

"Contribuição ao Estudo da Formação, identificação e evolução dos Radicais produzidos pelas radiações gama e X em sólidos iônicos".

EDSON CORRÊA DA SILVA

Orientador: Prof.Dr. Helion Vargas

Tese apresentada no Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas, para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Setembro de 1979

A G R A D E C I M E N T O S

O presente trabalho foi realizado no laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas sob a orientação do Professor Doutor Helion Vargas.

Meus agradecimentos a todo o pessoal do grupo pelo auxílio e apoio indispensáveis.

Aos funcionários do Instituto minha gratidão pela eficácia dos trabalhos e pela amizade no atendimento.

Aos colegas Flávio C. Gandra e Nélia F. Leite o reconhecimento do seu auxílio.

Ao Professor Doutor Carlos Rettori meus agradecimentos pelas proveitosas discussões sobre este trabalho.

Ao CENA (Piracicaba-SP) o agradecimento pela irradiação das amostras.

Ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Tecnológico e Científico meu sincero reconhecimento pelo suporte financeiro durante parte deste trabalho.

Ao pessoal da F.E.I.C.I. agradeço o auxílio concreto e os incentivos recebidos.

Em particular quero externar meus sinceros agradecimentos ao Professor Doutor Helion Vargas, orientador desta tese, pela sua eficiência e dedicação e pelo testemunho que me deu de um trabalho profissional consciente e humano.

I N D I C E

INTRODUÇÃO

-01-

CAPÍTULO I

Generalidades sobre interação da radiação com a matéria.

- 1.1. Efeitos da radiação. -03-
- 1.2. Produção de defeitos. -04-
- 1.3. Interação da matéria com raios γ ou X. -04-
- 1.3.1. Dosimetria. -04-
- 1.4. Número de centros formados. -05-
- 1.5. Os efeitos da radiação sobre cloratos. -05-

CAPÍTULO II

Técnicas Experimentais. Equipamento utilizado.

- 2.1. Medidas de RPE. Espectrômetro. -08-
- 2.1.1. Descrição geral do funcionamento. Especificações gerais. -08-
- 2.1.2. Controle e produção de microondas. -12-
- 2.1.3. Sistema de detecção. -14-
- 2.1.4. Calibração do campo e da frequência. -14-
- 2.1.5. Variação da orientação do campo. -15-
- 2.2. Orientação das amostras. -15-

2.3. Medidas de recomposição óptica.	-16-
2.4. Medidas de recozimento térmico.	-16-
2.5. Medidas a temperatura de nitrogênio líquido.	-17-
2.6. Medida de absorção óptica.	-19-

CAPÍTULO III

Estruturas cristalográficas. Produção e morfologia dos monocristais.

3.1. Introdução.	-20-
3.2. Produção dos cristais.	-20-
3.3. Resumo de informações.	-20-
3.4. O clorato de cádmio.	-21-

CAPÍTULO IV

Resultados experimentais I. Clorato de cádmio ir - radiado a temperatura ambiente.

4.1. Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica.	-25-
4.1.1. Os espectros observados e os parâmetros medidos.	-25-
4.1.1.1. A estrutura (A,A').	-31-
4.1.1.2. A estrutura B.	-33-
4.1.1.3. A estrutura C.	-39-
4.1.1.4. A estrutura D.	-43-
4.2. Irradiação ultra-violeta. Estabilidade das espécies.	-46-

4.3. Tratamento térmico. Estabilidade das espécies.	-50-
4.4. Medidas de absorção óptica.	-58-

CAPÍTULO V

Resultados experimentais II. Os cloratos de prata, bário e sódio e o bromato de sódio irradiados a temperatura ambiente.

Introdução	-63-
5.1. O clorato de prata.	-63-
5.1.1. Resultados de RPE.	-63-
5.1.2. Outros resultados para o AgClO_3 .	-76-
5.2. O clorato de bário.	-78-
5.2.1. Resultado de RPE.	-78-
5.2.2. Outros resultados para o $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	-85-
5.3. O clorato de sódio.	-89-
5.3.1. Resultados de RPE.	-89-
5.3.2. Outros resultados para o NaClO_3 .	-96-
5.3.3. Discussão.	-99-
5.4. O bromato de sódio.	-99-

CAPÍTULO VI

Resultados experimentais III. Clorato de cádmio irradiado a 90°K .

6.1. Introdução.	-104-
6.2. Procedimento experimental.	-104-

6.3. Resultados experimentais.	-105-
6.3.1. As estruturas detectadas a 90°K.	-105-
6.3.2. Recozimento a 300°K.	-113-

CAPÍTULO VII

Identificação, formação e destruição das espécies. Principais características. Estabilidade.

7.1. Introdução.	-115-
7.2. O dióxido de cloro. (radical ClO_2).	-115-
7.2.1. Identificação.	-115-
7.2.2. Discussões sobre o radical ClO_2 .	-117-
7.3. O radical $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$.	-121-
7.3.1. Identificação.	-121-
7.3.2. Discussões e conclusões sobre o $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$.	-122-
7.4. O radical O_3^- .	-123-
7.4.1. Identificação.	-123-
7.4.2. Discussões sobre o radical O_3^- .	-125-
7.4.3. Estrutura fina vibracional do espectro de absorção óptica eletrônica do O_3^- .	-128-
7.5. O radical Cl_2^- .	-134-
7.5.1. Identificação.	-134-
7.5.2. Discussões sobre o centro Cl_2^- .	-135-
7.6. Os radicais ClO_3 e ClO_3^{2-} .	-135-
7.7. As espécies E, H e I.	-135-
7.8. Espaço livre, a sensibilidade à decomposição por irradiação e a estabilidade dos radicais.	-135-
7.8.1. Introdução.	-135-

7.8.2. Resultados de espaço livre para diversas matrizes.	-136-
7.8.3. Espaço livre e a estabilidade dos radicais.	-137-
7.9. Mecanismos de formação e destruição das espécies.	-140-
7.9.1. Mecanismos de formação.	-141-
7.9.2. Mecanismos de destruição.	-147-
 Conclusões	 -150-
 Apêndice A - A RPE e a Hamiltoniana de Spin.	 -151-
Apêndice B - Método de cálculo dos tensores g e hiperfino.	-161-
Apêndice C - Método de cálculo da energia de ativação e fator de frequência.	-166-
 Referências	 -168-

INTRODUÇÃO

O estudo dos defeitos criados por irradiação é um problema extremamente complexo. Nos sólidos iônicos os efeitos da irradiação se manifestam pela produção de numerosas espécies: íons, complexos excitados, centros paramagnéticos e outros defeitos de rede, magnéticos ou não. A identificação das espécies, sua evolução e características, formação e destruição, envolvem os mais variados métodos espectroscópicos.

A observação dos fragmentos formados em diversos compostos inorgânicos tem sido assinalada por vários pesquisadores usando como técnicas a Ressonância Paramagnética Eletrônica, o Efeito RAMAN Ressonante, a Ressonância Nuclear Quadrupolar, a espectroscopia Infra-vermelho e a Absorção Ótica Eletrônica, além de alguns métodos de análise química.

Os dados obtidos são complexos, por isso observamos ainda divergências e mesmo contradições nos resultados e interpretações existentes na literatura. Os mecanismos de formação e destruição das espécies presentes, bem como sua estabilidade térmica, não foram ainda estabelecidas de maneira precisa.

Neste trabalho estudamos, com base na RPE (bandas X e Q) e Absorção Ótica, as espécies paramagnéticas formadas por irradiação γ ou X nos cloratos de prata (AgClO_3), sódio (NaClO_3), bário ($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e cádmio ($\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$) e no bromato de sódio (NaBrO_3). Aos defeitos identificados aplicou-se um tratamento térmico minucioso e procedeu-se a iluminação ultra-violeta das amostras. Irradiações foram procedidas a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido. As informações resultantes constituem uma tentativa para uma melhor compreensão dos mecanismos de formação, evolução e recombinação das espécies. Em particular, a irradiação da matriz $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ a temperatura do Nitrogênio líquido foi essencial para o estabelecimento do mecanismo de formação, evolução e destruição das principais espécies paramagnéticas observadas e identificadas.

No Capítulo 1 apresentamos algumas discussões e conceitos básicos.

cos sobre os efeitos da radiação e uma sistemática de estudos desses efeitos sobre cloratos.

No Capítulo II estão descritos as técnicas experimentais e os equipamentos utilizados.

O Capítulo III reservamos para a apresentação dos dados cristalográficos das matrizes e de uma descrição do processo de obtenção desses dados para o clorato de cádmio.

Nos Capítulos IV e V apresentamos resultados experimentais para as matrizes irradiadas a temperatura ambiente e no capítulo VI os resultados para o clorato de cádmio irradiado a temperatura de 90° K.

No Capítulo VII discutimos a identificação das espécies detectadas. Discute-se também a formação, estabilidade e destruição dessas espécies.

Uma correlação entre a estabilidade térmica dos radicais e o "espaço livre" nas matrizes é estabelecida. Diversas características e propriedades das espécies são apresentadas e discutidas.

No final apresentamos três apêndices contendo generalidades sobre a RPE e a hamiltoniana de spin e os métodos de cálculo.

- CAPÍTULO 1 -

GENERALIDADES SOBRE INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA1.1. Efeitos da Radiação

O processo de interação da radiação com sólidos cristalinos iônicos inorgânicos traduz-se pela produção de espécies excitadas, radicais, íons, etc.

A formação das espécies e fragmentos se dá às custas da absorção de energia pelos sólidos através de:

- a) deslocamento eletrônico (ionização, excitação);
- b) deslocamentos atômicos;
- c) produção de impurezas;
- d) armadilhamento eletrônico.

Esses processos podem ser seguidos de dissociações moleculares, luminescência, processos de difusão, reações químicas, etc. (1).

Dentro do domínio das energias da radiação que utilizamos, 1,2 Mev, distinguimos três tipos principais de interação dos raios γ (ou X) com os sólidos:

- a) efeito fotoelétrico;
- b) difusão COMPTON;
- c) efeito VARLEY.

Embora para energias da ordem de 1,2 Mev tenhamos probabilidade da produção de pares, estas serão desprezadas pois consideramos que adquirem significado quantitativo para energias superiores a 5 Mev (2).

Diversas propriedades físicas são sensíveis aos defeitos introduzidos pela radiação. Propriedades térmicas, como a condutividade, são afetadas por concentrações significativas de defeitos. Quando as absorções de energia são grandes, propriedades mecânicas podem ser alteradas. Em geral, o potencial elétrico é alterado nas vizinhanças dos defeitos criados originando mudanças em propriedades eletromagnéticas. Diversas outras propriedades físicas são afetadas pelos efeitos da radiação: resistividade, densidade, solubilidade, absorções, etc, dependendo dos materiais e das condições de irradiação.

1.2. Produção de Defeitos

A quantidade e as espécies de defeitos introduzidos pela ir - radiação dependem essencialmente do material irradiado, da temperatura de irradiação e da fonte de radiação.

Usualmente, a capacidade de fornecer energia por parte da partícula ionizante de uma dada fonte de radiação é traduzida pelo LET (Linear Energy Transfer) que fornece a energia perdida média por partícula ionizante e por unidade de comprimento da amostra atravessada. A ordem de grandeza do LET é determinante para as espécies que podem ser formadas.

Nos cristais iônicos tem sido observados uma grande variedade de defeitos introduzidos por irradiação, constituindo novos íons, compostos e radicais relativamente estáveis, centros de cor diversos, etc.

1.3. Interação da Matéria com Raios γ ou X

Irradiação com raios γ (ou X (energia 1 Mev) produz essencialmente uma alteração na configuração eletrônica (excitação, ionização) com a conseqüente produção de radicais e centros de cor. A radiação γ pode ainda produzir decomposição química nos sistemas quimicamente reagentes.

1.3.1. Dosimetria

Assumimos o conceito de dose como a quantidade de energia efetivamente absorvida por grama da amostra. A energia consumida na produção das espécies depende da dose e é parte dela.

As unidades correntemente utilizadas para a dose são o Rep, o Rad e o ev.g^{-1} . As duas últimas unidades são mais convenientes pois fornecem diretamente a energia absorvida por grama da matéria irradiada.

Um Rad corresponde a absorção de 100erg de energia da radiação por grama da substância exposta:

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg.g}^{-1}$$

Converte-se rad em ev.g^{-1} pela relação:

(3)

$$1 \text{ rad} = 6,24 \times 10^3 \text{ ev.g}^{-1}$$

Utilizamos uma fonte de cobalto-60 com raios γ de $\sim 1,2 \text{ Mev}$ e LET de $\sim 0,06 \text{ e.v. /Å}$.

A capacidade de irradiação da fonte é de $0,4 \text{ Mrad/hora}$.

Os cristais que utilizamos foram irradiados a 1, 3, 5 e 10 Mrad. A doses superiores os cristais quebram-se.

A irradiação produz nos cristais uma coloração que vai do amarelo claro ao marrom escuro, em função da dose, quando é efetuada a temperatura ambiente. A coloração é cinza escuro quando a irradiação efetua-se a 90°K .

1.4. Número de Centros

Efetuamos um cálculo aproximado do número de centros paramagnéticos presentes em cristais irradiados a 3 Mrad. Utilizamos uma amostra de DPPH como padrão para a qual assumimos uma concentração aproximada de 10^{18} spins por grama (4).

Espectros RPE, em idênticas condições, foram obtidos para os cristais e a amostra de DPPH. As áreas das linhas RPE foram duplamente integradas por um computador Varian acoplado ao registrador.

Comparando as áreas obtidas para os cristais e o padrão obtivemos as seguintes concentrações:

Ag ClO_3	-	10^{16} g^{-1}	Ba $(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	10^{17} g^{-1}
Na ClO_3	-	10^{15} g^{-1}			
Cd $(\text{ClO}_3)_2$	-	10^{17} g^{-1}			

1.5. Os Efeitos da Radiação sobre Cloratos

São vários os fragmentos que tem sido detectados em cloratos de monovalentes (Na, Ag, K) e de bivalentes (Ba, Cd, Sr, Ca) irradiados

com raios γ ou X, a partir de técnicas diversas.

No esquema da figura 1.1 mostramos as principais espécies formadas nos cloratos por irradiação a temperaturas diferentes, e que são paramagnéticas (O_3^- , ClO_2 , $(ClO_2-Cl)^-$, Cl_2^- , ClO_3 , ClO_3^{2-}). Essa figura mostra ainda as técnicas que frequentemente tem sido utilizadas nos estudos dos fragmentos paramagnéticos ou não.

A Ressonância Magnética Eletrônica tem sido uma das mais utilizadas técnicas no estudo dos efeitos da radiação sobre sólidos iônicos, em particular sobre os cloratos (5 a 28). A importância da RPE nesse tipo de estudo vem do fato de que ela permite a observação direta dos efeitos na rede.

Também Efeito Raman Ressonante tem sido empregado com sucesso (29 a 31) no estudo dos efeitos da radiação principalmente porque permitem informações sobre as propriedades dinâmicas e estruturais dos fragmentos.

A Ressonância Nuclear Quadrupolar também tem sido empregada de forma muito valiosa no estudo da evolução dos defeitos não paramagnéticos (32).

Eventualmente medidas de espectroscopia Infra-vermelho tem sido efetuadas (33) e várias técnicas químicas tem sido utilizadas nesse estudo (34).

As medidas de Absorção Óptica eletrônica tem sido, juntamente com a RPE, as principais fontes de subsídios para as identificações dos defeitos gerados pela radiação em cloratos (35 a 38).

Paralelamente as técnicas apontadas, tratamentos térmicos e iluminações com ultra-violeta tem sido bastante empregadas e seus resultados decisivos nos estudos da estabilidade, formação e destruição das espécies.

Embora não tenha sido objeto específico do nosso trabalho (exceto ao $Na BrO_3$) o sistema de estudo indicado tem sido aplicado também a bromatos (39 a 46), nitratos (47 a 51) e percloratos (52 a 57). Finalmente, algumas técnicas tem sido aplicadas na detecção de radicais em soluções (58,59).

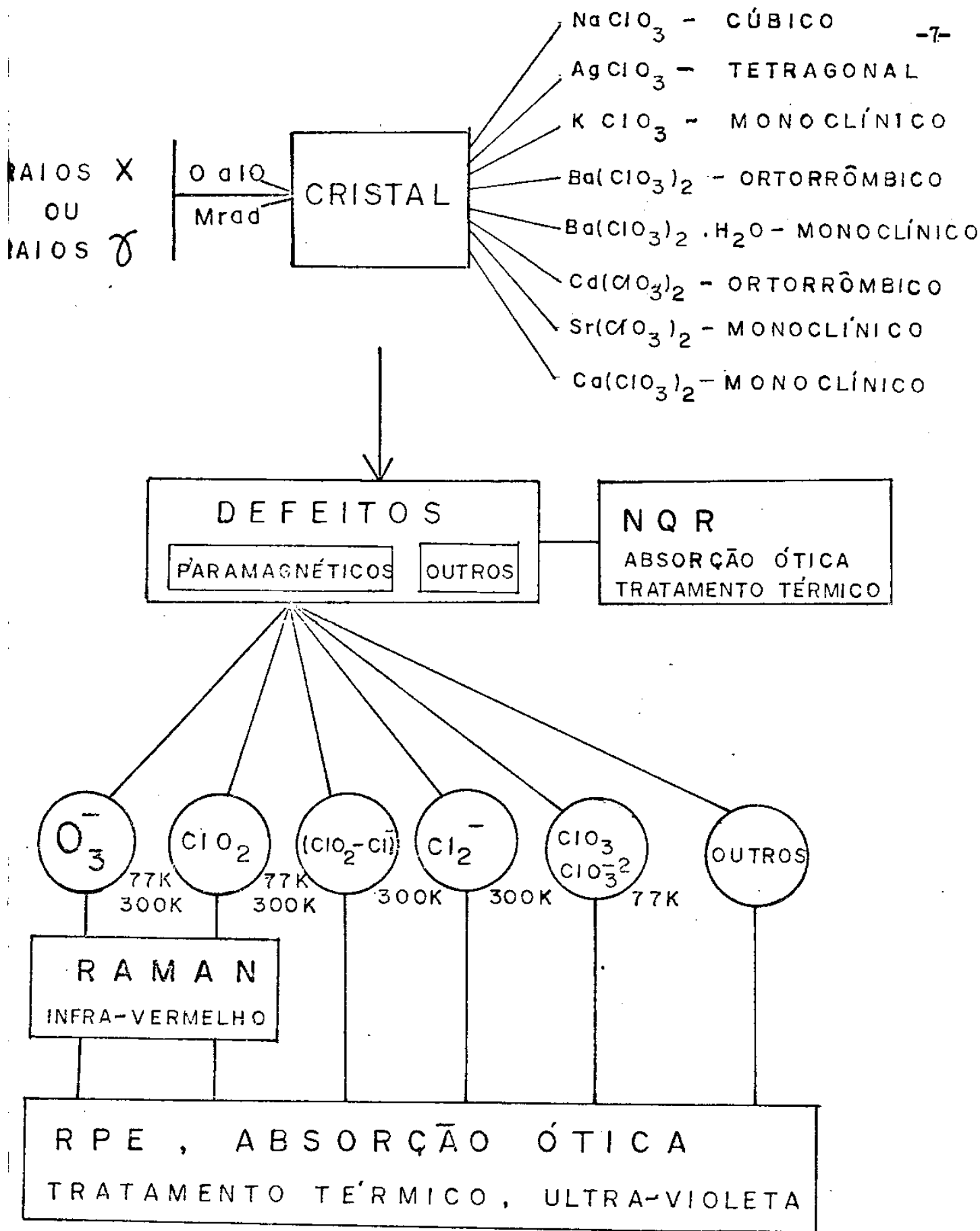


FIGURA 1.1

- CAPÍTULO II -

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS. EQUIPAMENTO UTILIZADO.2.1. Medidas de RPE. Espectrômetro2.1.1. Descrição Geral do Funcionamento. Especificações Gerais.

Em nossas medidas de detecção RPE utilizamos o espectrômetro Varian E-12. A figura 2.1. apresenta um esquema geral desse tipo de espectrômetro. A figura 2.2. apresenta um esquema mais detalhado de tal sistema detetor de RPE.

Nesses aparelhos a amostra é colocada numa cavidade (C_3) onde recebe energia de microondas proveniente de uma Klystron (K) da ponte de microondas. Para medidas em banda X utilizamos uma cavidade retangular de modo de operação H_{102} e fator Q de qualidade mínimo igual a 2000 (91). Para medida em banda Q utilizamos uma cavidade cilíndrica.

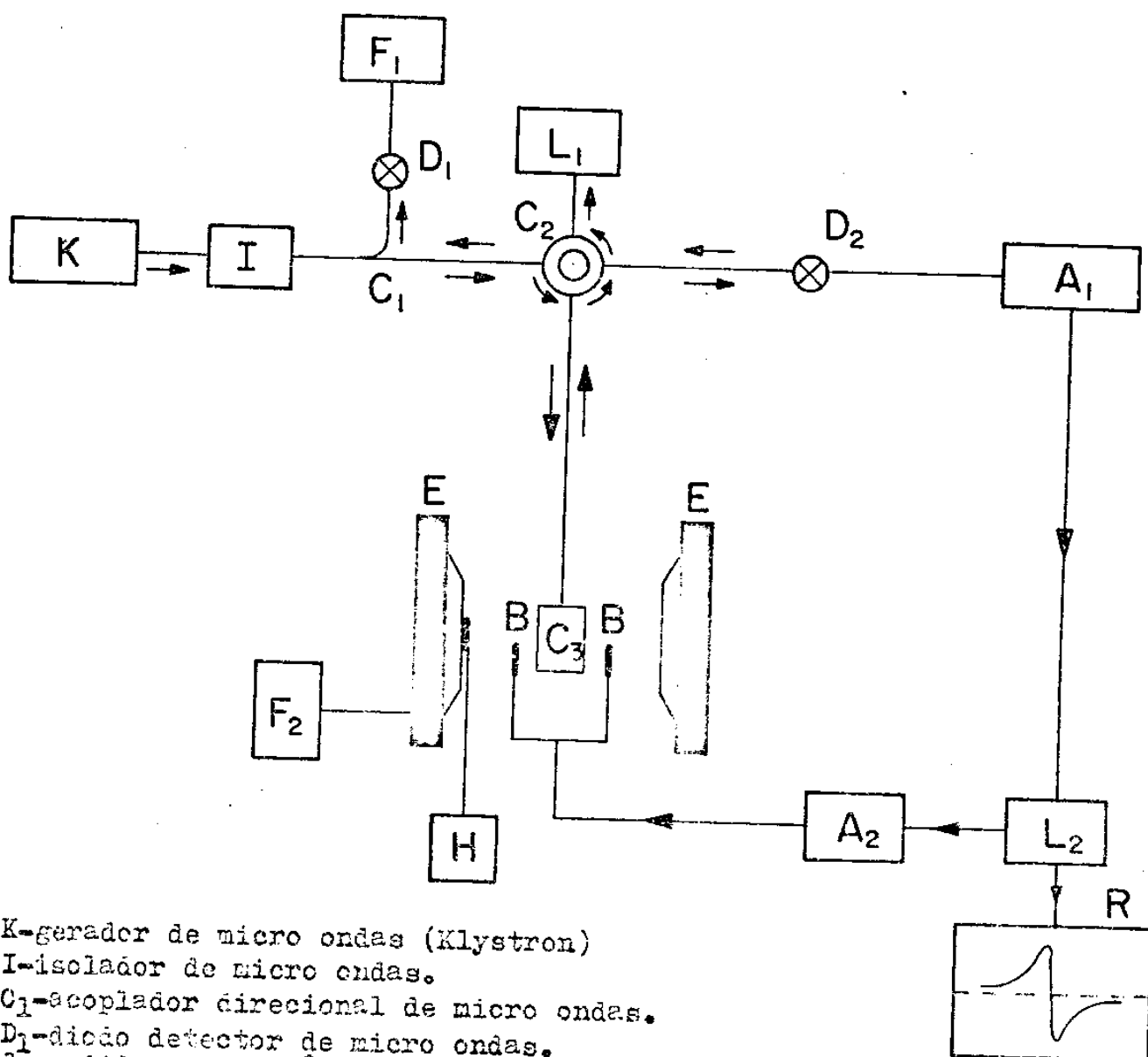
O campo magnético (E) pode ser modulado (A_2) a alta frequência (100KHz) ou a baixa frequência (10KHz, 1 KHz, 270 Hz e 35 Hz) através de um sistema seletor (fig.2.2.).

O campo magnético pode ser variado em seu módulo (F_2). Quando isso ocorre podemos atingir um valor de campo adequado para induzir RPE na amostra. Nesse momento ocorre uma variação significativa na quantidade de energia absorvida pela amostra causando uma variação na energia de microonda refletida desde a cavidade. Essa energia refletida (modulada na frequência do campo de modulação) é dirigida a um cristal detector (D_2) pelo circulador (C_2) na ponte (fig.2.2.)

Após a detecção no cristal (D_2) o sinal resultante (modulado a baixa ou alta frequência) contendo a informação RPE é amplificado (A) e aplicado a uma seção receptora numa das unidades de modulação.

O sinal amplificado é fase detectado (L_2) e enviado ao eixo Y de um registrador o qual sofre uma deflexão. No eixo X do registrador tomamos os diversos valores do campo magnético em gauss o qual é controlado por um sensor Hall (H). O sistema de controle do campo magnético através da ponta Hall está ilustrado na figura 2.3.

O campo magnético é produzido por eletroímãs da Varian (Z) com



K-gerador de micro ondas (Klystron)
 I-isolador de micro ondas.
 C₁-acoplador direcional de micro ondas.
 D₁-diodo detector de micro ondas.
 F₁-medidor de frequência.
 C₂-circulador de micro ondas.
 C₃-cavidade resonante.
 D₂-diodo detector.
 L₁-carga com acoplamento.
 A₁-amplificador e pré de banda estreita.
 L₂-detector sensível a fase.
 A₂-amplificador das modulações do campo.
 E-eletrôímã.
 B-bobinas de modulação do campo.
 H-ponta de prova Hall.
 F₂-fonte de corrente do eletro íma.
 R-registrador gráfico XY.

FIGURA 2.1 SISTEMA DETECTOR RPE

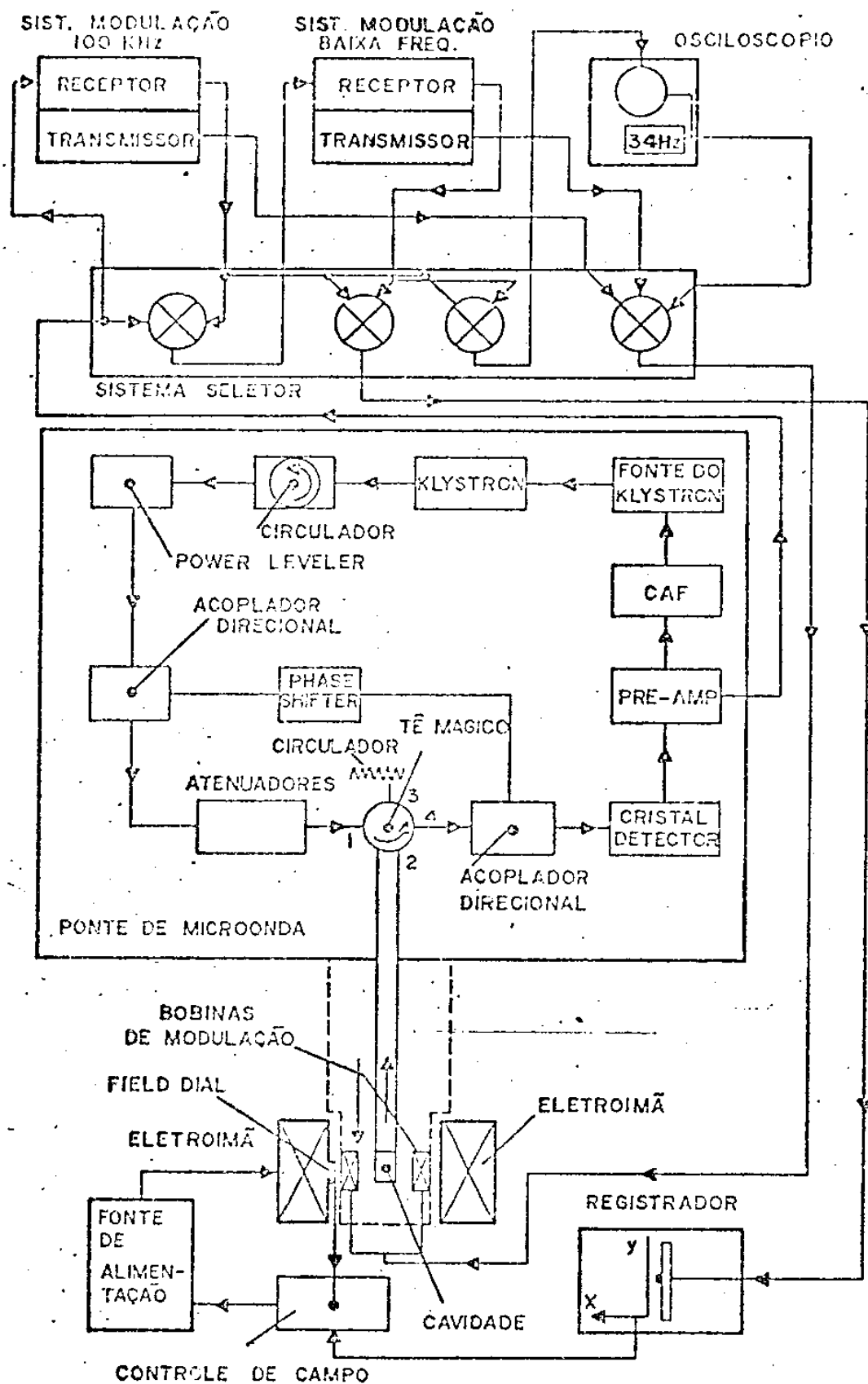
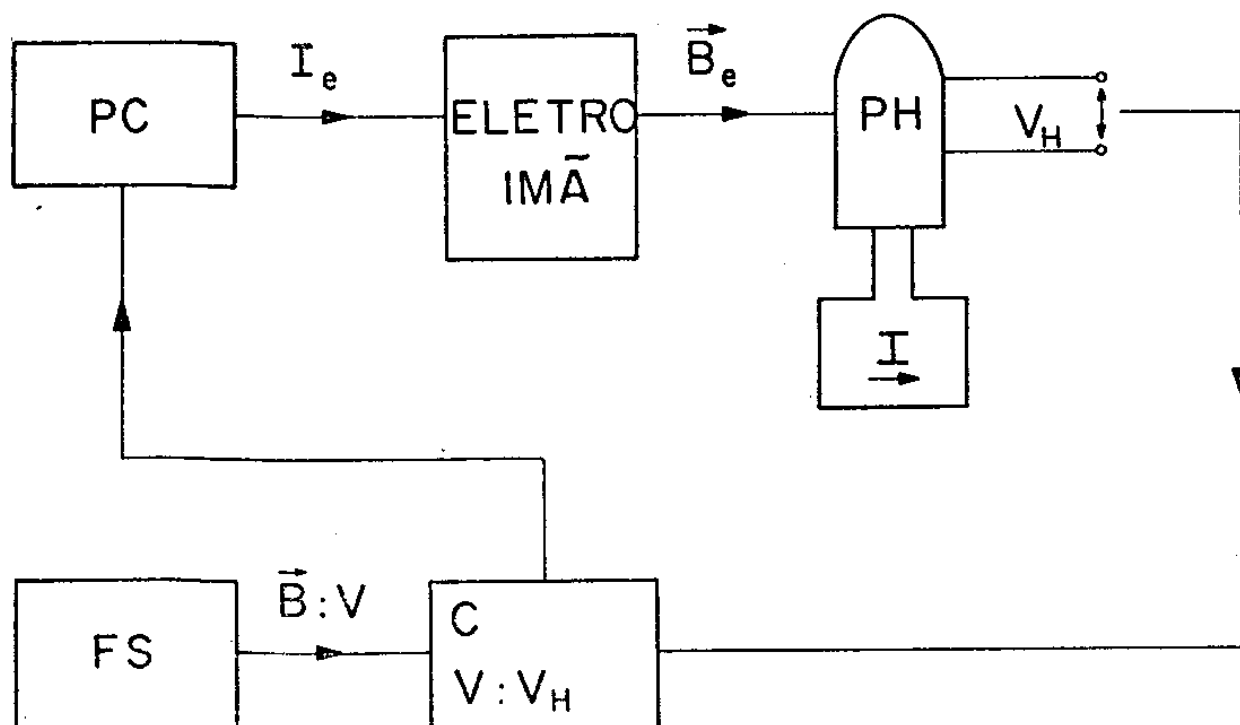


DIAGRAMA DO ESPECTÔMETRO DE R.P.E

FIGURA 2.2



PC - Contrôles da fonte de corrente do eletro i_{ma} .

PH - Ponta de prova Hall.

C - Circuito comparador.

FS - Seleccionador do valor do campo.

FIGURA 2.3 SISTEMA DE CONTRÔLE DO CAMPO MAGNÉTICO

peças troncocônicas. A homogeneidade do campo é de 15 mG ao longo do volume da amostra quando operado a 3400G. O campo máximo que se obtém com esse equipamento é de 15 KG.

Os intervalos de campo que se pode percorrer vão desde 200 m G até 10 KG em tempos que vão desde 0,5 minutos até 16 horas (92).

2.1.2. Controle e Produção de Microondas

Para operação em banda X (3cm) utilizamos uma ponte Varian E-101 a qual fornece microondas entre 8,8 GHz e 9,6 GHz. Para operação em banda Q (8mm) utilizamos uma ponte Varian E-110 a qual fornece microondas entre 34,4 GHz e 35,5 GHz. O máximo de potência com que se pode trabalhar com essas pontes é 200 mW. Na figura 2.2 se vê um esquema básico dessas pontes.

As diferentes frequências são obtidas por um controle de frequência que modula o Klystron produtor. Esse dispositivo produz variações na voltagem do refletor do Klystron.

Na saída do Klystron temos um circulador funcionando como isolador (I) para não permitir o retorno do sinal. Em seguida o sinal passa por um circuito nivelador de potência o qual regula a potência da microonda em função da frequência do Klystron.

A potência de microonda passa por um acoplador direcional e em seguida é atenuada e dirigida à entrada 1 do "Tê-mágico" (C_2).

O Tê-mágico transmite o sinal para a cavidade e recebe o sinal refletido o qual é encaminhado, por sua vez, para um sistema detector (D_2) e amplificado (A).

Nessas pontes utilizadas, as flutuações na frequência são automaticamente controladas pelo circuito CAF ilustrado na figura 2.4. Com isso evitam-se ruídos provocados por aquelas flutuações. O valor da frequência da microonda tem que ser o mais estável possível dado que o valor do campo de ressonância dela depende ($h\nu = g\beta H$).

No CAF um sinal de modulação de 70 KHz é aplicado ao refletor do Klystron modulando assim a frequência da microonda. Essa frequência modulada é aplicada à cavidade onde é transformada num sinal modulado. A potência de microonda resultante é detectada e amplificada por 68

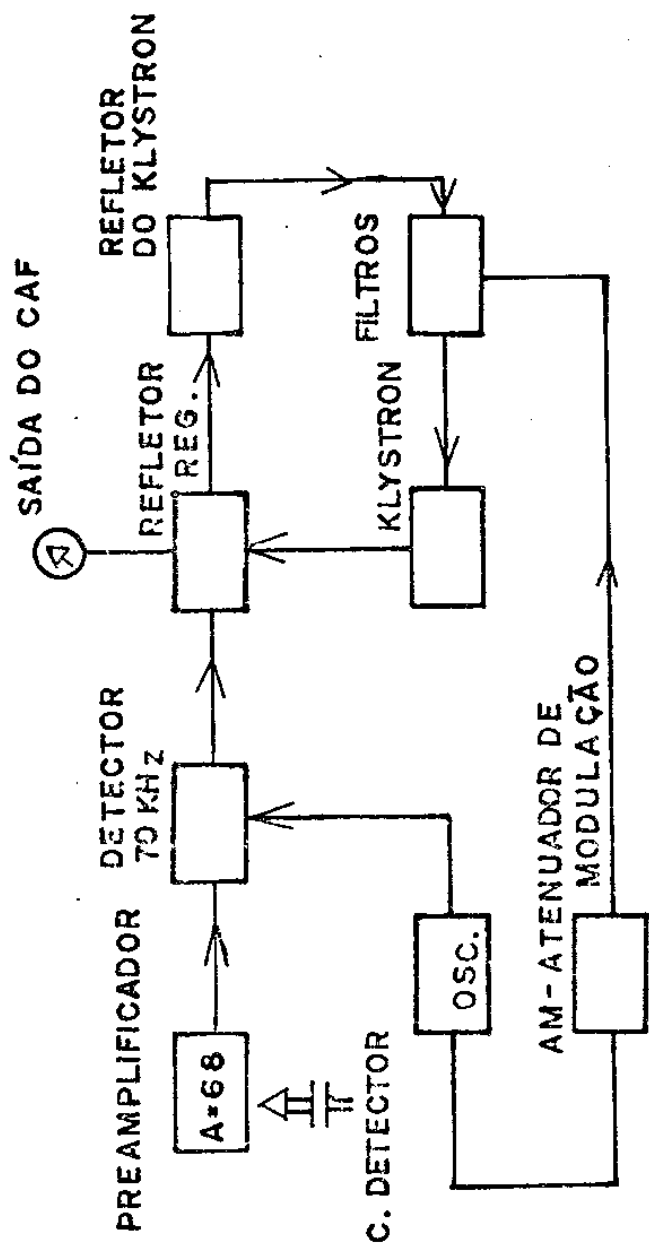


DIAGRAMA DE BLOCO DO CONTROLE
AUTOMÁTICO DE FREQUÊNCIA - CAF

FIGURA 2.4

num pré-amplificador e por 6000 no amplificador de 70 KH_z . A saída deste amplificador é fase-detectada e a voltagem d.c. resultante é aplicada ao refletor que contém dois amplificadores. O primeiro é um integrador que retorna a zero a saída do detector enquanto o segundo aplica uma voltagem de correção proporcional ao desvio da frequência, diretamente ao refletor do Klystron trazendo de volta sua frequência àquela da cavidade.

2.1.3. Sistema de Detecção

O sistema de detecção é homódino e compreende um pré amplificador, um detector síncrono e o registrador XY.

A detecção é realizada mediante a ajuda de um diodo detector provido de um padrão de frequência adaptada a cada uma das bandas (X e Q).

2.1.4. Calibração do Campo e da Frequência

a) Campo Magnético

Para calibrar o campo magnético utilizamos as ressonâncias do próton e do deutério. As medidas de RMN foram realizadas com o acoplamento de um "Kit" Varian WL-210 à estrutura básica do espectrômetro E-Line.

A frequência de ressonância foi então medida num frequencímetro HEWLETT- PACKARD 5340 A com precisão de 10^{-6} . O campo pode então ser medido através da expressão: $h\nu = g\beta H$

Tomando

$$h = (6,625196 \pm 0,000050) \times 10^{-27} \text{ erg.s} \quad (84)$$

$$\beta_N = (5,050951 \pm 0,000050) \times 10^{-21} \text{ erg/G}$$

temos:

$$H (\text{gauss}) = 1311,871 \frac{\nu}{g} (\text{KH}_z) \quad (2.1.4.1)$$

Para banda X onde o campo magnético é da ordem de 3,3 KG utili-

zamos a RMN do próton. Com o g do próton igual a $5,585564 \pm 0,000017$ (84), a relação (2.1.4.1) fica:

$$H = 234,868 \gamma \quad (2.1.4.2)$$

onde a frequência é dada em MH_z obtendo-se o campo em gauss.

Para a banda Q onde o campo magnético é da ordem de 12,3 KG utilizamos a RMN do 2H (deutério). Para tal a relação (2.1.4.1) fica:

$$H = 1529,99 \gamma \quad (93) \quad (2.1.4.3)$$

Através das relações (2.1.4.2) e (2.1.4.3) calculamos os diversos campos dentro das regiões de utilização, com uma precisão de 0,1G. Calibramos ainda, os intervalos de variação do campo (200 G e 400 G) produzindo variações na frequência da RMN.

b) Frequência

Para as medidas de frequência, nas duas bandas utilizamos um frequencímetro digital HEWLETT-PACKARD-5340 A com precisão de uma parte em 10^{-6} .

2.1.5. Variação da Orientação do Campo

Para promover variação da orientação do campo magnético em relação a determinado eixo cristalográfico utilizamos:

a) para medidas em banda X foi acoplado à cavidade retangular uma goniômetro E-229 da Varian. A amostra é colada na extremidade de um bastão de quartzo o qual é fixado ao goniômetro. Procede-se então à rotação da amostra.

A leitura no goniômetro é facilitada pela presença de uma lente sobre a escala. Os ângulos podem ser lidos com precisão de 1,0 grau.

b) Para medidas em banda Q a amostra permaneceu fixa na cavidade enquanto giramos a base do eletroímã. Esta possui uma escala graduada em graus com precisão de 0,5 graus.

2.2. Orientação das Amostras

A orientação das amostras, isto é, a identificação de planos e

eixos cristalográficos, foi realizada com a utilização de um difratômetro de mono-cristal RIGAKU GEIGERFLEX com um gerador de Raio X D 100. O feixe de elétrons atinge um alvo de Molibdênio passando em seguida, os Raios -X, por um monocromatizador o qual seleciona apenas a linha K_{α} do M_o . Para a procura dos planos o cristal é montado num goniômetro RG circular.

Com esse equipamento pudemos identificar os planos (001), (100), (010), (110), (110) e (111) e os respectivos eixos cristalográficos.

Após orientada na posição desejada a amostra era então colada ao dispositivo adequado acoplado à cavidade ressonante. A cola utilizada foi uma diluição de um tipo de isopor em benzeno. Essa cola não apresenta nenhum sinal de RPE.

2.3. Medidas de Recomposição Ótica

As medidas de recomposição ótica ("optical bleaching") foram efetuadas com a utilização de uma lâmpada OSRAM de Mercúrio (Hg/10 SPECTRAL) (ultra-violeta) de 250 W e uma fonte SPECTROLINE 1500.

A amostra foi montada numa cavidade retangular para banda X (3cm) a qual contém uma janela por onde o cristal pode receber a incidência do feixe luminoso.

No processo a amostra permanece constantemente irradiada enquanto espectros são obtidos de tempos em tempos. Com isso pode-se estudar o comportamento dos centros paramagnéticos em relação à incidência de luz de determinados comprimentos de onda.

2.4. Medidas de Recozimento Térmico

Para a variação e o controle da temperatura nas medidas de recozimento térmico utilizamos o sistema E-257/FL-257 da VARIAN(94). A amostra é colocada num dispositivo acoplado à cavidade. Nesse dispositivo, a aproximadamente 2,5 cm abaixo da amostra, está colocado um aquecedor. O aquecedor é constituído por um resistor pelo qual passa uma corrente elétrica controlada pela unidade central do sistema.

Um fluxo de nitrogênio gasoso atravessa o dispositivo passando antes pelo aquecedor e posteriormente pela amostra. O fluxo é aquecido

ao passar no aquecedor a uma temperatura controlável pela unidade central. O fluxo quente serve então para aquecer a amostra (ou esfriar no caso de medidas a baixas temperaturas quando então nitrogênio líquido também é utilizado).

Esse sistema permite obter temperaturas desde -185°C até 300°C a uma precisão de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Para medir com maior precisão a temperatura da amostra utilizamos uma termo-par de FERRO-CONSTANTAN calibrado a referência de 0°C (gelo-água) e um multímetro digital-KEITHLEY 160 com precisão de $0,01\text{ mV}$. A ponta do termo-par não pode ficar encostada no cristal por não poder localizar-se no interior da cavidade. Deixamos então uma distância de 2 cm entre o cristal e a ponta do termo-par. Efetuamos medidas com o sistema para o cristal e ponta encostados, num caso, e distanciados de 2 cm em outro. Obtivemos uma diferença de $0,04\text{ mV}$ entre as duas leituras o que leva a um erro de pouco menos de 1°C . Pudemos então medir a temperatura com um erro total de 2°C com esse sistema.

