

Studiul speciilor radicalice formate la iradierea în stare solidă policristalină a molibdatului de sodiu

MIHAIL CONTINEANU^{1*}, ANA NEAC²

¹ Universitatea București, Facultatea de Chimie, B-dul Regina Elisabeta, Nr.4-12, 030018, București, România

² Institutul de Chimie Fizică I.G. Murgulescu, Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

A kinetic study concerning MoO_4^- radical process by gamma irradiation at room temperature of polycrystalline $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been performed using the EPR technique. A mechanism concerning the creation and thermal annealing of paramagnetic centers is proposed.

Keywords: paramagnetic centers, unpaired electron, hyperfine splitting, thermal annealing

Molibdenul este un element al grupe de tranziție 4d. Oxicompuții molibdenului, de tipul molibdaților și paramolibdaților în care Mo se află în stare de valență VI sunt neparamagnetici, dar dacă sunt iradiați, se formează centrii paramagnetici ai Mo în starea de valență V, care pot fi studiați prin RPE. Compuții oxigenați ai Mo au fost mai puțin studiați prin RPE [1-5].

Prin iradierea paramolibdatului de amoniu policristalin la 300K [6] se formează specii radicalice al căror spectru este un semnal intens datorită izotopilor pari, reprezentând 74,85%, care se suprapune peste spectrul cu structură hiperfină de 6 componente de intensitate mică provenind de la izotopii impari ai molibdenului și anume: ^{95}Mo (abundență naturală 15,7%) și ^{97}Mo (abundență naturală 9,45%). Spinii nucleari ai celor doi izotopi (^{95}Mo și ^{97}Mo) sunt egali cu 5/2.

Partea experimentală

Molibdatul de sodiu ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a fost produs de firma Merck. Iradierile au fost efectuate pe probe policristaline de substanță atât la temperatura camerei cât și a azotului lichid (77K). S-a utilizat o sursă de radiații γ ^{137}Cs doza debit fiind de $5 \cdot 10^3$ Gy/h. Spectrele RPE s-au înregistrat la un spectrograf ART 5 (IFIN -Măgurele) care operează în banda X, de înaltă frecvență cu modulația 100 kHz. Pentru determinarea factorului g s-a folosit Mn^{2+} în matrice de CaO.

Rezultate și discuții

Prin radioliza la temperatura camerei a molibdatului de sodiu dihidratat în stare solidă, policristalină, se înregistrează spectre similare cu cel din figura 1.

Spectrul din figura 1 este caracterizat printr-un factor $g = 2,0105$ și o lărgime $\Delta H = 40,8\text{G}$. S-au înregistrat semnale care prezintă o tendință slabă de despicare hiperfină care poate fi atribuită interacției electronului impar cu momentele magnetice ale nucleelor izotopilor impari ai Mo ($I = 5/2$). Valoarea mică a despicării hiperfine indică faptul că electronul nepereche se află într-un orbital molecular care are o contribuție puternică pe atomii de oxigen.

Folosind schema Balhausen – Liehr [7] pentru nivelele de energie se poate afirma că radicalul cu deficit de electroni este MoO_4^- și dovedește că electronul nepereche este într-adevăr localizat, în principal, pe unul din atomii de oxigen ai ligandului.

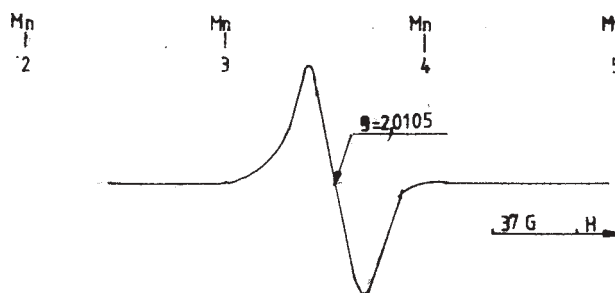


Fig. 1. Spectrul RPE al unei probe policristaline de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iradiată gama la temperatura camerei și înregistrată la aceeași temperatură

Această atribuire este în concordanță cu valoarea g obținută în cazul radicalului CrO_2^- ($g = 2,0124$) format la iradierea K_2CrO_4 [8] și BaCrO_4 [9-11]. În figura 2 se prezintă spectrul RPE al unei probe de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iradiată, înregistrată la 77 K.

