BaO-Al_2O_3-P_2O_5$ prin intermediul studiilor dielectrice, spectroscopice și magnetice , J. Fiz. Chim. Solids 67 (2006) 2478-2488.
74. MR Kalaie, AA Youzbashi, MA Meshkot, FH Nasab, Prepararea și caracterizarea particulelor de oxid de nichel superparamagnetic pe cale chimică, Appl. Nanosci. 6 (2016) 789-795.
75. S. Sako, Y. Umemura, K. Ohshima, M. Sakai, Proprietatea magnetică a particulelor ultrafine de MnO antiferomagnetic , J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1995) 280-284.
76. GN Rao, YD Yao, JW Chen, Comportamentul superparamagnetic al nanoparticulelor de CuO antiferomagnetice , IEEE Transactions on Magnetism 41(10) (2005) 3409-3411.
77. F. Bodker, MF Hansen, C. Bender Koch, K. Lefmann, S. Morup, Magnetic properties of hematite nanoparticles , Phys. Rev. B61 (2000) 6826-6838.
78. O . Pana, C. Leostean, ML Soran, M. Stefan, S. Macavei, S. Gutoiu, V. Pop, O. Chauvet, Synthesis and characterization of Fe-Pt based multishell magnetic nanoarticles , J. Alloys Compd. 574 (2013) 477-485.
79. P. Pascuta, A. Vladescu, Gh. Borodi, E. Culea, R. Tetean, Proprietăți structurale și magnetice ale feritei de zinc încorporate în matrice amorfă , Ceram. Int. 37 (2011) 3343-3349.
80. **S.Mitrici**, S.Rada, E. Culea , LDavid, A.Bot, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 458, 15 February 2017, Pages 34-40
81. S. Chaudharia, M. Srinivasan, J. Mater. Chem 22 (2012) 23049.
82. RS Devan, RA Patil, JH Lin, YR Ma, Adv. Mater funcțional . 22(16) (2012) 3326.
83. A. Figuerola, RD Corato, L. Manna, T. Pellegrino, Pharmacological Research 62 (2010) 126.
84. K. Woo, HJ Lee, JP Ahn, YS Park, Advanced Materials 15(20) (2003) 1761.
85. R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, Chem. Mater. 14(3) (2002) 969.
86. DM Yufanyi, AM Ondoh, J. Foba-Tendo, KJ Mbadcam, Amer. J. Chem. 5(1) (2015) 1.

87. G. Xinglong, W. Guoxiu, P. Jinsoo, L. Hao, Y. Juan, Nanotechnology 19(12) (2008) 125606.
88. S. Bharathi, D. Nataraj, D. Mangalaraj, Y. Masuda, K. Senthil, K. Yong, K., J. Physics D: Applied Physics 43(1) (2010) 015501.
89. M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, C. Gregor, J. Amer. Chim. Soc. 129 (2007) 10929.
90. G. Tong, J. Guan, Z. Xiao, X. Huang, Y. Guan, J. Nanoparticle Research, 12 (2010) 3025.
91. H. Li-Chieh, L. Yuan-Yao, L. Chih-Geng, H. Chieh-Wei, C. Gung, J. Physics D: Applied Physics 41(18) (2008) 185003.
92. S. Chakrabarty, TK Jana, K. De, S. Das, K. Dey, K. Chatterjee, Mater. Research Express 1(4) (2014) 046104.
93. RE Bird, RL Hulstrom, L. Lewis, J. Sol. Energy 30 (1983) 563.
94. S. Rada , T. Ristoiu, M. Rada, I. Coroiu, V. Maties, E. Culea, Mater. Res. Taur. 45 (2010) 69.
95. M. Rada , S. Rada , E. Culea, J. Non-Cryst. Solide 357 (2011) 2024.
96. S. Rada, L. Rus, M. Rada, M. Zagrai, E. Culea, T. Rusu, Ceram. International 40 (2014) 15711.
97. S. Rada , A. Dehelean , E. Culea , J. Molecular Modeling , 17(8) (2011) 2103.
98. R. Chelcea, S. Rada , E. Culea, M. Rada, Spectrochim. Acta Partea A 79(3) (2011) 481.
99. S. Rada , M. Culea, M. Neumann, E. Culea, Chem. Fiz. Scrisori 460 (2008) 196.
100. S. Rada , P. Pascuta, M. Bosca, M. Culea, L. Pop, E. Culea, Vibrat. Spectrosc. 48(2) (2008) 255.
101. S. Rada, R. Chelcea, M. Rada, A. Bot, N. Aldea, V. Rednic, E. Culea, Electrochimica Acta 109 (2013) 82.
102. L. Rus, S. Rada, V. Rednic, E. Culea, M. Rada, A. Bot, N. Aldea, T. Rusu, J. Non-Cryst. Solide 402 (2014) 111.
103. R. Stefan, P. Pascuta, A. Popa, O. Raita, E. Indrea, E. Culea, J. Phys. Chim. Solide 73 (2012) 221.
104. S. Yin, ER Bernstein, Intern. J. Spectroscopie de masă 321-322 (2012) 49.
105. LF Liao, CF Lien, JL Lin, Phys. Chim. Chim. Fiz. 3 (2001) 3831.