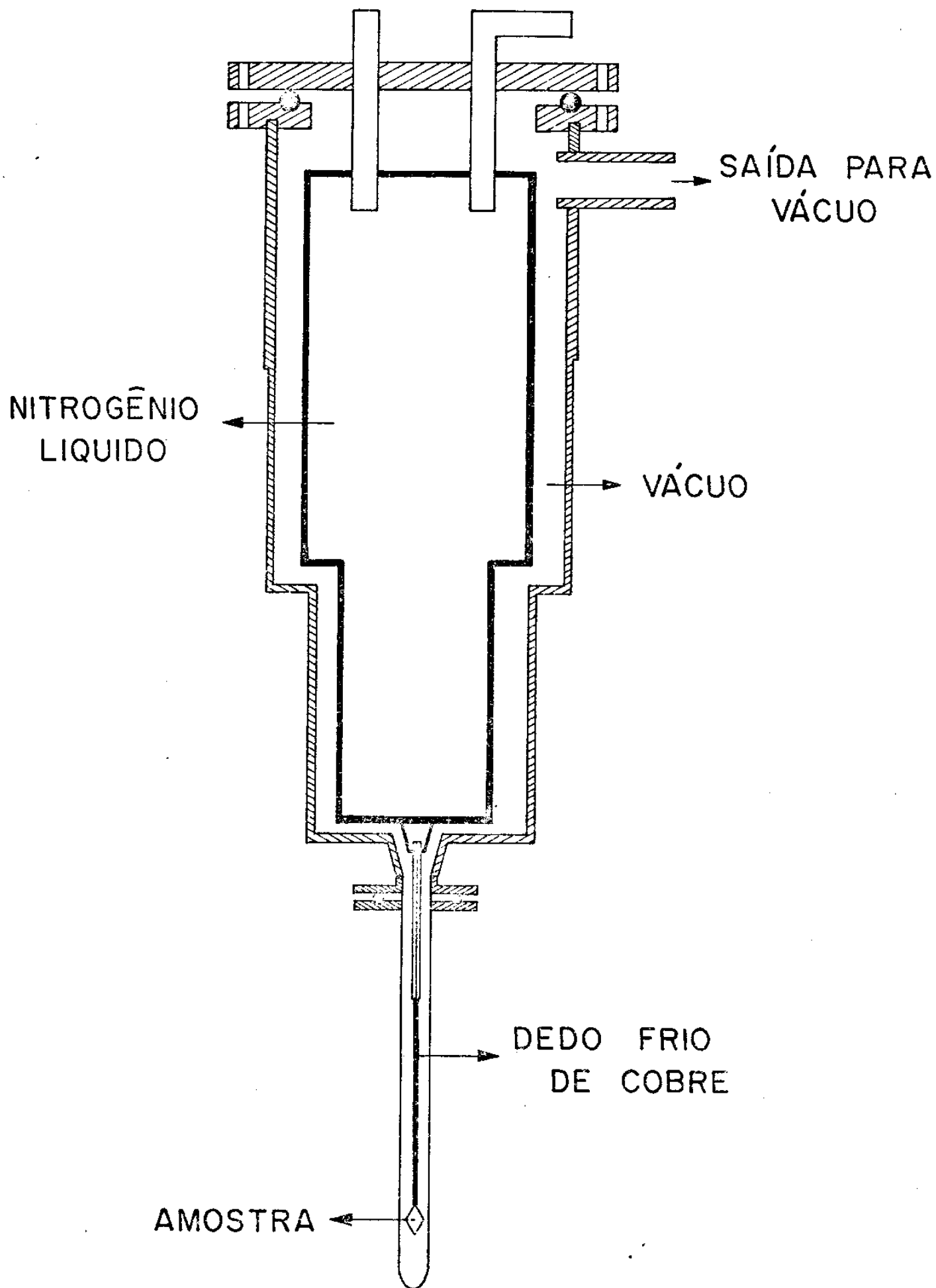
2.5. Medidas a Temperatura de Nitrogênio Líquido

A figura 2.5 apresenta um esquema de um criostato que foi por nós construído com a finalidade de permitir irradiar as amostras na temperatura do Nitrogênio líquido. O sistema construído teve que ter suas dimensões limitadas para facilitar o seu transporte já que os equipamentos de irradiação X ou γ e de Ressonância Magnética estavam geograficamente separados.

O criostato, como mostra a figura 2.5, é constituído basicamente de um recipiente de cobre para Nitrogênio líquido inserido em outro recipiente de aço inox onde se faz vácuo da ordem de 10^{-6} TORR com o auxílio de um sistema de bomba primária e uma difusora. Acoplado ao recipiente de N_2 líquido temos um "dedo-frio" de cobre, na extremidade do qual são coladas as amostras.

O dedo-frio é envolvido por um tubo de quartzo com linha de ressonância bem conhecido.

Uma abertura na tampa superior do criostato permite a passagem de um termo par que é fixado no dedo-frio a aproximadamente 5 mm da amostra. Com o recipiente de cobre cheio de N_2 líquido a temperatura na



posição do termospar foi medida em aproximadamente 87°K. Na posição da amostra medimos uma temperatura de aproximadamente 90°K.

O sistema mantém tais temperaturas por cerca de 6 horas sem estar mantido em constante bombeamento para vácuo e sem ser completado com N₂ líquido.

As amostras foram irradiadas a partir de uma fonte de raios X usando um alvo de Molibdênio (difratômetro de mono-cristal Rigaku Geigerflex) e operando a 40 kV e 20 mA durante cerca de 5 horas. No momento da irradiação o tubo de quartzo é coberto com uma chapa de chumbo deixando apenas uma abertura suficiente para que o cristal seja atingido pelo feixe de raios X.

2.6. Medida de Absorção Ótica

As medidas de absorção ótica foram realizadas inicialmente a temperatura ambiente com um equipamento Mc Phearson.

Medidas em temperatura de Nitrogênio e Hélio líquidos foram realizados com um equipamento CARY 17.

Cristais bem finos e polidos foram selecionados para as medidas de absorção ótica na região de 6500 Å a 2000 Å.

- CAPÍTULO III -

ESTRUTURAS CRISTALOGRÁFICAS, PRODUÇÃO E MORFOLOGIA DOS MONOCRISTAIS

3.1. Introdução

O objetivo deste capítulo é apresentar as informações cristalográficas e dar algumas características dos materiais que produzimos e estudamos.

Discutimos também as formas de produção dos mono-cristais.

3.2. Produção dos Cristais

Todos os cristais que utilizamos foram por nós produzidos a partir da evaporação lenta de soluções saturadas do pó dos materiais.

Os compostos em pó utilizados são provenientes dos Laboratórios K & K.

Para a produção de mono-cristais, soluções saturadas são obtidas com pó e efetuando um ligeiro aquecimento. As soluções saturadas assim obtidas, após filtragem são deixadas em perfeito repouso, em local de pequena variação na temperatura ambiente. Com a evaporação lenta da água destilada e o repouso da solução o composto se precipita na forma cristalina. O material assim obtido pode ser novamente diluído e outra vez obtemos cristais pela evaporação lenta da solução. Esse processo pode ser repetido algumas vezes até que se obtenha cristais com pureza conveniente.

Para algumas matrizes alguns cuidados especiais foram necessários. Para todas elas os recipientes com fundo bem plano foram os que forneceram as melhores amostras do ponto de vista de imperfeições macroscópicas. No crescimento de mono-cristais de Clorato de Prata os recipientes foram recobertos com papel de fotografia devido a grande tendência da prata em reduzir-se ao estado atômico.

3.3. Resumo de Informações

A tabela 3.1 apresenta dados cristalográficos sobre várias matrizes que utilizamos ou que nos referimos em nosso trabalho. Tal tabela fornece a estrutura cristalina e o grupo espacial a que pertence a matriz. Além disso apresenta as dimensões e o número de moléculas da célula unitária.

Informações cristalográficas mais detalhadas sobre as matrizes podem ser obtidas a partir das referências indicadas na tabela.

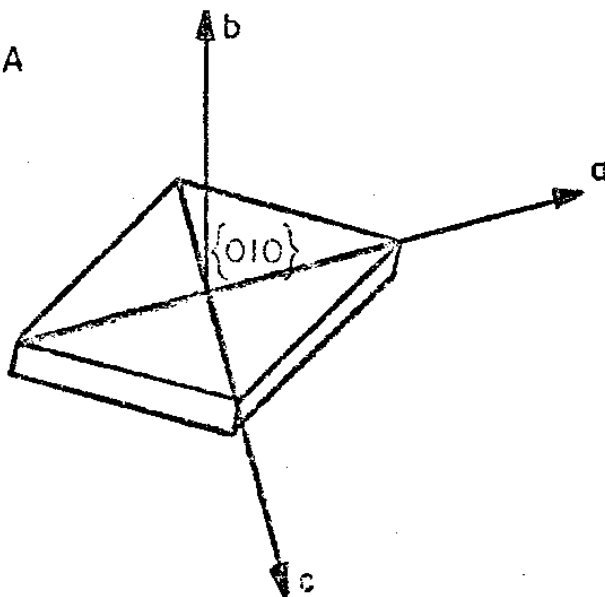
3.4. O Clorato de Cádmio

Nada encontramos na literatura sobre dados cristalográficos do clorato de cádmio e não ser escassas referências nos trabalhos de ROLLA em Raman (95), o de Rocchiccioli em espectroscopia Infra-vermelho (97) e de MOSHIER em NQR (96). Determinamos então os dados necessários a partir dos métodos usuais de Raios X.

A produção de mono-cristais de $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ seguiu o processo descrito na seção 3.2. Usamos pó de clorato de cádmio dihidratado - $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - fornecido pelo laboratório K & K. Os cristais produzidos são transparentes e se formam como placas finas (espessuras da ordem de 1 mm) na forma predominante de um romboide com dimensões da ordem de 2 mm a 7 mm. Os planos das placas observamos ser (010) (figura 3.1).

FIGURA

3.1



Embora o pó usado seja de clorato de cádmio dihidratado os mono

T A B E L A 3.1

MATRIZ	ESTRUTURA	DIMENSÕES DA CÉLULA UNITÁRIA (Å)			GRUPO ESPACIAL		MOLÉCULAS POR Cel. Unit	REFERENCIA
		a _o	b _o	c _o				
Na ClO ₃	Cúbica	6,5756	6,5756	6,5756	T ⁴	P2 ₁ 3	4	102
Na BrO ₃	Cúbica	6,705	6,705	6,705	T ⁴	P2 ₁ 3	4	102
Ag ClO ₃	Tetragonal	8,486	8,486	7,894	C ⁵ _{4h}	I 4/m	8	100
Cd (ClO ₃) ₂	Ortorrômica	5,551	13,173	4,657	C ¹⁴ _{2v}	A mm 2	2	este trabalho
Ba (ClO ₃) ₂ ·H ₂ O	Monoclínica	8,916	7,832	9,425	C ⁶ _{2h}	I 2/c	4	25
K ClO ₃	Monoclínica	4,6569	5,5909	7,0991		P2 ₁ /m	2	15
K ClO ₄	Ortorrômica	8,834	5,650	7,240	V ¹⁶ _n	P nma	4	52

cristais formados são anidros, O estudo que foi feito dos cristais através da espectroscopia Infra-vermelho comprovou a inexistência da água nos cristais. A figura 3.2 mostra os espectros I.V. para o pó e para um mono-cristal. Provavelmente as moléculas de água são perdidas quando o pó é exposto ao ar na temperatura ambiente ou, em outra instância, no processo de recristalização.

Um exame inicial dos cristais usando o microscópio de polarização mostrou que eles tem estrutura ortorrômbica e permitiu identificar as direções dos eixos cristalinos (figura 3.1).

Posteriormente pudemos verificar que a célula unitária ortorrômbica é centrada em A e contém duas moléculas.

A partir de diagramas de precessão obtidos usando como radiação a linha $K\alpha$ do Molibdênio ($\lambda = 0,707 \text{ \AA}$) pudemos determinar as dimensões da célula unitária:

$$a_0 = 5,551 \text{ \AA} \quad b_0 = 13,173 \text{ \AA} \quad c_0 = 4,657 \text{ \AA}$$

Finalmente, ainda dos mesmos diagramas de precessão, se pode assumir o grupo espacial C_{2v}^{14} para o clorato de cádmio. Neste caso, os átomos de cádmio provavelmente ocupam posições 2a e os íons ClO_3^- posições 4d ou quatro das posições 8f.

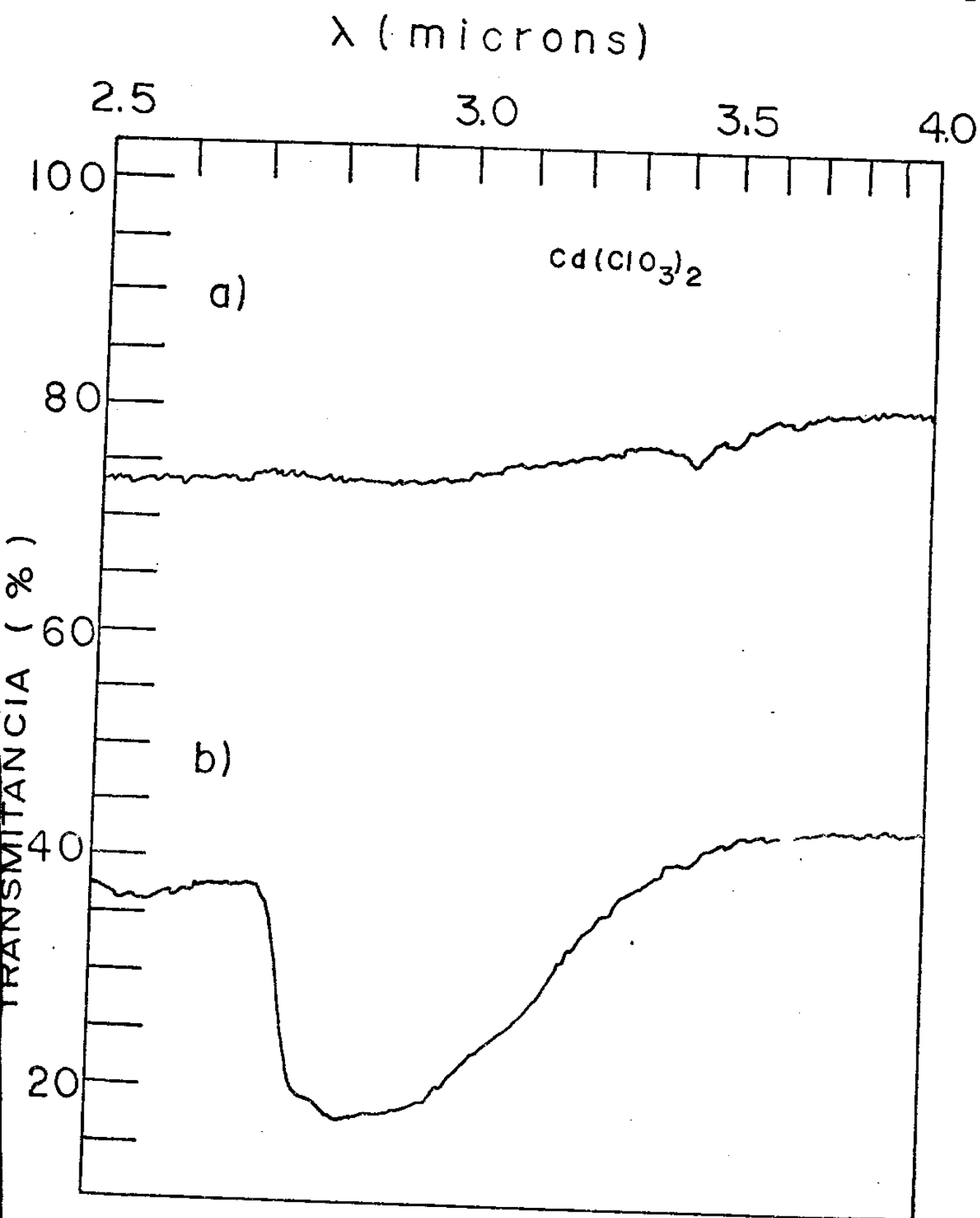


figura 3.2

ESPECTROS DE ABSORÇÃO I.V.
a) cristal anidro
b) pó dihidratado

RESULTADOS EXPERIMENTAIS I. CLORATO DE CÁDMIO IRRADIADO A TEMPERATURA AMBIENTE

4.1. Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram realizadas em cristais de Clorato de cádmio irradiados com raios γ e X a temperatura ambiente. Cristais foram irradiados com raios γ a doses de 3Mrad, 5Mrad e 10Mrad. Cristais foram irradiados com X a partir de um alvo de Molibdênio operado a 40 KV e 20mA.

Para esses cristais foram procedidas variações angulares do campo magnético sobre os planos cristalográficos (100), (010), (001) e (110) a cada 2° nas regiões singulares e a cada 5° nas regiões onde os espectros são melhor resolvidos.

Nas medidas de RPE utilizou-se uma ponte de microondas de banda X e um campo de modulação a uma frequência de 100 KH_z . Os espectros foram obtidos a intervalos de 40 gauss, 400 gauss e 1000 gauss em tempos de varredura de 2 minutos e 4 minutos.

4.1.1. Os Espectros Observados e os Parâmetros Medidos

Foram observadas e estudadas 32 linhas de ressonância nos espectros. Essas linhas estão agrupadas em famílias pertencentes a quatro espécies paramagnéticas diferentes as quais designamos em nosso trabalho por (A,A'), B, C e D.

As figuras de 4.1 a 4.5 mostram espectros em algumas direções particulares do campo magnético estático.

figura 4.1 - Cristal irradiado com γ , campo magnético sobre o plano (100) e ao longo da direção $[001]$. Mostra a presença das quatro estruturas A, B, C e D. A estrutura A' não está indicada nessa figura porque sua intensidade é pequena e para cristais irradiados com γ as intensidades das linhas D são grandes.

figura 4.2 - Cristal irradiado com X, campo magnético sobre o plano (010) e ao longo da direção $[001]$. Mostra a presença de três estruturas: (A,A'), B e C. As linhas da estrutura D não estão representadas porque para cristais irradiados com raios-X sua intensidade é pequena.

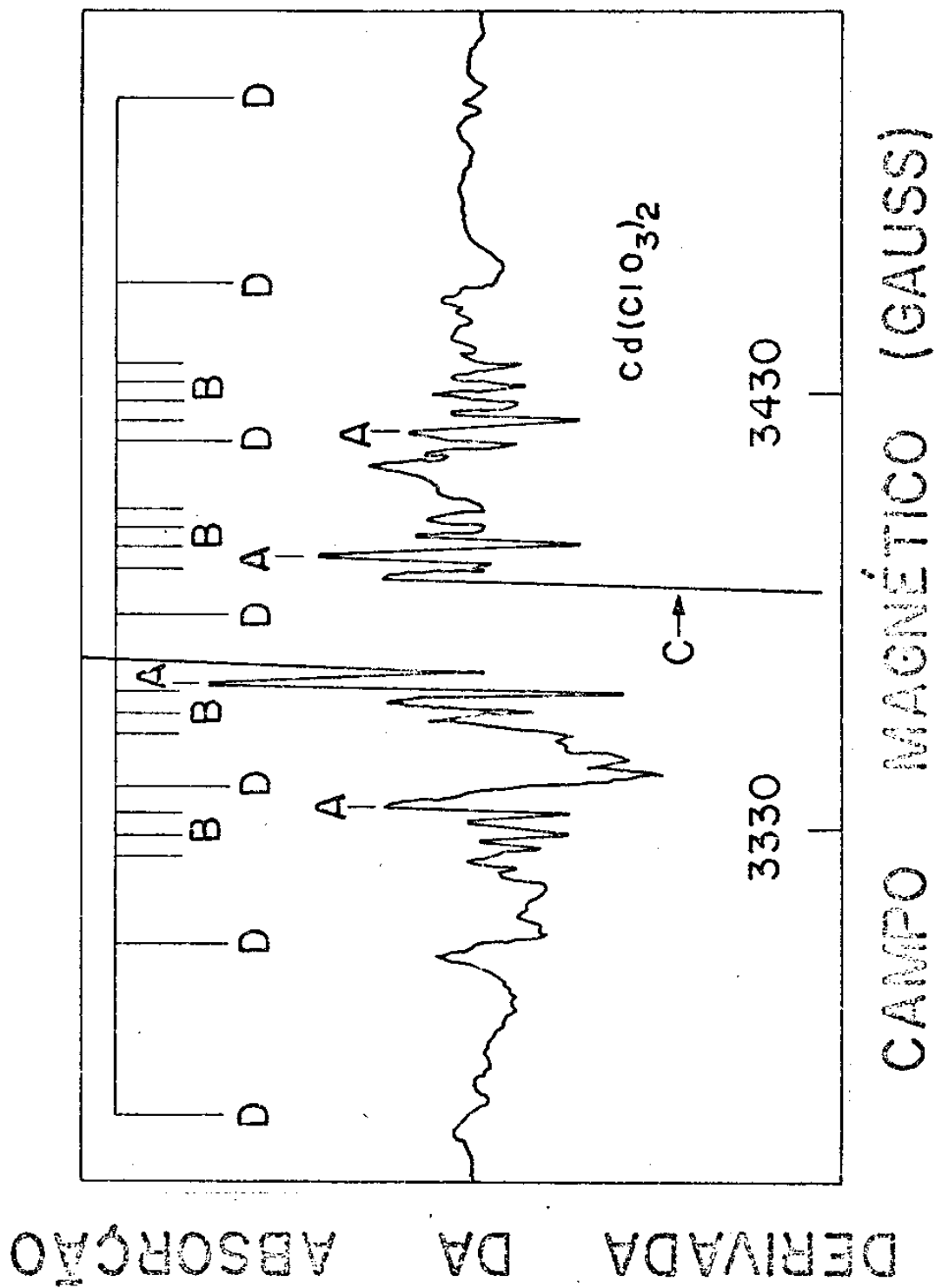
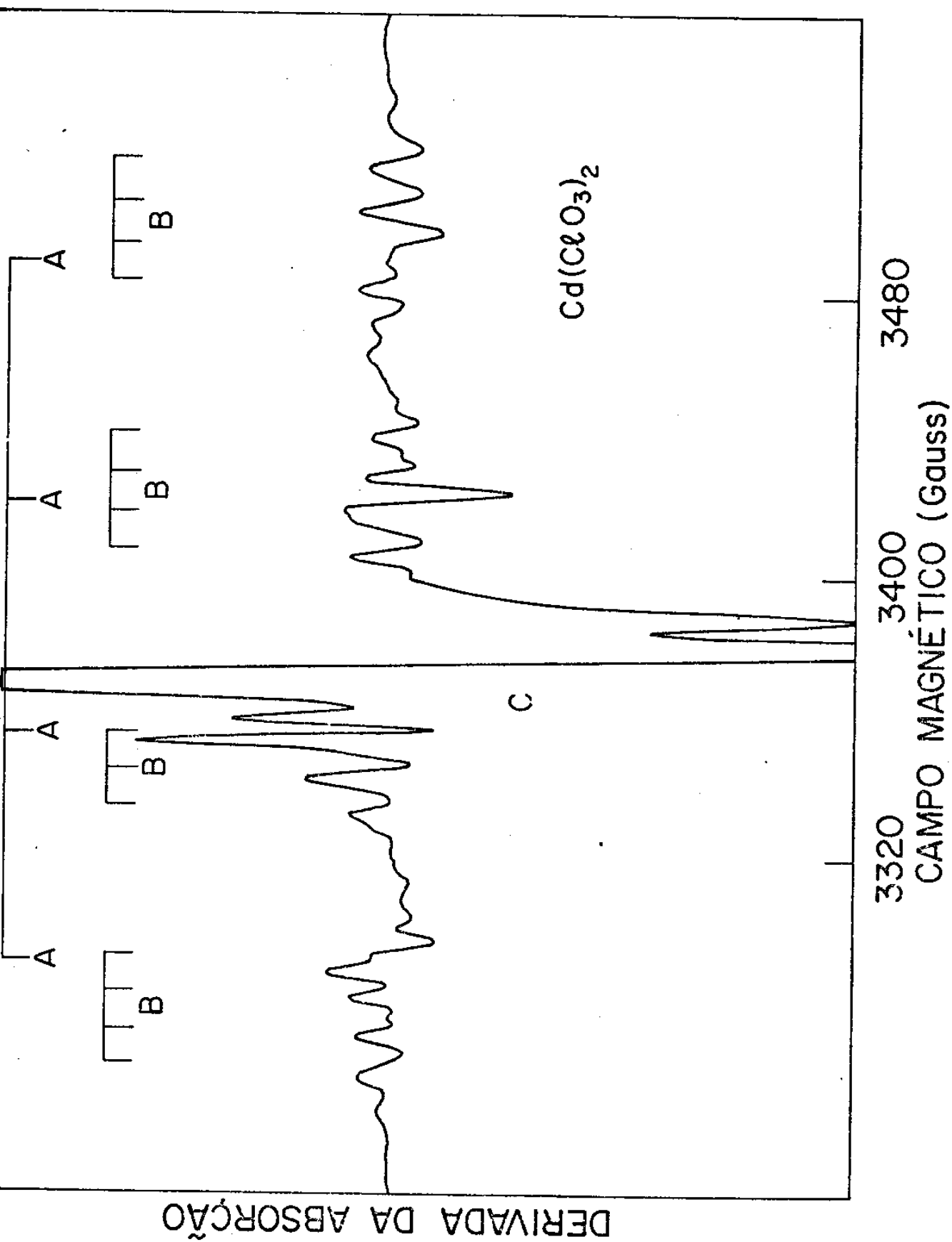
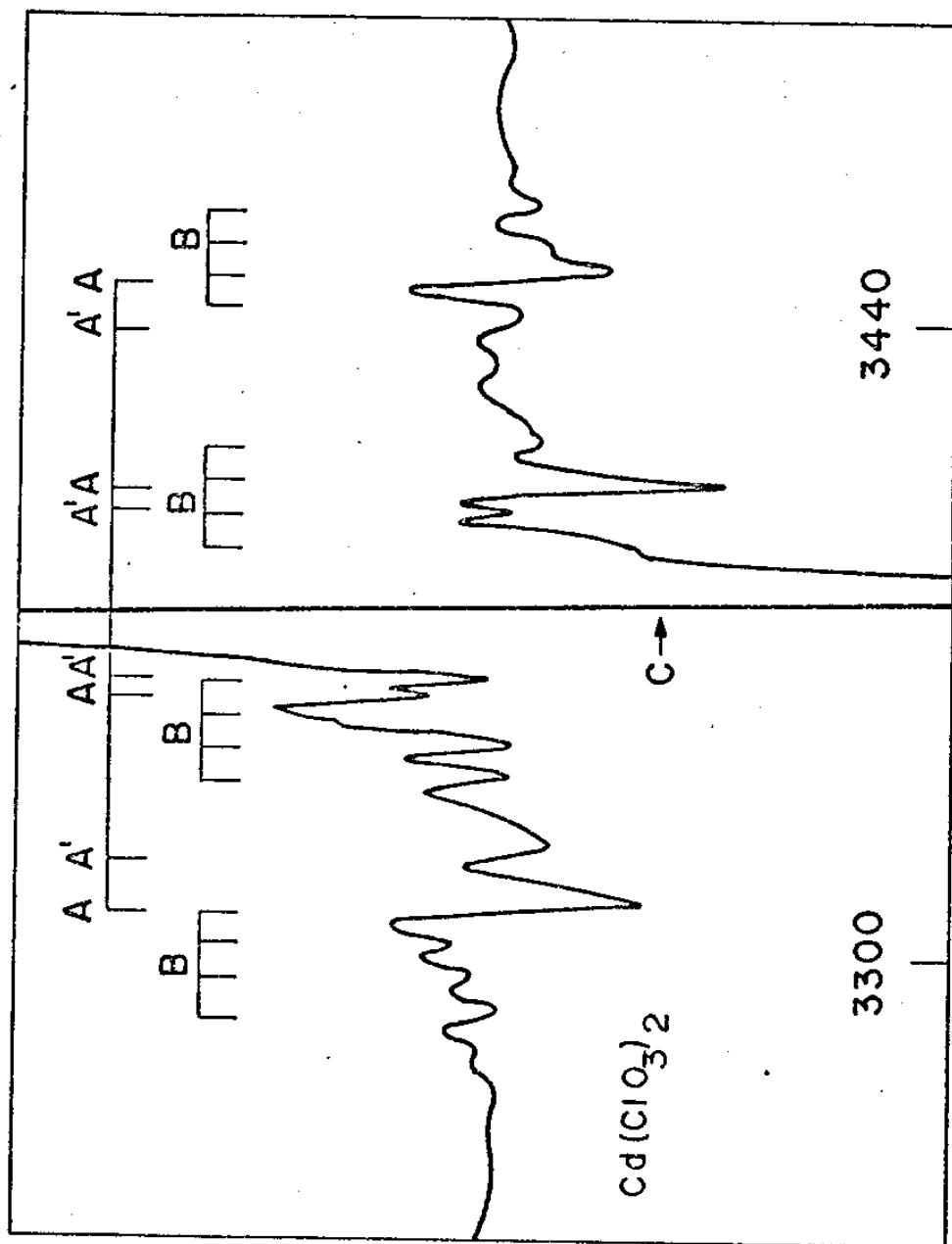


FIGURA 4.1

FIGURA 4.2





DERIVADA DA ABSORÇÃO

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

FIGURA 4.3

F I G U R A 4.4

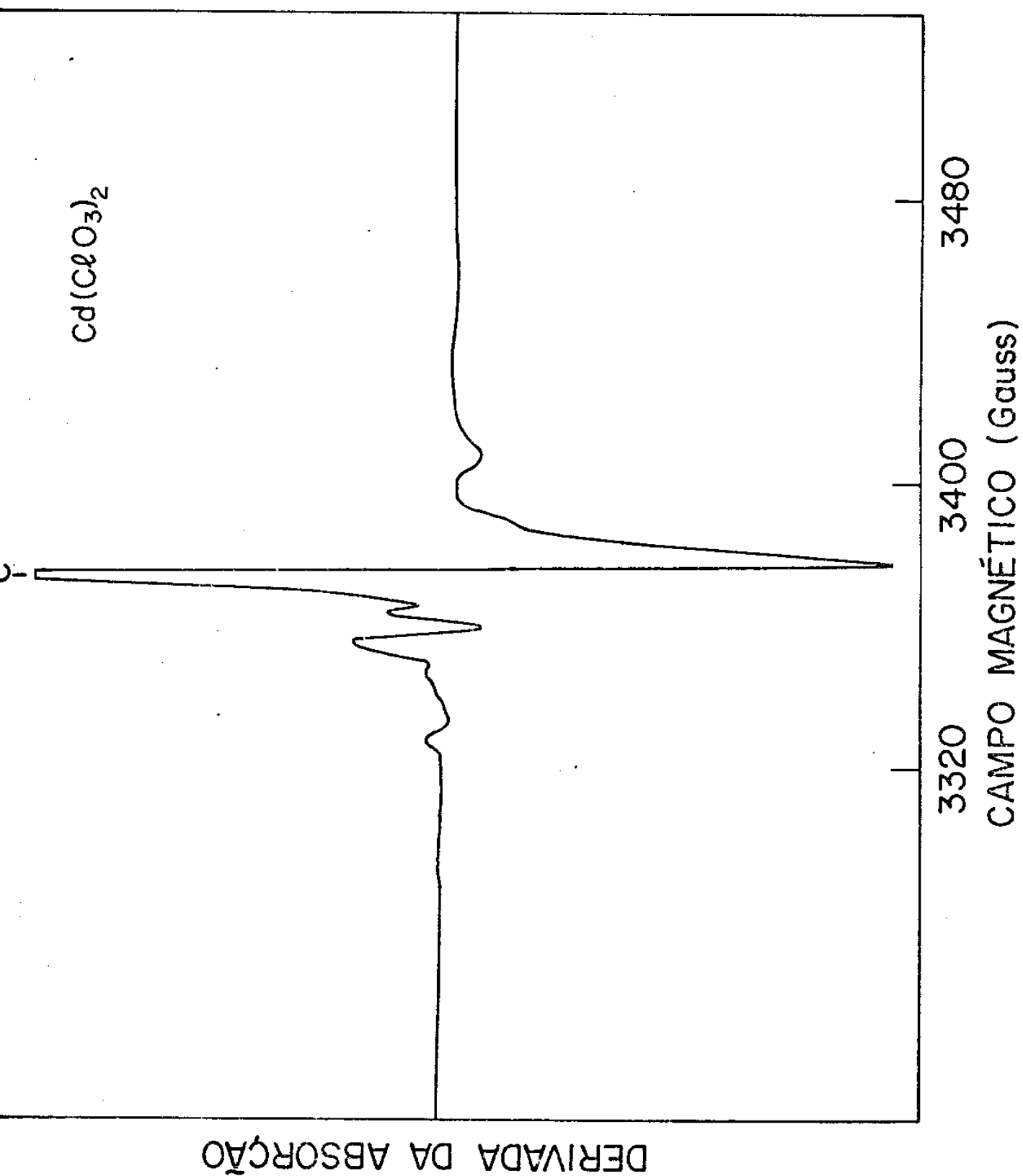


FIGURA 4.5

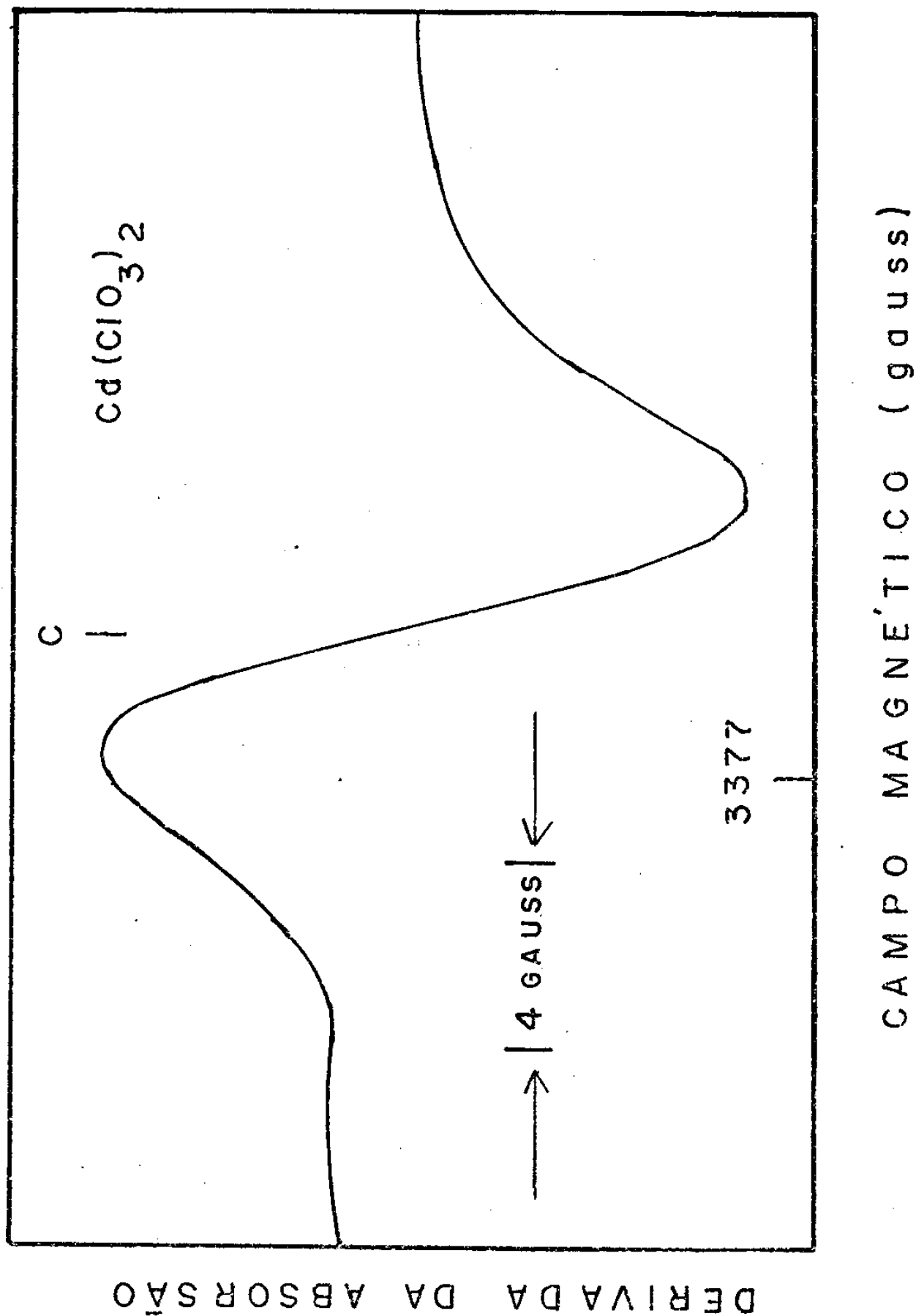


figura 4.3 - Cristal irradiado com raios-X, campo magnético sobre o plano (100) e ao longo da direção $[011]$. Mostra as estruturas (A,A'), B e C.

figura 4.4 - Cristal irradiado com raio-X, campo magnético sobre o plano (001) e ao longo da direção $[100]$. Nessa orientação praticamente todas as linhas estão colapsadas ao centro do espectro. Estão representadas apenas a estrutura C e as linhas mais externas da estrutura (A,A').

figura 4.5 - cristal irradiado com raios-X, campo magnético sobre o plano (010) e ao longo da direção $[101]$. Espectro obtido com intervalo de campo de 40 gauss e pequeno ganho para mostrar a linha da estrutura C.

4.1.1.1 - A Estrutura('A,A')

A estrutura (A,A') está caracterizada nos espectros por 8 linhas de ressonância indicadas pelos grupos A e A' que correspondem a famílias de quatro linhas cada. Cada um desses grupos corresponde a uma interação hiperfina de um spin eletrônico $S = 1/2$ com um nuclear $I = 3/2$ (ver secção A.3.2.2 do apêndice A).

Tal estrutura pode ser vista nos espectros das figuras de 4.1 a 4.4.

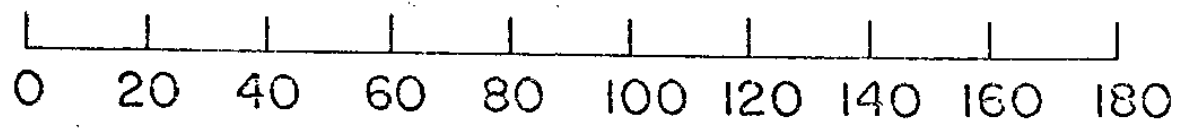
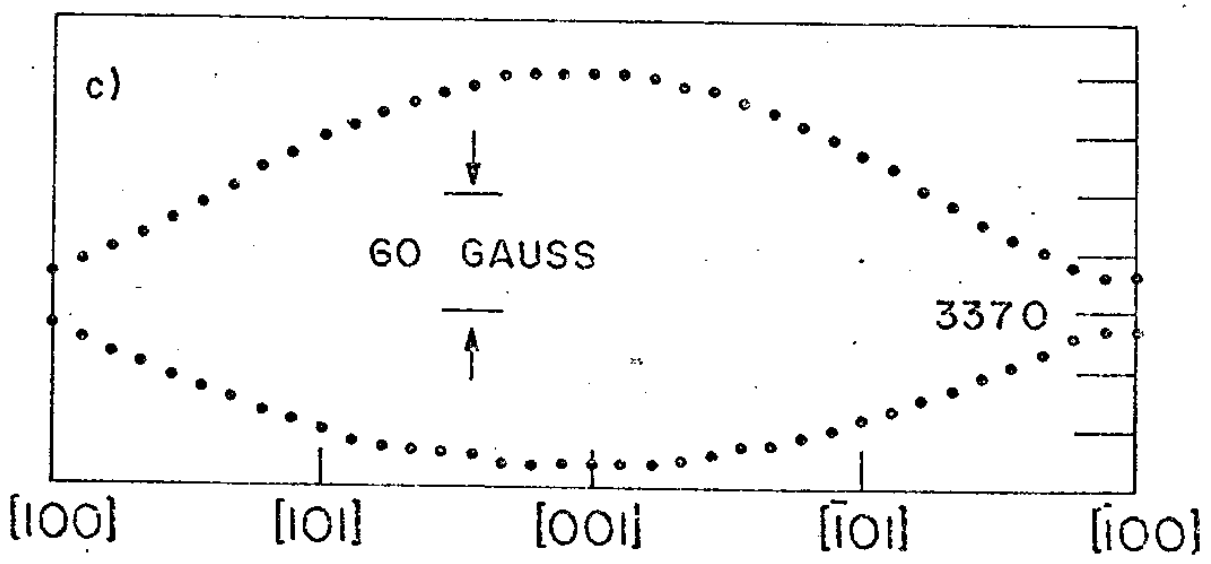
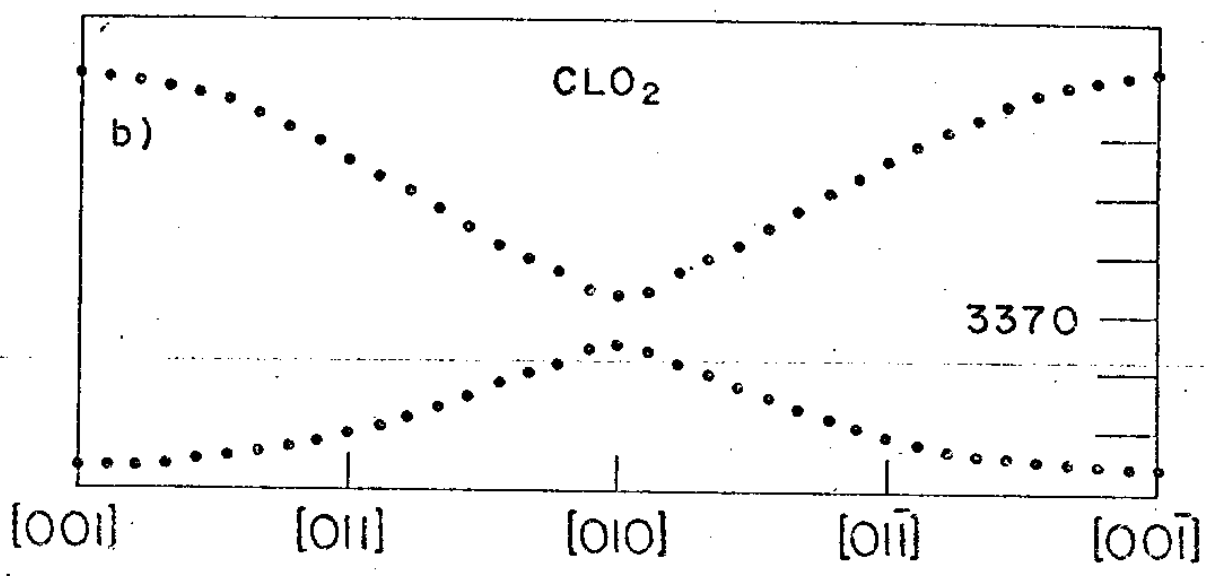
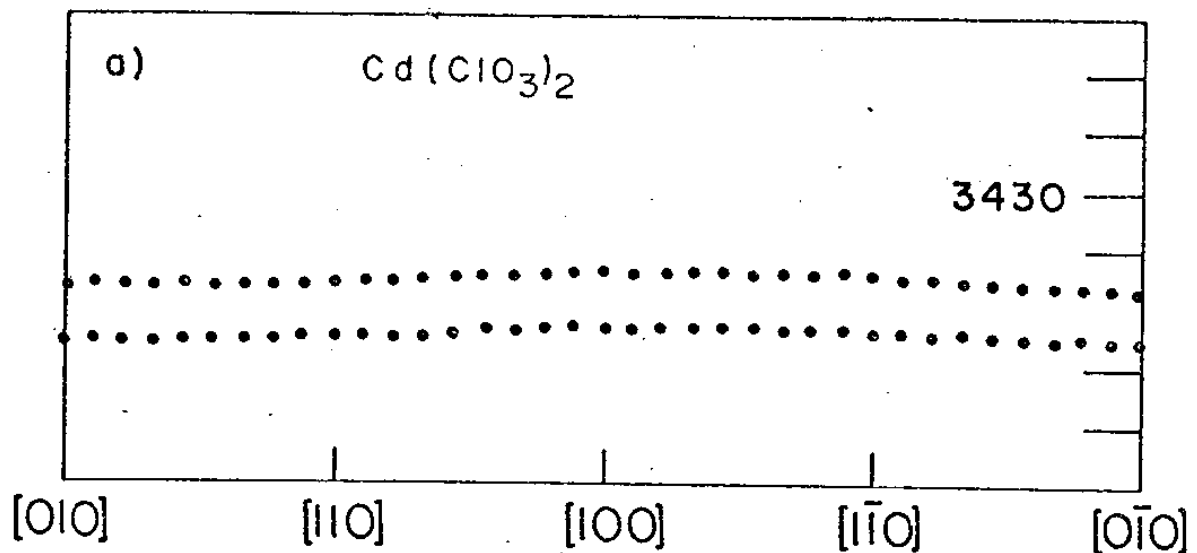
Da figura 4.3 cuja orientação mostra a melhor as linhas A e A' podemos medir em 3:1 a relação de intensidades das linhas A e A' e 1:0,83 a relação entre as separações hiperfinas das mesmas linhas. Essas relações correspondem respectivamente àquelas entre as abundâncias naturais e momentos magnéticos dos isótopos 35 e 37 do Cloro (84). Concluimos então que as espécies representadas por A contém o isótopo ^{35}Cl e aquelas por A' contém o isótopo ^{37}Cl . Os espaçamentos hiperfinos observamos ser iguais entre si em cada orientação.

Das variações angulares do campo magnético pudemos observar que as linhas de A e de A' assumem o mesmo comportamento; eles representam a mesma espécie.

A figura 4.7 apresenta variações angulares das linhas externas da espécie A sobre os planos:

- a) (001)
- b) (100), (isótopo ^{35}Cl).
- c) (010)

FIGURA 4.7 $\bar{\text{A}}\text{NGULO (graus)}$



Dessa figura podemos observar que os tensôres g e hiperfino são anisotrópicos. O comportamento no plano (001) é de isotropia do parâmetro hiperfino e pequena anisotropia de g .

A espécie (A,A') ocupa apenas uma posição de rede ("site").

A partir das variações angulares sôbre os planos (001), (100) e (010) e aplicando o método de cálculo apresentado no Apêndice B podemos obter os tensôres g e hiperfino. Na tabela 4.1 apresentamos os auto-valôres de g e os respectivos cossenos diretores das direções principais em relação aos eixos gráficos $[100]$, $[010]$ e $[001]$, bem como os valôres principais de tensor hiperfino (valôres experimentais partes isotrópica e anisotrópica) e seus correspondentes cossenos diretores. A tabela apresenta ainda os desvios com os quais foram fornecidos os resultados. Os erros nas componentes yy e zz do tensor hiperfino são maiores do que o na componente xx pois ocorrem em orientações onde os valôres dos campos magnéticos são obtidos com menor precisão.