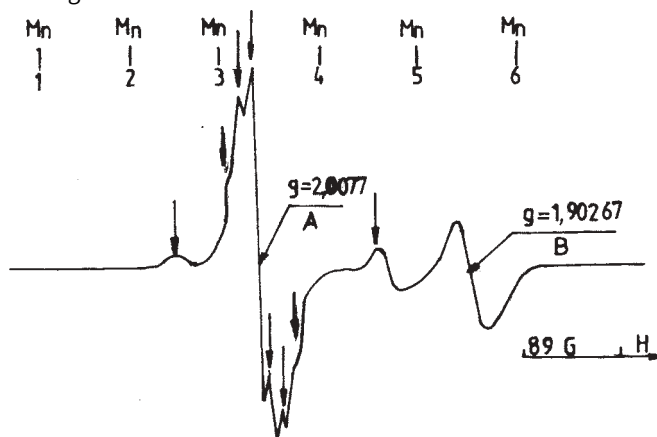


Fig. 2. Spectrul RPE al unei probe policristaline de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iradiată la 77 K și înregistrată la aceeași temperatură.

Din figura 2 se constată că la temperatură joasă se pun în evidență următoarele semnale:

- Semnalul cel mai intens A, sub formă de singlet este poziționat la o valoare $g = 2,0077$
- Semnalul larg, de la câmp înalt notat cu B este caracterizat de un parametru $g = 1,9027$

După aducerea probei la temperatura camerei și înregistrarea spectrului se constată că semnalul A își modifică forma și scade în intensitate ($\approx 30\%$), iar semnalul B dispare în decurs de câteva minute.

* Tel.: (+40) 021 3143508 / 2168

Prin analogie cu comportarea radiolitică a oxianionilor CrO_4^{2-} și WO_4^{2-} [12], semnalul A este atribuit centrului de tipul MoO_4^- , care se formează prin ionizarea tetraedrilor de MoO_4 .

Semnalul larg B de intensitate mult mai mică este atribuit centrului paramagnetic cu surplus de electroni MoO_4^{3-} pus de asemenea în evidență, în aceleași condiții, la iradierea cromailor și wolframailor [8,13]. El se formează prin captarea unui electron de către tetraedrul oxianionic cu localizarea preferențială a lui în orbitalul "d" al ionului metalului tranzitional.

Atribuirea celor două semnale A și B unor centruri de tipul MoO_4^- , respectiv MoO_4^{3-} , pe baza parametrilor spectrali este susținută și de faptul că acești parametri sunt în concordanță cu valorile factorilor g obținuți de la alte specii izoelectronice [13,14].

După cum se constată din figura 2, pe semnalul A se observă o structură hiperfină de intensitate mică, formată din oase despicări hiperfine marcate cu săgeți în spectru (constanta ~ 9G), componentele laterale fiind mult mai puțin rezolvate. Numărul despicărilor corespunde interacției electronului impar cu spinii nucleari ai izotopilor impari ai molibdenului ($I=5/2$).

Acest rezultat experimental constituie un argument sigur de a atribui semnalul A radicalului MoO_4^- . Slaba rezolvare a structurii hiperfine, deși abundența naturală a izotopilor impari ai molibdenului este relativ mare (15,7%), este o situație similară cu cea constatată și în cazul iradierii wolframailor grupei a doua [15].

Pentru explicarea acestei comportări a fost emisă ipoteza că centrul paramagnetic format radiolitic are mai degrabă structura $\text{MoO}_4^- \cdot \text{MoO}_4$, în care electronul impar al radicalului este puternic delocalizat, având posibilitatea să se distribuie nu numai pe propriul anion dar și pe o grupare anionică MoO_4^{2-} vecină lui.

c. Interpretarea celorlalte componente ale spectrului RPE a fost efectuată prin analogie cu spectrele obținute de la oxianionii cromului și wolframului, elemente din aceeași grupă cu molibdenul.

Linia largă de la câmp jos și de intensitate foarte mică din partea stângă a spectrului, din figura 2, ar putea fi atribuită, tentativ, ion-radicalului MoO_2^- (cu Mo în stare de valență III), iar cel din partea dreaptă a semnalului ion-radicalului MoO_3^- (cu Mo în starea de valență V).

Trebuie făcută precizarea că identificarea radicalilor MoO_3^- și MoO_2^- în spectrele RPE este incertă deoarece aceleași entități în cazul cromului au stabilitate termică mult mai ridicată decât a radicalului CrO_4^{2-} , adică o comportare contrară molibdenului.