106. AV Golovkin, DI Davlyatshin, AL Serebrennikova, LV Serebrennikov, J. Molec. Struct. 1049 (2013) 392.
107. HG Cho, L. Andrews, J. Molec. Spectroscopy 310 (2015) 84.
108. Ratna Saria,, Zahira Yaako, Manal Ismail, Wan Ramli Wan Daud,Lukman Hakim- Ceramics International, Vol. 39, 2013, 3211-3219
109. Zichun Wanga, Suman Pokhrel, Mengmeng Chena, Michael Hungerc, Lutz Mädler, Jun Huang- Journal of Catalysis, Vol. 302, 2013, 10-19
110. Andrzej Gnieweka, Józef J. Ziółkowskia, Anna M. Trzeciaka, Mirosław Zawadzki, Hanna Grabowskab, Józef Wrzyszczb- Journal of Catalysis 254 (2008) 121–130
111. Nina Kostevska, Kristina Zvezkova, Darja Pekova, Boris Pihlarb, Spomenka Kobe- Electrochimica Acta 125 (2014) 320–329
112. Sundeep Mukherjeea, Marcelo Carmob, Golden Kumara, Ryan C. Sekolb, André D. Taylorb, Jan Schroersa, - Electrochimica Acta, 74, 2012, 145-150
113. Yu.P. Mitrofanov, M. Peterlechner, I. Binkowski, M.Yu. Zadorozhnyy, I.S. Golovin, c S.V. Divinskia and G. Wilde- Acta Materialia, 90, 2015, 318-329
114. Ying Liua, Sheng Wanga, Tianjun Suna, Diannan Gaoa, Chunxi Zhanga, Shudong Wanga, - Applied Catalysis B: Environmental, 119–120, 2012, 321-328
115. S. Sako, Y. Umemura, K. Ohshima, M. Sakai, Proprietatea magnetică a particulelor ultrafine de MnO antiferomagnetic, J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1995) 280-284.
116. A.Fahmi and R.A. van Santen, J.Phys. Chem., 1996, 100, 5676-5680
117. Nakatsuji, H.Hada, M.Yonezawa, T.J.Am.Chem. Soc. 1987, 109, 1902
118. Blomberg, M.R.A., Siegbahn, P.E.M, Svensson, M.J.Phys. Chem., 1992, 96, 5783
119. Fayet, T. Kaldor, A.Cox, D.M. J. Chem. Phys., 1990, 92, 254
120. Parks, E.K.Zhu, L.Riley, J.Chem. Phys., 1994, 100, 7206
121. J. Wong and C.A. Angell, Spectroscopy in glassy solids (I,II)
122. F.F. Bentley and Razeq, Infrared Spectra and characteristic frequencies 700-300cm⁻¹, 1968
123. D.H.Whiffen, Spectroscopia, London, 1966
124. I. Bratu, P.oana and M.Culea, studia UBB, Phys, 1976
125. Strong S. L., Kaplow Q., 1968, Acta Cryst. B., vol. 24, pg. 1032
126. Eitel W., 1965, Silicate Science, Academic Press, New York, vol. 2

127.Ardelean I., Lucacel R. C., 2006, *Materiale oxidice cu structura vitroasă și ceramică. Posibilități de obținere, unele proprietăți și aplicații*, Presa Universitară Clujeană, ISBN (10) 973-610-500-8

Articole publicate

1. Nichel-lead-borate glasses and vitoceramics with antiferromagnetic NiO and nichel – orthoborate crystalline phases

S. Mitrici, S.Rada, E.Culea, L.Pop, A.Popa, A.Bot, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 471, 1 September 2017, Pages 349-356; IF = 2.5; AIS = 0.4;

2. Acetylene adsorption on the iron-lead-borate glassy and vitroceramic surface

S. Mitrici, S.Rada, E.Culea, L.David, A.Bot, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 458, 15 February 2017, Pages 34-40; IF = 2.5; AIS = 0.4;

Participare la conferințe:

TIM 24 Physics Conference –Adsorbition of acetylene on lead-based glass-ceramics surfaces doped with nichel and palladium (oral presentation)West University of Timișoara - Faculty of Physics, Timișoara, Romania between 30th of May 2024 – 1st of June 2024