A figura 4.8 apresenta as direções principais dos tensôres g e hiperfino em relação ao sistema de eixos cristalográficos $[100]$, $[010]$, $[001]$. Considerando-se que em nossas medidas de RPE o erro na orientação do campo magnético não é menor do que 2° , concluímos que houve uma boa colinearidade, para a espécie A, dos tensôres g e hiperfino. As direções principais xx (menor g e maior hiperfino) podemos dizer que se colocaram ao longo da direção $[001]$ cristalográfica. As direções principais yy e zz estão no plano bc entre 15° e 18° deslocadas dos eixos $[010]$ e $[100]$ respectivamente.

4.1.1.2 - A Estrutura B

A estrutura B está caracterizada nos espectros por 16 linhas de ressonância correspondendo a 4 grupos de 4 linhas cada. Essa estrutura corresponde a interação de um spin eletrônico $S = 1/2$ com dois nucleares não equivalentes $I_1 = I_2 = 3/2$ (ver secção A.3.2.4 do apêndice A).

A estrutura B pode ser vista nos espectros das figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Das figuras se observa que, a exemplo das linhas da espécie A, as intensidades das linhas B são todas iguais. Observe-se ainda que as duas interações com os spins nucleares originam espaçamentos hiperfinos diferentes: um maior entre os 4 conjuntos de 4 linhas e outro menor entre as 4 linhas de cada um dos 4 conjuntos. A

A

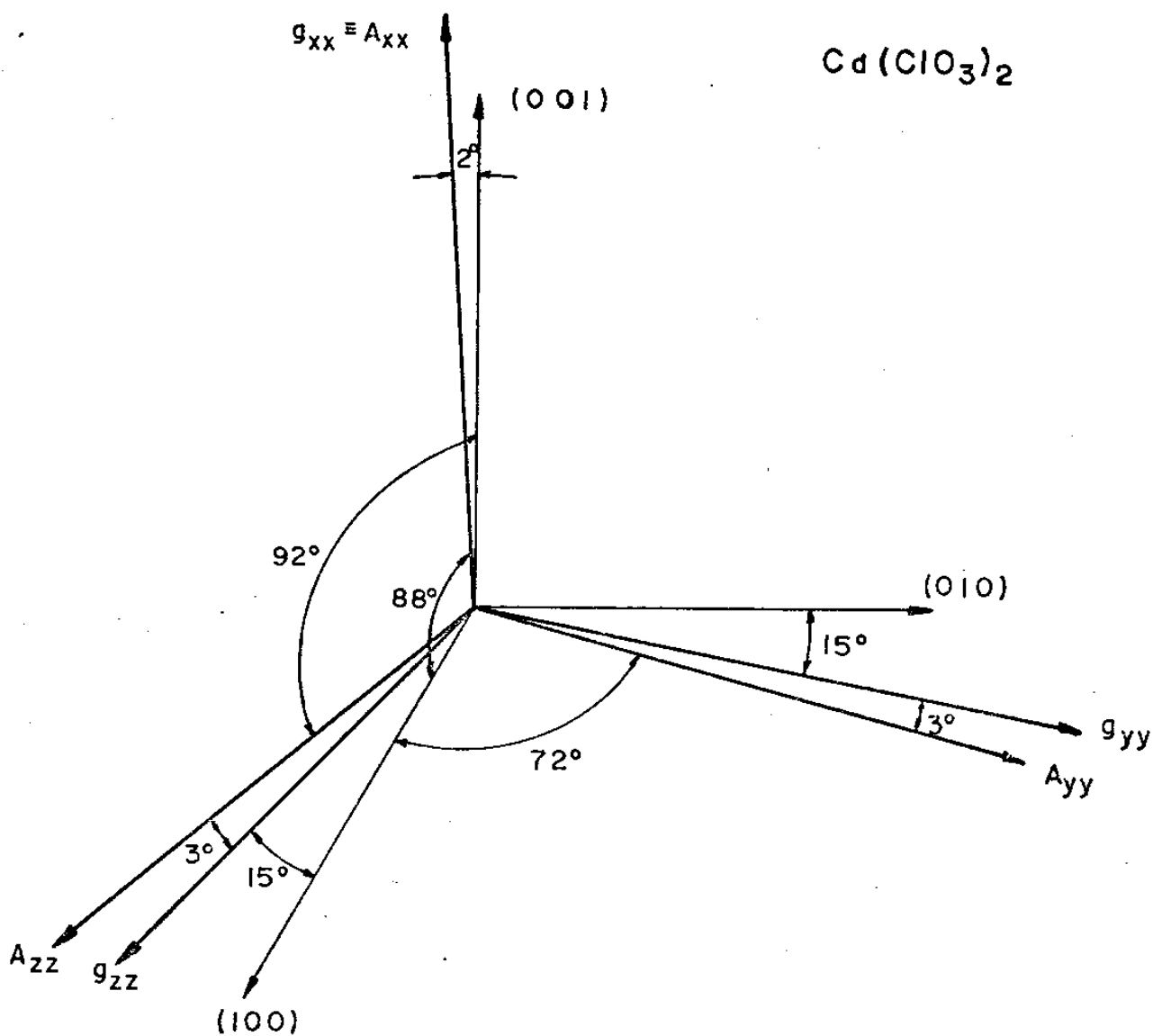


FIGURA 4.8

ORIENTAÇÃO DOS TENSÔRES

intensidade das linhas de B é cerca de 3 vezes menor que a das linhas de A.

A figura 4.9 apresenta a variação angular das 16 linhas da espécie B sobre o plano (100). Para as orientações em torno da direção $[010]$ a obtenção das posições das linhas é impraticável pois as linhas estão colapsadas ao centro dos espectros. A figura 4.10 apresenta variações angulares das posições médias dos grupos de 4 linhas mais externos da estrutura de linhas B sobre os planos:

- a) (001)
- b) (100)
- c) (010)

A observação dessas variações angulares mostra que a espécie B segue o comportamento das linhas da espécie A em termos do comportamento das posições médias dessas estruturas. Tal conclusão será importante na identificação da espécie B. Dessas variações angulares observamos anisotropias de g e do parâmetro hiperfino.

A espécie B ocupa apenas uma posição de rede ("site").

A partir das variações angulares do campo magnético sobre os planos (001), (100) e (010) e aplicando o método de cálculo apresentado no apêndice B pudemos obter os tensões g e hiperfino (o da interação responsável pelo maior espaçamento). Na tabela 4.1 apresentamos os auto-valores desses tensões e seus respectivos cossenos diretores das direções principais em relação aos eixos cristalográficos $[100]$, $[010]$ e $[001]$. Para o tensor hiperfino apresentamos os valores experimentais e as partes isotrópicas e anisotrópica. A tabela apresenta ainda os desvios nas medidas.

Não fizemos os cálculos para o tensor hiperfino da interação de menor espaçamento. Os valores desses espaçamentos em nossos espectros variaram de aproximadamente 3 gauss a 11 gauss. Os erros cometidos nas medidas desses parâmetros, principalmente para aquelas orientações em torno das direções $[010]$ e $[100]$, são grandes pois seus valores (principalmente os menores) são da ordem de grandeza dos desvios nas medidas dos campos magnéticos. Assim, devido a propagação de erros que há em todo processo de medida e cálculo, e que neste caso foi significativamente grande, não fazia sentido os cálculos do tensor em questão. Podemos afirmar que o maior espaçamento para essa interação ocorre entre 10 e 12 gauss e que o menor espaçamento é com

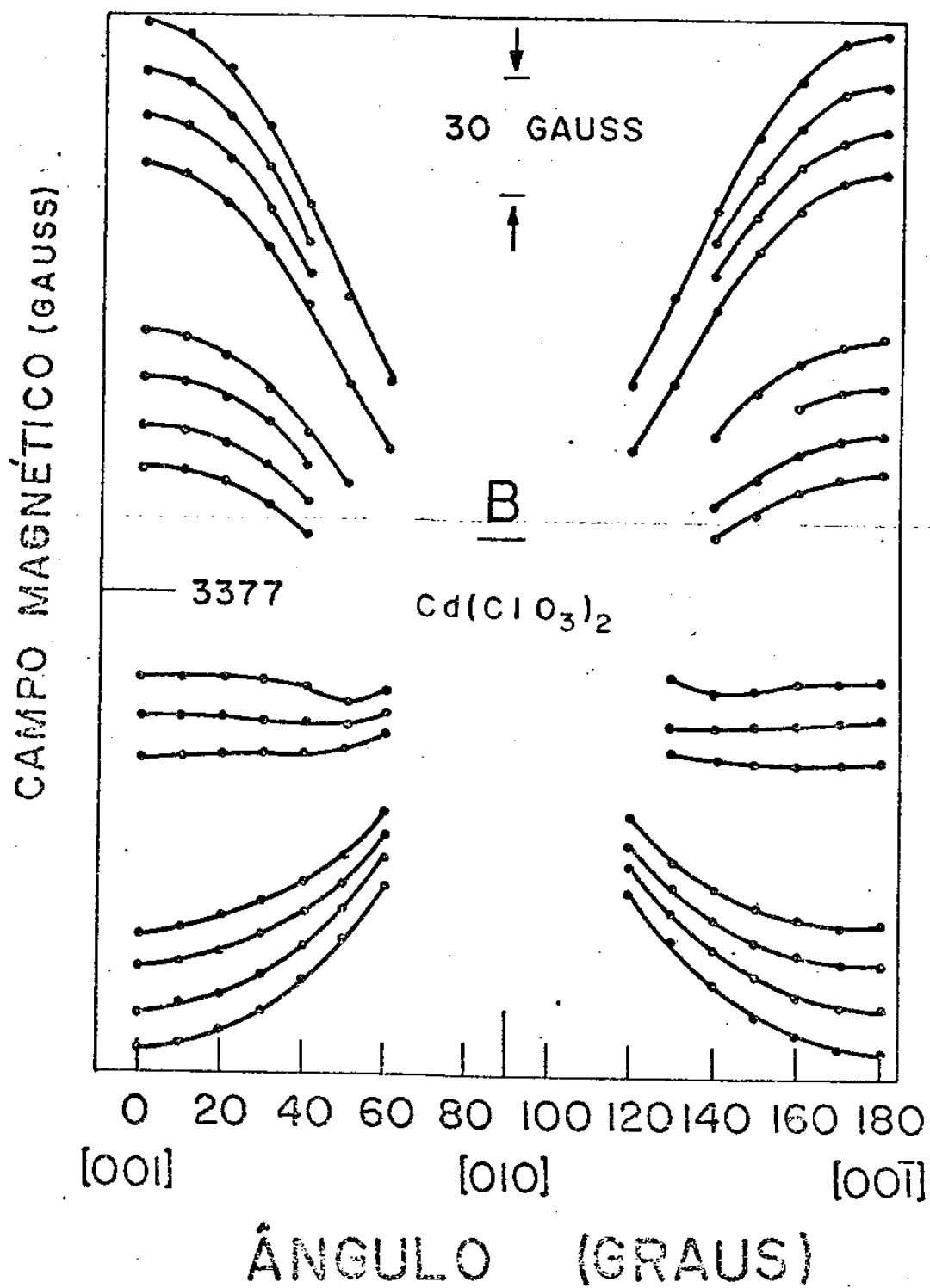


FIGURA 4.9

Â N G U L O (G R A U S)

C A M P O M A G N E T I C O (G A U S S)

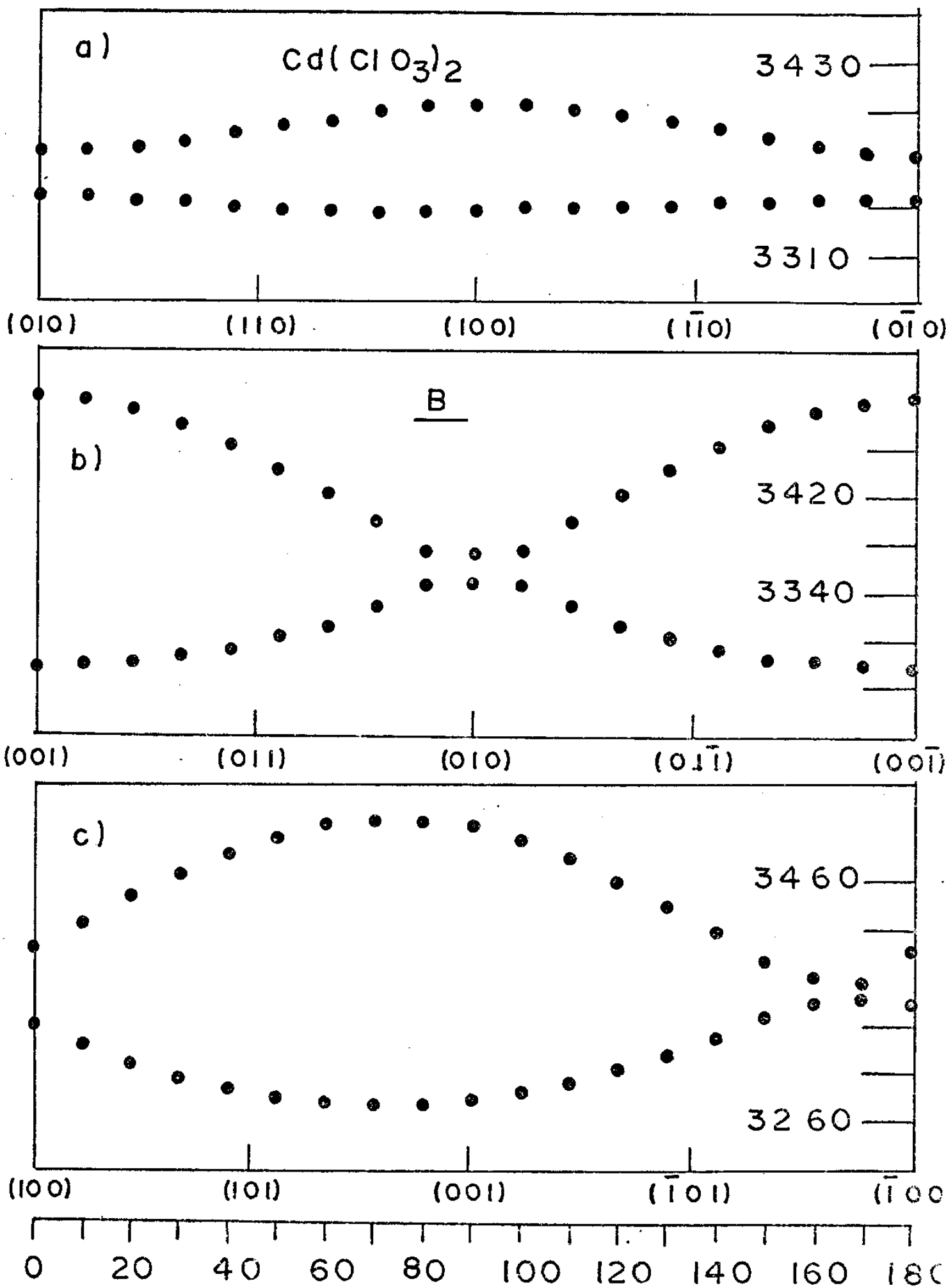


figura 4.10

certeza menor do que 3 gauss.

A figura 4.11 apresenta as direções principais dos tensôres g e hiperfino em relação ao sistema de eixos cristalográficos $[100]$, $[010]$ e $[001]$.

Observamos dessa figura uma boa concordância nas direções XX de g e do parâmetro hiperfino se levarmos em conta nosso erro ao avaliar ângulos. Para as componentes YY e ZZ a concordância não é tão boa como a encontrada para a espécie A isto porque, tendo B um maior número de linhas e de intensidade menor que A, o erro nas determinações de B é maior.

4.1.1.3 - A Estrutura C

A espécie C é constituída por uma única linha não apresentando interação hiperfina. É o caso de interação fina com spin eletrônico $S = 1/2$ como discutido na secção A.3.2.1 do Apêndice A.

A espécie C pode ser vista nos espectros das figuras de 4.1 a 4.5. Na figura 4.5 onde temos um espectro obtido a um intervalo de campo ("range") pequeno e com um ganho pequeno, a linha da espécie C pode ser vista com detalhe. A intensidade da linha C encontramos ser da ordem de 10 vezes maior que aquela das linhas da espécie A.

A figura 4.12 apresenta variações angulares das linhas de espécie C sobre os planos cristalográficos:

- a) (1 0 0)
- b) (0 1 0)
- c) (0 0 1)

Essas variações angulares mostram, evidentemente, uma anisotropia no fator- g da espécie.

A espécie C ocupa apenas uma posição de rede("site").

A partir das variações angulares do campo magnético(figura 4.12) e aplicando o método de cálculo do Apêndice B podemos obter os valores principais do tensor g bem como seus respectivos cossenos diretores das direções principais em relação aos eixos $[100]$, $[010]$, $[001]$. A tabela 4.1 apresenta esses resultados e os desvios nas medidas.

A figura 4.13 mostra a orientação do centro C, através das direções principais do tensor g , na malha do Clorato de Cádmio, em relação ao sistema de eixos $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$ e $[0\ 0\ 1]$ cristalográficos.

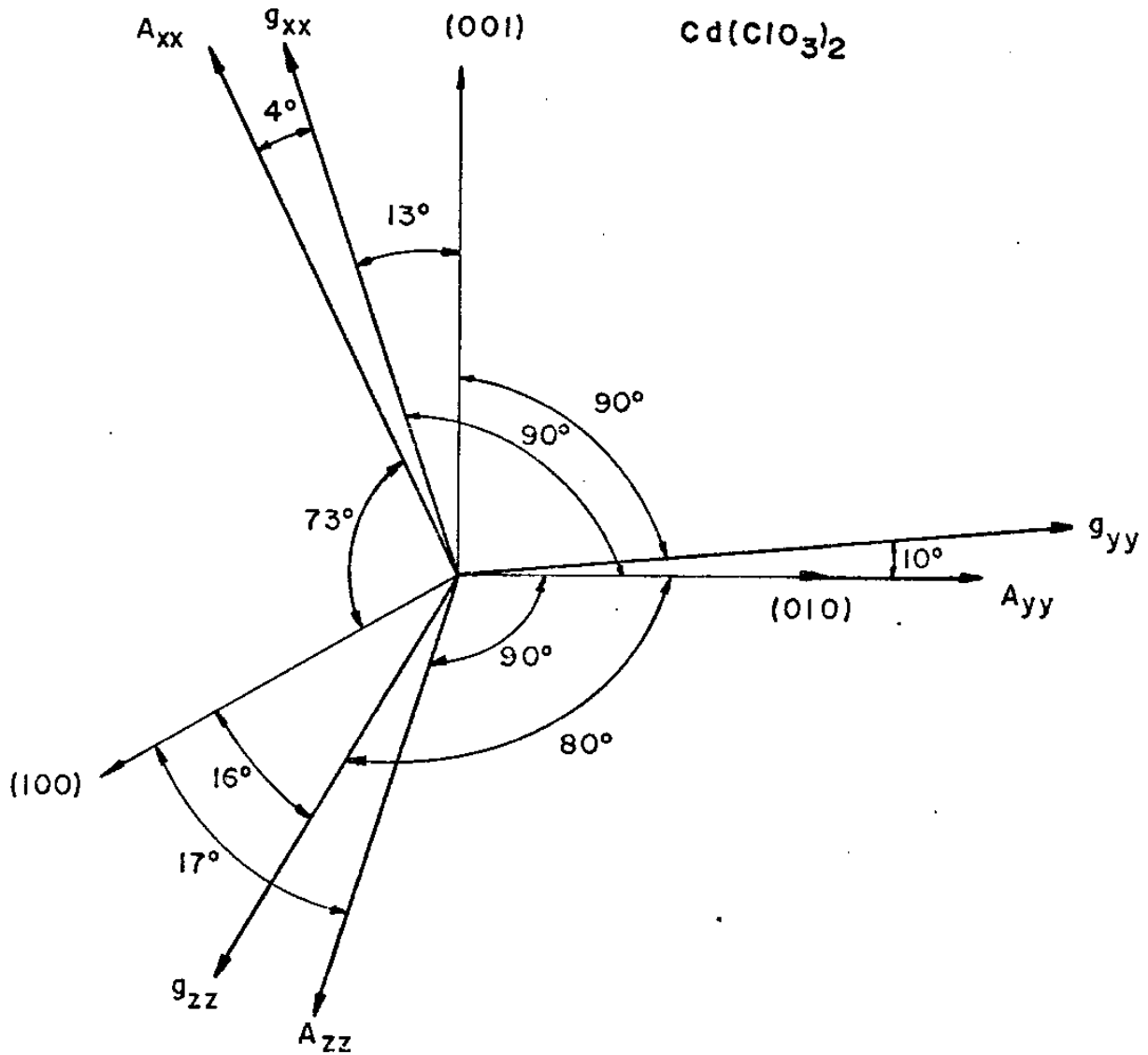


FIGURA 4.11

ORIENTAÇÃO DOS TENSORES

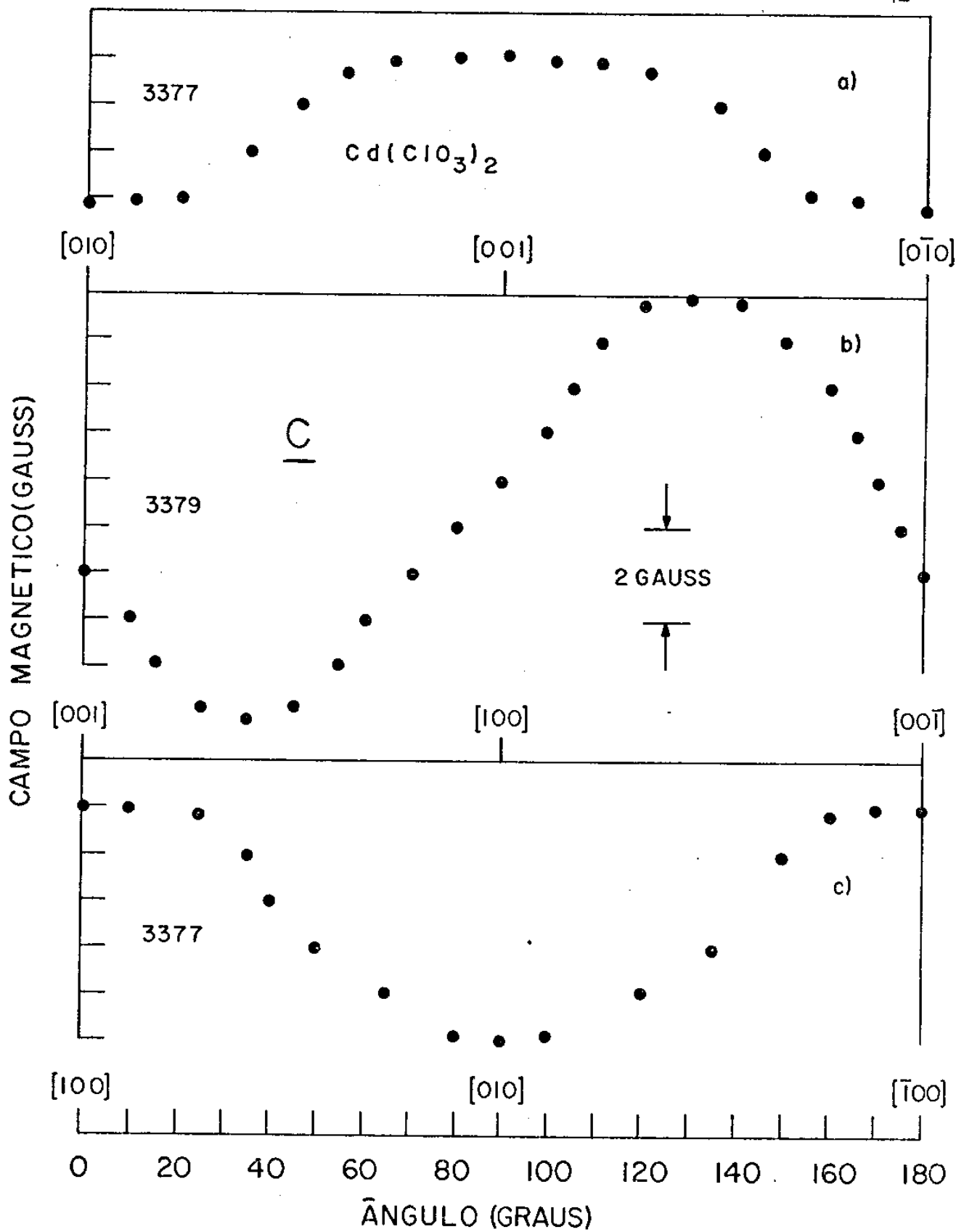


FIGURA 4.12

C

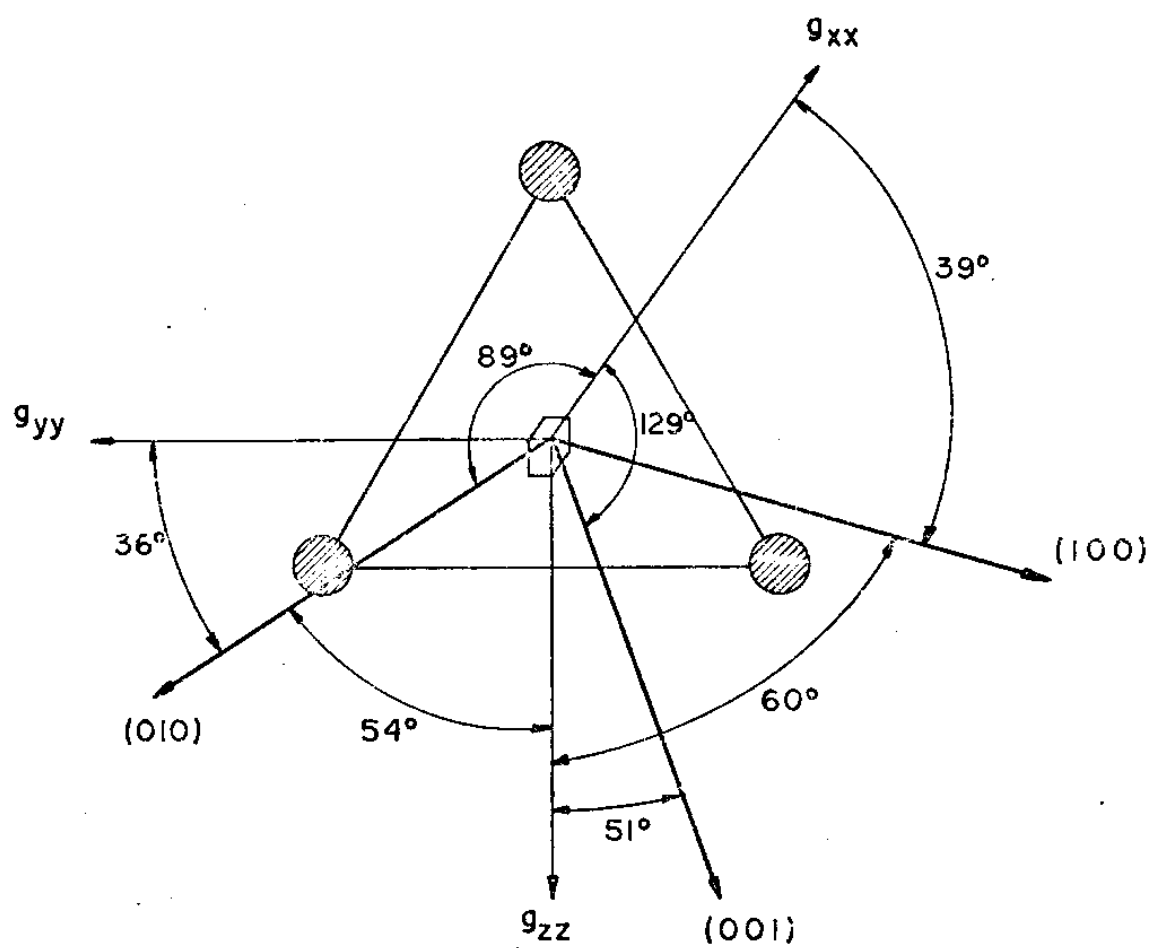


FIGURA 4.13 ORIENTAÇÃO DO TENSOR g

Observamos que a direção $\underline{xx}$ de g (menor valor de g) está sobre o plano $\underline{ac}$ fazendo um ângulo de aproximadamente 39° com a direção $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$. A precisão nas orientações $\underline{yy}$ e $\underline{zz}$ é pequena pois temos uma axialidade para os auto valores correspondentes como se pode observar da tabela 4.1.

4.1.1.4 A estrutura D

A estrutura D corresponde a 7 linhas de ressonância igualmente espaçadas com intensidade diferentes. Corresponde a uma interação hiperfina de um spin eletrônico $S=1/2$ com um nuclear $I=3/2$ proveniente da interação dos dois núcleos de spin $I_1 = I_2 = 3/2$ (ver secção A.3.2.3 do Apêndice A).

Os espaçamentos hiperfinos observamos ser iguais entre si para cada orientação e a relação entre as intensidades das 7 linhas encontramos como 1:2:3:4:3:2:1. Tais conclusões podem ser tiradas da observação do espectro da figura 4.1 que corresponde a um resultado obtido com um cristal irradiado com Raios- γ . Para os cristais irradiados com raios X tal espécie também pode ser observada, porém apresenta intensidades extremamente fracas. Os cálculos finais que apresentamos e oes tudo que fizemos da espécie D se realizaram com base em espectros de cristais irradiados com Raios- γ e posteriormente sujeitos a radiação Ultra-Violeta. Tais resultados apresentamos e discutimos na secção 4.2.

A figura 4.14 apresenta variação angular das 7 linhas da espécie D sobre o plano (010) e a figura 4.15 apresenta variações angulares das linhas externas de D sobre os planos:

- a) (001)
- b) (100)
- c) (010)

Nessas variações os pontos em torno das direções $\begin{bmatrix} 100 \end{bmatrix}$ e $\begin{bmatrix} 010 \end{bmatrix}$ foram obtidos com o auxílio da aplicação do método dos mínimos quadrados por um computador pois diretamente dos espectros não era possível obtê-los.

Das figuras 4.14 e 4.15 observamos que os tensôres g e hiperfinos são anisotrópicos havendo pequena anisotropia no plano (001).

Observamos ainda dos espectros que a espécie D ocupa apenas uma posição de rede ("site").

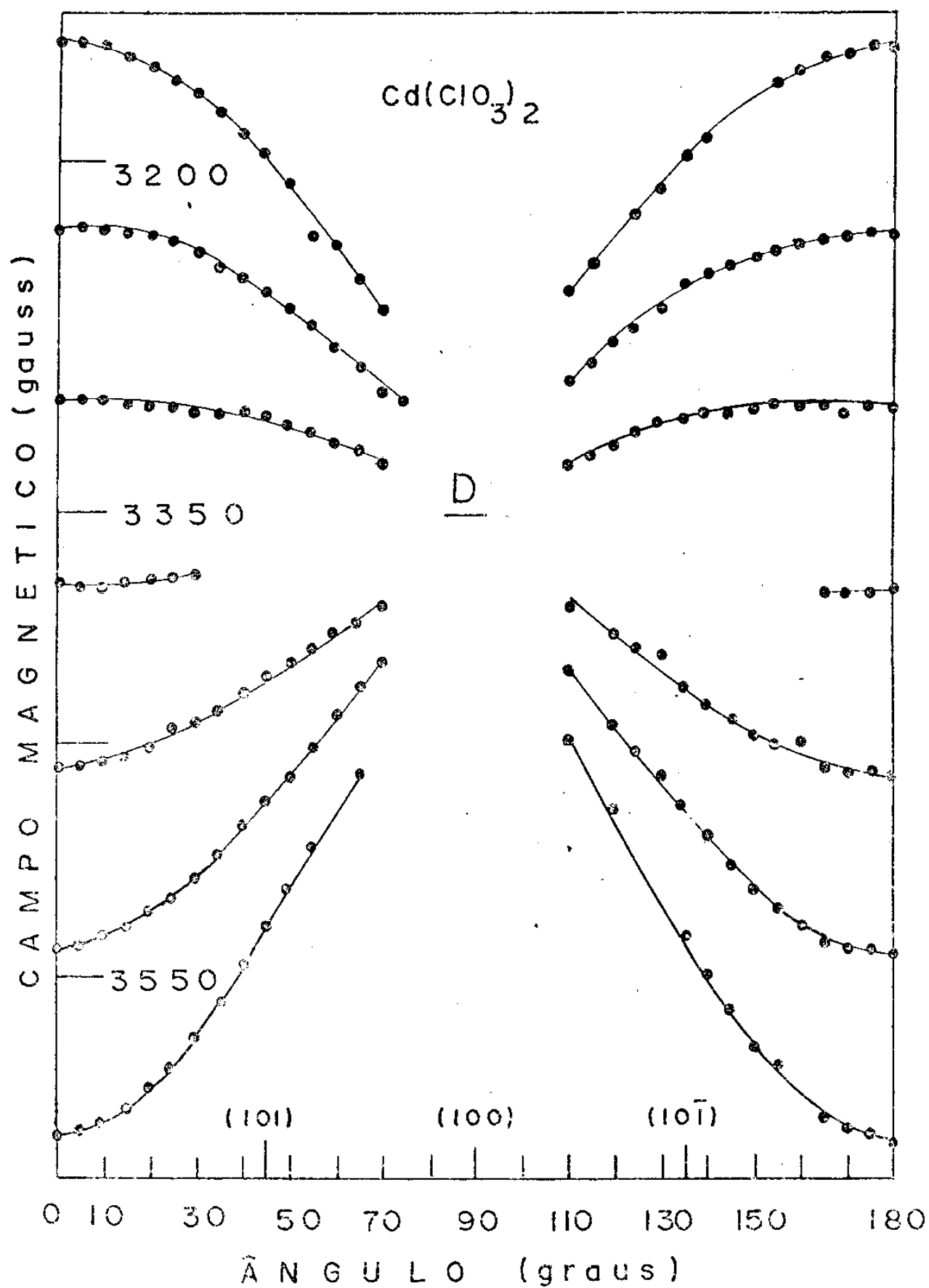


figura 4.14

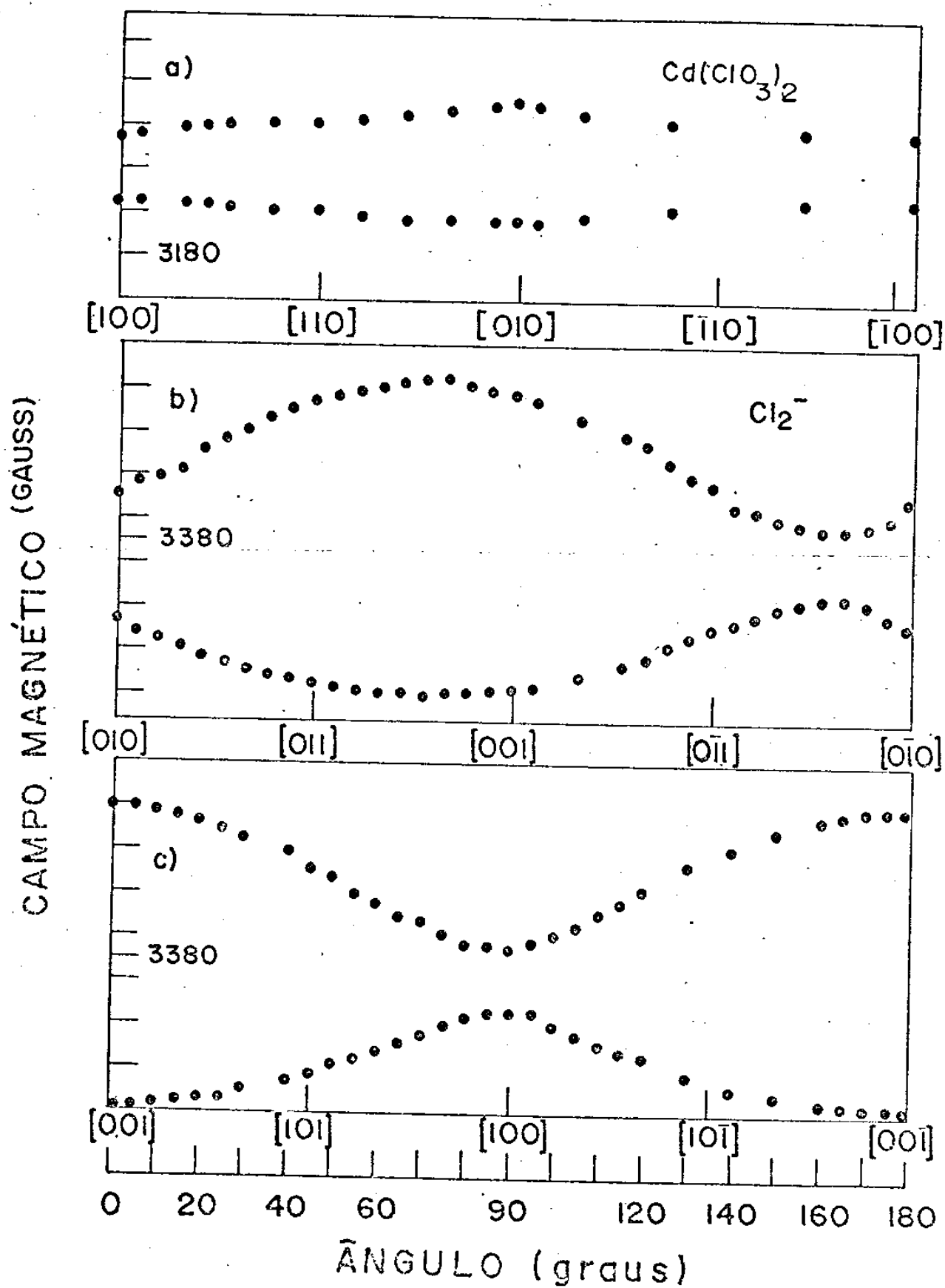


FIGURA 4.15

A partir das variações angulares nos tres planos indicados e utilizando o método de cálculo do Apêndice B obtivemos os tensôres g e hiperfino. A tabela 4.2 apresenta os auto-valôres desses tensôres bem como os respectivos cossenos diretores das direções principais. Para o tensor hiperfino fornece os valores experimentais e as partes isotrópicas e anisotrópicas. A tabela apresenta ainda os desvios com os quais se fornecem os resultados. A precisão nos resultados para a espécie D é menor do que aquela com que se fornece os resultados das outras espécies estudadas. Isso se deve ao fato de que por apresentar um espaçamento hiperfino grande os intervalos de campo ("range") usados nos espectros para obter as linhas D foram maiores que os das outras espécies proporcionando maior erro nas medidas do campo magnético.

A figura 4.16 apresenta a orientação dos tensôres g e hiperfino na malha do Clorato de Cádmio irradiado em relação aos eixos cristalográficos $[100]$, $[010]$ e $[001]$. Dentro do erro experimental as componentes xx de g e do parâmetro hiperfino são coincidentes. Para os componentes yy e zz dos tensôres a precisão é pequena face a axialidade observada para essas componentes.

4.2 - Irradiação Ultra-violeta. Estabilidade das espécies.

Submetemos cristais de Clorato de Cádmio irradiado a 5Mrad e 10Mrad com raios γ à luz ultra-violeta de uma lâmpada de Mercúrio segundo o procedimento da secção 2.3. Nosso procedimento não foi seletivo, todas as linhas emitidas pela lâmpada (entre 500m e 250 m) estiveram presentes simultaneamente.

A orientação adotada para os cristais nessa experiência foi aquela ao longo da direção $[001]$ sobre o plano (100). A figura 4.17 mostra em a) o espectro para essa orientação antes da irradiação ultra-violeta, onde as quatro espécies estudadas estão presentes. A parte b) da figura 4.17 apresenta um espectro na mesma orientação anterior após 4 horas de irradiação U.V. Como se pode observar as espécies A e B quase que desapareceram enquanto a espécie C ainda aparece com intensidade razoável. A espécie que designamos por D sofreu um aumento na sua intensidade após tal irradiação U.V.. É da figura 4.17 b) que se pode estudar melhor a espécie D pois nesse caso ela tem maior intensidade e o espectro está de certa forma mais "limpo" das linhas de outra espécie. Observamos que após 4 horas de ir-

TABELA 4.2

RADICAL D	COSSENO DIRETORES		
	[100]	[010]	[001]
$g_{xx} = 2.003$	-0.051 (93°)	0.306 (72°)	0.951 (18°)
$g_{yy} = 2.030$	0.953 (18°)	0.300 (73°)	-0.045 (93°)
$g_{zz} = 2.029$	-0.299 (107°)	0.903 (25°)	-0.307 (108°)
$g_{md} = 2.021$			
$A_{xx} = 97$	-0.033 (92°)	0.324 (71°)	0.945 (19°)
$A_{yy} = 23$	0.748 (42°)	0.634 (51°)	-0.192 (101°)
$A_{zz} = 14$	-0.662 (131°)	0.701 (45°)	-0.264 (105°)
Valores do tensor hiperfino em gauss. $\Delta \varepsilon_{xx} = 0.002$; $\Delta \varepsilon_{yy} = \Delta \varepsilon_{zz} = 0.004$; $\Delta A_{xx} = 4$; $\Delta A_{yy} = \Delta A_{zz} = 6$.			

D

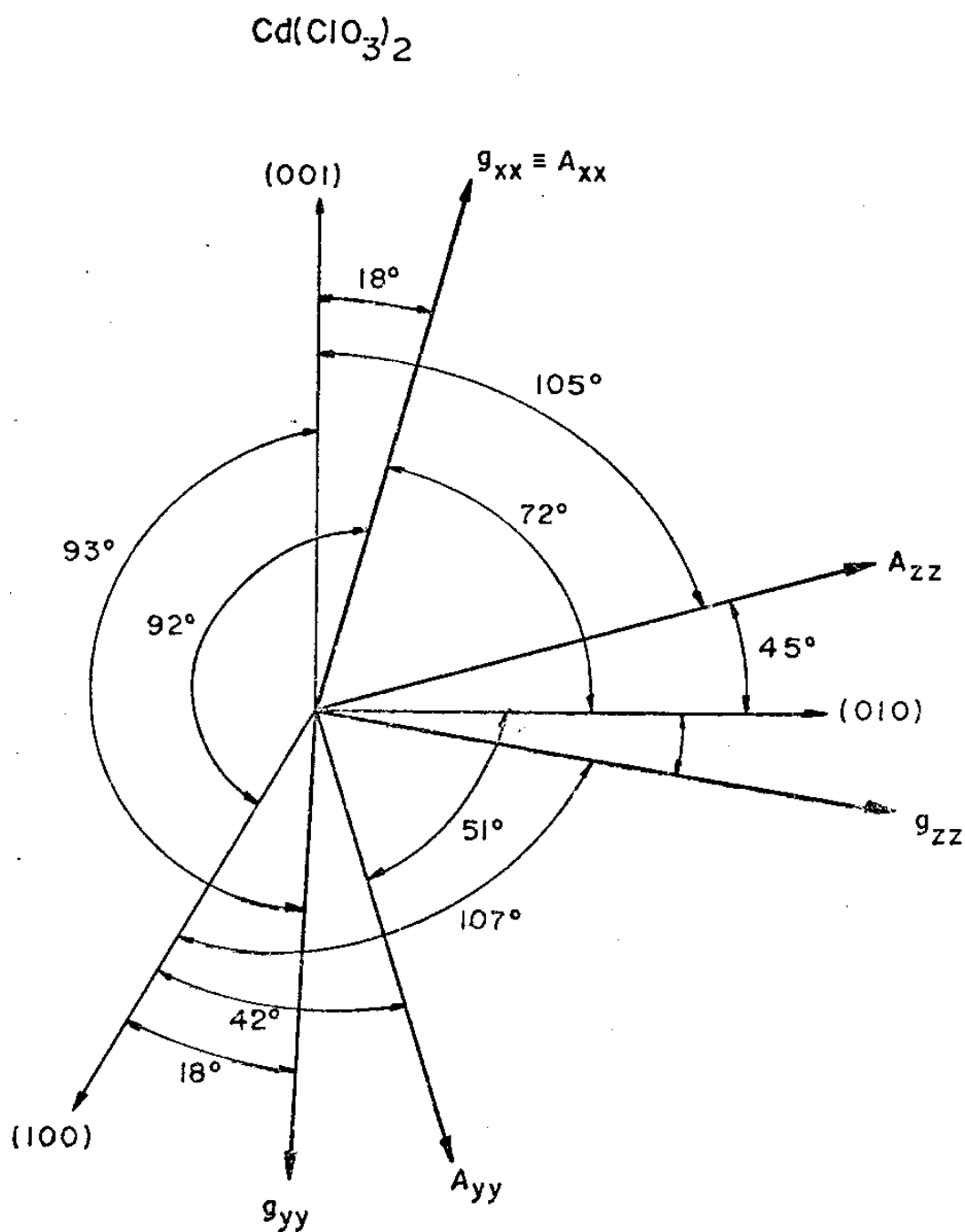
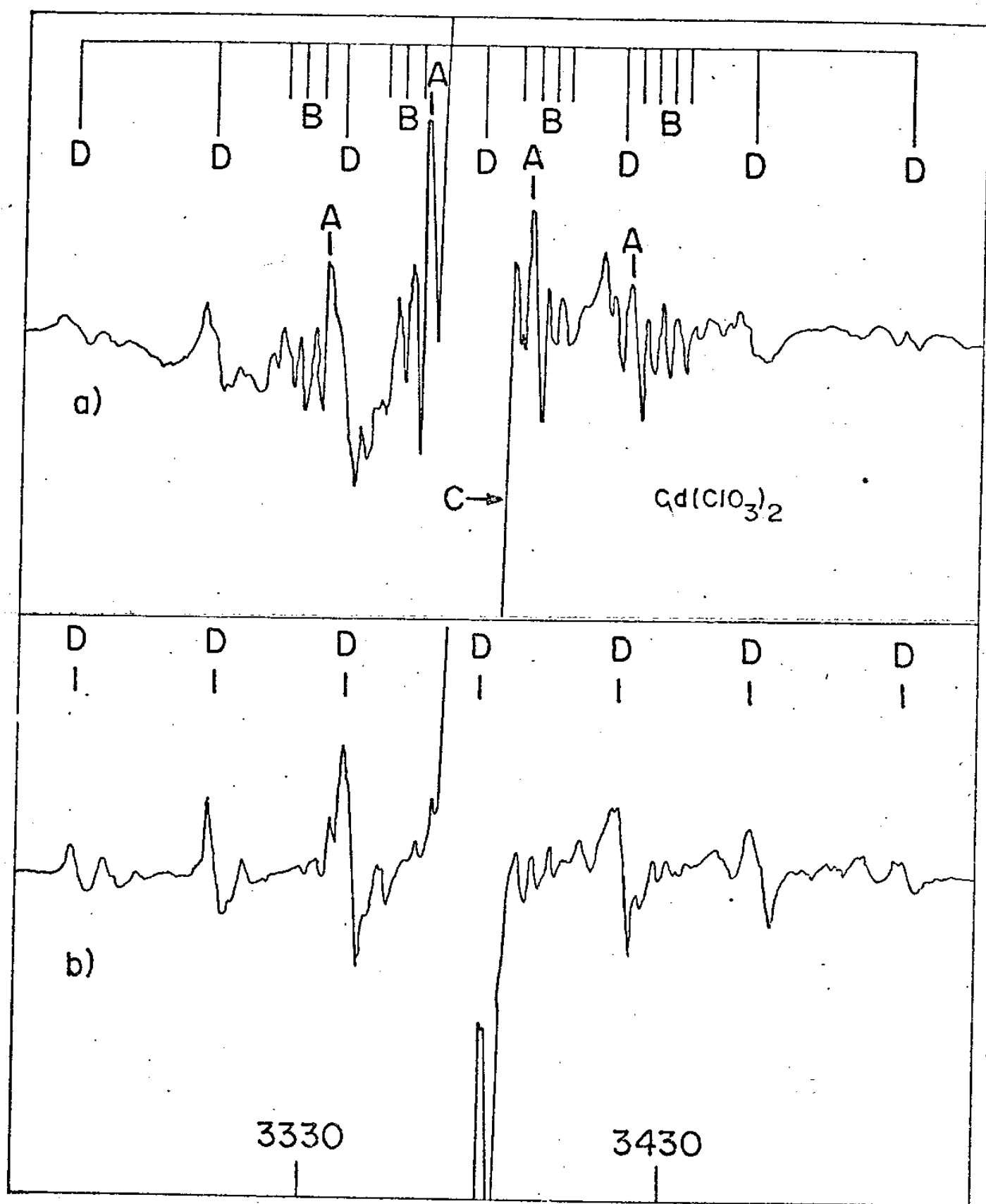


FIGURA 4.16 ORIENTAÇÃO DOS TENSORES

FIGURA 4.17



radiação ultra-violeta a intensidade de A diminui em cerca de 90%, a de B diminui em cerca de 85%, a de C diminui aproximadamente 35% e a de D aumentou em torno de 60%. Isso mostra que em termos de irradiação U.V. a estabilidade das espécies aumenta de A para B depois para C sendo D a espécie mais estável no processo.