Deoarece semnalele acestor entități radicalice dispar la temperatura camerei se poate emite ipoteza că ele aparțin speciilor radicalice ale oxigenului ($\dot{\text{O}}$, O_2^-). Într-adevăr, oxigenul expulzat, în procesul radiolitic din oxianionul MoO_4^- , rămâne trapat în rețeaua cristalină la temperatura de 77 K.

Se poate presupune că, modificarea formei și intensității semnalului A, în urma încălzirii probei, se datorează suprapunerii semnalelor a două tipuri de centruri paramagnetice, cu parametrii spectrali apropiați, dar cu stabilitate termică diferită.

Studiul prin RPE și termoluminescență a Li_2MoO_4 iradiat la 77 K de Kurilenko [16] a stabilit că se formează doi centruri paramagnetici cu formulele MoO_4^- și MoO_6^{5-} .

Rezultatele obținute de Kurilenko nu pot fi extinse în totalitate prezentului studiu, deoarece Li_2MoO_4 a fost preparat în condiții de temperatură și presiune ridicată rezultând astfel structuri de tipul spinenilor cu defecte

caracterizate de prezența ionilor, atât de coordinație tetraedrică, cât și octaedrică. Într-adevăr, în cazul probelor de Li_2MoO_4 încălzite la temperatură ridicată și apoi iradiate, intensitatea semnalului MoO_4^- a crescut.

În prezentul studiu $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nu a fost supus, înainte de iradiere, nici unui tratament termic, ceea ce exclude posibilitatea formării radicalului MoO_6^{5-} . Scăderea intensității semnalului se datorează dispariției radicalilor MoO_4^- mai slab trapăți. Pentru acești radicali energia termică primită din exterior depășește energia lor de legătură în rețeaua cristalină. În concluzie, trebuie precizat că spre deosebire de paramolibdatul de amoniu la iradierea molibdatului de sodiu se pun în evidență spectre RPE mult mai simple [17].

Pentru a stabili acumularea cu doza a centrilor paramagnetici MoO_4^- s-au iradiat probe de mase egale de molibdat de sodiu, dar la timpi diferiți. Rezultatele sunt prezentate în figura 3, unde este reprezentată curba variației intensității semnalului (unități arbitrare) în funcție de doza absorbită.

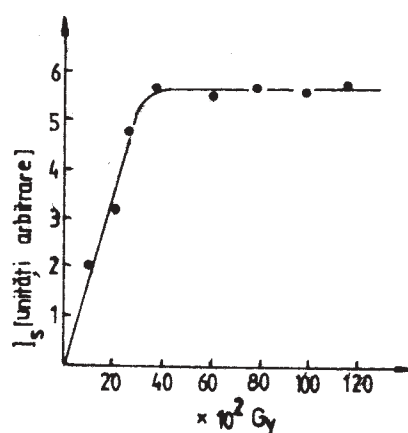


Fig. 3. Variația intensității semnalului RPE al unei probe de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iradiată la temperatura camerei, în funcție de doza integrală

Curba manifestă o variație liniară la doze mici de iradiere, pentru că la doze peste 4.10^3 Gy s-a atins un palier. Atingerea palierului exprimă faptul că după o anumită doză, pe lângă procesul de formare a radicalilor, intervine și cel de recombinare, respectiv dispariția lor tot sub acțiunea radiațiilor. Pentru dozele corespunzătoare palierului, vitezele celor două procese, de formare și dispariție, sunt egale.

Este important de precizat că, molibdatul de sodiu, spre deosebire de cel de amoniu, prezintă o sensibilitate mult mai mică la acțiunea radiațiilor, lucru care se constată din concentrația foarte mică de centruri paramagnetice, care se formează. Din acest motiv, pentru a obține un semnal observabil au fost necesari timpi lungi de iradiere, respectiv doze mari MoO_4^- .

Pentru a studia rezistența termică a centrilor paramagnetici MoO_4^- , formați radiolitic, în probele iradiate de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a fost necesară trasarea izocroniei de reacție. În acest scop, o probă iradiată a fost încălzită câte 5 minute la intervale de 10°C , începând de la temperatura camerei până la dispariția totală a semnalului RPE. Rezultatele obținute se pot vedea în graficul din figura 4.

Din forma curbei trasată în figura 4 rezultă că, radicalii MoO_4^- dispar la o temperatură mult inferioară temperaturii de topire a molibdatului de sodiu (690°C). Scăderea intensității semnalului are loc începând de la 120°C și se produce respectând o variație liniară până în jurul

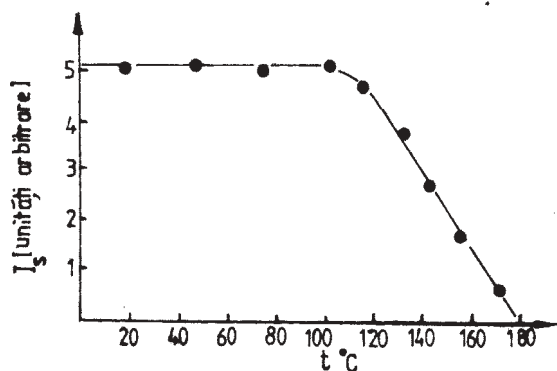


Fig. 4. Variația izocronă a intensității semnalului speciei radicalice $\text{MoO}_4^{\bullet-}$ formată la iradierea $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în funcție de timpul de încălzire

temperaturii de 180°C . Concentrația de radicali scade rapid la temperaturi mai mari de 140°C .

Această comportare termică dovedește că procesul radiolitic de formare a entității radicalice $\text{MoO}_4^{\bullet-}$ implică o slăbire a legăturilor pe care le realizează atomii oxianionului MoO_4^{2-} cu molecule vecine.

Studiul recombinării termice a centrilor paramagnetici $\text{MoO}_4^{\bullet-}$ a necesitat trasarea izotermelor de reacție, respectiv variația izotermă a intensității semnalului RPE funcție de timpul de încălzire. Intervalul de temperatură optim a fost situat în domeniul cuprins între 120° și 140°C . Reprezentând grafic intensitatea semnalelor (unități arbitrare) în funcție de timp s-au obținut drepte dovedind faptul că procesul dispariției termice verifică o cinetică de ordinul zero. Pentru exemplificare, figura 5 prezintă acest comportament la temperatura de 129°C .

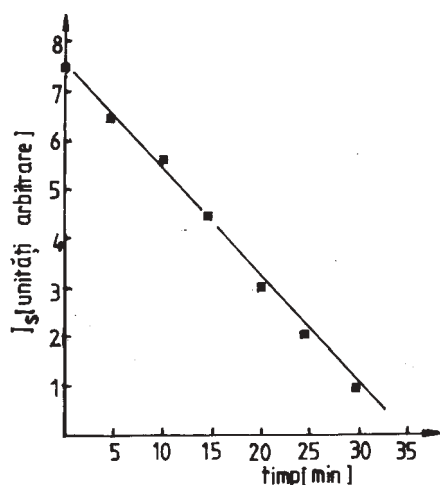


Fig. 5. Variația izotermă a intensității semnalului RPE a unei probe iradiate de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) în funcție de timp (unități arbitrare)

Din pantele dreptelor trasate la temperaturile la care s-a lucrat s-au calculat valorile constantelor de viteză, listate în tabelul 1.

S-a reprezentat grafic $\lg k$ funcție de $1/T$, (fig. 6) s-a obținut o dreaptă din panta căreia s-a calculat energia de activare a procesului respectiv $E_{\text{act}} = 62,2 \text{ kJ/mol}$.

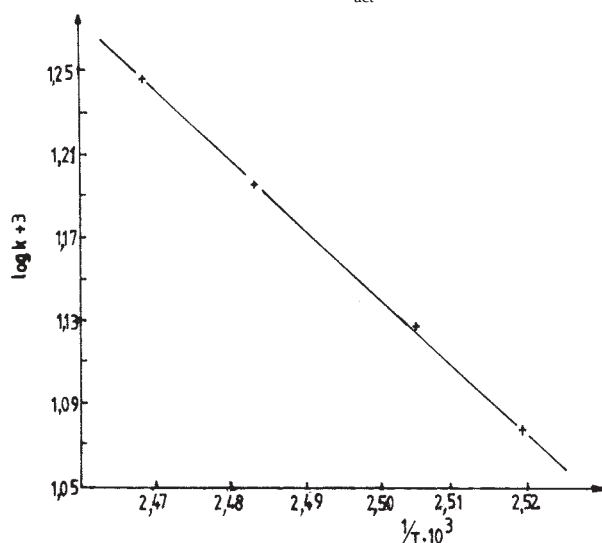


Fig. 6. Reprezentarea tip Arrhenius pentru dispariția termică a speciei radicalice $\text{MoO}_4^{\bullet-}$

Cinetica de ordinul zero, constatată experimental, pentru dispariția radicalului $\text{MoO}_4^{\bullet-}$ reprezintă o situație de excepție comparativ cu comportarea entității similare formate la iradierea cromailor și wolframailor [9,10]

Aceasta înseamnă că dispariția acestui centru paramagnetic nu depinde de concentrația lui, ci de un factor exterior. Dacă se are în vedere mecanismul formării acestor radicali, atunci se poate emite ipoteza că factorul exterior de care depinde acest proces este concentrația electronilor expulzați de radiații din oxianionii MoO_4^{2-} și stabilizarea prin trappare în rețeaua cristalină.