A figura 4.18 apresenta o comportamento das 4 espécies sob irradiação ultra-violeta. As intensidades RPE das linhas foram normalizadas em relação a intensidade sem iluminação U.V. para cada espécie. Da figura observamos a maior estabilidade da espécie C e o rápido desaparecimento da espécie A a qual após apenas 1 hora de iluminação diminui sua intensidade em cerca de 60%. As linhas da espécie D aumentam sua intensidade em determinada proporção com o tempo de iluminação e as da espécie B diminuem sua intensidade numa proporção um pouco maior. O comportamento observado sugere que o desaparecimento de B em parte possa justificar o aumento de D. É possível também considerar que, em parte, o desaparecimento de A favorece o aumento de D. Dos resultados do tratamento térmico poderemos aclarar melhor tal ponto.

4.3 - Tratamento Térmico. Estabilidade das Espécies.

Cristais de Clorato de Cádmio irradiados foram submetidos a um tratamento térmico isocrono segundo procedimento discutido na seção 2.4.

O comportamento das espécies A e C foi analisado a partir do recozimento térmico de cristais irradiados com raios-X montados com o campo magnético sobre o plano (100) ao longo da direção $[011]$. O comportamento das espécies B e D foi analisado a partir do recozimento térmico de cristais irradiados com raios montados com o campo magnético sobre o plano (100) ao longo da direção $[001]$.

Os cristais irradiados com raios X ou γ adquirem uma coloração entre laranja escuro e marrom claro. Quando os cristais irradiados são submetidos ao processo térmico isocrono não recuperam sua transparência porque muitos defeitos permanecem.

A figura 4.19 mostra espectros de RPE para cristais irradiados com raios-X e com o campo ao longo da direção $[011]$ nas temperaturas de 30°C e 140°C. Nessa figura vemos as linhas das espécies A e C. A 140°C apenas a linha é observada, as linhas das outras espécies estão praticamente eliminadas.

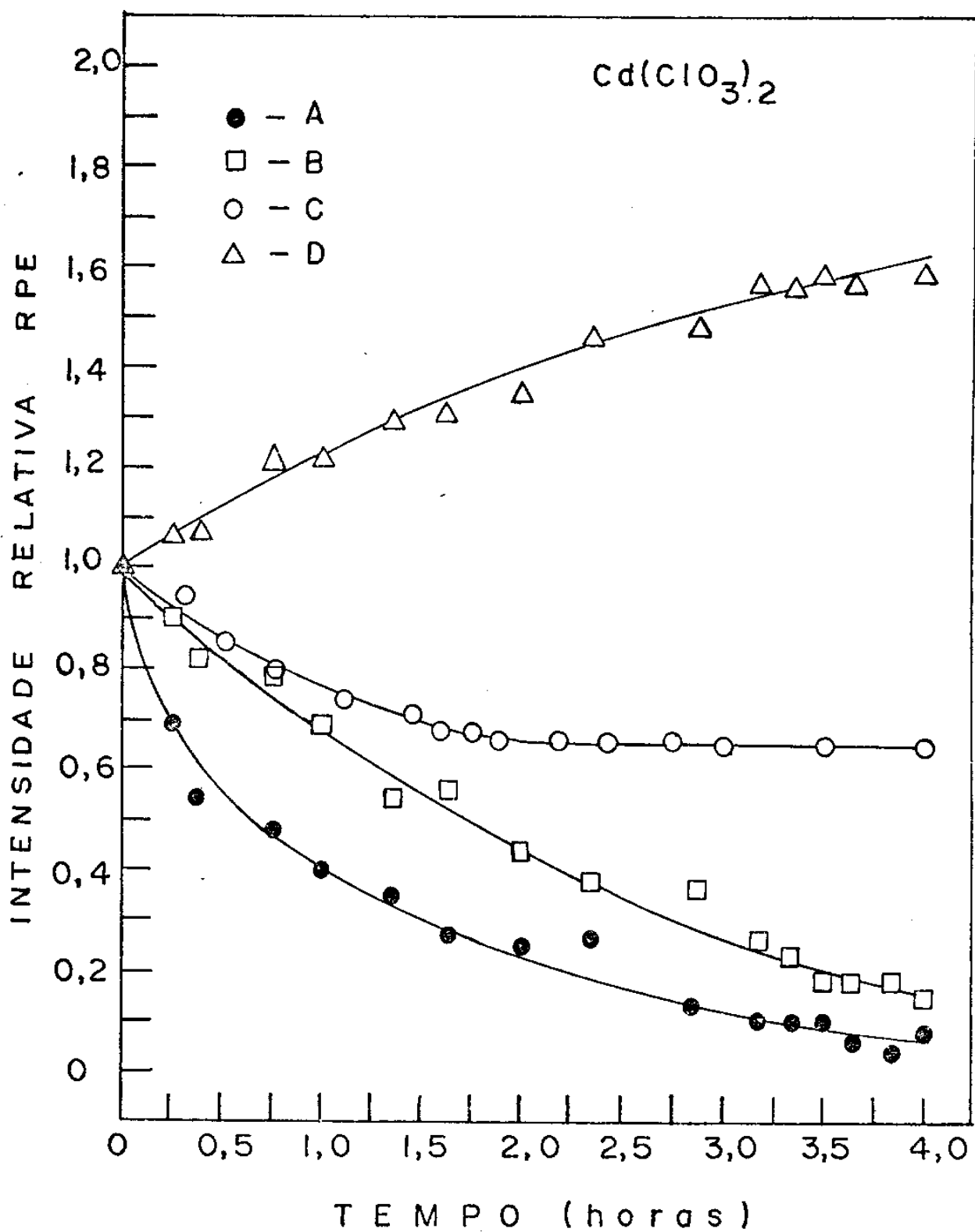


figura 4.18

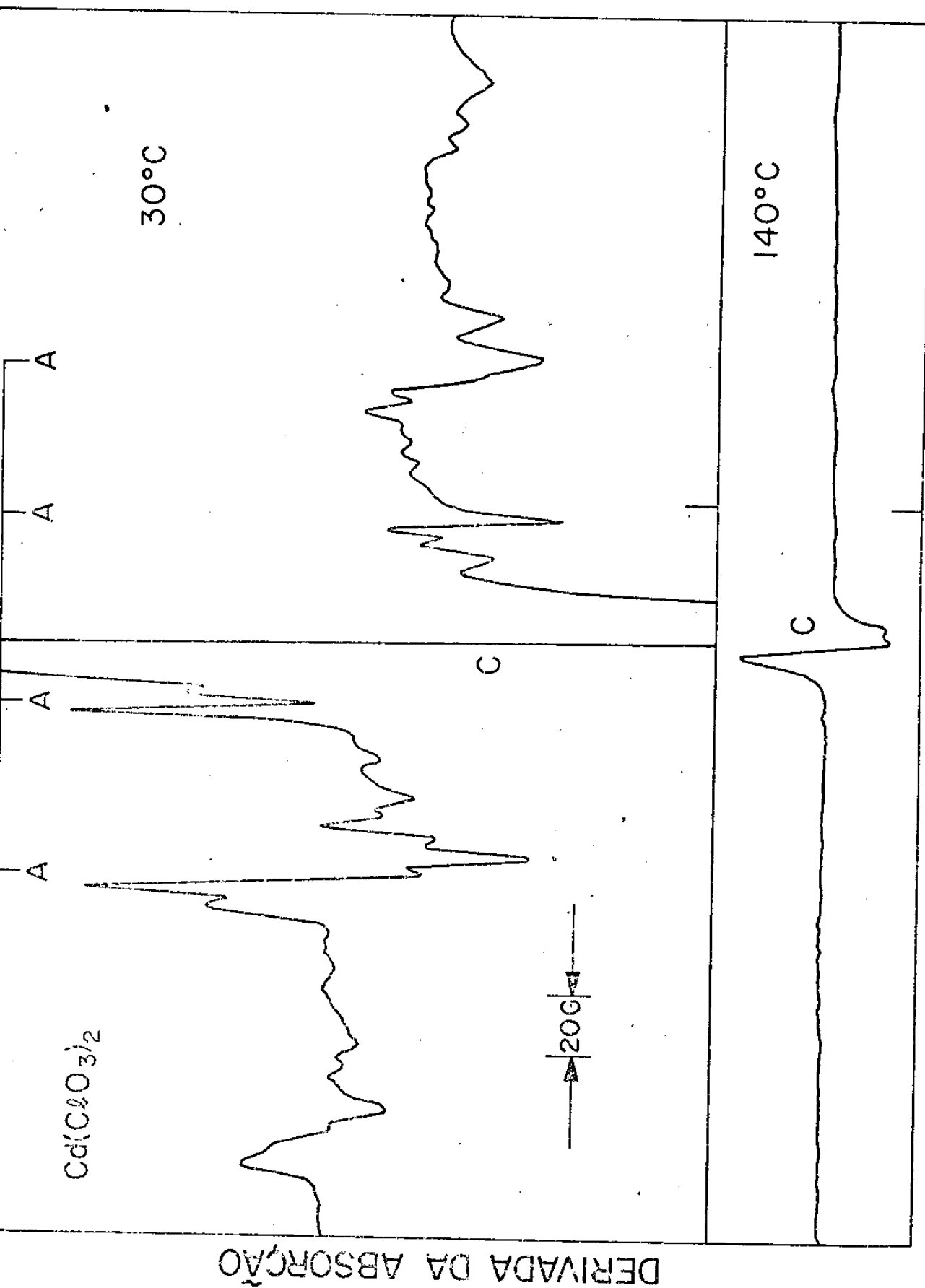


FIGURA 4.19

Não pudemos aquecer as amostras além de 153°C pois a partir ' dessa temperatura os cristais de Clorato de Cádmio se rompem tornando-se esbranquiçados e quebradiços.

A figura 4.20 apresenta espectros de RPE semelhantes aos da ' figura 4.19 com a diferença que foram obtidos com um ganho menor para que se pudesse estudar o comportamento da linha C. Vemos na figura 4.20 o efeito sobre a linha C do tratamento térmico até 125°C .

As figuras 4.21 e 4.22 apresentam os comportamentos sob o processo térmico das espécies que estudamos. A figura 4.21 apresenta ' as espécies A, B e C e a figura 4.22 apresenta as espécies B e D. Na ' figura 4.21 as intensidades estão normalizadas àquelas que ocorrem a 30°C para cada espécie. Na figura 4.22 as intensidades RPE estão normalizadas a intensidade da espécie D a 95°C .

Dessas figuras observamos que a 120°C as diminuições nas intensidades das espécies são: A (65%), B (100%), C (55%), D (65%).

Das figuras e desses dados concluímos que a estabilidade dos ' centros cresce na seguinte ordem: B, A, D e C. Os recozimentos ocorrem nos seguintes intervalos de temperatura, respectivamente: ' B (50°C a 100°C), A (50°C a 140°C), D (100°C a 130°C), C (80°C a ' 160°C).

Essas diferenças entre os intervalos de temperatura onde ' ocorrem os recozimentos das espécies são importantes porque permitem separar razoavelmente os radicais para estudos.

A observação da figura 4.22 nos permite ainda ver que exatamente no intervalo de temperatura onde a espécie B se recompõe pelo aquecimento, a espécie D sofre um aumento na sua intensidade. Evidentemente ' que a proporção da diminuição de B nesse intervalo é maior do ' que a proporção do aumento de D no mesmo intervalo. Esse fato sugere que parte de B possa estar se transformando em D no processo térmico justificando assim o aumento na intensidade de RPE de D até os 95°C . Conclusão semelhante, para B e D pudemos obter do processo de irradiação U.V. como mostra a figura 4.18.

As figuras 4.21 e 4.22 nos mostram que o processo térmico de ' recozimento das espécies A, B, C e D é um processo de primeira ordem. Aos nossos resultados aplicamos então o método exposto no Apêndice C ' e calculamos as energias de ativação e os fatores de frequência para ' os radicais.

A figura 4.23 apresenta um gráfico de Arrhenius representando '

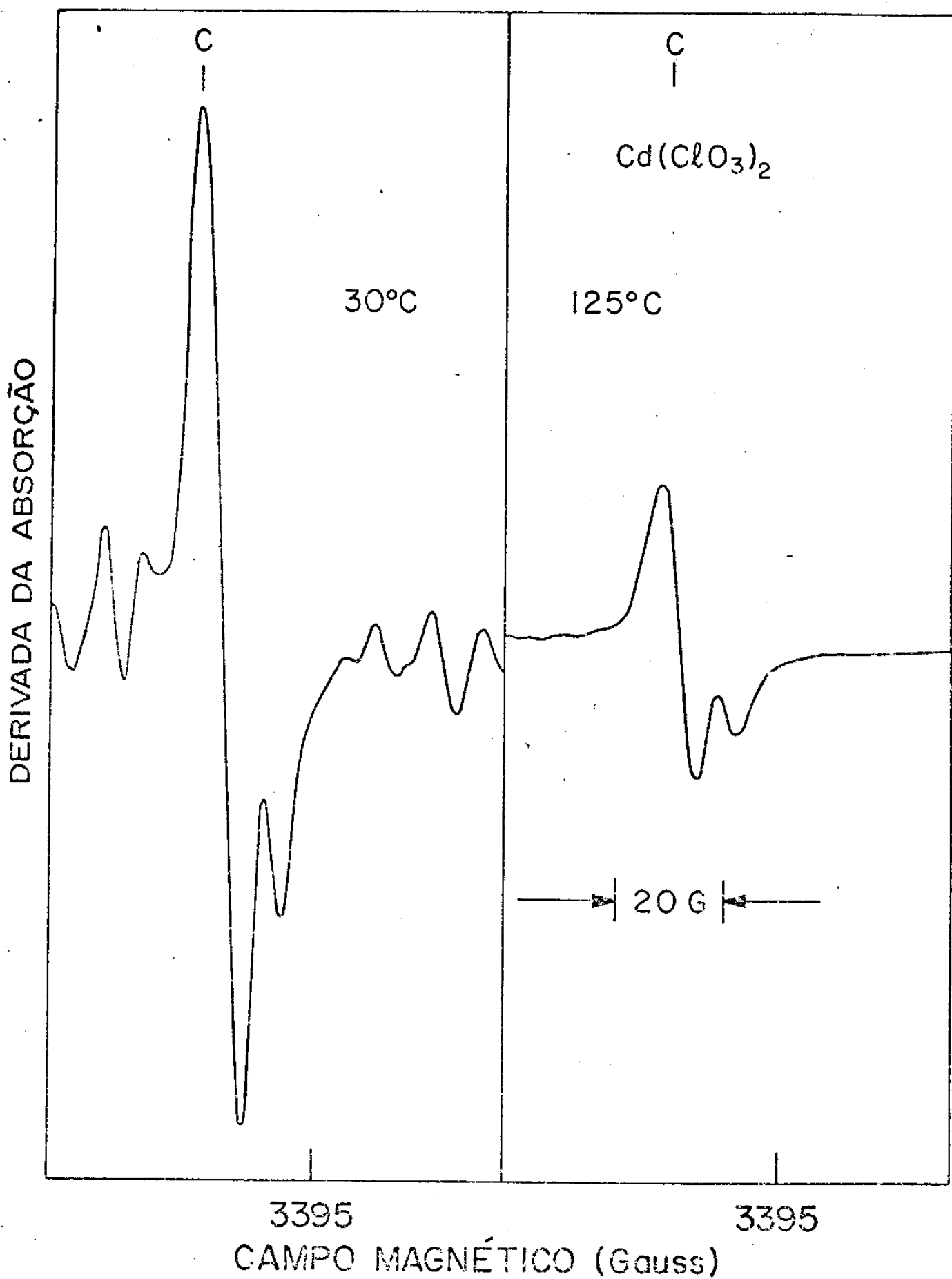


FIGURA 4.20

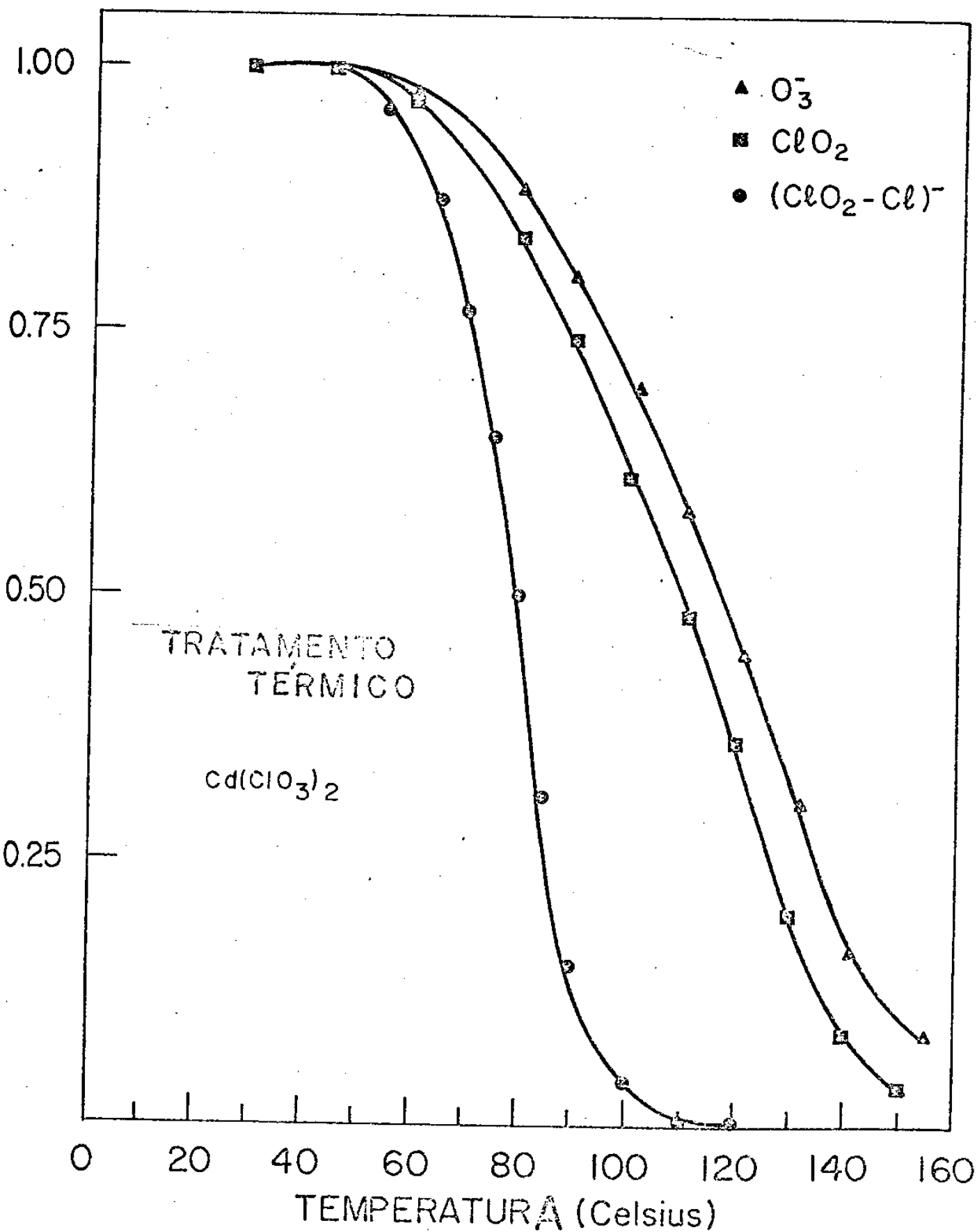
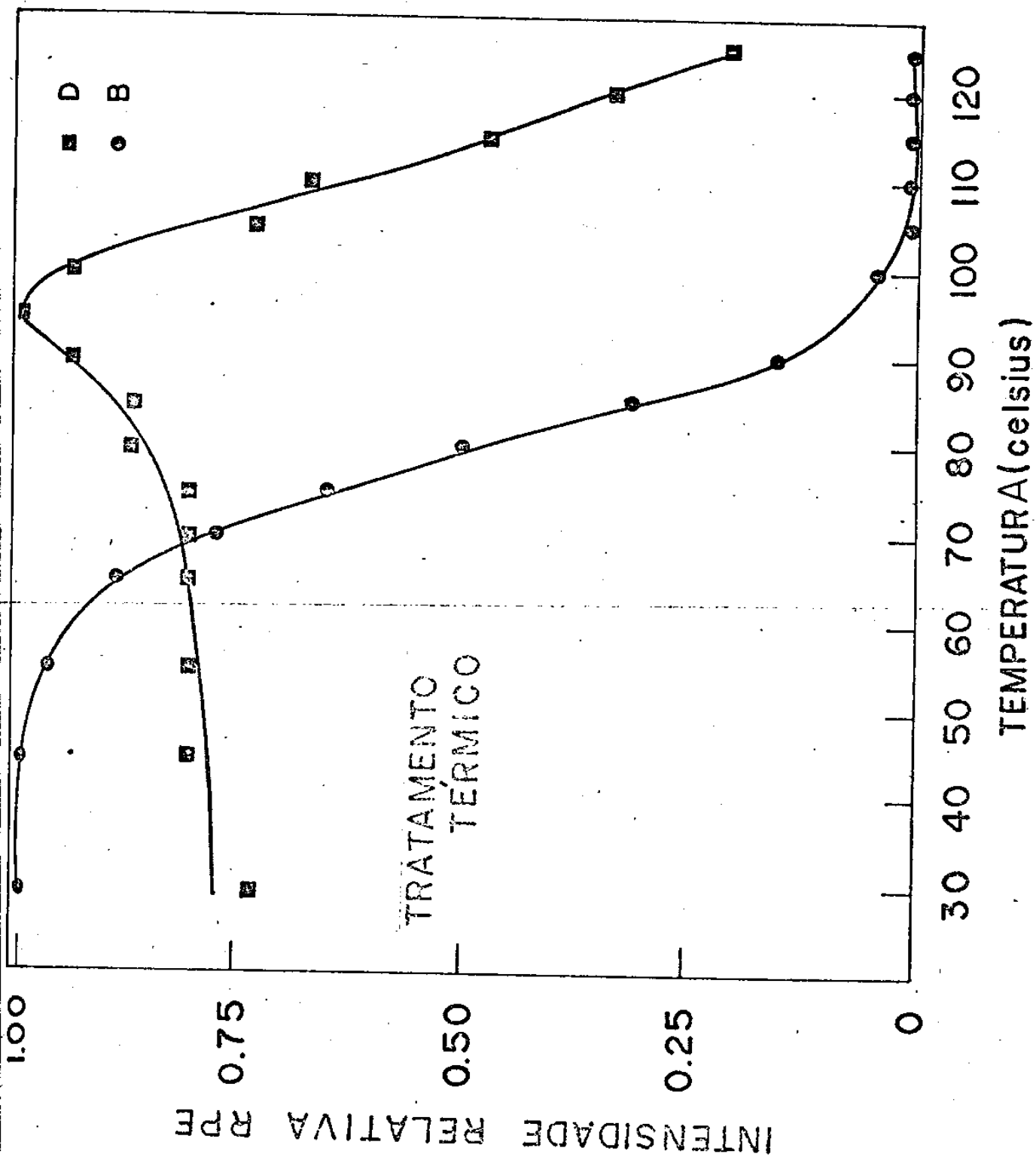
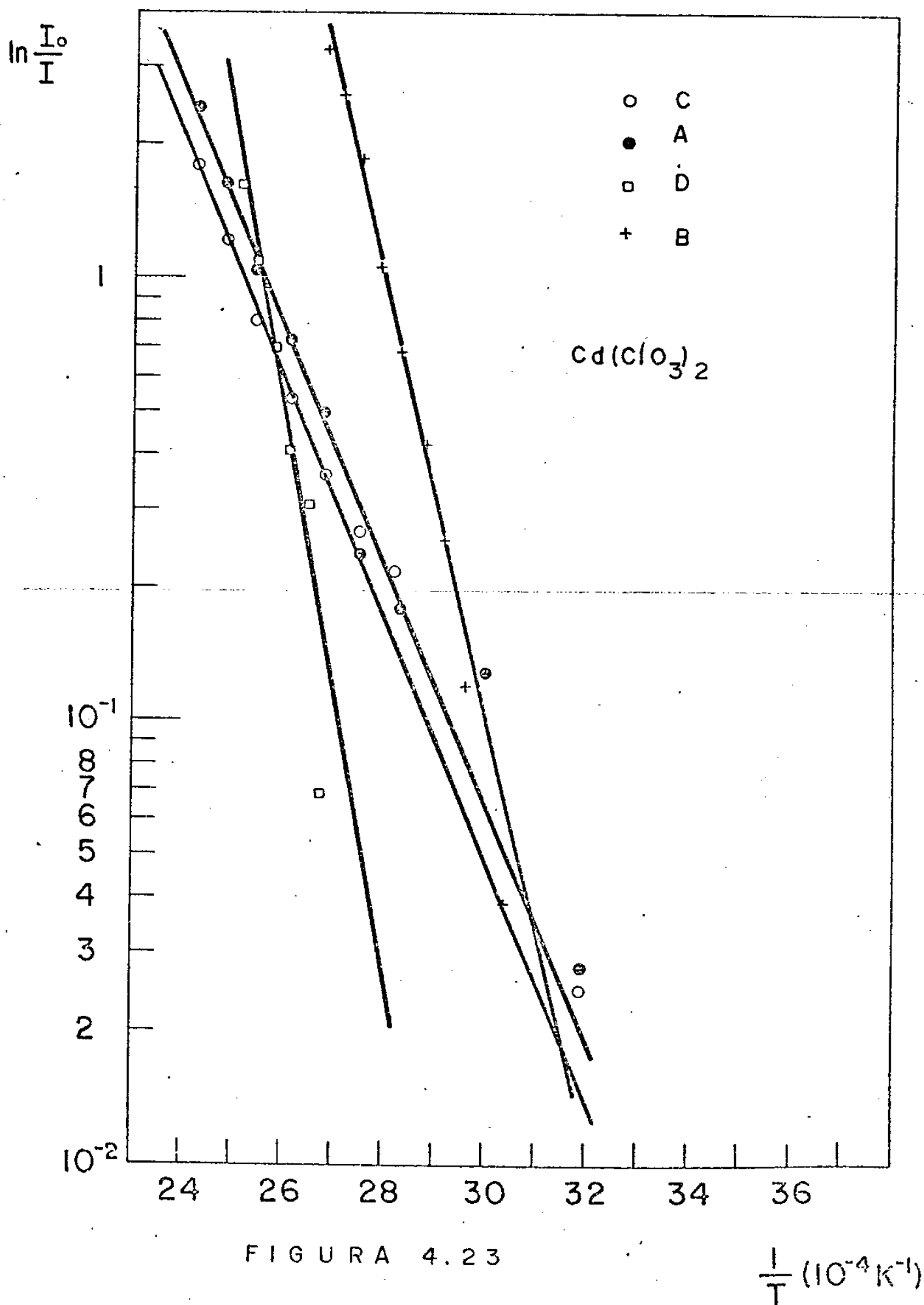


FIGURA 4.21

FIGURA 4.22





a expressão (C.2.1) para as espécies A,B,C e D.

Desse gráfico e seguindo o método do Apêndice C calculamos E' e ν_0 que estão apresentados na tabela 4.3.

T A B E L A 4.3

ENERGIA DE ATIVAÇÃO - FATOR DE FREQUÊNCIA

ESPÉCIES	E (e.v.)	(s ⁻¹)
O ₃ ⁻ C	0,53	~ 10 ⁷
ClO ₂ A	0,53	~ 10 ⁷
Cl ₂ ⁻ D	1,09	~ 10 ¹²
(ClO ₂ -Cl) ⁻ E	0,98	~ 10 ¹²

Utilizamos os seguintes valores:

$K = 8,629 \times 10^{-5} \text{ eV } ^\circ\text{K}^{-1}$ (constante de Boltzmann).

$T_0 = 300^\circ\text{K}$ (temperatura ambiente).

$\beta = 0,08^\circ \text{K/s}$ (fator de aquecimento).

$t = 3 \times 10^2 \text{ s}$ (tempo de aquecimento)

4.4 - Medidas de Absorção Óptica.

Espectros de absorção óptica do Clorato de Cádmio puro e irradiado foram obtidos com um espectrômetro Cary 17 às temperaturas ambiente, de nitrogênio líquido e de Hélio líquido.

Espectros foram tomados com e sem polarização da luz. Utilizamos polarização perpendicular e paralela ao eixo $\vec{a}$ cristalográfico. Espectros foram obtidos só com os polarizadores para que se pudesse calibrar (zerar) a linha de base para os espectros com o cristal.

Os espectros tirados para o cristal não irradiado mostram que não há absorções na região medida ($600\mu\text{m}$ a $250\mu\text{m}$).

A figura 4.24 apresenta espectros de absorção óptica de um cristal irradiado (10Mrad de raio γ) a temperaturas ambiente e de Nitrogênio líquido e a figura 4.25 a apresenta o mesmo espectro a temperatura de Hélio líquido. Todos esses espectros foram obtidos sem polarização da luz.

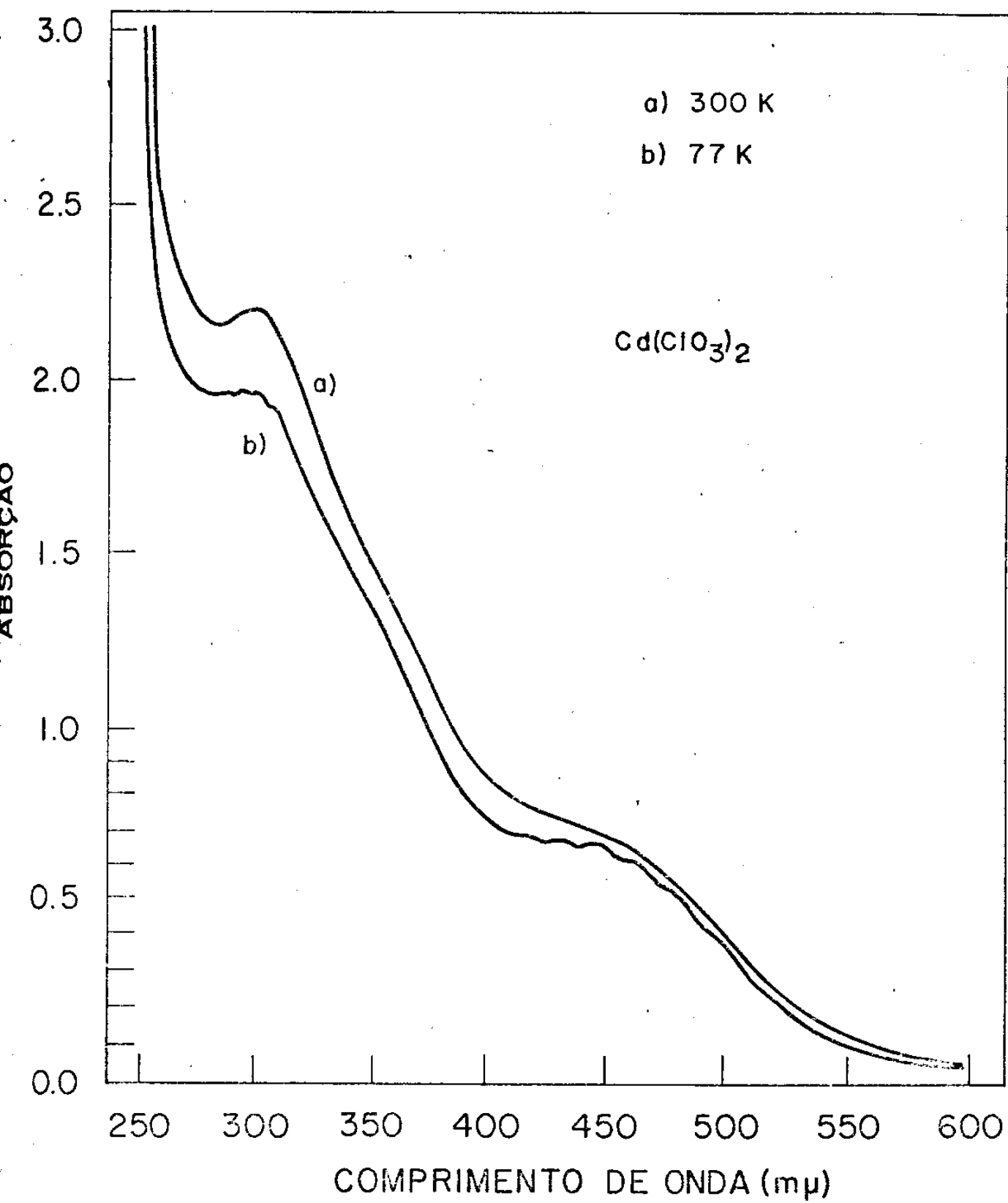


FIGURA 4.24

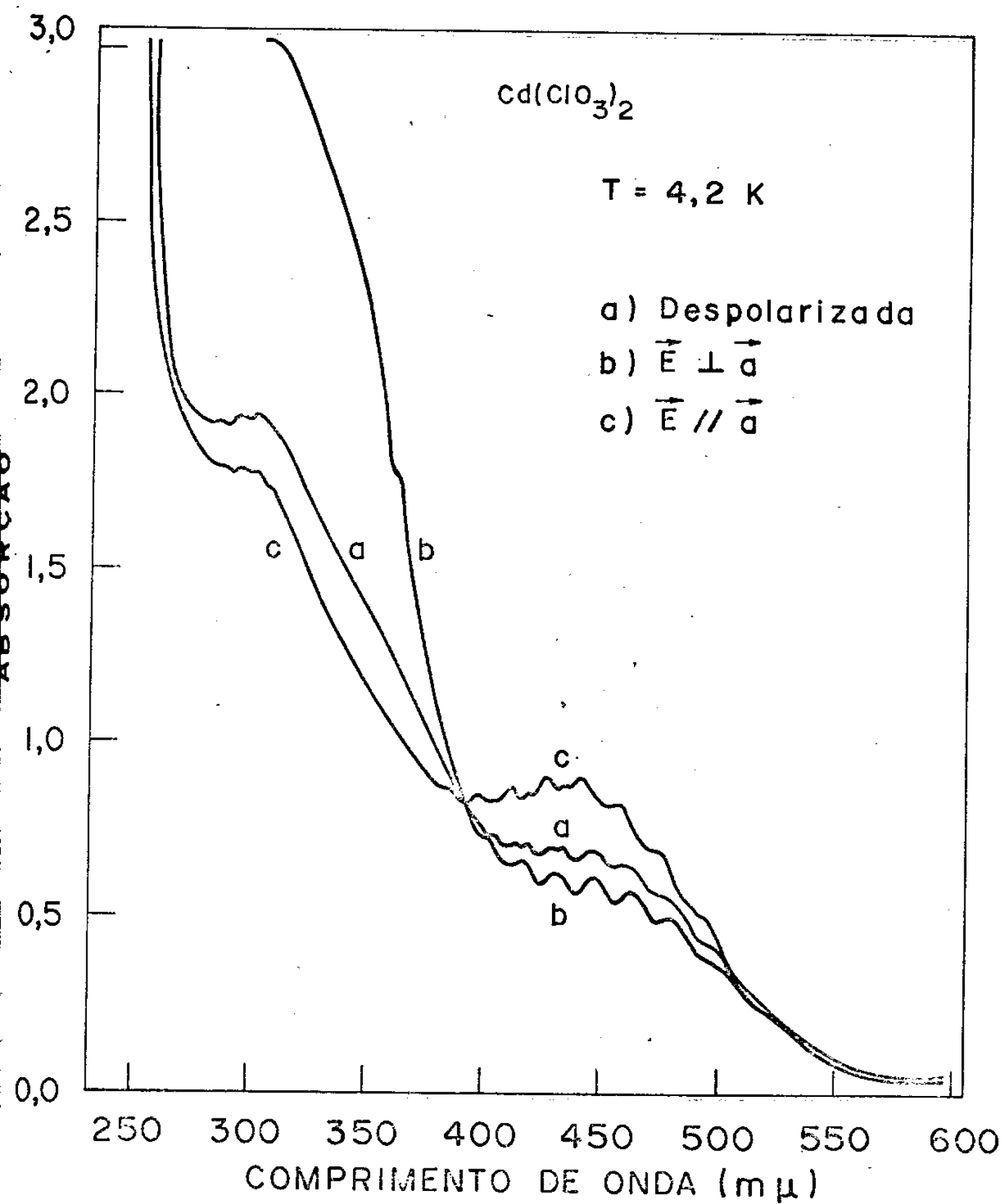


FIGURA 4,25

Nas figuras 4.24 e 4.25 a observamos duas bandas de absorção bem nítidas: a $450\mu\text{m}$ e $300\mu\text{m}$.

Observe-se o aparecimento de uma estrutura fina para a banda a $450\mu\text{m}$ quando abaixamos a temperatura. Esse fato é estudado em detalhe no capítulo 7.

A figura 4.25 apresenta os espectros de absorção com polarização da luz:

- b) perpendicular $\vec{a}$.
- c) paralelo a $\vec{a}$.

a temperatura de Hélio líquido. Para a polarização $\vec{E} \perp \vec{a}$ observamos uma outra banda, estreita, a $360\mu\text{m}$. Observe-se ainda que a estrutura de banda a $450\mu\text{m}$ foi realçada pela polarização.

Para associar as bandas de absorção ópticas às espécies paramagnéticas que detectamos adotamos o procedimento de ligar o reconhecimento térmico as medidas de RPE e absorção óptica. Para cada etapa do processo térmico isocrono obtínhamos os espectros ópticos de ressonância. A figura 4.26 apresenta a variação de intensidade do sinal RPE da espécie D e a variação da intensidade da banda óptica a $300\mu\text{m}$. As intensidades foram normalizadas aos valores obtidos a 95°C . Observe-se o comportamento extremamente semelhante das linhas RPE com a banda de absorção.

Com esse processo atribuímos a banda óptica a $300\mu\text{m}$ ao centro paramagnético D e a banda a $450\mu\text{m}$ com o centro C.

A banda estreita a $360\mu\text{m}$ associamos à espécie A, como discutiremos no capítulo 7.

Não conseguimos identificar nos espectros a banda óptica da espécie B. Como veremos, a banda dessa espécie ocorre em torno de $460\mu\text{m}$ (13) ficando encoberta pela banda intensa e larga da espécie C.

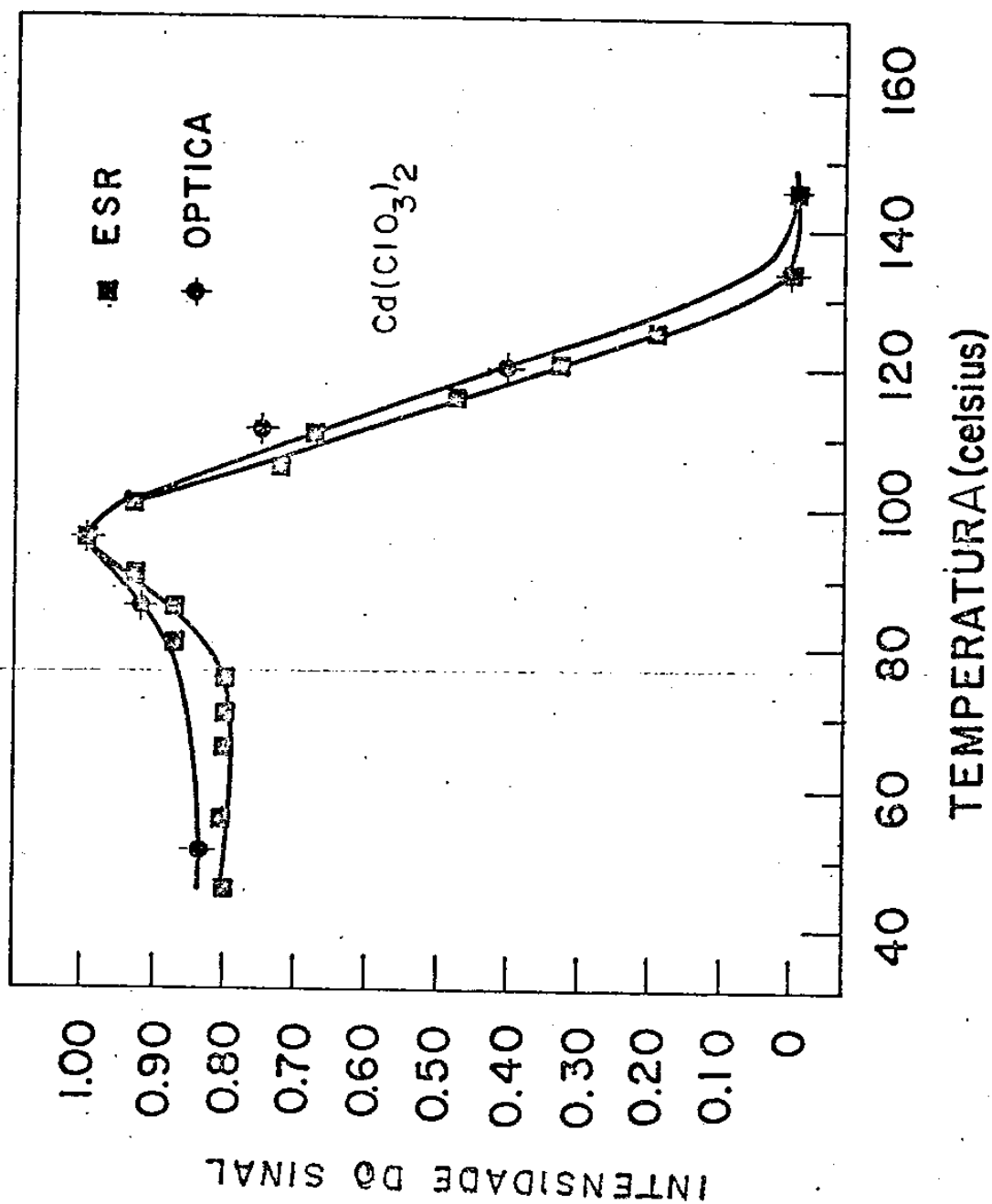


FIGURA 4.26

- CAPÍTULO V -

RESULTADOS EXPERIMENTAIS II. OS CLORATOS DE PRATA, BÁRIO E SÓDIO E O BROMATO DE SÓDIO IRRADIADOS A TEMPERATURA AMBIENTEIntrodução

Neste capítulo apresentamos resultados que obtivemos para os cloratos de prata (AgClO_3), sódio (NaClO_3) e bromato de sódio (NaBrO_3) que são monovalentes e para o clorato de bário hidratado ($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) que é divalente.

As medidas de RPE foram realizadas nas bandas X e Q (com exceção do clorato de bário). Em especial, nos cloratos de sódio e de prata, a utilização da banda Q foi fundamental na superação de algumas ambiguidades.