În consecință, la încălzirea probelor iradiate se produce reacția inversă de refacere a ionului molecular părinte.



Mecanismul de radioliză

Pentru explicarea mecanismului formării centrilor paramagnetici la iradierea $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în stare solidă policristalină, se poate elabora o schemă de radioliză care implică două procese principale: unul primar urmat de altul secundar.

Procesul primar se referă la acțiunea directă a radiațiilor gama asupra ionului molecular MoO_4^{2-} și implică atât ionizarea, cât și excitarea lui. Procesul direct de ionizare constă din expulzarea, de către radiația gama, a unui

T(K)	1/T (K ⁻¹)	k.10 ³	lg k+3
379	2,518	12	1,079
399	2,505	13,6	1,133
402	2,483	15,7	1,195
405	2,468	17,5	1,243

Tabelul 1
PARAMETRII KINETICI PENTRU DISPARIȚIA TERMICĂ A CENTRILOR PARAMAGNETICI $\text{MoO}_4^{\bullet-}$ FORMAȚI LA RADIOLIZA $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) ÎN STARE SOLIDĂ POLICRISTALINĂ

electron din anionul MoO_4^{2-} cu formarea ion-radicalului $\text{MoO}_4^{\cdot -}$, identificat experimental.

Formarea speciei anionice excitate $(\text{MoO}_4^{2-})^*$ se produce când ionul MoO_4 primește de la radiația incidentă o energie inferioară celei de ionizare. Ionul molecular în stare excitată, fiind instabil, suferă procese secundare de descompunere cu expulzare de oxigen pentru a genera radicalii $\text{MoO}_3^{\cdot -}$, $\text{MoO}_4^{\cdot -}$ centrii paramagnetici similari cu cei identificați în studii la radioliza CrO_4^{2-} [9,18].

Electronul expulzat, în procesul primar, format prin efect Compton poate avea o energie cinetică foarte mare, apropiată de a fotonului incident, care l-a generat. Este denumit electron secundar și își pierde energia producând atât ionizarea, cât și excitarea anionului molibdat cu formarea unor entități radicalice similare cu cele produse de radiația electromagnetică incidentă.

În funcție de energia cinetică pe care o are, electronul secundar parcurge o anumită distanță de ionul părinte, și pierde din energie prin ciocniri neelastice cu atomii și ionii mediului ajungând în final la energia termică.

Din această stare electronul termalizat poate rămâne în rețeaua cristalină sau să fie captat de cationii metalului și de ionul care l-a generat pentru a forma specia MoO_4 pusă în evidență la 77 K. O parte din electronii secundari se recombina cu radicalii formați radiolitic pe care-i transformă în centrii neparamagnetici. În lucrările anterioare [9, 10, 18] s-a constatat că prin iradiere la temperatura camerei a oxianionului CrO_4^{2-} s-au pus în evidență trei radicali ($\text{CrO}_4^{\cdot -}$, $\text{CrO}_3^{\cdot -}$, $\text{CrO}_2^{\cdot -}$) în schimb, la iradierea anionului MoO_4 s-a dovedit că fiind sigură formarea numai a speciei $\text{MoO}_4^{\cdot -}$.

Această comportare ar putea avea următoarele explicații:

a. După cum s-a arătat anterior, în cazul radiolizei oxianionului molibdat intensitatea semnalului, respectiv concentrația de radicali $\text{MoO}_4^{\cdot -}$ este mică. Prin analogie cu comportarea radiolitică a cromatilor se poate emite ipoteza că la iradierea MoO_4 trebuie să se formeze și radicalii $\text{MoO}_3^{\cdot -}$ și $\text{MoO}_2^{\cdot -}$ dar, concentrația lor este foarte mică, intensitatea semnalelor situându-se la nivelul de zgomot al aparatului.