Cálculos para a obtenção dos tensões g e hiperfino foram realizados segundo processo do Apêndice B e aqueles para obtenção das energias de ativação e fatores de frequência segundo o Apêndice C.

5.1. O Clorato de prata5.1.1. Resultados de R.P.E.

Espéctros R.P.E., foram obtidos efetuando-se variações angulares do campo magnético sobre os planos cristalográficos $[001]$, $[110]$ e $[1\bar{1}0]$.

As figuras de 5.1 a 5.5 mostram espéctros de R.P.E. obtidos para cristais de AgClO_3 irradiados com raios γ . Nesses espéctros observamos e estudamos 42 linhas de ressonância agrupadas em famílias pertencentes a quatro espécies paramagnéticas diferentes as quais designamos por (A_1, A'_1) , (A_2, A'_2) , B, (C_1, C_2) e (E, E') :

- figura 5.1 : espéctro RPE tomado em banda X para um cristal irradiado com 3 Mrad de raios γ . O campo magnético está sobre o plano (001) e a 41° da direcção $[010]$ em a) e a 37° de $[010]$ em b). Vemos as

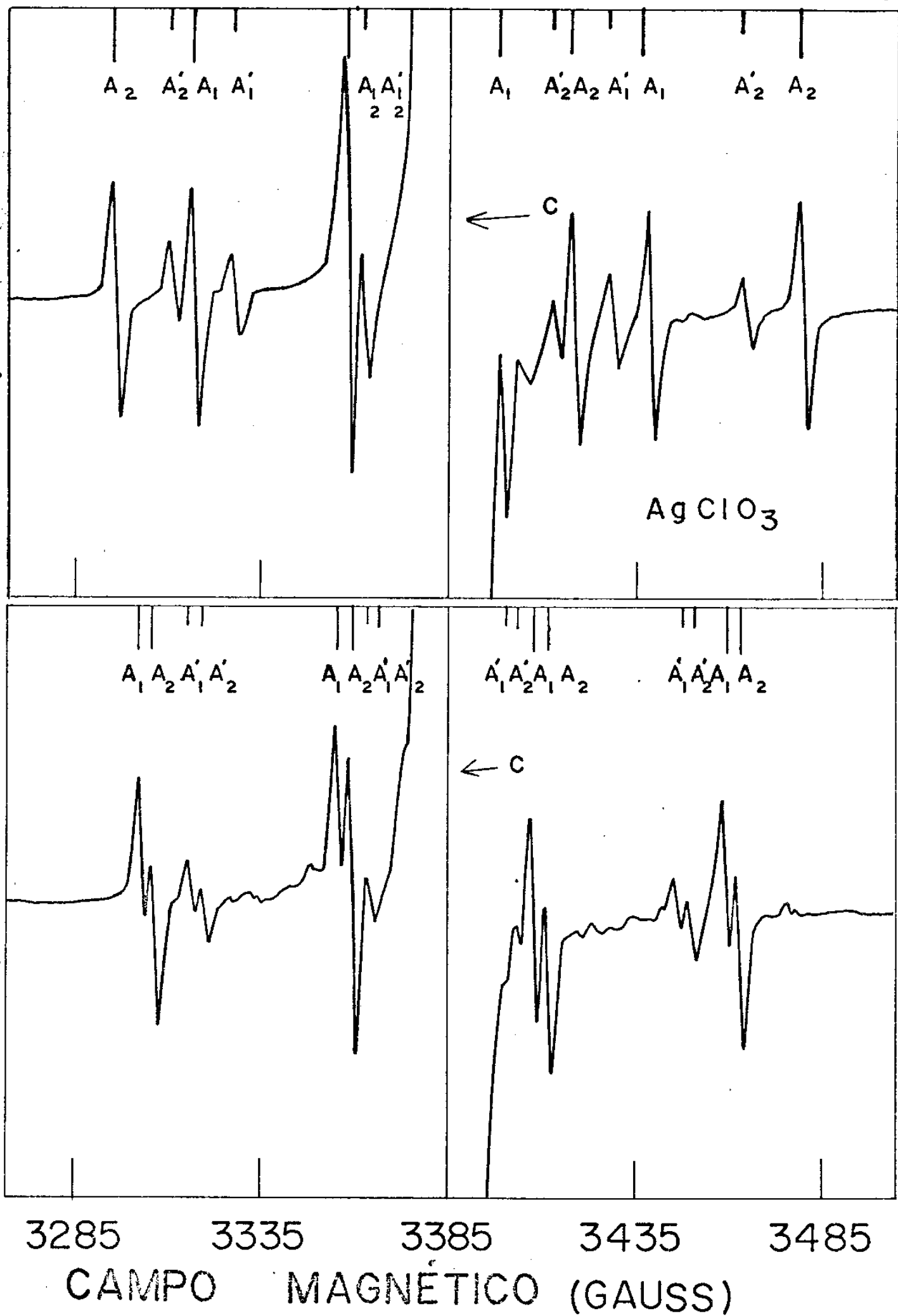


figura 5.1

espécies A e C.

- figura 5.2 : espectro RPE tomado em banda X para um cristal irradiado com 10 Mrad. O campo está sobre o plano (001) e a 38° de $[010]$. Vemos as espécies A, B e C.

- figura 5.3 : espectro em banda X para um cristal a 3 Mrad, campo magnético sobre o plano (110) e a 10° da direção $[001]$. Vemos as espécies A, C e E.

- figura 5.4 : espectro em banda Q para um cristal irradiado com 3 Mrad. O campo está no plano (001) e ao longo de $[110]$. Mostra A e C.

- figura 5.5 : espectros RPE para o cristal irradiado com 3 Mrad e o campo magnético sobre o plano (001).

a) banda X, 33° de $[110]$;

b) banda Q, 78° de $[110]$;

c) banda Q, 33° de $[110]$.

Mostra as linhas da espécie C.

A espécie A é constituída por 2 grupos de 8 linhas cada (A_1, A_2).

Cada grupo constitui-se de duas famílias de 4 linhas (A_1, A'_1) e (A_2, A'_2). Tal estrutura corresponde a interação de um spin eletrônico $S = 1/2$ com um nuclear $I = 3/2$ (ver secção A.3.2.2). Das variações angulares do campo magnético sobre tres planos do cristal se pode concluir que A_1 e A_2 , e também A'_1 e A'_2 , são duas posições de rede magneticamente diferentes de uma mesma espécie química.

As figuras 5.6 (banda X, campo sobre o plano (110) e 5.7 (banda Q, campo sobre (001) apresentam variações angulares do campo $\vec{H}$ para as linhas mais externas dos dois sítios (posições de rede) da espécie A (A_1 e A_2).

Os tensores g e hiperfino foram obtidos, tanto em banda X quanto em banda Q, para os sítios A_1 e A_2 . Desses resultados se pode comprovar A_1 e A_2 correspondem a mesma espécie química. A tabela 5.1 apresenta os resultados da banda X. As relações entre intensidades A_1/A'_1 e A_2/A'_2 obtivemos aproximadamente igual a tres e as relações entre espaçamentos hiperfinos dos conjuntos de linhas menos intensos (A'_1 e A'_2)

F I G U R A 5 . 2

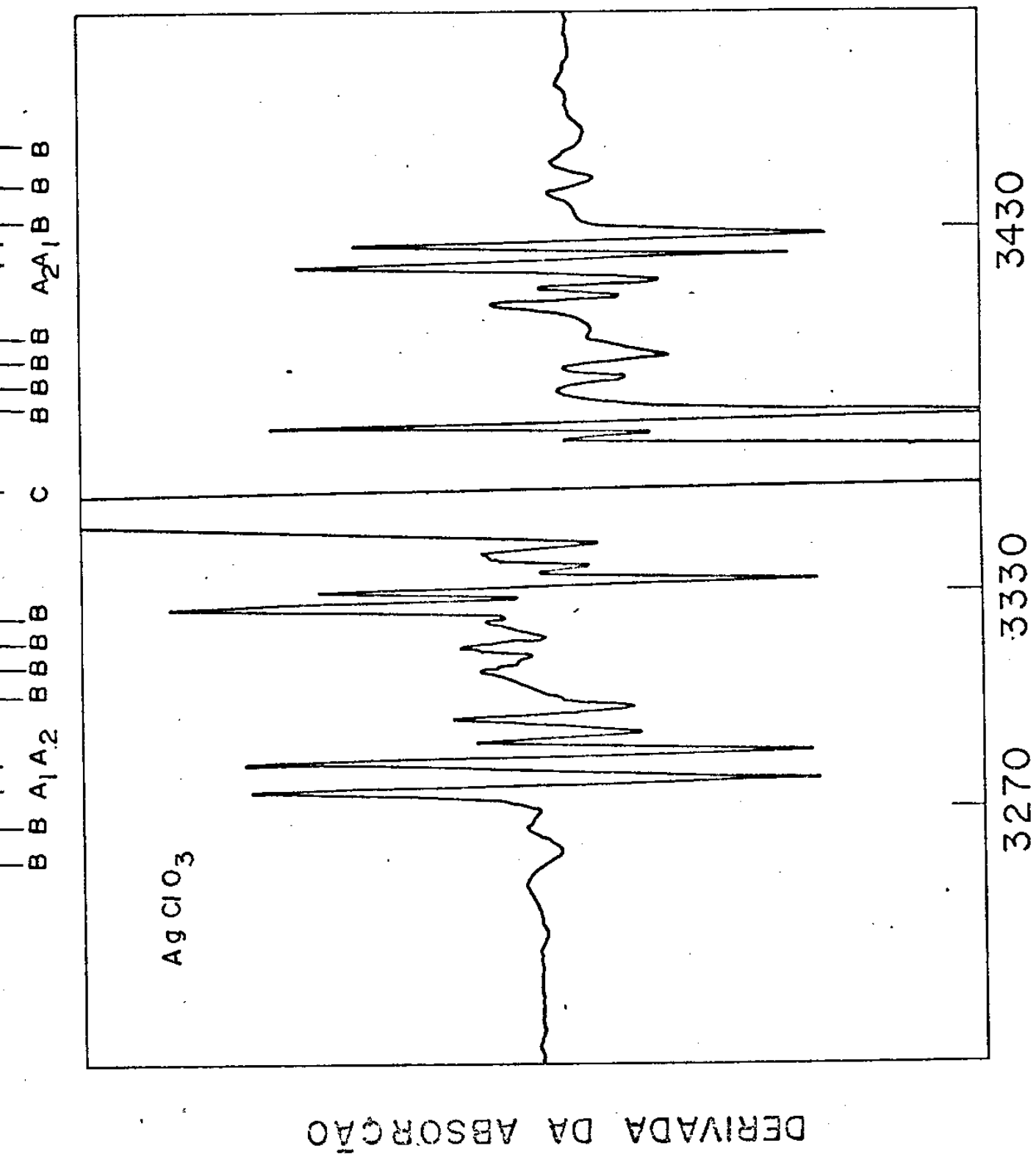
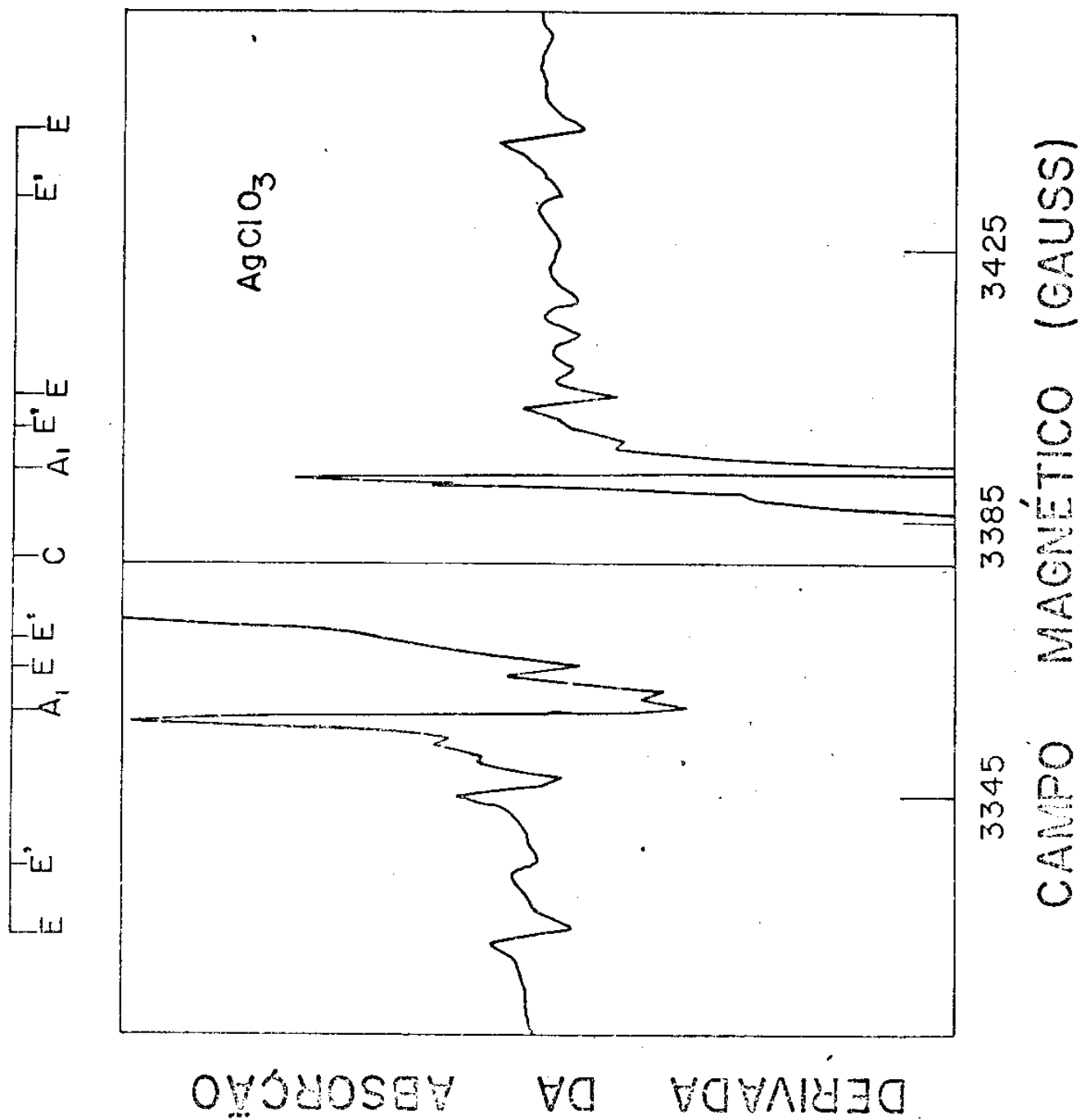
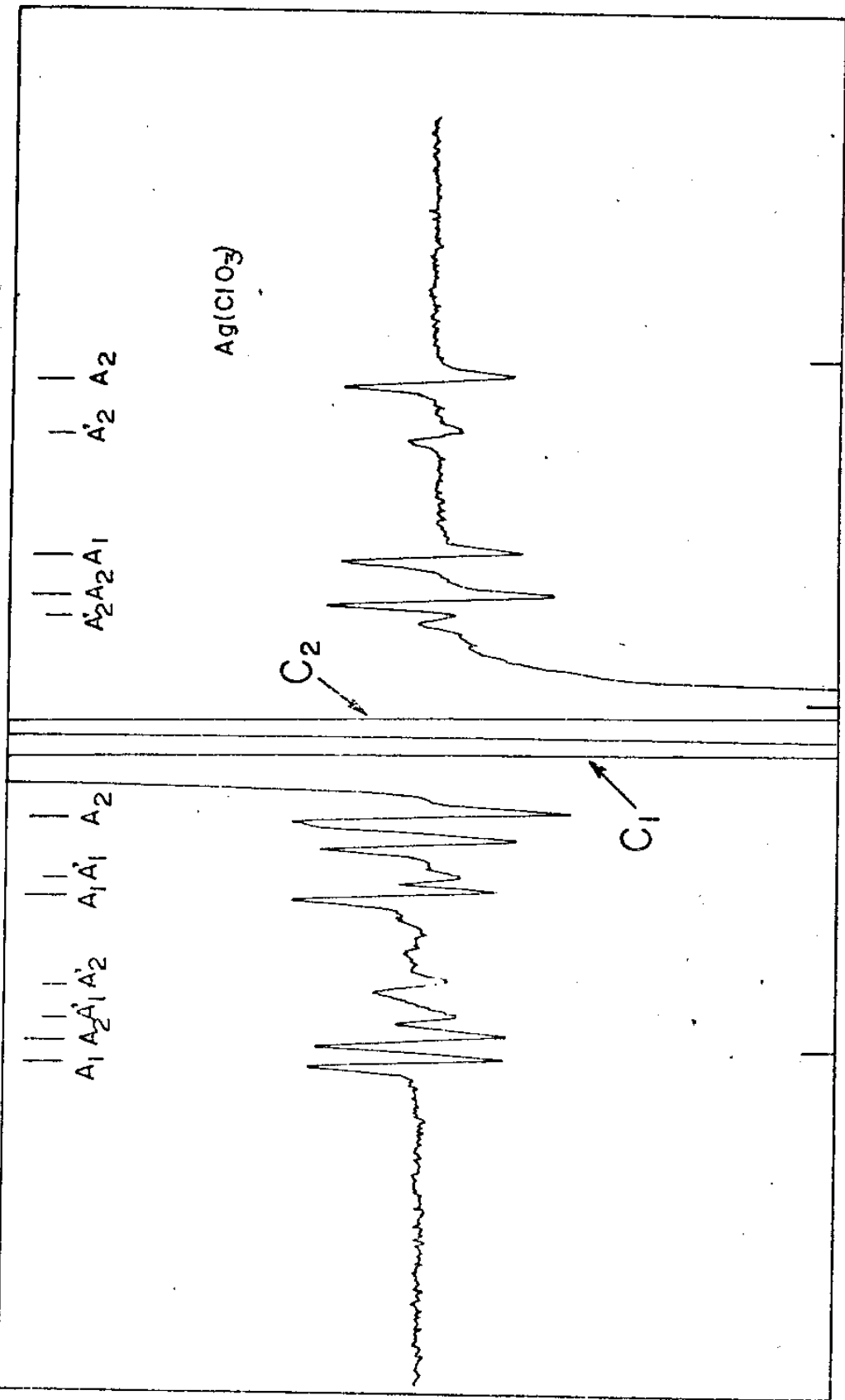


FIGURA 5.3



DERIVADA DA ABSORÇÃO



FIGURA

5.4

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

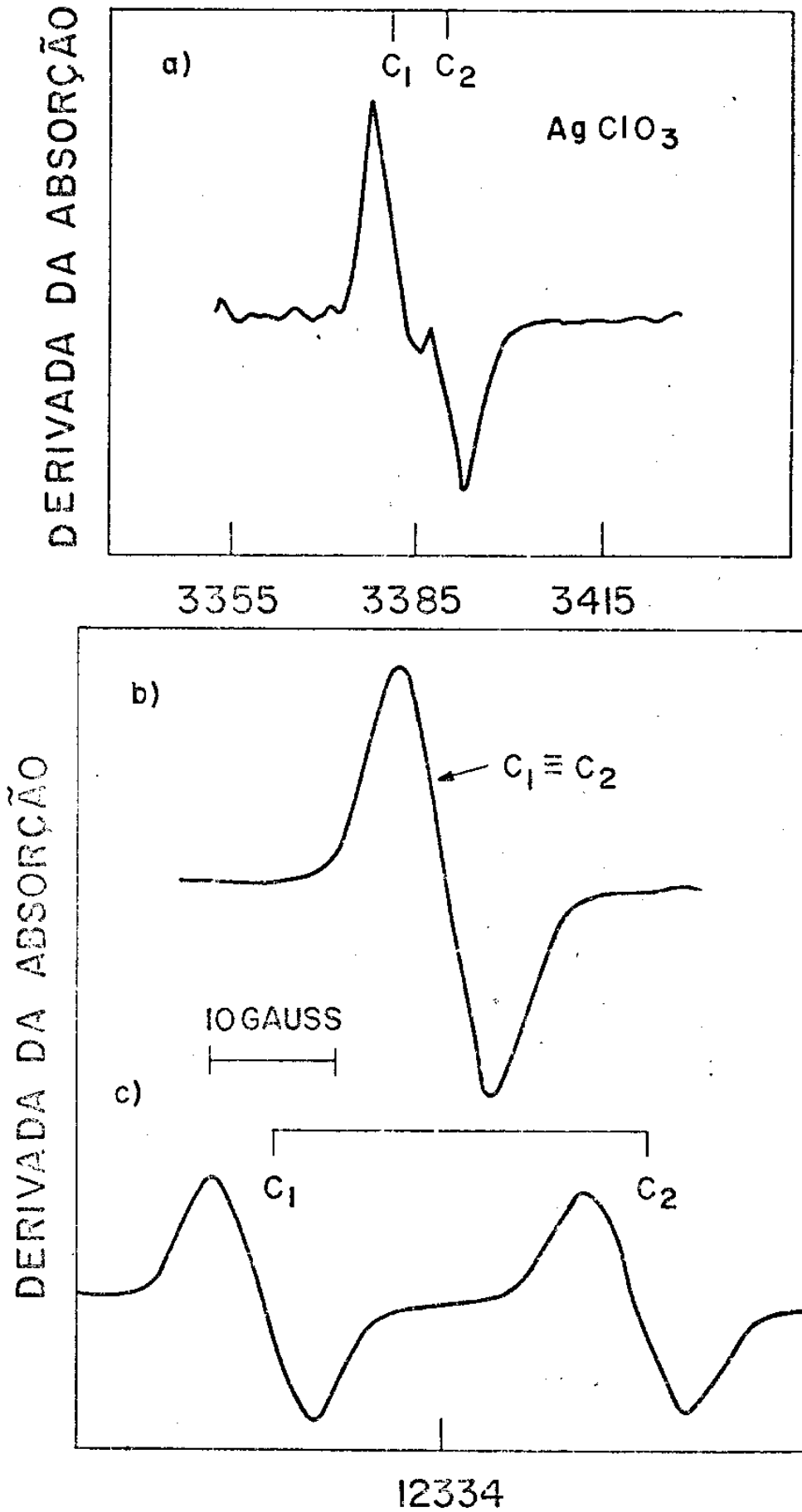


FIGURA 5.5

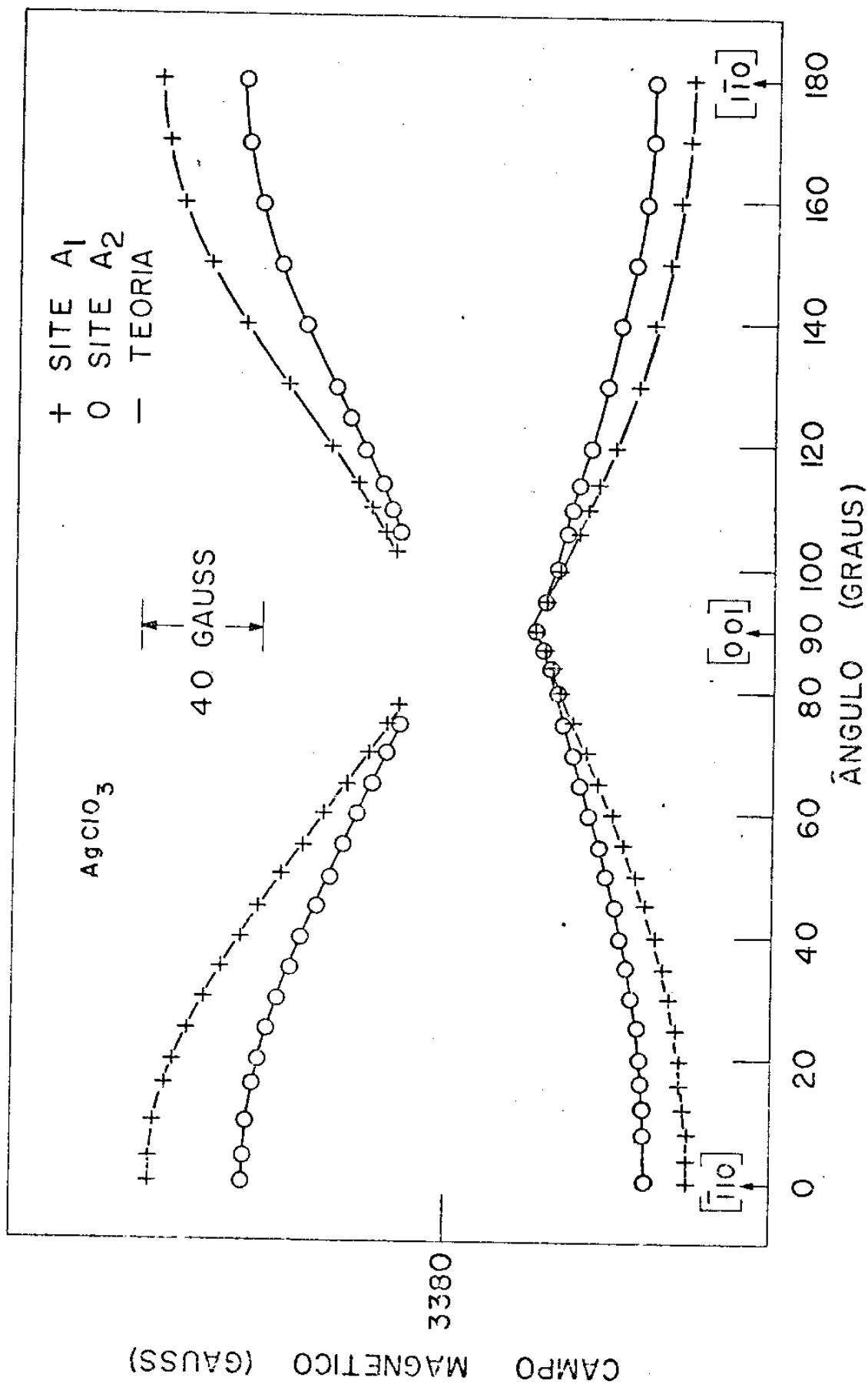
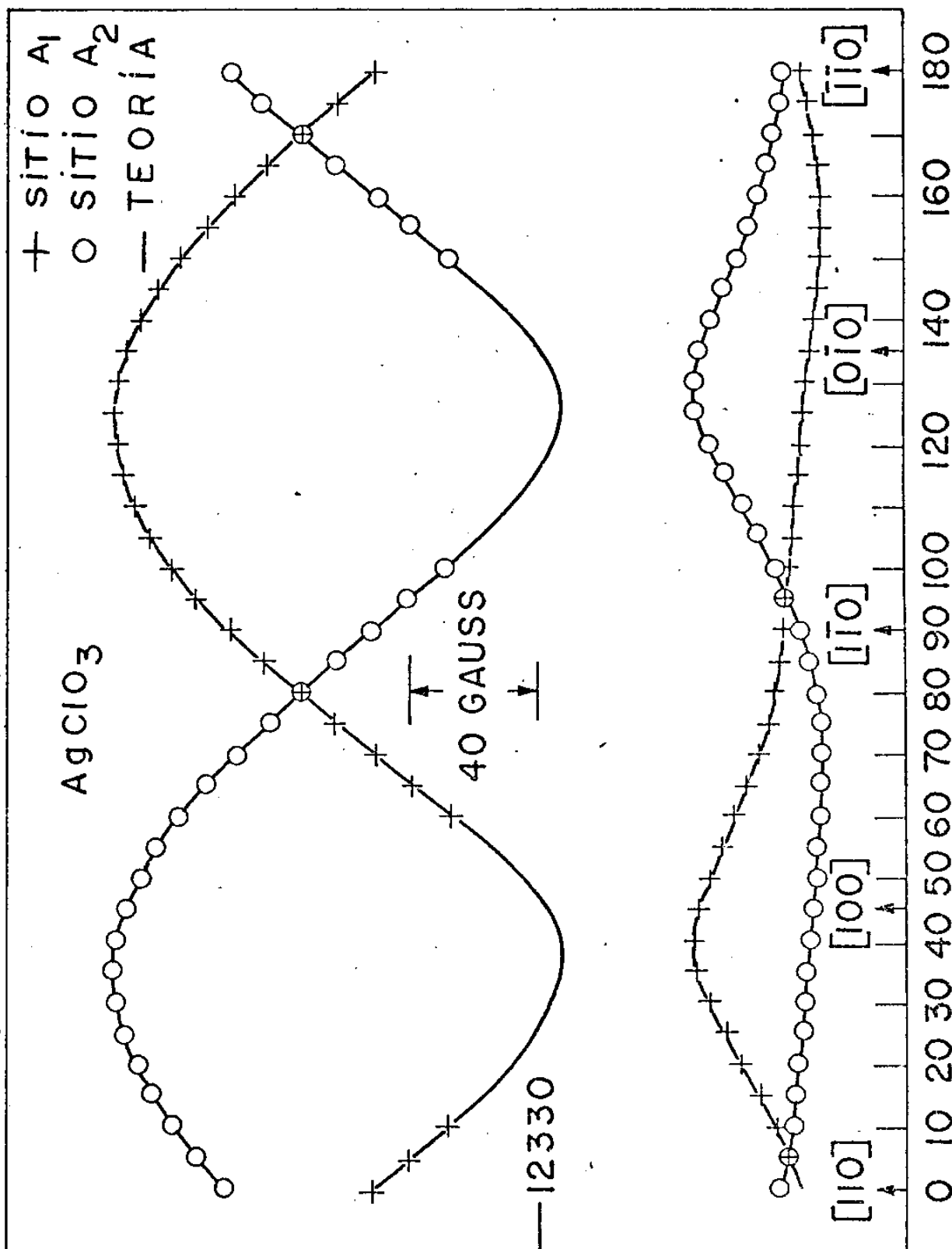


FIGURA 5.6

FIGURA 5.7

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)



ÂNGULO (GRAUS)

T A B E L A 5.1

		cossenos diretores		
	tensores g e A	$[110]$	$[\bar{1}10]$	$[001]$
A ₁	$g_{xx} = 2,0041$	0,522 (59°)	0,853 (31°)	-0,011 (91°)
	$g_{yy} = 2,0183$	0,002 (90°)	0,012 (89°)	1,000 (0°)
	$g_{zz} = 2,0128$	-0,853 (149°)	0,522 (59°)	-0,005 (90°)
	$g_{md} = 2,0117$			
	$A_{xx} = 73,8$	0,615 (52°)	0,788 (38°)	-0,006 (90°)
	$A_{yy} = 12$	0,084 (85°)	-0,059 (93°)	0,995 (6°)
	$A_{zz} = 15$	-0,784 (142°)	0,613 (52°)	0,102 (84°)
	$A_{iso} = 16$			
A ₂	$g_{xx} = 2,0043$	-0,854 (149°)	0,521 (59°)	-0,002 (90°)
	$g_{yy} = 2,0183$	0,003 (90°)	0,008 (90°)	1,000 (0°)
	$g_{zz} = 2,0132$	0,521 (59°)	0,854 (31°)	-0,009 (91°)
	$g_{md} = 2,0119$			
	$A_{xx} = 72,5$	-0,790 (142°)	0,613 (52°)	-0,005 (90°)
	$A_{yy} = 13$	0,016 (89°)	0,029 (88°)	0,999 (2°)
	$A_{zz} = 8$	0,613 (52°)	0,789 (38°)	-0,032 (92°)
	$A_{iso} = 17$			

OBS: 1) valores do tensor hiperfino em gauss.

2) $\Delta g_{xx} = 6 \times 10^{-4}$; $\Delta g_{yy} = \Delta g_{zz} = 1,2 \times 10^{-3}$ 3) $\Delta A_{xx} = 0,5$ gauss.

com os de linhas mais intensas (A_1 e A_2) obtivemos aproximadamente igual a 0,83 o que nos leva a concluir que a espécie A contém cloro (A_1 e A_2 o isótopo 35 e A'_1 e A'_2 o isótopo 37) (100) (20).

Para a espécie A observamos uma não colinearidade entre os tensores g e hiperfino de aproximadamente 7° (tabela 5.1 e figura 5.7) (20)(100).

Essa espécie tem as mesmas características daquela que designamos por A no clorato de Cádmio.

A figura 5.2 mostra em especial linhas da espécie que designamos B. Essa estrutura é constituída por 16 linhas agrupadas em quatro famílias de 4 linhas todas de mesma intensidade, cerca de 10 vezes menor do que as linhas da espécie A. No clorato de prata foi difícil acompanhar a evolução das linhas B e não se pode efetuar cálculos. Do comportamento observado concluímos ser a mesma espécie que também designamos B no estudo do clorato de cádmio irradiado.

A figura 5.5 mostra que a estrutura C é constituída por duas linhas C_1 e C_2 correspondendo estas a duas posições de rede magneticamente inequivalentes de uma mesma espécie química. Observe-se que somente com o auxílio da banda Q se pode concluir que C apresenta duas linhas e assim estudá-las. A tabela 5.2 apresenta os valores do tensor g para essa espécie que corresponde a interação de um spin eletrônico $S = 1/2$ com o campo magnético externo, não apresentando interação hiperfina. Os valores foram obtidos da banda Q. Esta espécie é a mesma que detectamos no clorato de cádmio e que foi designado por C também.

Na figura 5.5 b) a orientação do campo apresenta a melhor superposição das duas linhas e em c) a posição é a de maior afastamento das linhas. Observe-se que a intensidade da linha em b) é o dobro daquela de C_1 e C_2 separadas em c). A figura 5.8 apresenta o comportamento angular das linhas dos dois sítios C_1 e C_2 sobre o plano (001) para as medidas de banda Q. Maiores detalhes são discutidos na referência (19).

A figura 5.3 em especial mostra as linhas da espécie E a qual só pode ser observada sobre os planos (110) e ($\bar{1}10$) dada a sua intensidade fraca. Nas orientações que pudemos observar as linhas de E (quatro linhas E mais intensas e quatro linhas E' menos intensas) não en-

T A B E L A 5.2

Valores principais e cossenos diretores do tensor g para as duas posições de rede do centro C.

	Valores princi - pais do tensor g	cossenos diretores		
		$[100]$	$[010]$	$[001]$
C_1	$g_{xx} = 2,0059$	0,191	0,982	0,000
	$g_{yy} = 2,0130$	0,000	0,000	1,000
	$g_{zz} = 2,0105$	0,982	-0,191	0,000
	$g_{md} = 2,0098$			
C_2	$g_{xx} = 2,0061$	-0,985	0,174	0,000
	$g_{yy} = 2,0130$	0,000	0,000	1,000
	$g_{zz} = 2,0103$	0,174	0,985	0,000
	$g_{md} = 2,0098$			

OBS: $\Delta g_{xx} = \Delta g_{yy} = \Delta g_{zz} = 6 \times 10^{-4}$

T A B E L A 5.3 .

Valores de g e A para o centro E

	BANDA X		BANDA Q	
E	$g = 2,010$	$A = 38$ gauss	$g = 2,010$	$A = 41$ gauss
E'	$g = 2,010$	$A = 32$ gauss	-----	-----

OBS: 1) $\Delta g = 0,001$

2) $\Delta A = 0,5$ gauss (X) ; 0,8 gauss (Q)

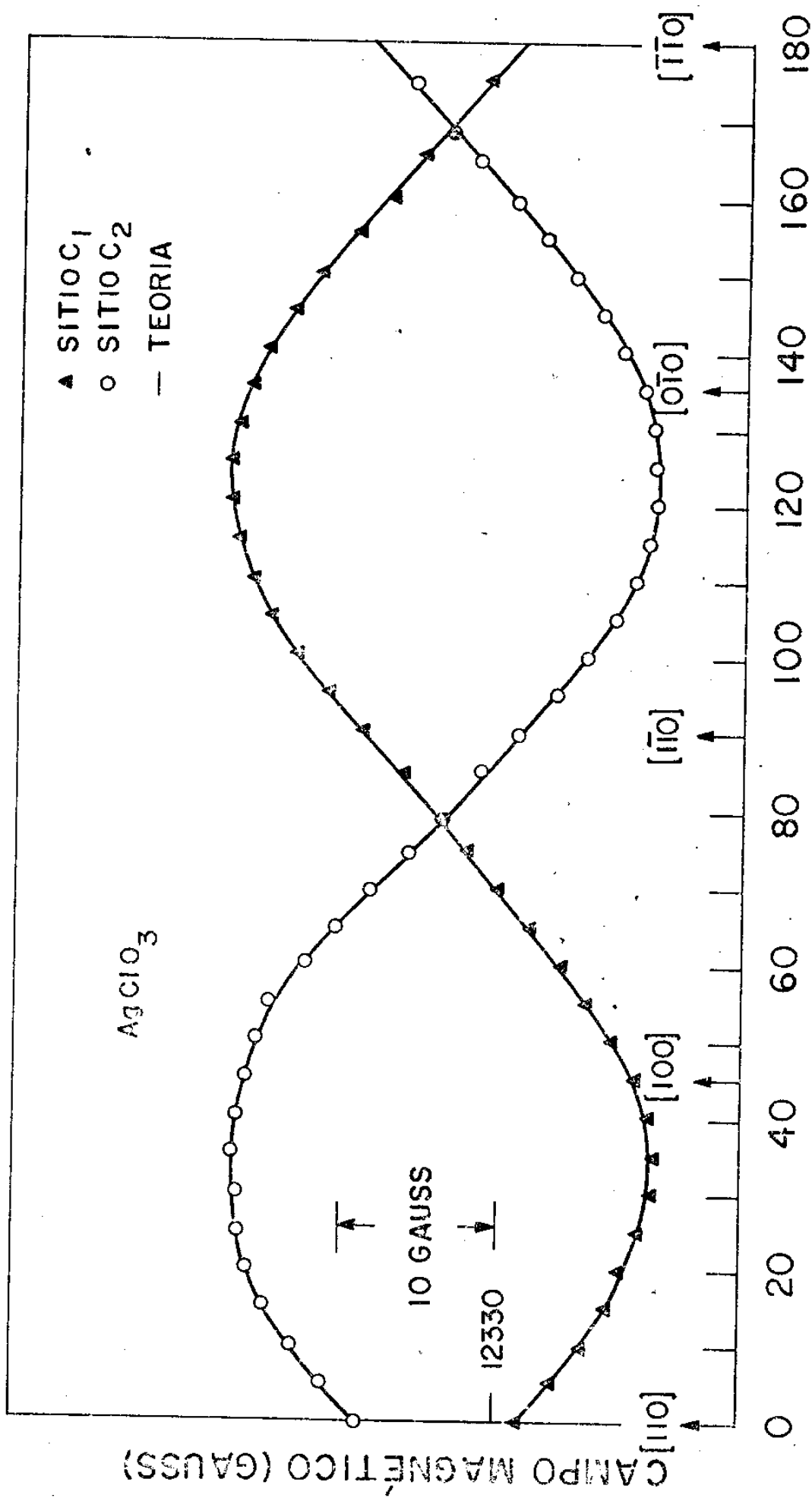


FIGURA 5.8

contramos anisotropia. Na tabela 5.3 apresentamos os valores isotrópicos que medimos para os tensores g e hiperfino nas duas bandas. Da mesma forma e pelos mesmos motivos que para a espécie $\dot{A}$, concluímos que E contém cloro (E o isótopo 35 e E' o isótopo 37).

Não encontramos similar, em nenhuma outra matriz, para a espécie E . Não pudemos ainda identificar totalmente tal espécie.

5.1.2. Outros Resultados Para o $AgClO_3$

- Tratamento térmico: foi realizado um tratamento térmico isocrono (ver secção 2.4 e C.2) sobre cristais de $AgClO_3$ irradiado e se estudou o comportamento das espécies A e C , os quais estão destacados na figura 5.9. Da figura observamos ser a espécie C mais estável do que a espécie A . $\underline{A}$ se recoze entre $40^\circ C$ e $120^\circ C$ e $\underline{C}$ se recoze entre $70^\circ C$ e $120^\circ C$. Observa-se um ligeiro aumento da intensidade de $\underline{C}$ entre $40^\circ C$ e $60^\circ C$. Na tabela 5.4 apresentamos a energia de ativação e o fator de frequência calculados para as espécies A e C considerando-se (figura 5.9) que seguem um comportamento de uma cinética de 1ª ordem.

TABELA 5.4

ESPÉCIE	E (e.v.)	γ_0 (s^{-1})
A	0,57	10^7
C	0,93	10^{12}

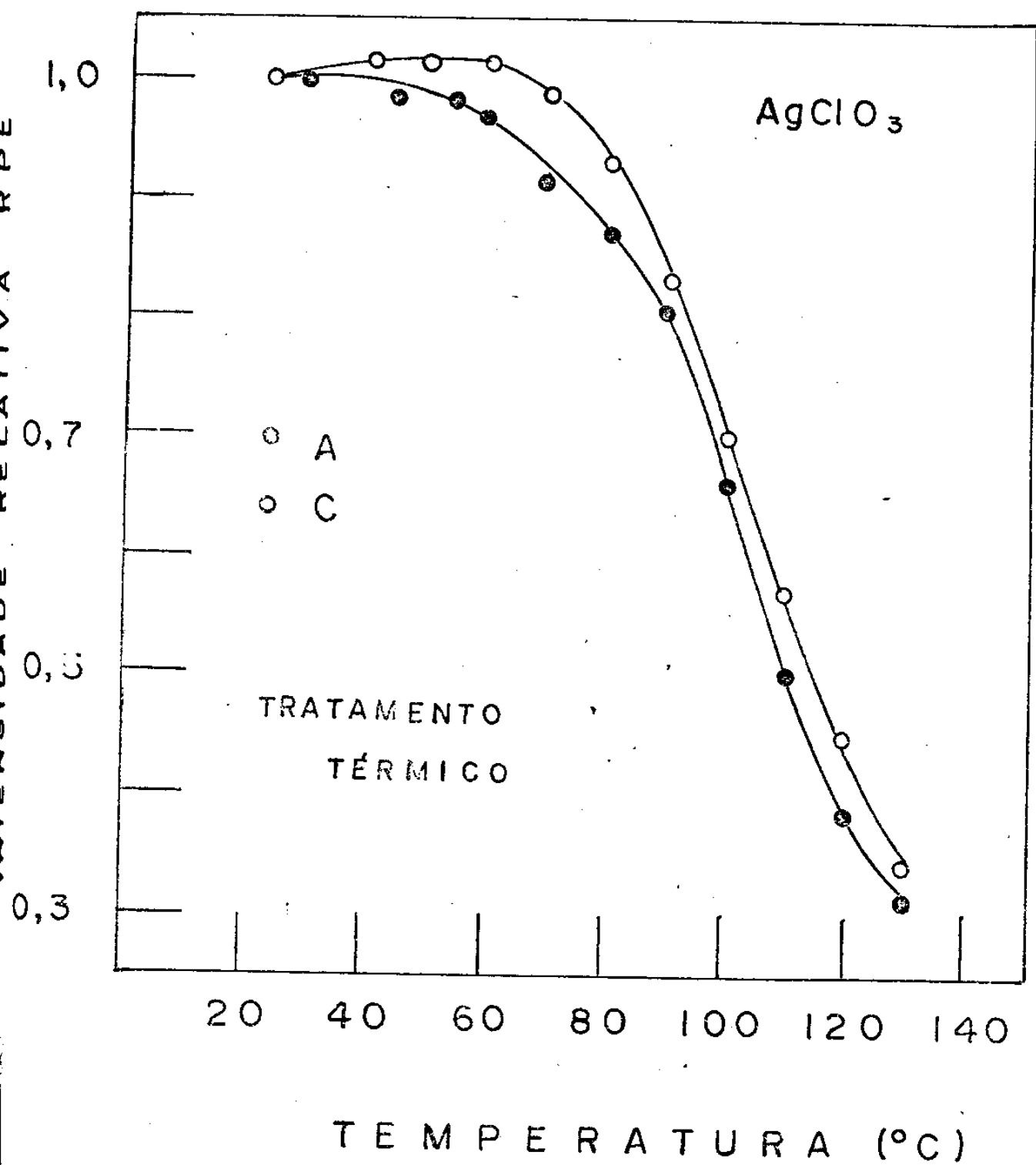


FIGURA 5.9

- Recomposição óptica: cristais de AgClO_3 foram iluminados com luz ultra-violeta. As consequências se deram apenas na recombinação em parte das espécies presentes na matriz. Estudamos o comportamento das espécies A e C o qual está ilustrado na figura 5.10 mostrando ser o centro C também mais estável do que A face a iluminação ultra-violeta. A iluminação não foi seletiva, todas as linhas da lâmpada de Hg estavam presentes (entre $250\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$).

- Absorção óptica: cristais de AgClO_3 irradiados a doses de 10 Mrad foram submetidos a experiências de absorção óptica a temperaturas ambiente e de hélio líquido. A figura 5.11 mostra espectros de absorção óptica obtidos a 4°K com e sem polarização da luz. Observa-se duas bandas. A primeira a $360\mu\text{m}$ que associamos a espécie A. A outra banda que associamos a espécie C desloca-se de $480\mu\text{m}$ a $520\mu\text{m}$ pela polarização da luz. Observe-se da figura 5.11 que também para o AgClO_3 temos o aparecimento de uma estrutura vibracional na banda a $500\mu\text{m}$ a baixas temperaturas.

5.2. O Clorato de Bário

Para o clorato de bário hidratado refizemos algumas medidas. Em particular, os dados disponíveis na literatura quanto a absorção óptica e tratamento térmico, não eram suficientes.

5.2.1. Resultados de RPE

Espéctros RPE foram obtidos efetuando-se variações angulares do campo magnético sobre os planos cristalográficos (110), (110) e (001) para cristais submetidos a radiação a doses entre 3 Mrad e 6 Mrad, a temperatura ambiente. As medidas foram realizadas apenas em banda X.

A figura 5.12 apresenta um espectro RPE para um mono cristal de $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ irradiado com 3 Mrad a temperatura ambiente. A orientação do campo magnético está paralela a direção $[100]$ cristalográfica. Observamos nesse espectro tres estruturas principais que designamos

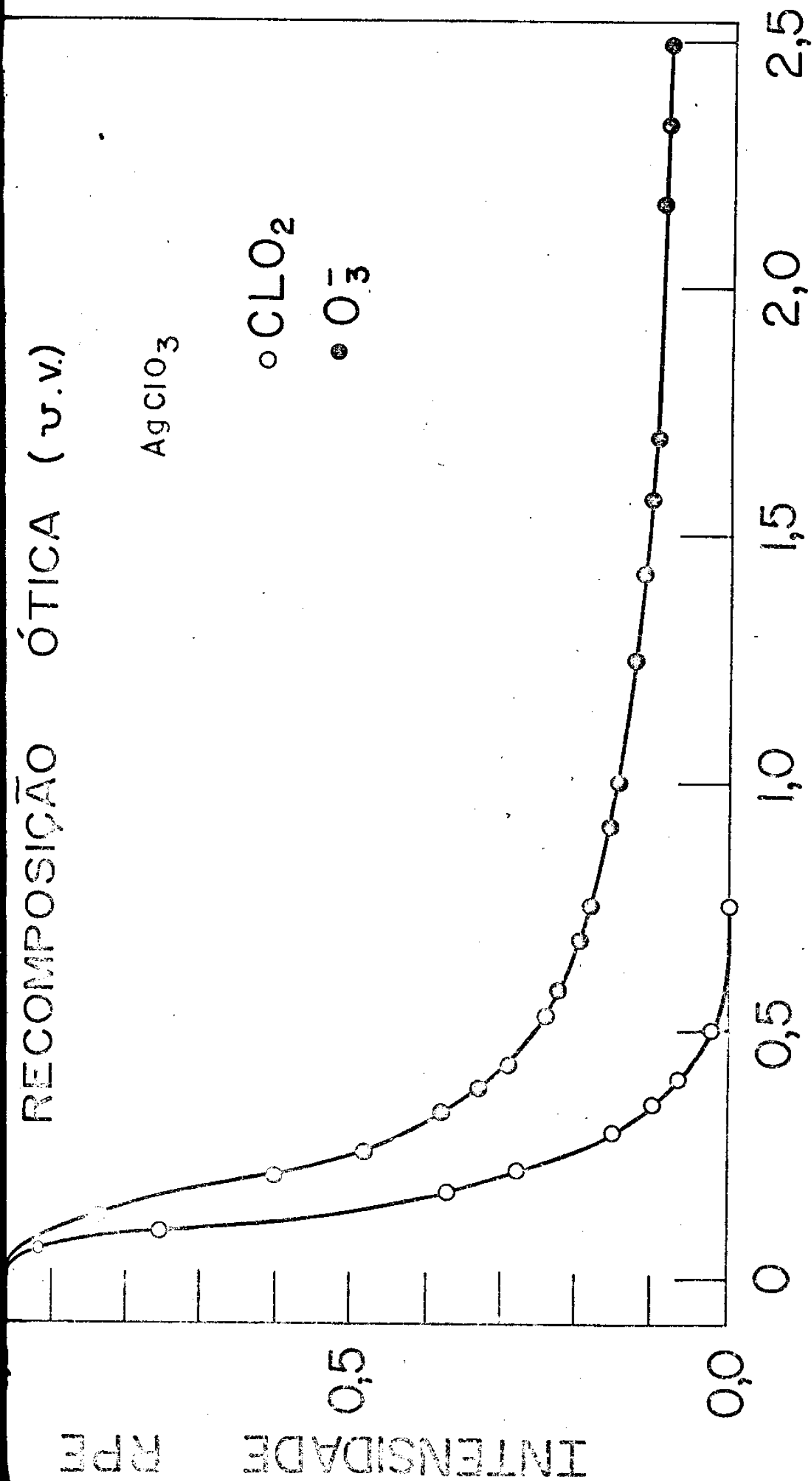
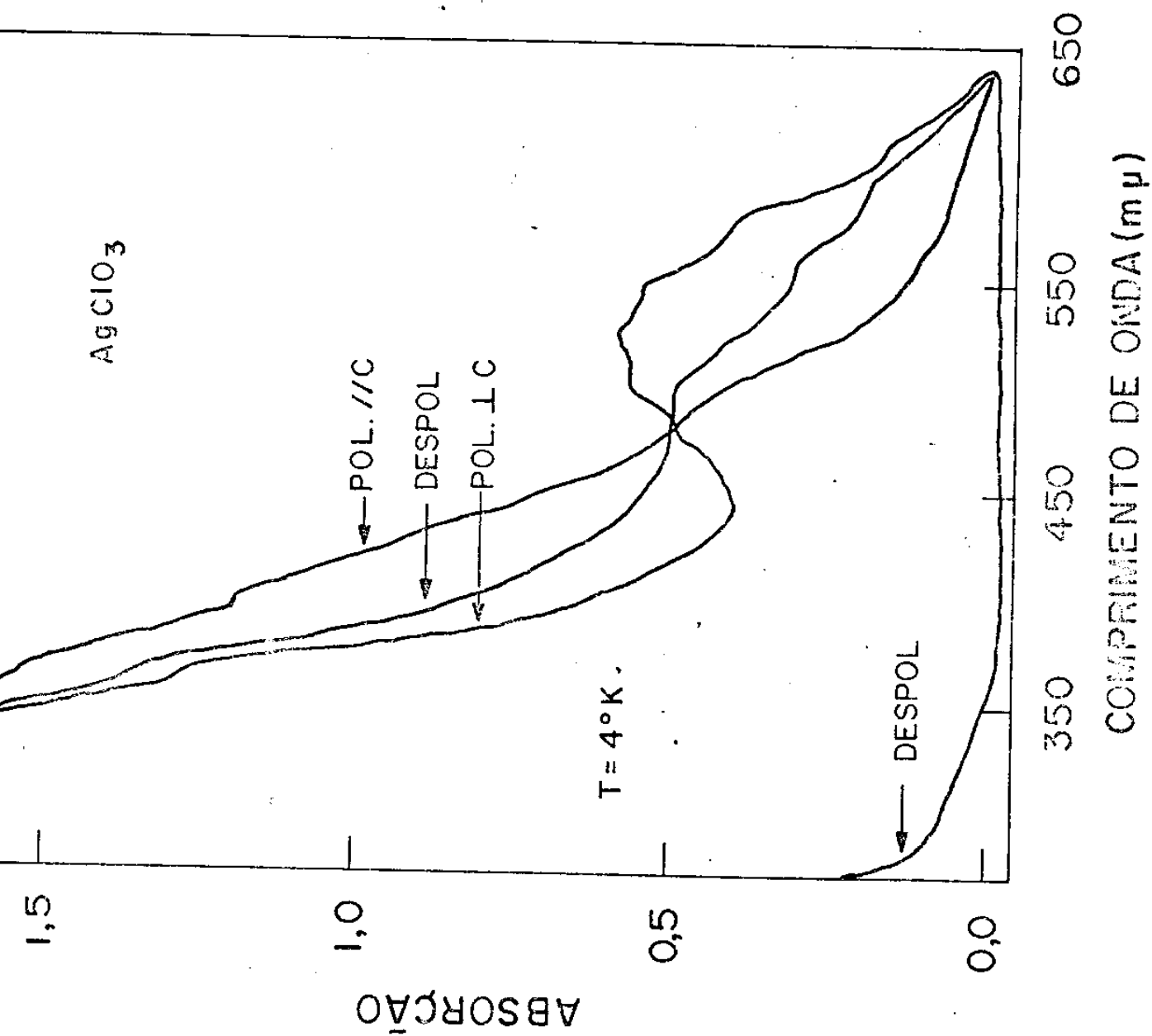


FIGURA 5.10

FIGURA 5.11



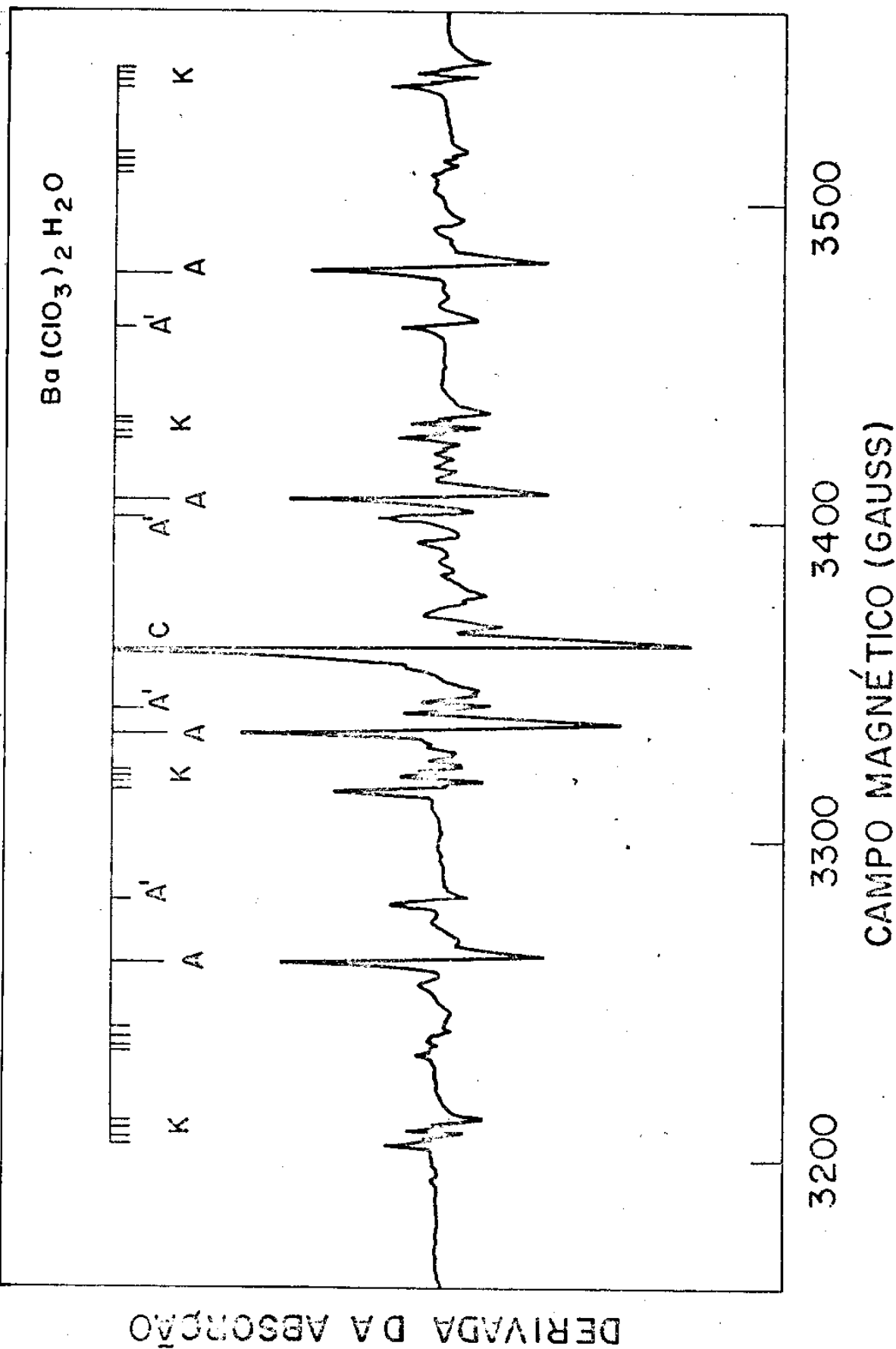


FIGURA 5.12

(A,A'), C e (K,K').

A estrutura (A,A') é constituída por dois grupos de quatro linhas cada, correspondendo cada grupo a uma interação de um spin eletrônico $S = 1/2$ com um nuclear $I = 3/2$ (ver secção A.3.2.2). A relação entre as intensidades das linhas A' e A é 0,33 e a relação entre os espaçamentos hiperfinos é 0,84. Essas relações correspondem aquelas entre abundâncias naturais e momentos magnéticos dos isótopos 37 e 35 do cloro. Tal fato mostra que a espécie A contém o isótopo 35 do cloro e a A' o 37.

A estrutura (K,K') é constituída por dois conjuntos de 16 linhas cada. Aqui também obtivemos entre os grupos de linhas K e K' as mesmas relações obtidas para as linhas (A,A') donde concluímos que K contém o isótopo 35 do cloro e K' contém o isótopo 37. Tal espécie corresponde a uma interação entre um spin eletrônico $S = 1/2$ com um nuclear $I = 3/2$ (núcleo de cloro) e uma posterior interação "superhiperfina" com dois spin nucleares $I = 1/2$ (dois prótons não equivalentes da água cristalização).

Essas espécies A e K foram anteriormente identificadas e reportadas por outros autores (23)(26). Os parâmetros g e hiperfino para as espécies A (identificada como o radical ClO_2) e K (identificada como o radical $(\text{ClO}_2 - \text{H}_2\text{O})$) estão apresentados nessas referências. A e K ocupam duas posições na rede do cristal.

A estrutura C é constituída de uma linha intensa situada no centro do espectro, não apresentando interação hiperfina. Corresponde a interação de um spin eletrônico $S = 1/2$ com um campo magnético externo (ver secção A.3.2.1).

As figuras 5.13 e 5.14 apresentam variações angulares das linhas da espécie C sobre os planos (001) e (110) respectivamente. Nessas figuras podemos observar que a espécie C ocupa duas posições de rede inequivalentes as quais designamos por C_1 e C_2 . As tres espécies detectadas no clorato de bário hidratado (A, C e K) ocupam duas posições de rede. Na figura 5.12 não é possível perceber tal fato pois a orientação do espectro corresponde a uma direção de equivalência (superposi

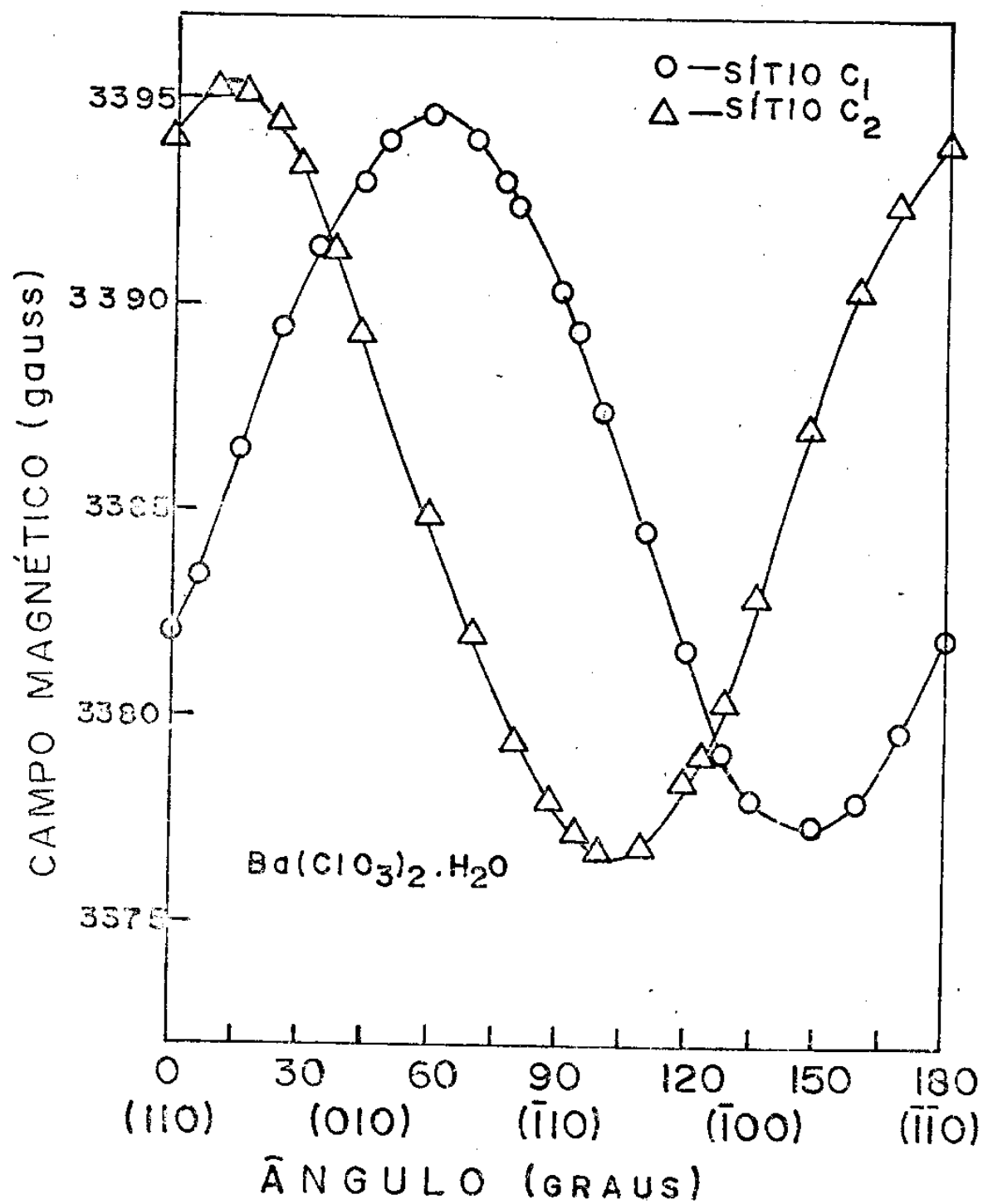


FIGURA 5.13

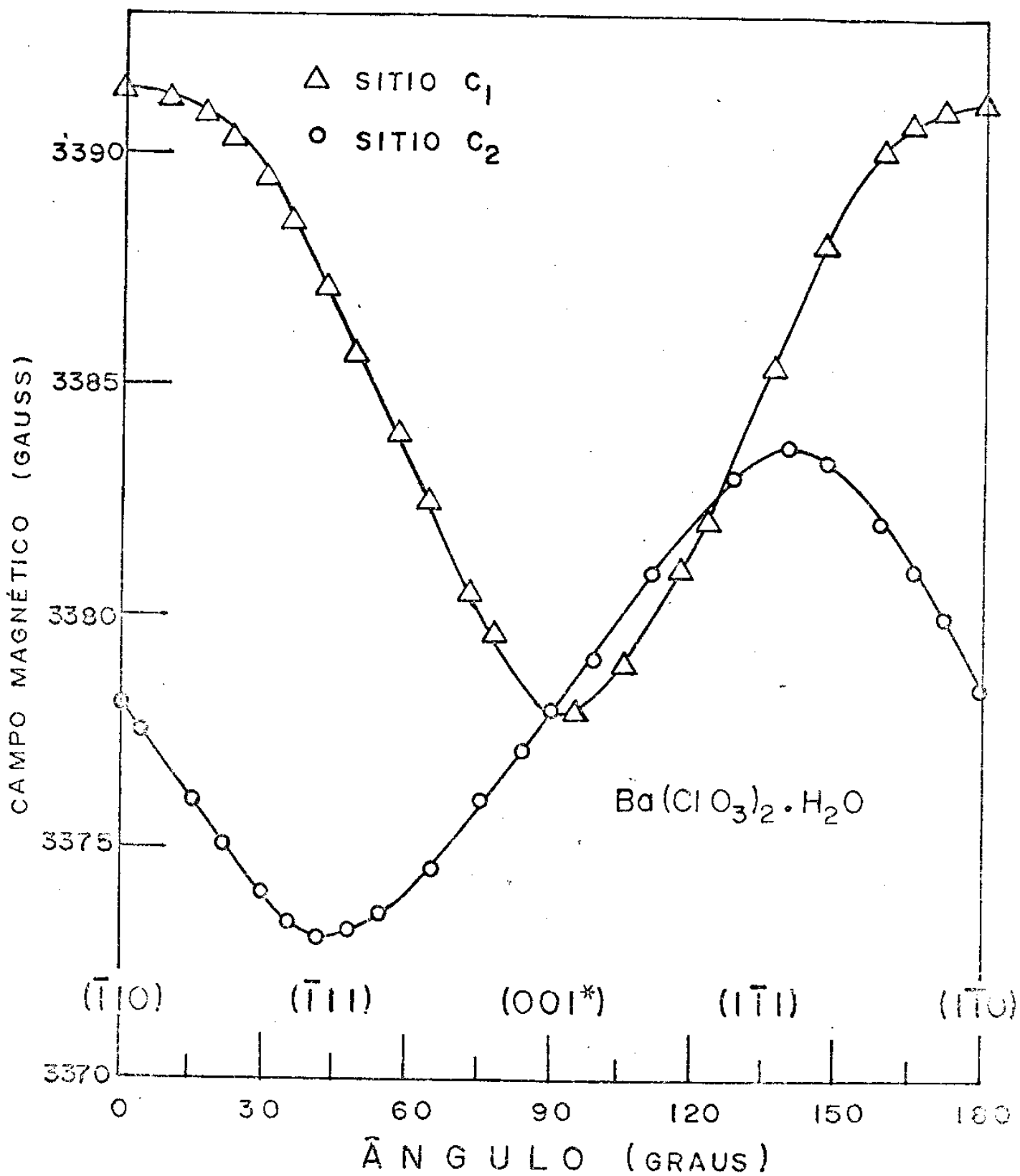


FIGURA 5.14

ção) dos "sítios".

Na tabela 5.5 apresentamos os valores principais dos tensores g para os dois sítios C_1 e C_2 bem como os respectivos cossenos diretores das direções principais em relação aos eixos $[110]$, $[1\bar{1}0]$ e $[001]$ do cristal. Esses dados podem ser comparados com aqueles da literatura (25).

5.2.2. Outros Resultados Para o Clorato de Bário Hidratado

- Tratamento térmico: foi realizado um tratamento térmico isocrono sobre cristais de clorato de bário hidratado irradiados com raios γ a uma dose de 1 Mrad. A figura 5.15 mostra espectros para o clorato de bário hidratado, em pó, irradiado a 3 Mrad. Em a) vemos o espectro após irradiação em b) 60 dias após irradiação e em c) vemos o espectro após recozimento a 100°C . Observa-se dessa figura que o centro C é bem estável o mesmo não ocorrendo com o centro A que mais rapidamente é recomposto. A figura 5.16 mostra o comportamento dos fragmentos A e C sob o processo térmico isocrono para mono cristais. Da figura 5.16 observamos ser a espécie C mais estável do que A; C se recoze entre 45° e 150°C enquanto A se recoze entre 35°C e 110°C . Aqui não observamos o aumento inicial da intensidade de C como ocorreu no clorato de prata. Pelo método do apêndice C calculamos a energia de ativação de C e o respectivo fator de frequência e obtivemos:

$$E \approx 0,80 \text{ e.v.}$$

$$\nu_0 \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$$

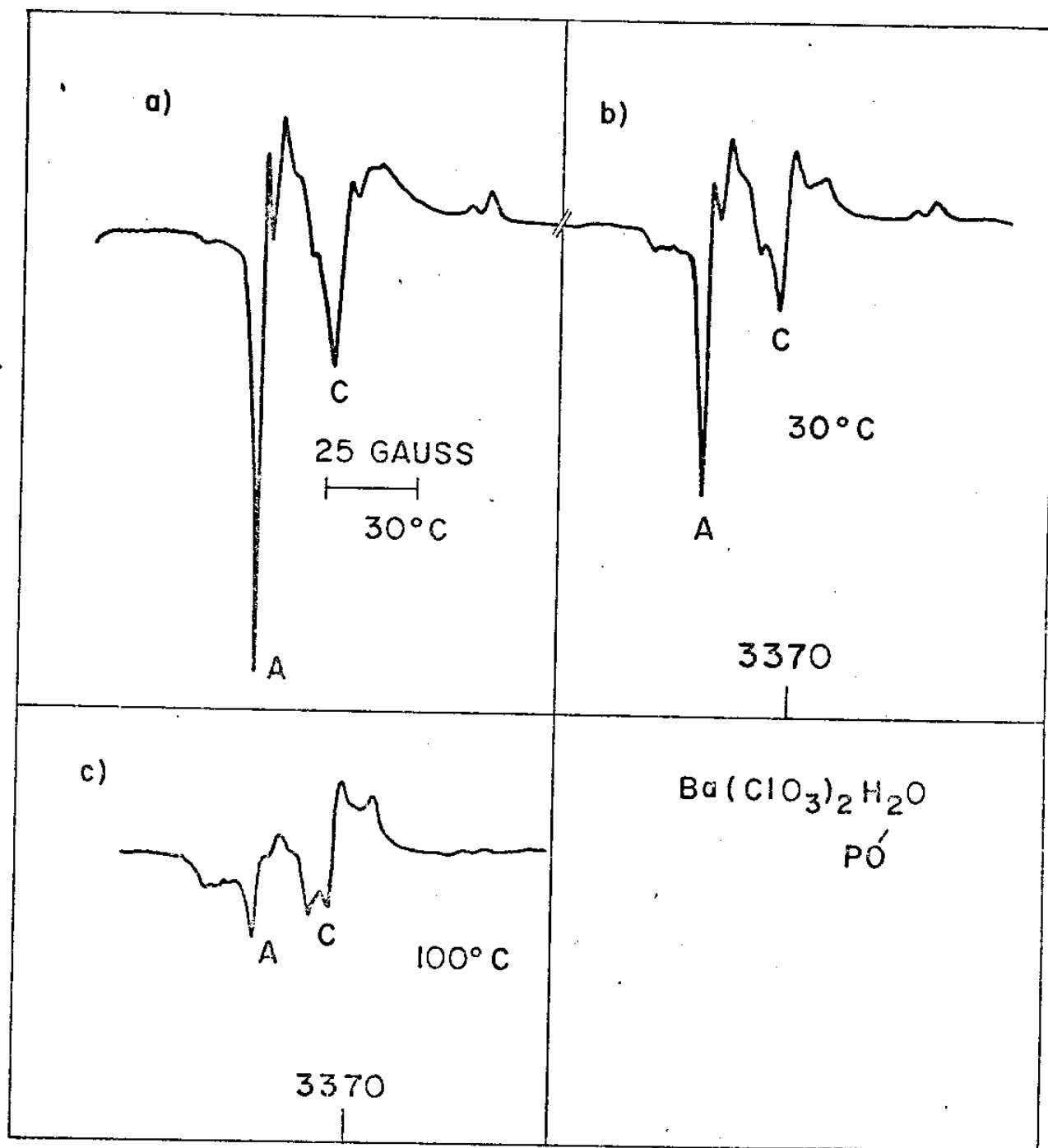
- Iluminação ultra-violeta: nos processos de iluminação U.V. as espécies A e K se recompõe com a iluminação e C sofre um aumento de intensidade (26). No processo observa-se o aparecimento de nova espécie paramagnética constituída por sete linhas de ressonância cujas características são iguais aquelas da espécie D que detectamos e identificamos no clorato de cádmio irradiado (capítulo 4).

- Absorção óptica: submetemos um cristal de clorato de bário hidratado, irradiado com 10 Mrad, a um experimento de absorção óptica.

Valores principais e cossenos diretores dos tensores g para as duas posições do centro C na rede do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$

SÍTIOS	VALORES PRINCIPAIS DO TENSOR g	Cossenos Diretores		
		$[110]$	$[1\bar{1}0]$	$[001^*]$
C_1	$g_{xx} = 2,0025$	0,555 (56°)	0,813 (36°)	0,178 (80°)
	$g_{yy} = 2,0153$	0,681 (47°)	-0,321 (109°)	-0,658 (131°)
	$g_{zz} = 2,0101$	0,478 (61°)	-0,487 (119°)	0,732 (43°)
	$g_{md} = 2,0093$			
C_2	$g_{xx} = 2,0033$	0,977 (12°)	0,201 (78°)	-0,069 (94°)
	$g_{yy} = 2,0158$	-0,116 (97°)	0,776 (39°)	0,621 (52°)
	$g_{zz} = 2,0098$	0,178 (80°)	-0,598 (127°)	0,781 (39°)
	$g_{md} = 2,0096$			

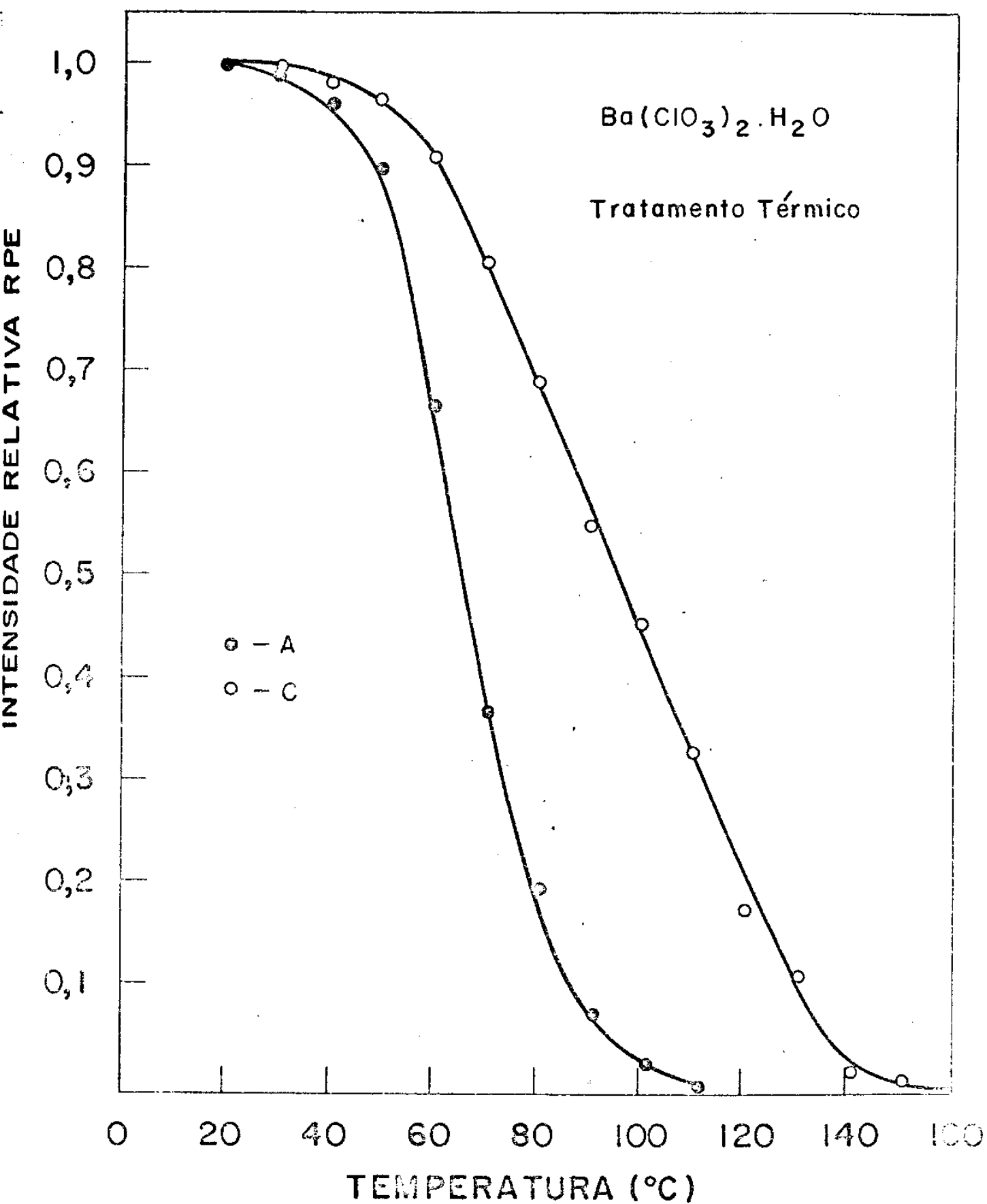
DERIVADA DA ABSORÇÃO



CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

FIGURA 5.15

FIGURA 5.16



Tal experimento realizou-se a temperatura de hélio líquido (4°K) com a luz polarizada em duas direções iniciando ao longo da direção $[110]$ do cristal.

A figura 5.17 mostra o espectro de absorção para as duas polarizações: perpendicular e paralelo ao eixo $\vec{C}$ do cristal. Dessa figura observamos duas bandas: uma a $350\mu\text{m}$ que atribuímos a espécie A e outra em torno de $410\mu\text{m}$ que atribuímos a espécie C, como discutiremos no capítulo 7.

5.3. O Clorato de Sódio

5.3.1. Resultados de R.P.E.

Espéctros RPE foram obtidos efetuando-se variações do campo magnético sobre os planos cristalográficos (100) , (010) , (001) , (111) e (110) .

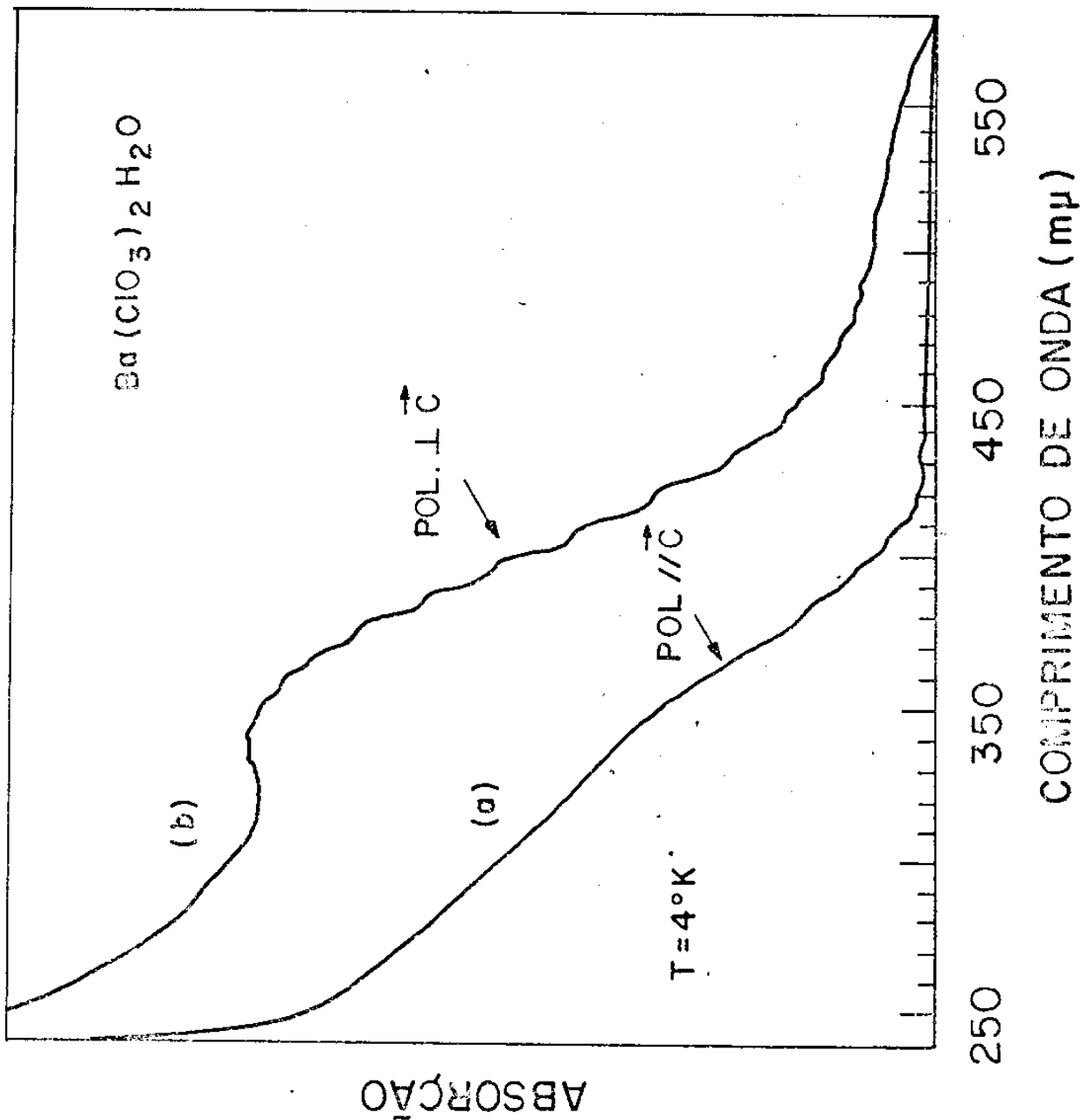
A figura 5.18 a mostra um espectro RPE obtido em banda X a partir de um cristal irradiado a 10 Mrad com o campo magnético sobre o plano (100) e ao longo da direção $[001]$. Dessa figura observamos tres estruturas as quais designamos por (A, A') , C e P.

A estrutura (A, A') é composta de 2 grupos de quatro linhas cada e apresenta todas as características das espécies que detectamos e também designamos por (A, A') nos cloratos de cádmio, prata e bário. Essa espécie já foi identificada por outros autores (37)(101) como o radical ClO_2 .

As espécies C e P são constituídas por linhas únicas correspondendo a interação de um spin eletrônico $S = 1/2$ com um campo magnético externo. A identificação de C e P apresenta divergências na literatura consultada. Ao analisar os resultados de um processo térmico sobre cristais de NaClO_3 e sobre seu isomorfo NaBrO_3 (matriz que analisamos na secção seguinte) pudemos elucidar tais divergências (9).

A figura 5.19 apresenta espéctros obtidos em banda Q para um cristal de NaClO_3 irradiado com raios γ a 10 Mrad e posteriormente recozido a 220°C quando apenas a linha C permanece (ver figura 5.18b). Dessa figura (5.19) e das variações angulares do campo magnético sobre os

FIGURA 5.17



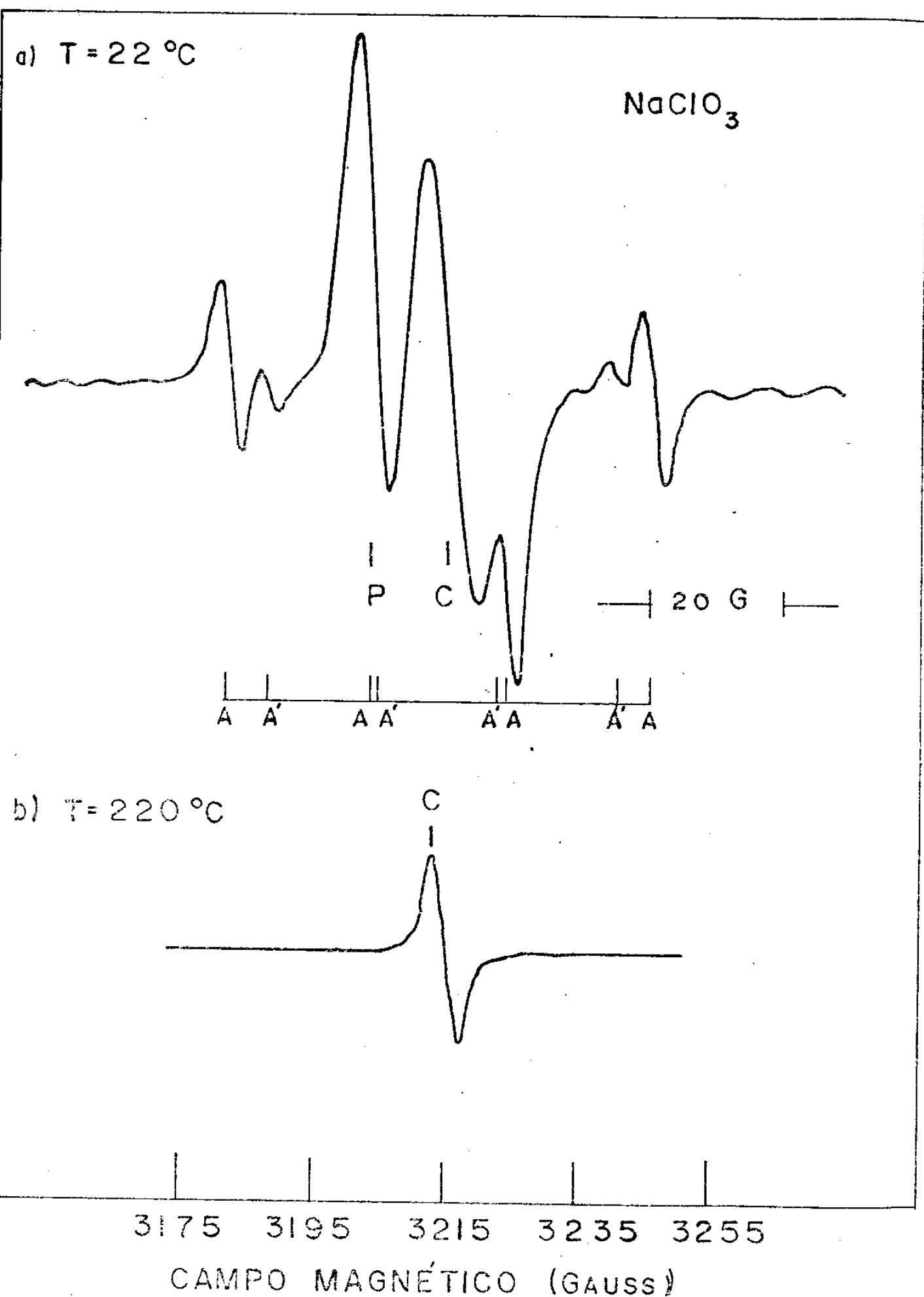


FIGURA 5.18

NaClO_3

(a)

(b)

(c)

10 G

4

2

2

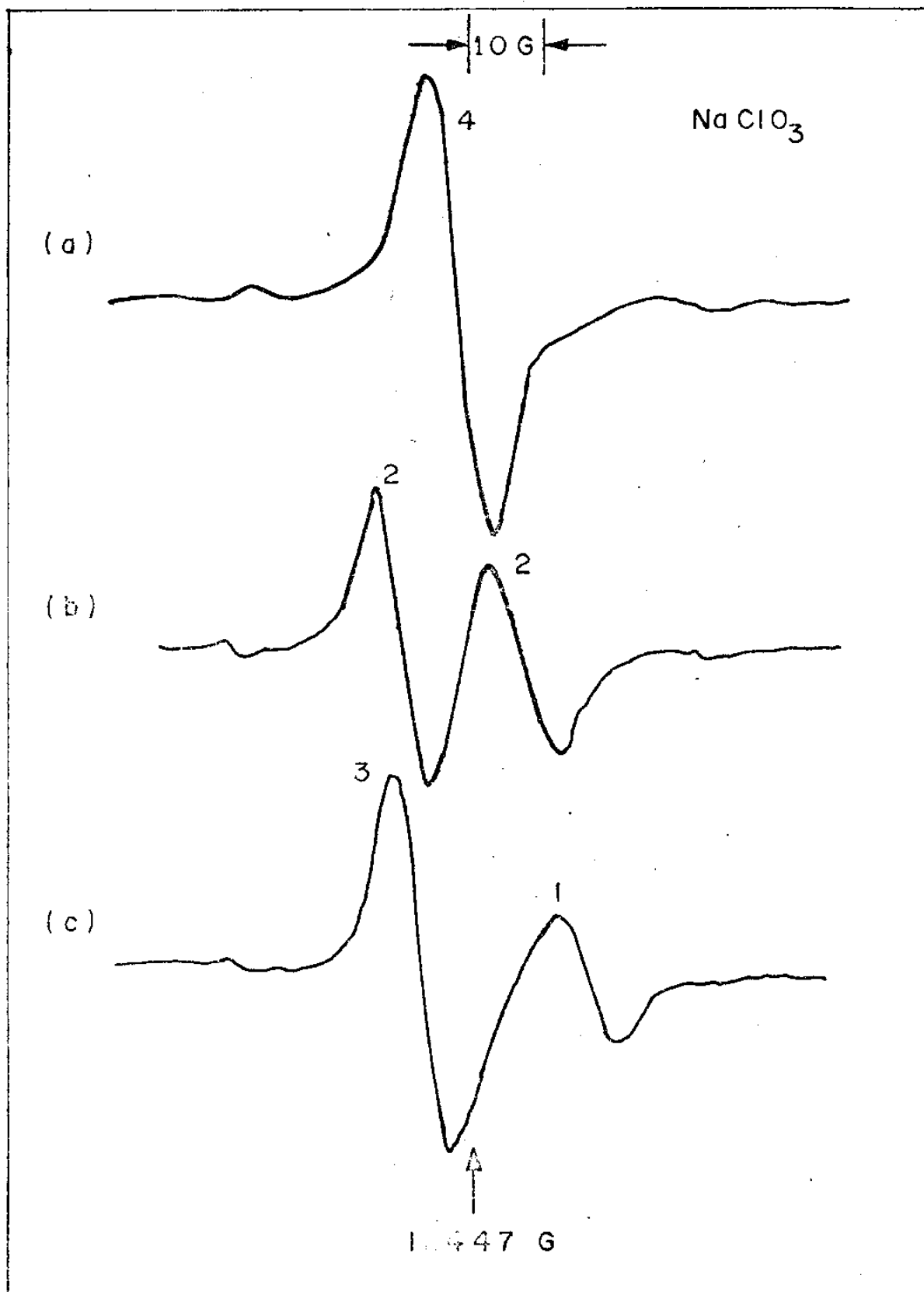
3

1

1.447 G

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

Figura 5.19



planos (111), (110) e (001) (9) (102) observamos que a espécie C ocupa quatro sítios magnéticos não equivalentes (por célula unitária) com os eixos de simetria ao longo das diagonais do cubo. Na figura 5.19 temos:

- a) $\vec{H}$ paralelo a $[001]$: as quatro linhas estão superpostas;
- b) $\vec{H}$ paralelo a $[110]$: as quatro linhas estão superpostas duas a duas e vemos portanto duas linhas de igual intensidade no espectro;
- c) $\vec{H}$ paralelo a $[111]$: tres linhas estão superpostas e outra está, evidentemente, separada.