b. După cum se știe, fotonii radiațiilor gama nu sunt absorbiți selectiv de moleculele mediului străbătut. Aceasta înseamnă că, centrii paramagnetici $\text{MoO}_3^{\cdot -}$, $\text{MoO}_2^{\cdot -}$, rezultați din procesul radiolitic primar, pe măsură ce se acumulează vor suferi și ei acțiunea radiațiilor ionizante, similar cu ionul părinte molibdat. În consecință, aceste specii, după formare, vor fi și ele implicate în procese de ionizare respectiv de expulzare a electronilor impari și transformarea lor în entități neparamagnetice. Această ipoteză este susținută de curba acumulării cu doza de iradiere trasată pentru radicalul $\text{MoO}_4^{\cdot -}$ (fig. 3) unde, după cum se vede, atinge un palier ceea ce dovedește dispariția

acestor radicali, tot sub acțiunea radiațiilor. Speciile $\text{MoO}_3^{\cdot -}$ și $\text{MoO}_2^{\cdot -}$ trebuie să aibe aceeași comportare radiolitică cu $\text{MoO}_4^{\cdot -}$.

Concluzii

Analiza spectrelor RPE a probelor policristaline de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iradiate atât la temperatura camerei cât și la 77 K a permis identificarea în mod sigur, a doi centrii paramagnetici: $\text{MoO}_4^{\cdot -}$ și MoO_4 instabil la temperatura camerei. Intensitatea semnalelor acestor radicali este mult mai mică decât a radicalilor cu structură similară formați la iradierea anionului cromat.

Această comportare constituie un argument pentru a considera că anionul molibdat are o rezistență radiochimică mult mai mare decât anionul cromat. În afară de aceasta și cinetica de ordinul zero constatată pentru dispariția termică a centrilor $\text{MoO}_4^{\cdot -}$ se deosebește de a centrilor CrO_4^{2-} ceea ce dovedește un mecanism total diferit.

Bibliografie

1. BUFLLET, C.R., HERRING, F.G., LIN, W.C., DEDOWELL, C.A., WARD, D.J., *Molec. Phys.*, **3**, 1968, p. 239
2. SAMOILOVICI, M.I., NOVOJLOV, A.I., POTKIN, L.J., *J. Str.Him.*, **7**, 1966, p. 618
3. EDWARDS, P.R., SUBCAMANIAN, S., SYMONS, M.C.R., *Chem.Comm.*, 1968, p. 799
4. SPACU, P., GHEORGHIEU, C., CONSTANTINESCU, M., CONSTANTINESCU, O., OLĂRESCU, V., LESS, J., *Common Metals*, **44**, 1976, p. 161
5. GARIFIANOV, N.S., *J. Str. Him.*, **12**, nr.1, 1970, p. 170
6. PASCARU, I., CONSTANTINESCU, O., CONSTANTINESCU, M., ARIZAN, D., *J.Chem.Phys.*, **62**, 1965, p. 1283
7. BALHAUSEN, C.J., LIEHR, A.D., *J. Mol. Spectroscopy*, **2**, 1958, p. 342
8. DEBUYST, R., APERS, D.J., CAPRON, P.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, nr.5, 1972, p. 1541.
9. CONTINEANU, M., COMĂNICIU, A., *Rev. Chim.(București)*, **47**, nr.2, 1996, p.13
10. CONTINEANU, M., STANCIU, A., *Anal. Univ. Buc.*, **5**, 1996, p. 43
11. LISTER, D.H., SYMONS, M.C.R., *J. Chem. Soc., A*, 1970, p. 782
12. CONSTANTINESCU, O., PASCARU, I., CONSTANTINESCU, M., *Rev. Roum. Phys.*, **13**, nr. 7, 1968, p. 607.
13. ZELDES, H., LIVINGSTON, R., *J. Chem. Phys.*, **34**, nr. 1, 1961, p. 247.
14. CONSTANTINESCU, O., PASCARU, I., CONSTANTINESCU, M., ARIZAN, D., *Rev. Roum. Phys.*, **17**, nr.1, 1972, p. 39.
15. SOLNĖEV, V.P., CERBACOVA, M.I., *J. Str. Him.*, **12**, nr.3, 1971, p. 397.
16. KURILENKO, L.N., SAUNIN, E.I., GROMOV, V.V., *J. Fiz. Him.*, **58**, nr. 5, 1984, p. 1095
17. CONSTANTINESCU, M., PASCARU, I., CONSTANTINESCU, O., *Rev. Roum. Phys.*, **11**, nr. 1, 1966, p. 97
18. CONTINEANU, M., CONSTANTINESCU, O., CONTINEANU, I., *Rev. Chim. (București)*, **55**, nr.5, 2004, p. 326

Intrat în redacție: 12.12.2006