Os valores principais de g para a espécie C foram calculados observando-se:

$$g = 2,007 \pm 0,001$$

$$g = 2,010 \pm 0,001$$

$$g_{\text{médio}} = 2,009$$

Os valores para os quatro sítios com os respectivos cossenos diretores das direções principais encontram-se na tabela 5.6.

O valor médio de g para a espécie P encontramos igual a 2,020.

Dos resultados de g para a espécie C observamos uma simetria axial do tensor no plano zy , isto é, $g_{zz} = g_{yy} = g_{\perp}$. Essa axialidade foi interpretada em termos de uma rotação da molécula que constitui C em torno do eixo de simetria (direções da família $[111]$). Se esse movimento de rotação é suficientemente grande a temperaturas da ordem do ambiente, então a axialidade está justificada pois, nesse caso, teremos no plano zy apenas uma média entre os valores de g . A grandeza desse movimento de rotação em torno do eixo de simetria está relacionada com a largura das linhas de ressonância (9). Então, se diminuindo a temperatura a largura das linhas aumentar, nossa justificativa anterior para a axialidade está correta. Foi exatamente o que se pode observar quando se obteve espectros para diversas orientações do campo magnético sobre o plano (110) a temperaturas desde a ambiente até 113°K. A figura 5.20 apresenta espectros como o campo $\vec{H}$ ao longo da direção $[110]$ nas temperaturas de 153°K e 113°K.

		Cossenos Diretores		
Tensores g		$[11\bar{0}]$	$[\bar{1}10]$	$[001]$
C_1	$\varepsilon_{xx} = 2,007$	0,803 (37°)	0,000 (90°)	-0,594 (126°)
	$\varepsilon_{yy} = 2,011$	0,594 (54°)	0,000 (90°)	0,803 (37°)
	$\varepsilon_{zz} = 2,011$	0,000 (90°)	1,000 (0°)	0,000 (90°)
C_2	$\varepsilon_{xx} = 2,007$	0,803 (37°)	0,000 (90°)	0,594 (126°)
	$\varepsilon_{yy} = 2,011$	-0,594 (126°)	0,000 (90°)	0,803 (37°)
	$\varepsilon_{zz} = 2,011$	0,000	1,000 (0°)	0,000 (90°)
C_3	$\varepsilon_{xx} = 2,006$	0,000 (90°)	0,799 (37°)	-0,600 (127°)
	$\varepsilon_{yy} = 2,010$	0,000 (90°)	0,600 (53°)	0,799 (37°)
	$\varepsilon_{zz} = 2,011$	1,000 (0°)	0,000 (90°)	0,000 (90°)
C_4	$\varepsilon_{xx} = 2,006$	0,000 (90°)	0,797 (37°)	0,602 (53°)
	$\varepsilon_{yy} = 2,010$	0,000 (90°)	-0,602 (126°)	0,797 (37°)
	$\varepsilon_{zz} = 2,011$	1,000 (0°)	0,000 (90°)	0,000 (90°)

OBS: $\Delta g = \pm 0,001$

T A B E L A 5.6

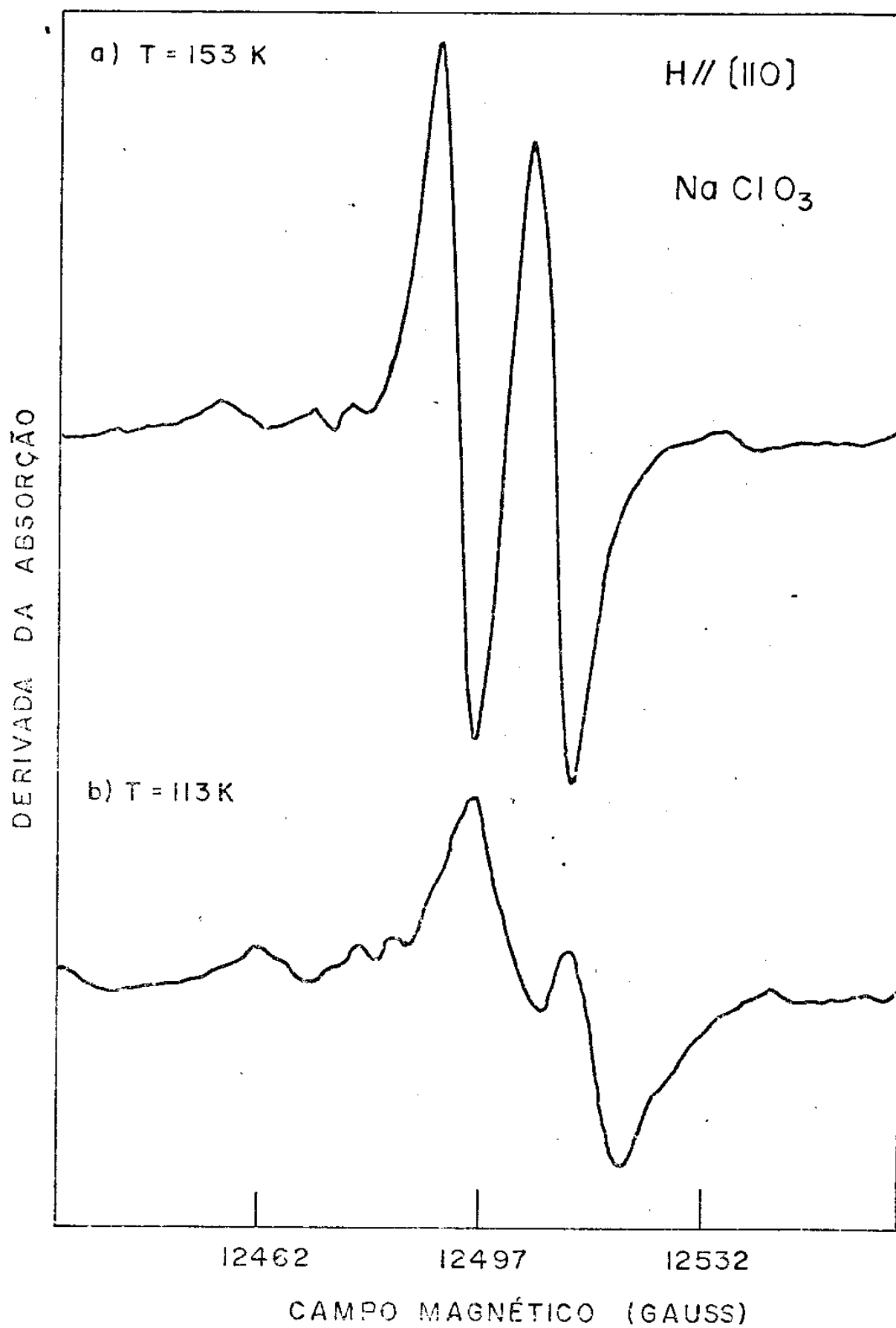


Figura 5.20

Pode-se notar que as larguras das linhas são maiores na temperatura mais baixa. Na figura 5.21 temos o comportamento das larguras das linhas em função da temperatura para o campo magnético perpendicular ' fig. 5.21 a) e paralelo (fig. 5.21 b) ao eixo de simetria (direção ' $[111]$).

Observe-se que quando $\vec{H} // [111]$ praticamente não há variação na largura da linha enquanto que para o campo $\vec{H}$ perpendicular ao eixo trigonal $[111]$ a variação da largura da linha com a temperatura é sensível.

Não se observou variações dos valores de g e dos espaçamentos entre linhas com a temperatura, os quais permaneceram praticamente constantes (102).

Usando-se a teoria de Redfield (70) se pode calcular o tempo de correlação (período rotacional) em $\tau_{T \rightarrow \infty} = 4 \times 10^{-10} \text{ s}$ e uma energia de ativação para o movimento de rotação igual a 10 Mev.

5.3.2. Outros Resultados para o NaClO_3

- Tratamento térmico: um tratamento térmico isocrono foi aplicado e a figura 5.18 mostra que das espécies presentes a C é bem estável sendo as demais (A, A') e P pouco estáveis. Na figura 5.22 temos o comportamento completo das espécies A e C no processo térmico. Observa-se aqui novamente o que reportamos para a matriz AgClO_3 , isto é, obtemos inicialmente para a espécie C um aumento de intensidade com a temperatura. Esse fato terá alto significado no momento de focalizar os mecanismos de formação e destruição dos radicais presentes. Essa "anomalia" já foi antes verificada por H. Vargas e outros (32). O processo parece sugerir que em determinada região há transformação de parte da espécie A em C.

A partir do processo isocrono obtivemos a energia de ativação e o fator de frequência para os dois radicais A e C:

ESPÉCIE	E (ev)	$\gamma_0 (\text{s}^{-1})$
A	0,85	10^{10}
C	1,20	10^{12}

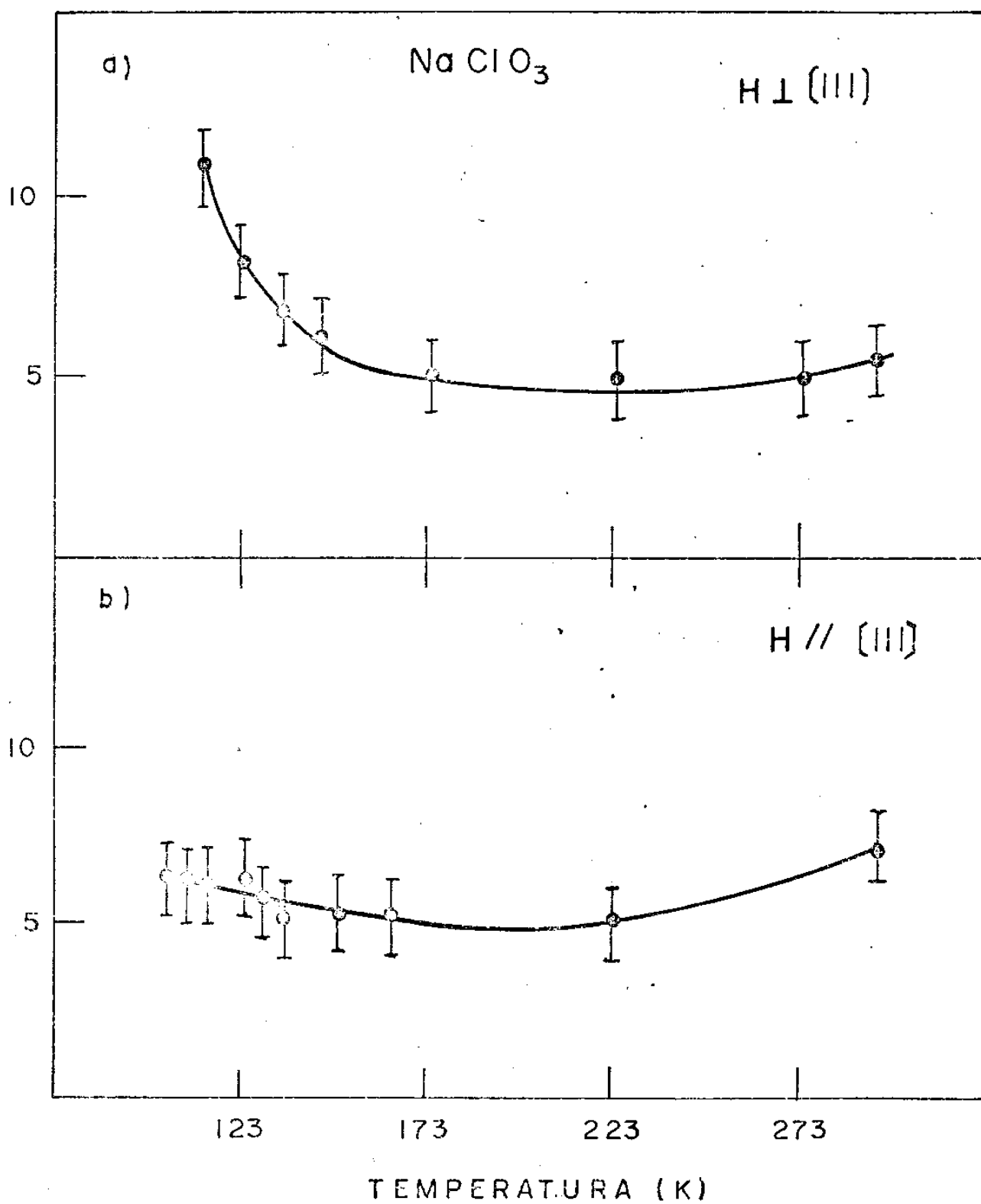


Figura 5.21

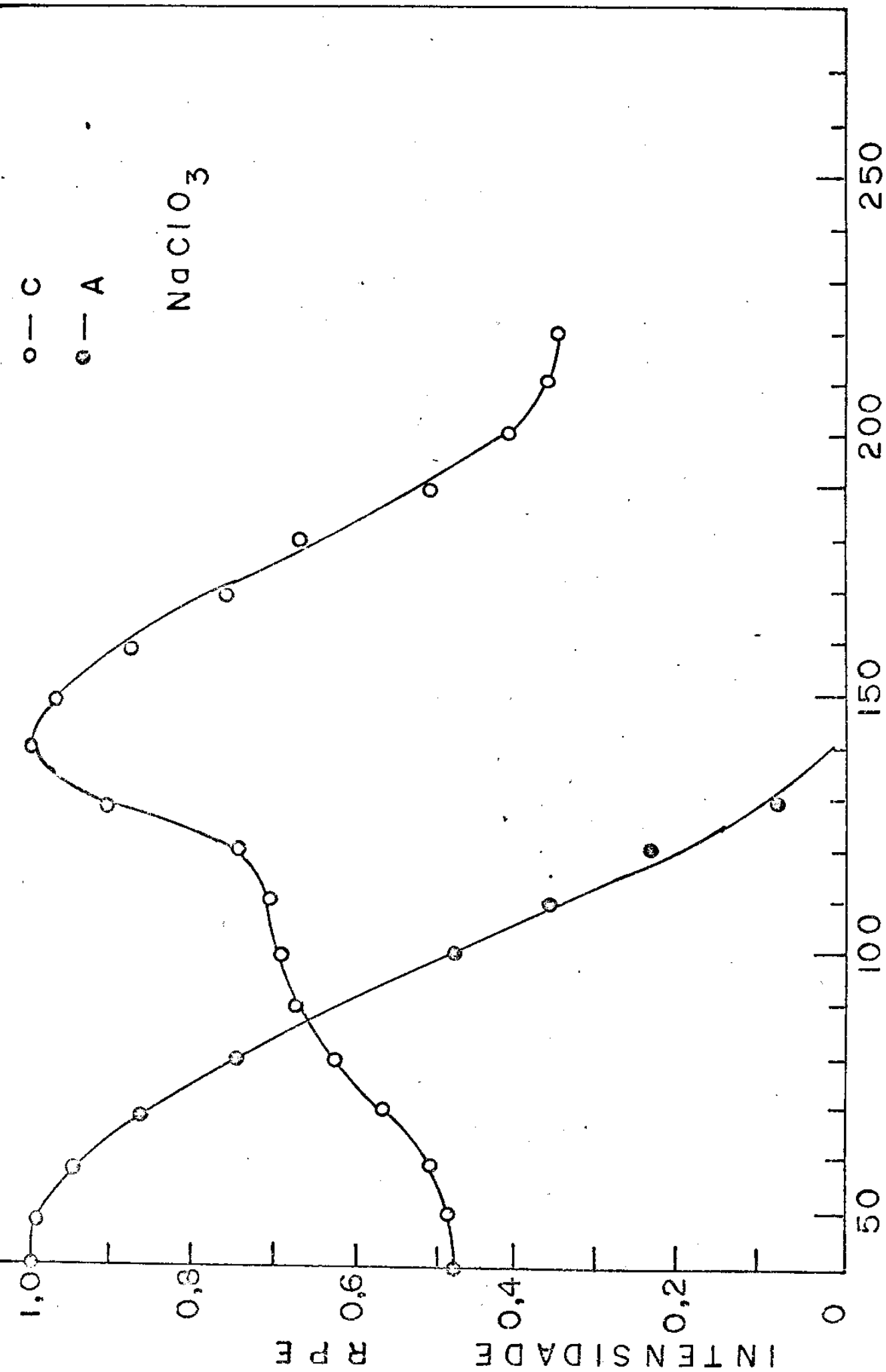


FIGURA 5,22

- absorção óptica: um cristal de NaClO_3 irradiado com γ a 10Mrad

foi submetido a experimentos de absorção óptica a tres temperaturas diferentes (4°K , 80°K e 300°K) como mostra a figura 5.23. Distinguimos uma banda intensa nos espéctros situada em torno de $435\mu\text{m}$ a qual associamos a espécie C. Observe-se aqui também o aparecimento de uma estrutura fina vibracional a 4°K para essa banda. A banda que se encontra em torno de $310\mu\text{m}$ associamos ao radical A. As experiências foram realizadas sem polarização da luz pois o cristal sendo cúbico, as direções são equivalentes.

5.3.3. Discussão

Outros autores dedicaram-se anteriormente ao estudo do radical C em matrizes NaClO_3 irradiados (5 a 8). As dificuldades encontradas por esses autores, não só para fornecer seus resultados de g, mas principalmente, ao tentar identificar as espécies sem ambiguidades, se devem ao nosso ver, ao fato de não terem realizado os experimentos em banda Q.

5.4. O bromato de sódio

Como o bromato de sódio (Na Br O_3) é uma matriz isomorfa à aquela do Na ClO_3 realizamos algumas medidas sobre tal matriz para comprovar e reforçar nossa identificação da espécie C no caso do Na ClO_3 .

O fato é que nas matrizes de Na ClO_3 e Na Br O_3 irradiados se tem notado a presença de duas linhas principais nos espectros, sem interação hiperfina (9) (5) (41) (45). As divergências de interpretação constatamos vir do fato de que os diversos autores tratavam linhas diferentes como sendo a mesma e identificando-a como o radical O_3^- , obtendo portanto valores de g algo diferentes. Alguns (5) (41) (45) encontraram valores de g médio em torno de 2,018 e outros (9) (19) (25) em torno de 2,009.

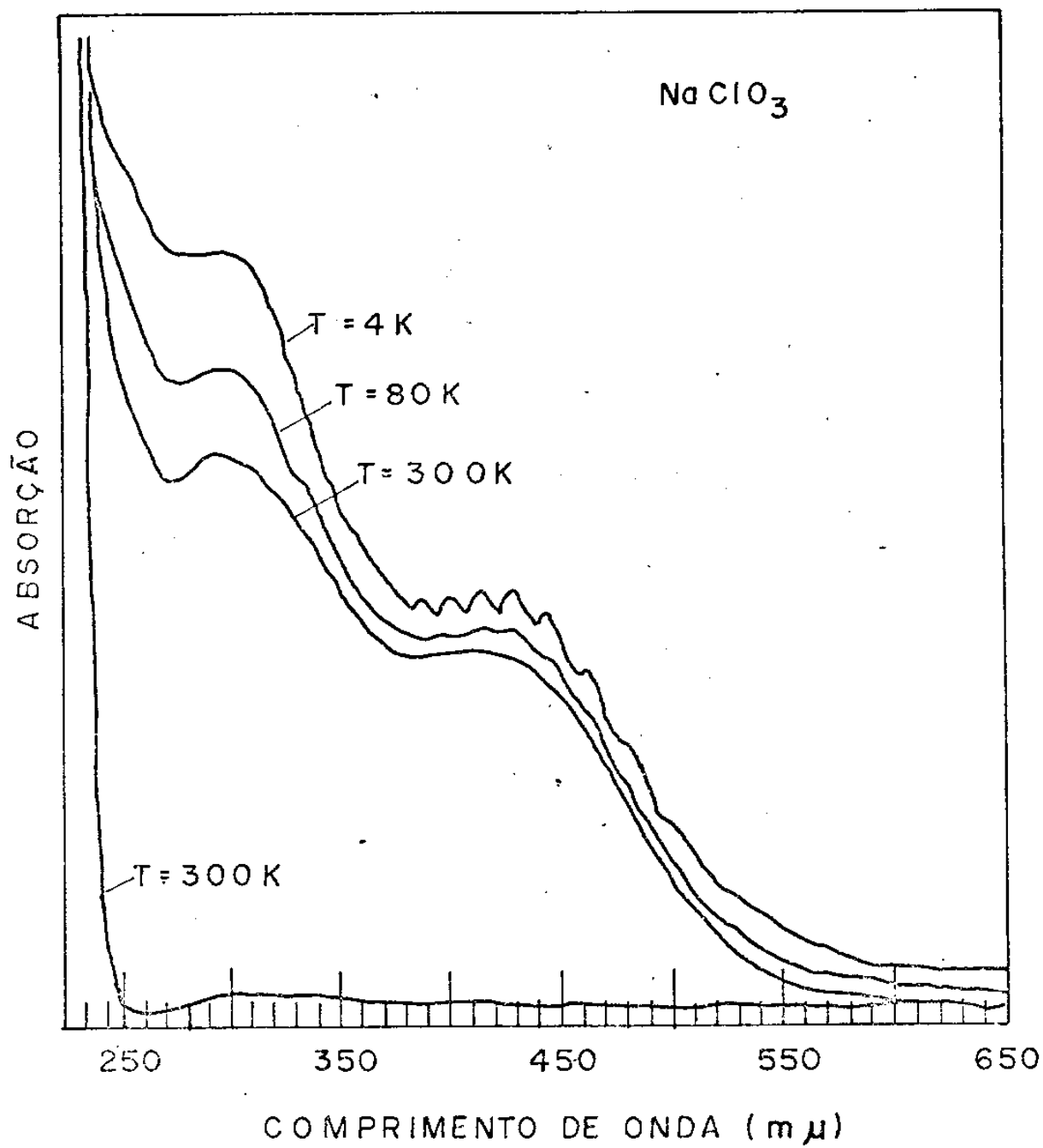


Figura 5.23

Acreditamos que por termos utilizado banda Q e observado o comportamento dos radicais C e P sob tratamento térmico pudemos promover a identificação sem ambiguidade. Assim é que o centro de g médio $\approx 2,009$ é o que designamos por C e o de g médio $\approx 2,018$ é o que designamos por P.

Na figura 5.24 temos um espectro tomado em banda X com o campo magnético sobre o plano (110) para um cristal de Na Br O₃ irradiado com raio γ a uma dose de 3 M rad. Em 5.24-a vemos a presença de 3 linhas, P, P' e C. P e P' são linhas da mesma espécie P. O espectro foi obtido a 22°C.

Em 5.24-b temos o mesmo espectro só que com o cristal recozido isotermicamente por uma hora a 176°C. O que se observa é uma maior estabilidade da espécie designada por C enquanto que as linhas da espécie P praticamente desapareceram.

Na figura 5.25 temos o comportamento das linhas P, P' e C sob o tratamento térmico isocrono que realizamos. Observe-se dessa figura a maior estabilidade da linha C. A partir da temperatura de 170°C praticamente apenas a linha C está presente nos espectros.

As características da espécie C detectada na matriz Na Br O₃ são as mesmas que obtivemos na matriz Na ClO₃. O radical C na Na Br O₃ também ocupa quatro posições de rede magneticamente não equivalentes com eixos de simetria ao longo das direções $[111]$.

Em conclusão, a espécie que detectamos no Na Br O₃ e designamos por C, é a mesma que detectamos no Na ClO₃ e designamos também por C.

As conclusões obtidas para o Na Br O₃, que é uma matriz isomorfa ao Na ClO₃, reforçaram nossa identificação da espécie C detectada nessas matrizes por irradiação como discutimos no capítulo VII.

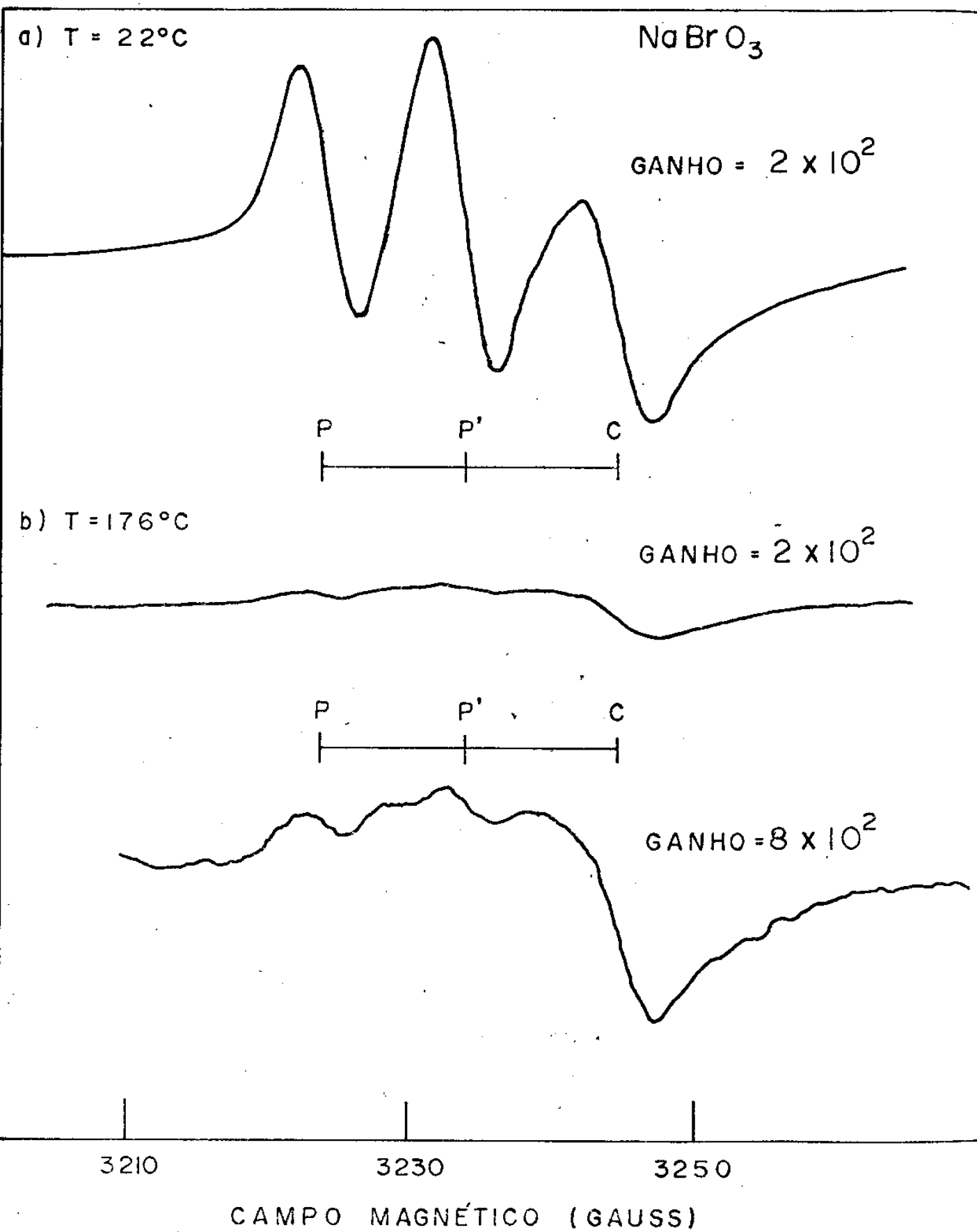
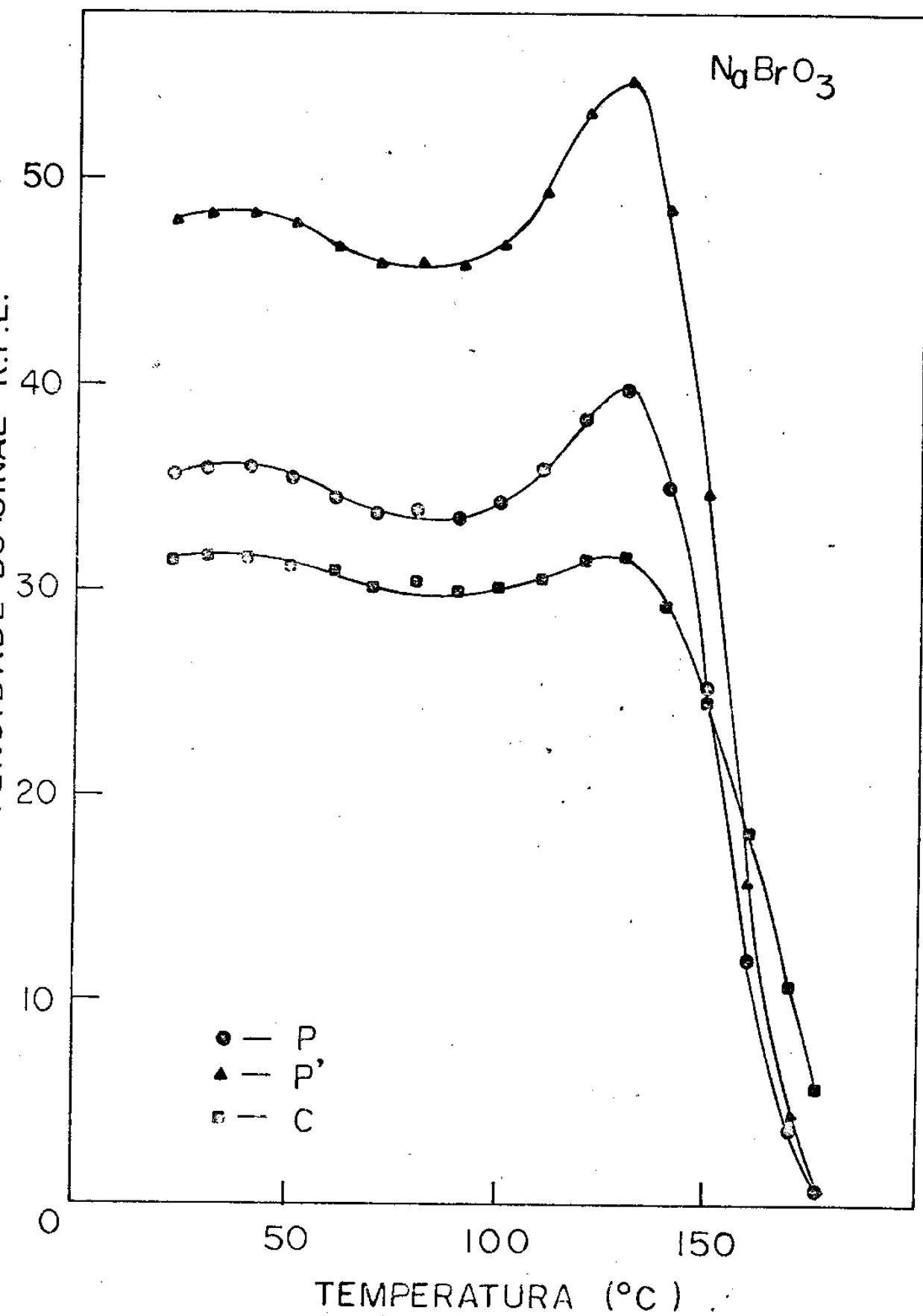


Figura 5.24

FIGURA 5.25



- CAPÍTULO VI -

RESULTADOS EXPERIMENTAIS III. CLORATO DE CÁDMIO IRRADIADO A 90°K6.1. Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados de nosso trabalho de irradiação do clorato de cádmio a uma temperatura de aproximadamente 90°K. Esse experimento nos propusemos realizar por dois motivos principais: identificar as espécies formadas no $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ irradiado a baixa temperatura e obter subsídios para uma discussão mais detalhada dos mecanismos de formação e destruição das espécies. Observamos que algumas espécies formadas a 90°K são diferentes daquelas que se formam a 300°K. Os fragmentos que se formam, e mesmo sua concentração, dependem da temperatura de irradiação. Este é um fato já observado também em outras matrizes (8) (15-17)(32)(34)(53-55)(57)(59).

6.2. Procedimento Experimental

Para essas experiências utilizamos o equipamento apresentado na seção 2.5. Um cristal de clorato de cádmio foi colado na extremidade do "dedo-frio" de cobre de tal forma que na experiência de RPE o campo magnético situou-se sobre o plano (100) do cristal. O sistema foi então levado a temperatura de aproximadamente 90°K utilizando-se nitrogênio líquido. Com a amostra mantida a baixa temperatura o criostato foi levado a um local para irradiação da amostra com raios X. Utilizou-se um equipamento Rigaku-Geigerflex funcionando com um alvo de Molibdênio e a 40 kV e 20 mA. Nestas condições o cristal permaneceu sob irradiação por 2 horas e quarenta minutos quando adquiriu uma coloração cinza escuro (nas irradiações X a temperatura ambiente obtivemos colorações amarela e marron). Interrompida a irradiação o criostato foi imediatamente levado ao espectrômetro de RPE onde espectros foram obtidos para diversas orientações de campo magnético sobre o plano (100). Durante o processo de irradiação e dessas medidas RPE o sistema foi mantido a temperatura de aproximadamente 90°K. Posteriormente aquecemos o sistema e novos espectros RPE foram obtidos.

6.3. Resultados Experimentais

Dos espectros que obtivemos a partir da variação angular do campo magnético sobre o plano (100) detectamos seis espécies principais as quais designamos por (A,A'), C, (F,F'), (G,G'), H e I. Alguns espectros, obtidos em banda X, mostrando as linhas de tais espécies, são apresentados nas figuras 6.1 a 6.4.

- figura 6.1 : campo magnético ao longo da direção $[001]$, varredura de 400 gauss do campo e ganho de 320. Mostra as linhas das espécies (A,A'), C, I, H. Mostra a linha do quartzo (Q).

- figura 6.2 : campo magnético ao longo da direção $[001]$, varredura de 1000 gauss do campo e ganho 3200. Mostra as linhas das espécies A, (F,F') e G. Mostra a linha do quartzo (Q).

- figura 6.3 : apresenta as mesmas condições do espectro anterior para um ganho 1250. Mostra melhor a região central intensa do espectro.

- figura 6.4 : campo magnético ao longo da direção $[010]$, varredura de 1000 gauss do campo e ganho 3200. Mostra as linhas da espécie (F,F'). As linhas da espécie (A,A') estão colapsadas ao campo do espectro.

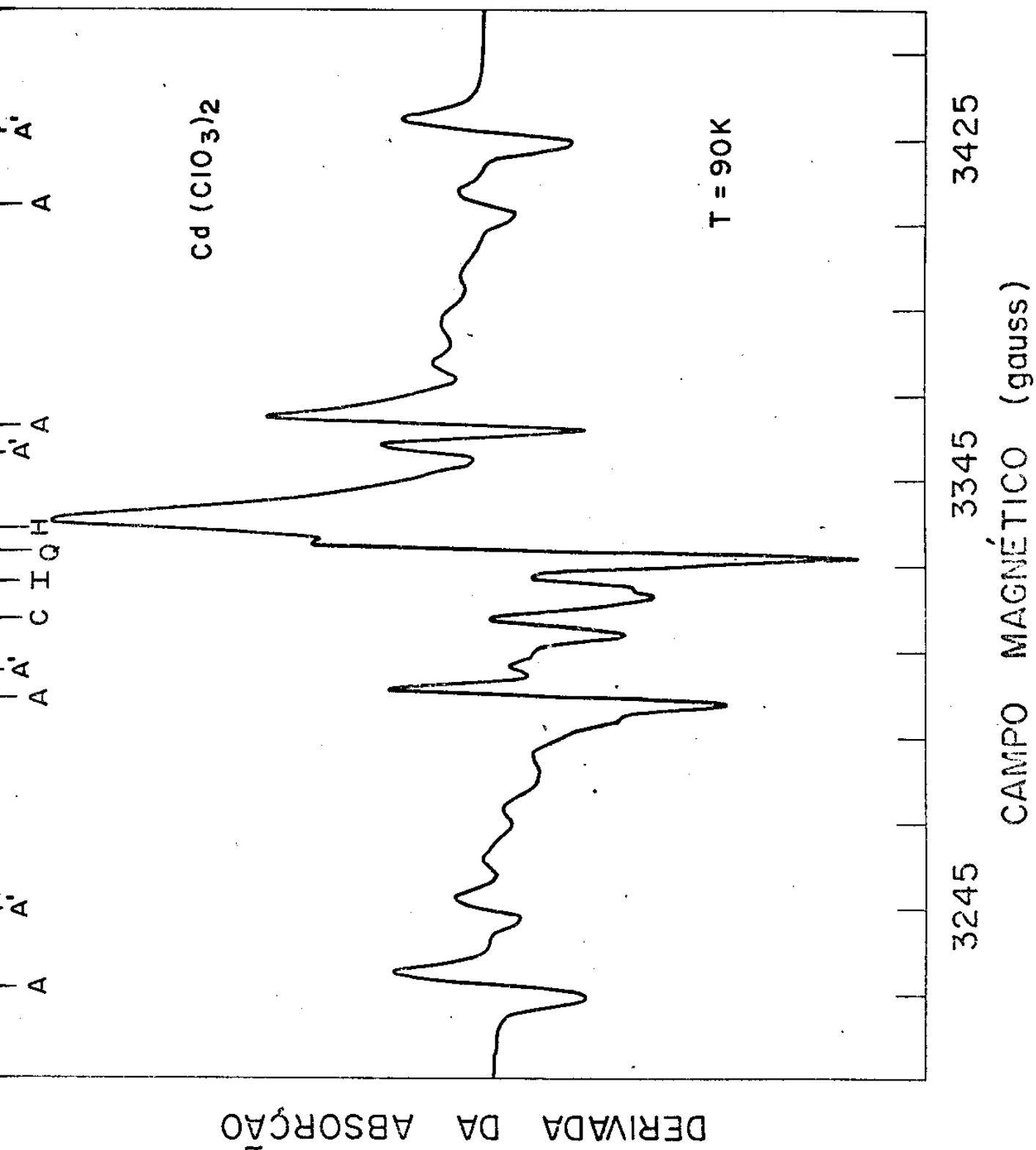
Das figuras observa-se sempre uma linha central intensa que designamos por Q. Essa linha pertence ao quartzo e foi por nós detectada mesmo antes do processo de irradiação e mesmo sem a amostra.

6.3.1. As estruturas detectadas a 90°K

- estrutura (A,A')

Constitue-se de dois grupos de quatro linhas cada sendo a relação entre intensidades das linhas de cada grupo igual a 0,34 e a relação entre os espaçamentos hiperfinos de A' e A igual a 0,83. Tal fato nos leva a crer que tal espécie contém cloro (A o isótopo 35 e A' o isótopo 37). Essa estrutura implica numa interação entre um spin eletrônico $S = 1/2$ com um nuclear $I = 3/2$ (núcleo de cloro) (ver secção A.3.2.2.). Essa estrutura apresenta as mesmas características das espécies que detectamos a temperatura ambiente nas outras matrizes e que designamos também por A. Observamos que A ocupa uma posição de rede por célula unitária.

FIGURA 6.1



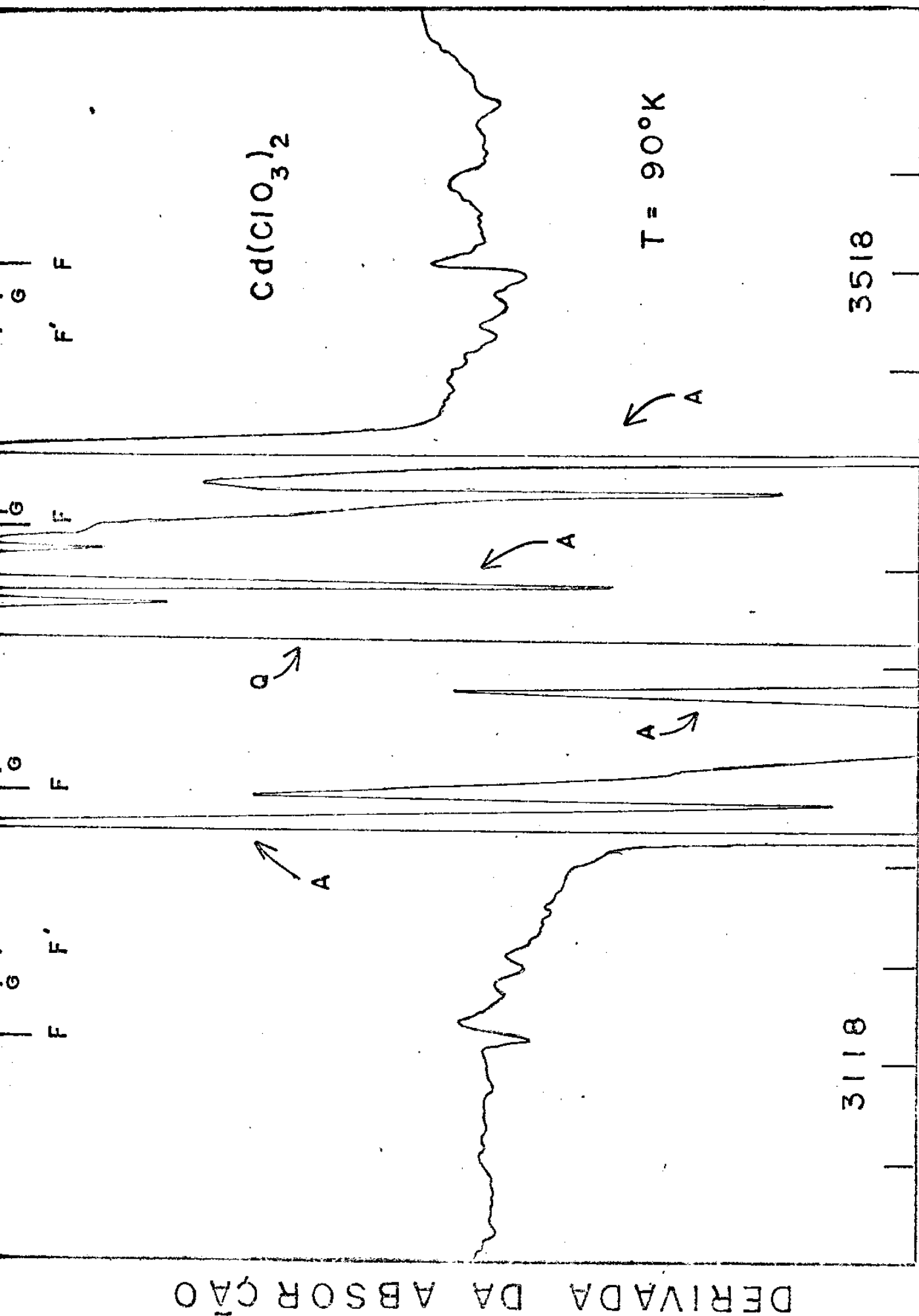


FIGURA 6.2

FIGURA 6.3

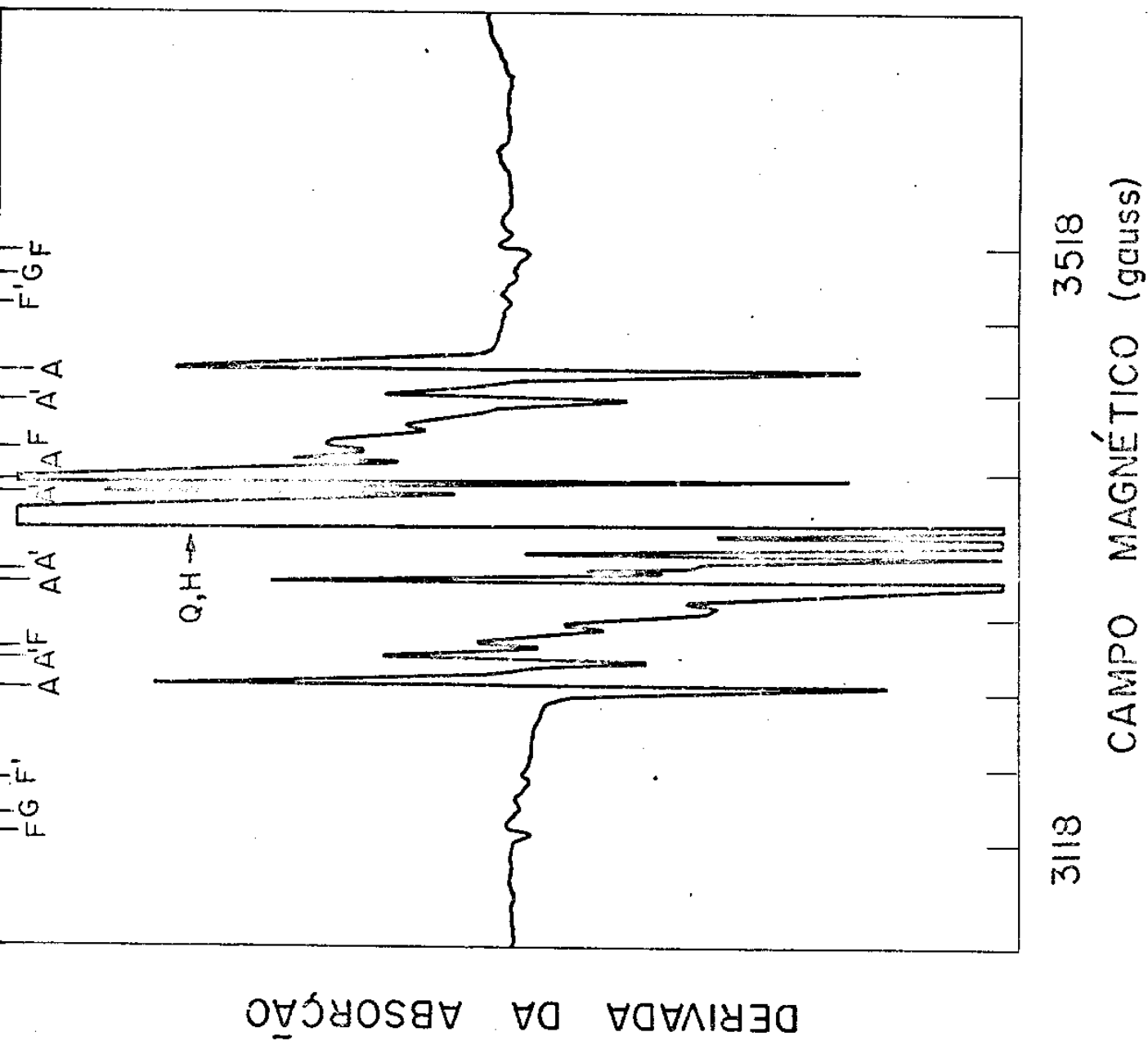
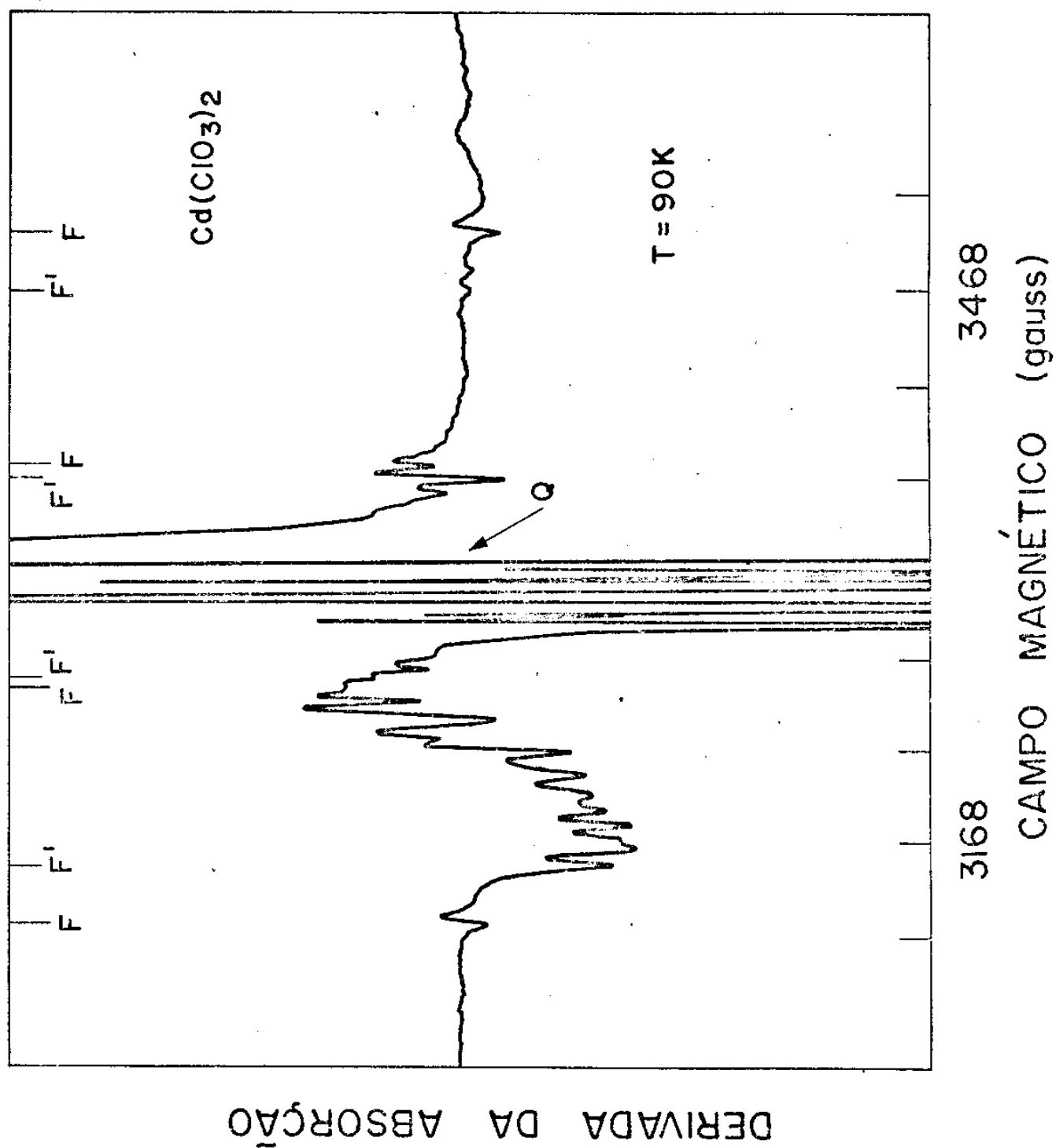


FIGURA 6.4



A figura 6.5 a apresenta a variação angular das posições das linhas externas da espécie A (cloro 35) sobre o plano (100).

O intervalo de valores assumidos pelo fator- g e pelo parâmetro' hiperfino no plano (100) são vistos na tabela 6.1.

- estrutura (F,F')

Tal estrutura também é constituída de dois grupos de 4 linhas ' cada. Apresenta as mesmas características da espécie (A,A') diferindo ' essencialmente nos valores do fator g e do parâmetro hiperfino (ver ta bela 6.1). A relação entre as intensidades de F' e F encontramos igual a 0,33 e a relação entre espaçamentos hiperfinos dos grupos F' e F encontramos igual a 0,82. A intensidade das linhas F é cerca de 20 vezes menor do que a das linhas A como se pode observar da figura 6.3.

Na figura 6.5.b mostramos a variação angular das posições das linhas mais externas de F (isótopo 35 do cloro) sobre o plano (100).

- estrutura G

Esta é uma estrutura da qual pudemos observar quatro linhas de pequena intensidade (cerca de 30% da intensidade de F). Provavelmente, pelas características que apresenta nos espectros, é uma estrutura do tipo de A e F. É provável que devido a sua fraca intensidade não tenha mos observado outras quatro linhas relativas ao isótopo 37 do cloro.

Na tabela 6.1 encontramos os valores do fator g e do parâmetro' hiperfino para G no plano (100).

- estruturas C, H e I

Essas tres estruturas são constituídas por uma única linha cada e correspondem a interações de um spin eletrônico $S = 1/2$ com um campo externo (secção A.3.2.1); não apresentam estrutura hiperfina.

Os valores de g assumidos por C, H e I no plano (100) estão indicados na tabela 6.1.

A intensidade C é aproximadamente a metade daquela da espécie A e apresenta uma largura de linha em torno de 5 gauss.

A intensidade de H é cerca de 30% maior que a da espécie A e ' tem largura de linha em torno de 6 gauss.

A espécie I tem intensidade aproximadamente igual a metade da -

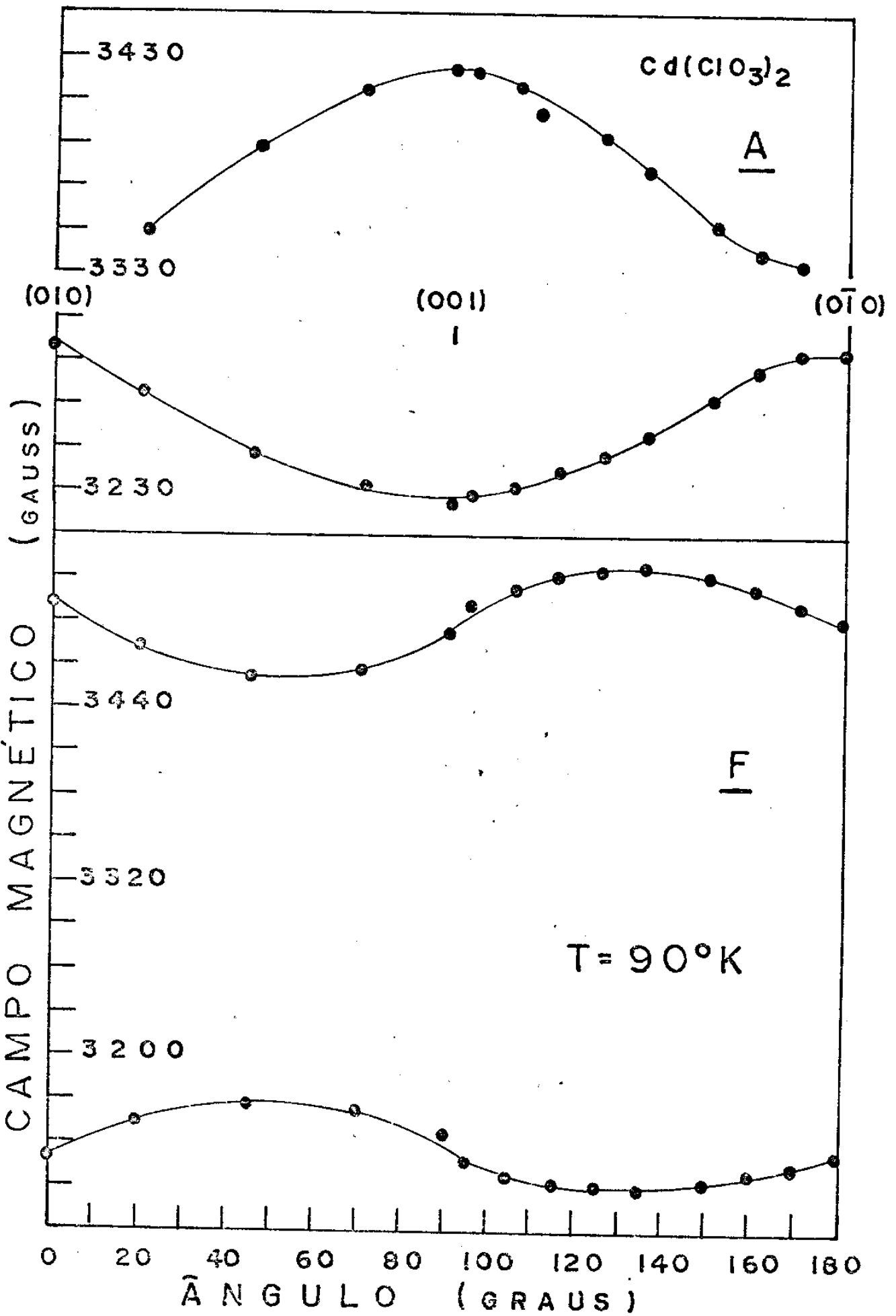


FIGURA 6.5

T A B E L A 6.1

SPE' CIE	F A T O R g	H I P E R F I N O (gauss)
A	2,002 a 2,010	Menor que 14 a 66
C	2,006 a 2,011	-----
F	2,003 a 2,008	98 a 143
G	2,002 a 2,010	85 a 131
H	1,994 a 1,998	-----
I	2,003 a 2,005	-----

quela de A e apresenta largura de cerca de 4 gauss.

6.3.2. Recozimento a 300° K

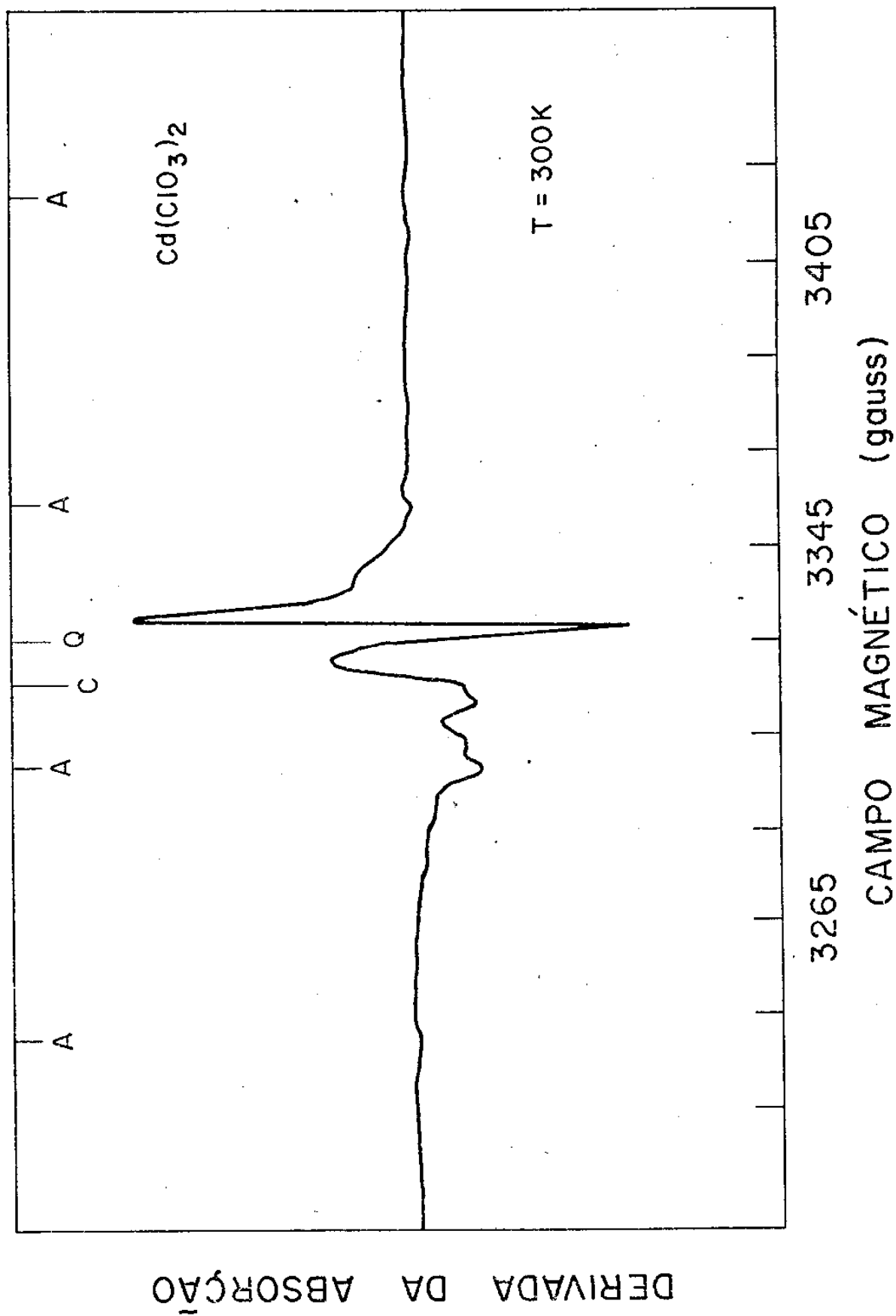
Após realizarmos as medidas a 90°K deixamos o sistema aquecer até a temperatura ambiente, em torno de 300°K. Com o aquecimento esperávamos algumas modificações nos espectros. Procedemos então a uma variação angular do campo magnético sobre o plano (100) na temperatura ambiente, 24 horas após termos procedido a irradiação da amostra na temperatura de 90°K.

A figura 6.6 apresenta um espectro obtido após recozimento na temperatura ambiente. Esse espectro foi obtido nas mesmas condições do espectro da figura 6.1 (campo ao longo de $[001]$, varredura de 400 gauss e ganho de 320).

As transformações que pudemos observar foram as seguintes:

- a) as espécies que designamos por F, G, H e I desapareceram completamente;
- b) a espécie A sofreu uma diminuição radical na sua intensidade;
- c) a espécie C teve sua intensidade ligeiramente aumentada.

Os resultados que apresentamos neste capítulo serão significativos para as identificações e interpretações que daremos no capítulo seguinte.



FIGURA

- CAPÍTULO VII -

IDENTIFICAÇÃO, FORMAÇÃO E DESTRUIÇÃO DAS ESPÉCIES. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS. ESTABILIDADE.

7.1. Introdução

Nos capítulos IV, V e VI apresentamos os resultados experimentais obtidos para os fragmentos produzidos pela radiação a temperatura ambiente (cap. IV e V) sobre os cloratos de cádmio, prata, bário, sódio e bromato de sódio. Apresentamos ainda os resultados por irradiação a temperatura de 90° K (cap. VI) sobre o clorato de cádmio. Nesses capítulos apresentamos as espécies e seus comportamentos sem identificá-los.

O propósito inicial do capítulo VII é promover a identificação das espécies detectadas. Um mecanismo mais preciso da formação e destruição das espécies é dado a partir das informações obtidas com irradiações a temperaturas diferentes.

A estabilidade das espécies é estudada e uma correlação com os espaços livres nas matrizes é estabelecida.

7.2. O Dióxido de Cloro. (Radical ClO_2)

7.2.1. Identificação

O fragmento que designamos por (A,A') e que foi detectado por nós no Na ClO_3 , Ag ClO_3 , $\text{Cd} (\text{ClO}_3)_2$ (a 300 K e 90 K) e $\text{Ba} (\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ identificamos como uma molécula de dióxido de cloro, isto é, o radical ClO_2 . Na tabela 7.1 apresentamos os principais resultados para esse centro, obtidos por nós em diversas matrizes.

Nossa identificação da espécie (A,A') pela molécula de dióxido de cloro baseia-se nos seguintes fatos e considerações:

TABELA 7.1 RADICAL ClO_2

MATRIZ	Temperat. de Irradiação	Número de Sítios	(m u) Banda de Absorção	g Médio	Hiperfino (Gauss)	Energia de ativa- ção (e v)	Fator de fre- quência (s^{-1})	Recozi- mento ($^{\circ}\text{C}$)
Na ClO_3	300 K	4	310	-----	-----	0,85	10^{10}	40 -135
Ag ClO_3	300 K	2	360	2,0118	73 a 8	0,57	10^7	40 -120
$\text{Ca} (\text{ClO}_3)_2$	300 K	1	360	2,0107	67 a 9	0,53	10^7	50 -140
$\text{Ba} (\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	300 K	2	350	-----	-----	-----	-----	35 -110
$\text{Ca} (\text{ClO}_3)_2$	90 K	1	-----	2,002 a 2,010	< 14 a 66	-----	-----	30

a) os espectros RPE que obtivemos para o fragmento (A,A') são típicos da molécula ClO_2 . Desses mesmos espectros concluímos (capítulos IV, V e VI) que A contém o isótopo 35 do cloro e que A' contém o 37. Os parâmetros g e hiperfino que obtivemos estão em concordância com aqueles informados na literatura (14,22,54,59) para o ClO_2 . Pequenas discrepâncias entre nossos valores e aqueles da literatura são observados podendo ser justificados pelas diferentes matrizes onde se localiza o ClO_2 , em particular, a presença de diferentes cátions (Ag^+ , Na^+ , Cd^{++} , Ba^{++} , K^+ , Ca^{++}) pode ser a razão das diferenças.

b) nos capítulos anteriores associamos à espécie (A,A') uma banda de absorção ótica para cada matriz em estudo (tabela 7.1). A associação da banda ótica à espécie é feita da forma apresentada para a espécie D na matriz $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ (capítulo IV, figura 4.26). Observamos os comportamentos das intensidades da linha RPE e da banda de absorção dentro dos processos térmicos isocronos que realizamos.

Os valores das bandas que associamos a espécie (A,A') na tabela 7.1, estão em concordância com os valores bem conhecidos encontrados para a molécula ClO_2 (14,22,37,38).

c) é um fato bem conhecido o rápido desaparecimento do radical ClO_2 sob irradiação ultra-violeta. Em nosso estudo encontramos uma grande instabilidade da espécie (A,A') sob iluminação ultra-violeta como se pode observar nas figuras 4.18 (clorato de cádmio) e 5.10 (clorato de prata).

d) o comportamento das espécies (A,A'), detectadas em nossos estudos, sob tratamento térmico isocrono, também é típico da molécula ClO_2 . Observe-se na tabela 7.1 o intervalo de recozimento da espécie (A,A') nas matrizes.

e) a espécie (A,A') detectada no clorato de cádmio irradiado a 90°K , embora sem dispor de todas informações que dispusemos para os outros casos, pudemos identificar também como o radical ClO_2 pelos valores de g e do parâmetro hiperfino assumidos no plano (100) e pelas características assumidas nos espectros de RPE obtidos.

7.2.2. Discussões sobre o radical ClO_2

Orientação da molécula ClO_2 nas matrizes

Das informações que colhemos em nossas experiências podemos discutir em detalhes a orientação da molécula ClO_2 nas matrizes Ag ClO_3 e $\text{Cd} (\text{ClO}_3)_2$.

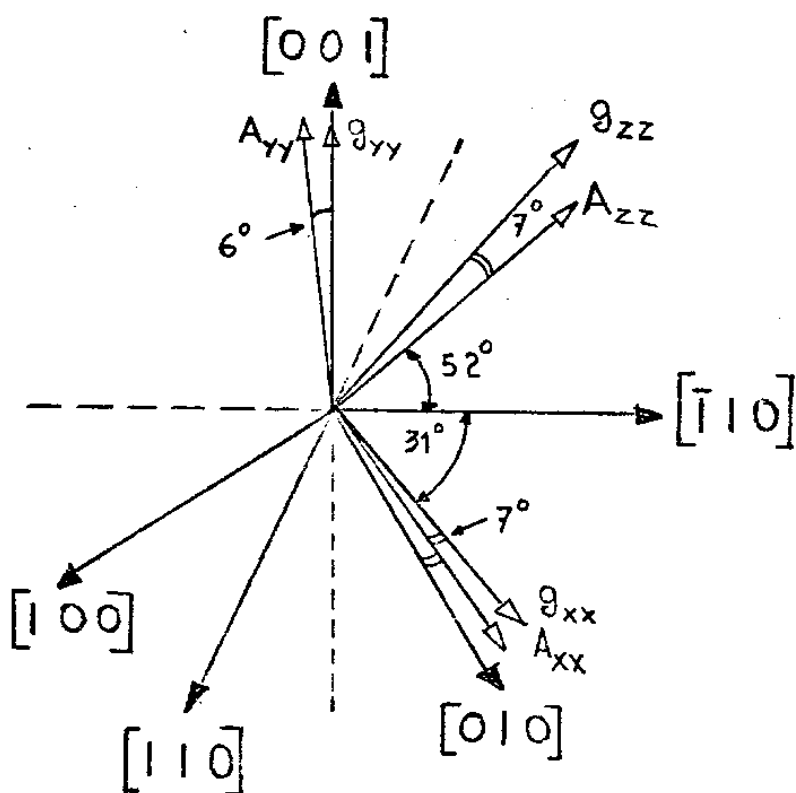
a) No Ag ClO_3 :

Usualmente a direção $\underline{x}$ é tomada como aquela onde ocorre o menor valor de g e o maior do parâmetro hiperfino, correspondendo à direção perpendicular ao plano da molécula; a direção $\underline{y}$ corresponde a da linha ao longo dos dois átomos de oxigênio (máximo valor de g); a direção de $\underline{z}$ corresponde ao eixo de simetria C_{2v} da molécula (valor intermediário de g). No caso do clorato de prata uma discussão sobre a orientação do ClO_2 deve ser procedida dado que as direções de g_{xx} e A_{xx} não são coincidentes, fazem entre si um ângulo de 7° , como apontamos anteriormente na secção 5.1.1 e como mostra a figura 7.1 que oferece as orientações dos tensôres g e hiperfino para as duas posições de rede do fragmento. Estudos teóricos realizados mostraram que em parte, a presença de campos cristalinos interfere na simetria C_{2v} da molécula dando em consequência um desalinhamento entre os tensôres (20) (62).

De qualquer forma nos resta o problema de discernir quem representa a orientação do plano da molécula ClO_2 : g_{xx} ou A_{xx} . O fato do plano da molécula ser perpendicular ao plano (001) cristalográfico é independente do problema atrás apresentado dado que g_{yy} e A_{yy} coincidem, dentro do erro experimental com o eixo $[001]$. O problema está nas componentes de g e A medidas sobre o plano (001). Cálculos realizados considerando-se campos cristalinos atuando, estimaram uma rotação de até $4,4^\circ$ para o tensor hiperfino (62). No modelo o tensor g é apenas levemente afetado. Como concluiu-se que os efeitos de campo cristalino citados perturbam mais fortemente os valores do parâmetro hiperfino, assumimos ser o plano da molécula ClO_2 perpendicular à direção g_{xx} do tensor g .

Com as informações que obtivemos e as considerações que assumimos podemos concluir que, em essência, o efeito final da radiação sobre o íon ClO_3^- , no caso, é o de eliminar sempre o mesmo oxigênio, aquele que ocupa a posição (8 h), formando assim uma molécula ClO_2 com o cloro ocupando uma posição (8 h) e os dois oxigênios ocupando posições (16 i). A molécula ClO_2 é formada no

A_1



A_2

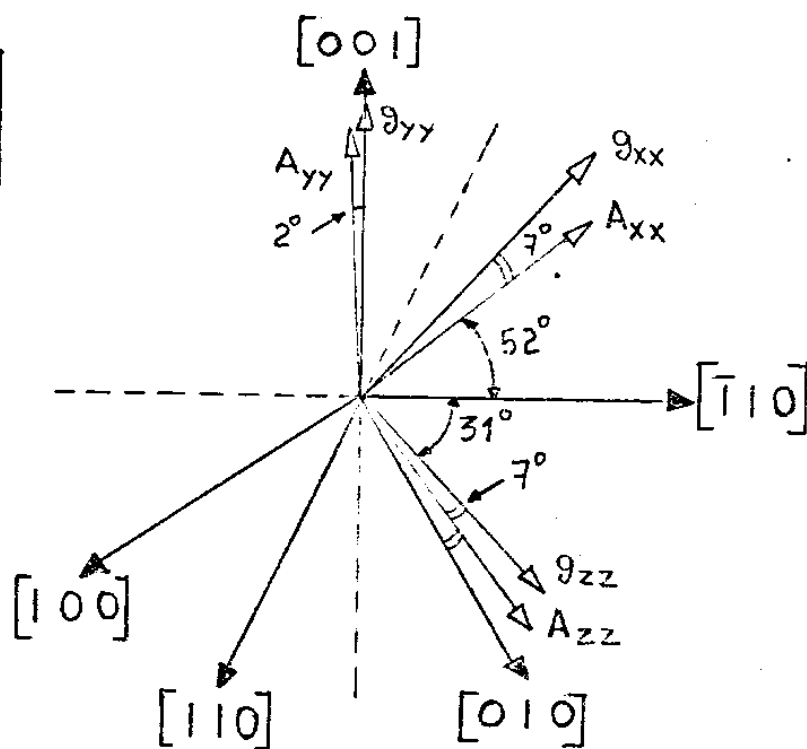


FIGURA 7.1

Ag ClO_3 , portanto, substitucionalmente orientando-se perpendicularmente ao plano cristalográfico (001) e, fazendo seu plano, um ângulo de 14° com a direção $[100]$. A direção que une os dois oxigênios (16 i) é perpendicular ao plano (001).

b) No $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$:

Da figura 4.8, onde apresentamos as orientações dos tensôres para o ClO_2 no clorato de cádmio e, considerando-se os erros experimentais envolvidos, concluímos pela colinearidade dos tensôres g e hiperfino. Sendo assim não há dificuldades para interpretar a orientação da molécula ClO_2 na rede do clorato de cádmio.

Podemos considerar que as direções principais xx (menor g e maior hiperfino) são paralelas ao eixo cristalográfico $[001]$. Então (001) é o plano da molécula ClO_2 no $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$. O eixo C_{2v} está girado de cerca de 15° da direção $[100]$ e o eixo que liga os dois átomos de oxigênio está girado de cerca de 15° da direção $[010]$, ambos sobre o plano (001) evidentemente. A orientação da molécula ClO_2 no $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ está representada na figura 7.2.

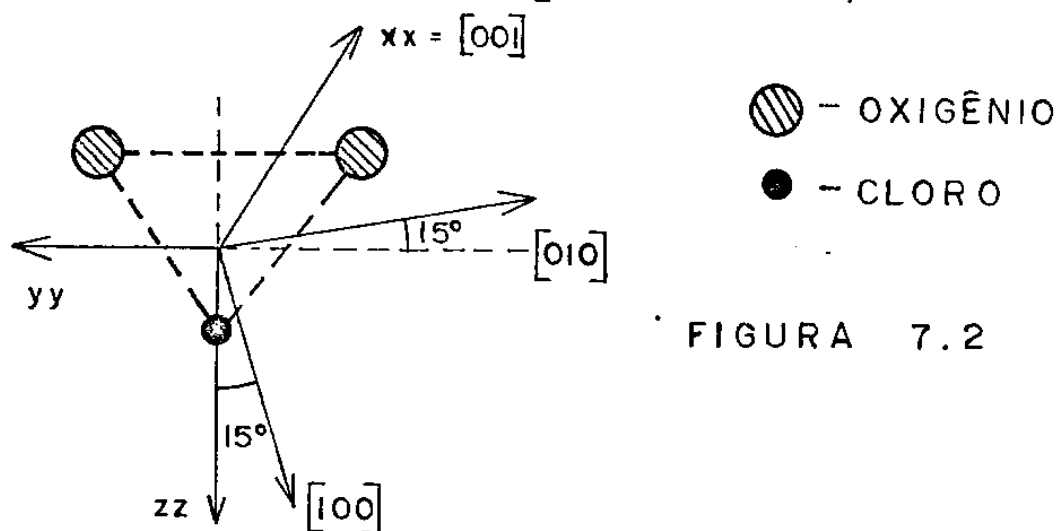


FIGURA 7.2

Transição entre estados eletrônicos do ClO_2 .

As bandas de absorção ótica eletrônica que associamos ao ClO_2 são atribuídas à transição entre os estados fundamental e excitado constatado para a molécula.

A molécula ClO_2 possui 19 elétrons de valência e a configuração eletrônica do estado fundamental é esperada ter simetria

2B_1 (64):

$$\dots (a_2)^2 (b_2)^2 (a_1)^2 (b_1), ^2B_1.$$

O estado excitado para a molécula ClO_2 , para o qual ocorre a transição, tem configuração eletrônica:

$$\dots (a_2) (b_2)^2 (a_1)^2 (b_1)^2, {}^2A_2.$$

A banda de absorção ótica apresentada pelo ClO_2 é então atribuída à transições



7.3. O Radical $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$

7.3.1. Identificação

O fragmento que designamos por B e que foi por nós detectado no Ag ClO_3 e no $\text{Cd} (\text{ClO}_3)_2$ identificamos como uma molécula ClO_2 interagindo com um íon Cl^- , isto é, o radical $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$. Os resultados obtidos para esse fragmento estão no capítulo 4 (cádmio) e 5 (prata). A identificação dessa espécie foi tentada por algum tempo com algumas dificuldades. Hasty e outros (10) propuseram o radical $(\text{ClO} - \text{ClO}_3)^-$ enquanto Atkins e outros (59) propuseram o radical $(\text{Cl} - \text{ClO}_3)^-$ e Fayet (13) o radical $(\text{Cl} - \text{ClO})^-$. Posteriormente Earchus e outros (14), com argumentos mais convincentes, sugeriram o radical $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$ para a identificação da espécie detectada na matriz KClO_3 estruturada em 16 linhas e apresentando duas interações hiperfinas (com dois núcleos de cloro inequivalentes). O radical $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$ não foi posteriormente mais detectado em outras matrizes irradiadas até que nós o identificamos nos cloratos de prata (20) e de cádmio (28).

O motivo principal que deu base à associação da espécie B ao fragmento $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$ foi o comportamento das linhas RPE dessa espécie. Os valores obtidos para o tensor g e para as duas interações hiperfinas para B no $\text{Cd} (\text{ClO}_3)_2$ são consistentes com os resultados encontrados na literatura para esse radical (14). Uma inspeção mais acurada nos espectros RPE mostra que as linhas B seguem muito estreitamente o comportamento do radical ClO_2 . Observe-se da tabela 4.1 que embora o tensor g para B seja mais anisotrópico que para o ClO_2 os valores médios de g são próximos: 2,011 para o ClO_2 e 2,013 para o $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$. Além disso, observe-se a grande similaridade entre

os valores do parâmetro hiperfino do ClO_2 com os valores da maior interação hiperfina de B. Esses fatos nos levam com grande razão a responsabilizar o ClO_2 pela maior interação hiperfina de B. Os resultados que obtivemos, e que discutimos na secção 4.1.1.2, para a menor interação hiperfina de B também são de notável concordância com os valores obtidos anteriormente para essa espécie na matriz KClO_3 (14).

O comportamento sob iluminação ultra-violeta que obtivemos para B nas nossas matrizes, em especial no $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$, tem extrema semelhança com o comportamento da mesma espécie obtido por Fayet (13) no KClO_3 .

Embora não tenhamos podido obter os parâmetros para B detectado no AgClO_3 , o seu comportamento qualitativo é idêntico aquele apresentado na matriz $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ e KClO_3 . Nos permitimos então atribuir ao radical $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$ a identificação das espécies B que detectamos nos cloratos de prata e de cádmio.

Não obtivemos a banda de absorção ótica para o $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$. Essa banda ocorre em torno de 460 m u (13) não nos sendo, por isso, possível observá-la. Nas nossas matrizes a banda ótica do $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$ fica encoberta pela banda intensa da espécie C que ocorre em torno de 450 m u. Fayet (13) observou tal banda no KClO_3 adontando polarizações convenientes para a luz incidente e um processo seletivo de iluminação ultra-violeta através de um monocromador.

7.3.2. Discussões e Conclusões sobre o $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$.

Concluimos então ser a espécie B uma interação da molécula ClO_2 com um íon Cl^- . Corresponde à interação de um spin eletrônico $S = 1/2$ com dois spins nucleares $I = 3/2$ não equivalentes. Os spins nucleares são evidentemente devido aos núcleos de cloro. Nos espectros observamos os radicais fruto da interação de $^{35}\text{Cl} - ^{35}\text{Cl}$ e para algumas orientações se percebe linhas pouco intensas devidas a interação $^{37}\text{Cl} - ^{35}\text{Cl}$.

A intensidade das linhas $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$ observadas por nós no clorato de cádmio eram bem intensas e sua estrutura bem nítida. Esse fato foi significativo pois possibilitou um estudo mais detalhado da

espécie e sua identificação mais precisa.

7.4. O Radical O_3^-

7.4.1. Identificação

O fragmento que designamos por C e que detectamos nos cloratos de prata, sódio, bário e cádmio (300 K e 90 K) e bromato de sódio identificamos como o radical O_3^- . Na tabela 7.2 apresentamos os principais resultados para esse centro, obtidos por nós em diversas matrizes.

Nossa identificação da espécie C pelo radical O_3^- baseia-se nos seguintes fatos e considerações:

a) os espectros RPE bem como os valores que medimos para o tensor g são típicos desse radical o qual já foi detectado mesmo em outras matrizes e por outros processos (17,22,41,45,54,60).

b) Em todos espectros de absorção ótica que obtivemos para as diversas matrizes detectamos uma banda intensa que associamos a espécie C. Os valores dessas bandas, como se pode ver da tabela 7.2, são característicos do radical O_3^- (13,21,25,61). Como se pode ver das figuras 4.25, 5.11, 5.17 e 5.23, a banda a que nos referimos apresenta uma estrutura fina vibracional a temperaturas baixas (4°K) característica do O_3^- e que discutimos ainda nesta secção. A associação da banda a espécie paramagnética foi feita como descrito anteriormente.

c) dos resultados que apresentamos nos capítulos IV e V observamos ser a espécie designada por C como a mais estável nos processos térmicos e de iluminação ultra-violeta (não seletivo). Esta é uma característica forte do radical O_3^- .

d) Embora sem contar com todas as informações que tivemos no caso de irradiação a temperatura ambiente pudemos identificar pelo radical O_3^- a espécie C detectada na matriz Cd $(ClO_3)_2$ irradiada a 90° K a partir dos espectros RPE, largura de linha e, principalmente, os valores do fator g.

e) discutimos nas secções 5.3 e 5.4 o fato de que nas matrizes $NaClO_3$ e $NaBrO_3$ a identificação das espécies por nós de-

TABELA 7.2 RADICAL O_3^-

MATRIZ	Temperat. de irradiação	Nº de sítios	BANDA DE ABSORÇÃO (m u)	g MÉDIO	ENERGIA DE ATIVACÃO (ev)	FATOR DE FREQUÊN- CIA (S^{-1})	RECOZIMENTO (°C)
Na ClO_3	300 K	4	435	2,009	1,20	10^{12}	140 - 250
Ag ClO_3	300 K	2	500	2,0098	0,93	10^{12}	70 - 120
Cd $(ClO_3)_2$	300 K	1	450	2,0109	0,53	10^7	80 - 160
Ba $(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	300 K	2	410	2,0096	0,80	10^7	45 - 150
Cd $(ClO_3)_2$	90 K	1	---	2,006 a 2,011	---	---	30

signadas C e P era ambígua e mesmo contraditória, na literatura. Apontamos o fato de que alguns autores identificaram por O_3^- as linhas P, com g médio = 2,018 (5) (41) (45), e outros identificaram por O_3^- as linhas C, com g médio = 2,009 (9) (19) (25). Das nossas medidas em banda Q e de nossos processos térmicos podemos resolver tal ambiguidade, associando as linhas C ao radical O_3^- por serem elas as linhas mais estáveis termicamente e pelos valores de g mais próximos dos valores encontrados para O_3^- em diversas matrizes em trabalhos recentes (26) (28).

7.4.2. Discussões sobre o radical O_3^-

Orientação do O_3^- nas matrizes

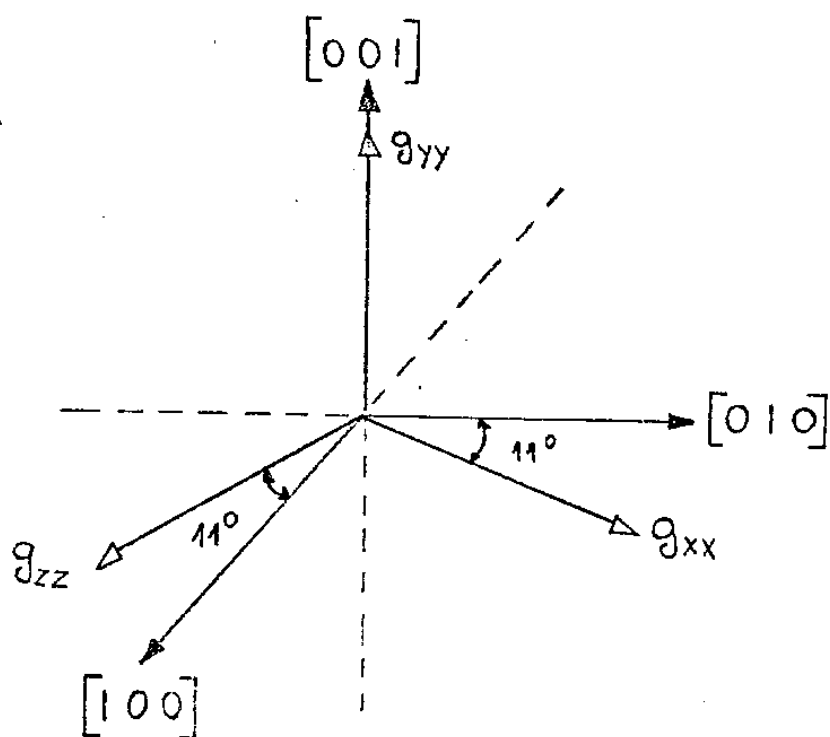
a) No $AgClO_3$

A figura 7.3 mostra a orientação do tensor g para as duas posições de rede do radical O_3^- . O valor principal g_{xx} corresponde, em princípio, à direção perpendicular ao plano que contém os três átomos de oxigênio e é observado (figura 7.3) paralelo ao plano (001) fazendo um ângulo de 10° com a direção $[100]$. O maior valor de g , g_{yy} , encontramos ao longo do eixo $[001]$ o que significa que, em termos de formar uma molécula com simetria C_{2v} , os dois oxigênios (16 i) estão ao longo do eixo $[001]$ e o oxigênio (8 h) completa o íon O_3^- de tal forma a constituir um triângulo equilátero. O eixo de simetria C_{2v} que deve ser paralelo à direção do valor intermediário de $g - g_{zz}$ encontra-se sobre o plano (001) e fazendo um ângulo de aproximadamente 80° com $[100]$. Considerando-se que não haja contribuição significativa do campo cristalino aos valores principais do tensor g , observamos que os planos dos dois radicais inequivalentes (sítios C_1 e C_2) são perpendiculares entre si e girados de aproximadamente 55° em relação ao plano dos três oxigênios no íon ClO_3^- do cristal $AgClO_3$ não irradiado.

b) No $Cd(ClO_3)_2$:

Na figura 4.13 temos a orientação do tensor g para o O_3^- na matriz $Cd(ClO_3)_2$ em relação ao sistema de eixos $[100]$, $[010]$ e $[001]$. Dessa figura observamos que o plano da molécula

C_1



C_2

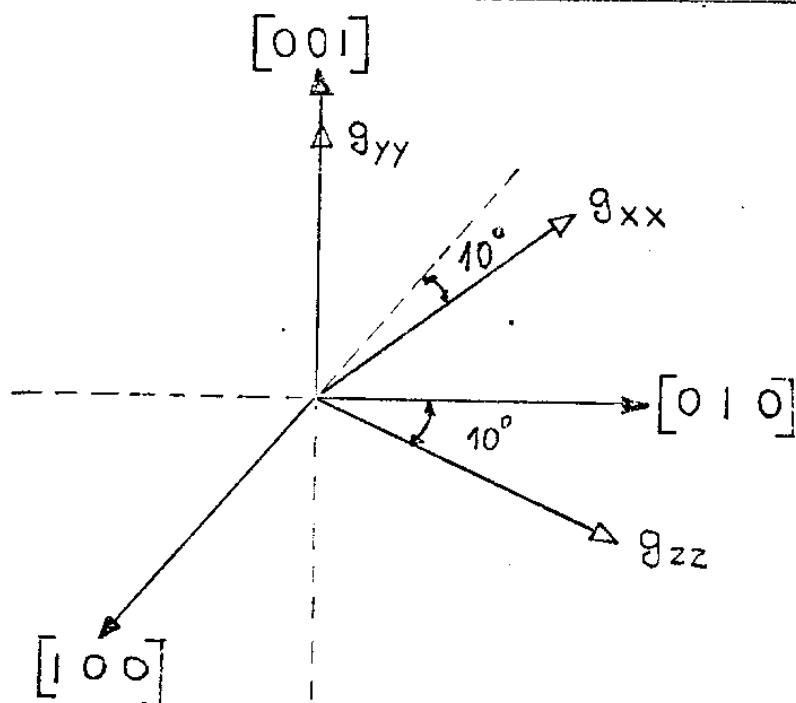


FIGURA 7.3

faz ângulos de 51° e 39° com as direções $[100]$ e $[001]$ respectivamente. O eixo de simetria C_{2v} (paralelo a direção do valor principal intermediário g_{zz}) faz ângulos de 54° e 51° com as direções $[010]$ e $[001]$ respectivamente. A direção g_{yy} (maior valor de g) é paralela ao eixo que liga os dois oxigênios não contidos no C_{2v} e faz um ângulo de 36° com $[010]$.

c) No Na ClO_3 :

Da tabela 5.6 observamos que o menor valor de g (chamamos de g_{zz}) está contido no plano (110) ou no plano $(\bar{1}10)$ dependendo da posição da rede em consideração. Dos ângulos que g_{zz} faz com $[001]$ e $[110]$ (ou $[\bar{1}10]$) concluímos que g_{zz} se coloca em direções correspondentes as diagonais da célula cúbica (direções $[111]$). Assim as moléculas (o plano dos 3 oxigênios) colocam-se sobre planos (111) .

Axialidade do Tensor g na Matriz Na ClO_3

Discutimos na secção 5.3.1. a simetria axial, do tensor g do O_3^- no Na ClO_3 , no plano zy ($g_{zz} = g_{yy} = g_{\perp}$). Interpretamos tal fato por uma rotação da molécula O_3^- em torno do eixo de simetria $[111]$ e apresentamos os valores da energia de ativação (10 meV) para tal rotação e o período rotacional (4×10^{-10} s).

Concluimos que as moléculas O_3^- estão orientadas perpendicularmente às direções $[111]$. Na matriz Na ClO_3 , os átomos do anion ClO_3^- estão também arranjados em torno da direção $[111]$, como mostra a figura 7.4.

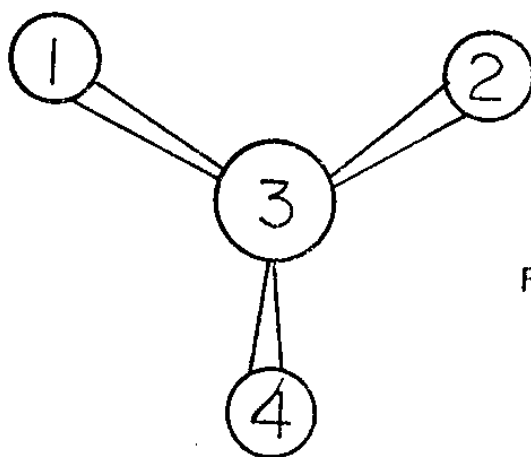


FIGURA 7.4

Os átomos de oxigênio ocupam as posições 1, 2 e 4 enquanto o de cloro ocupa a posição 3.

O efeito da radiação consiste em expulsar o cloro do ânion clorato (o íon Cl^- migra através da rede do cristal). O íon O_3^- pode então ocupar a lacuna formada pelas posições indicadas por 132, 134 ou 234 na figura. O que ocorre então é que o O_3^- se reorienta rapidamente entre as três posições possíveis originando o movimento de rotação que se dá portanto em torno das direções $[111]$.

7.4.3. Estrutura fina vibracional do espectro de absorção ótica eletrônica do O_3^- .

A banda de absorção ótica eletrônica do radical O_3^- é bem acentuada nos cloratos irradiados e ocorre entre 400 m μ e 500 m μ .

Da mesma forma que para o radical ClO_2 , que é um isoeletrônico do O_3^- , podemos atribuir a banda ótica do O_3^- às transições

$^2B_1 \longleftrightarrow ^2A_2$ com o estado fundamental sendo dado por:

$$\dots (a_2)^2 (b_2)^2 (a_1)^2 (b_1) , ^2B_1$$

e o estado excitado por:

$$\dots (a_2) (b_2)^2 (a_1)^2 (b_1)^2 , ^2A_2$$

características de estruturas de 19 elétrons de valência.

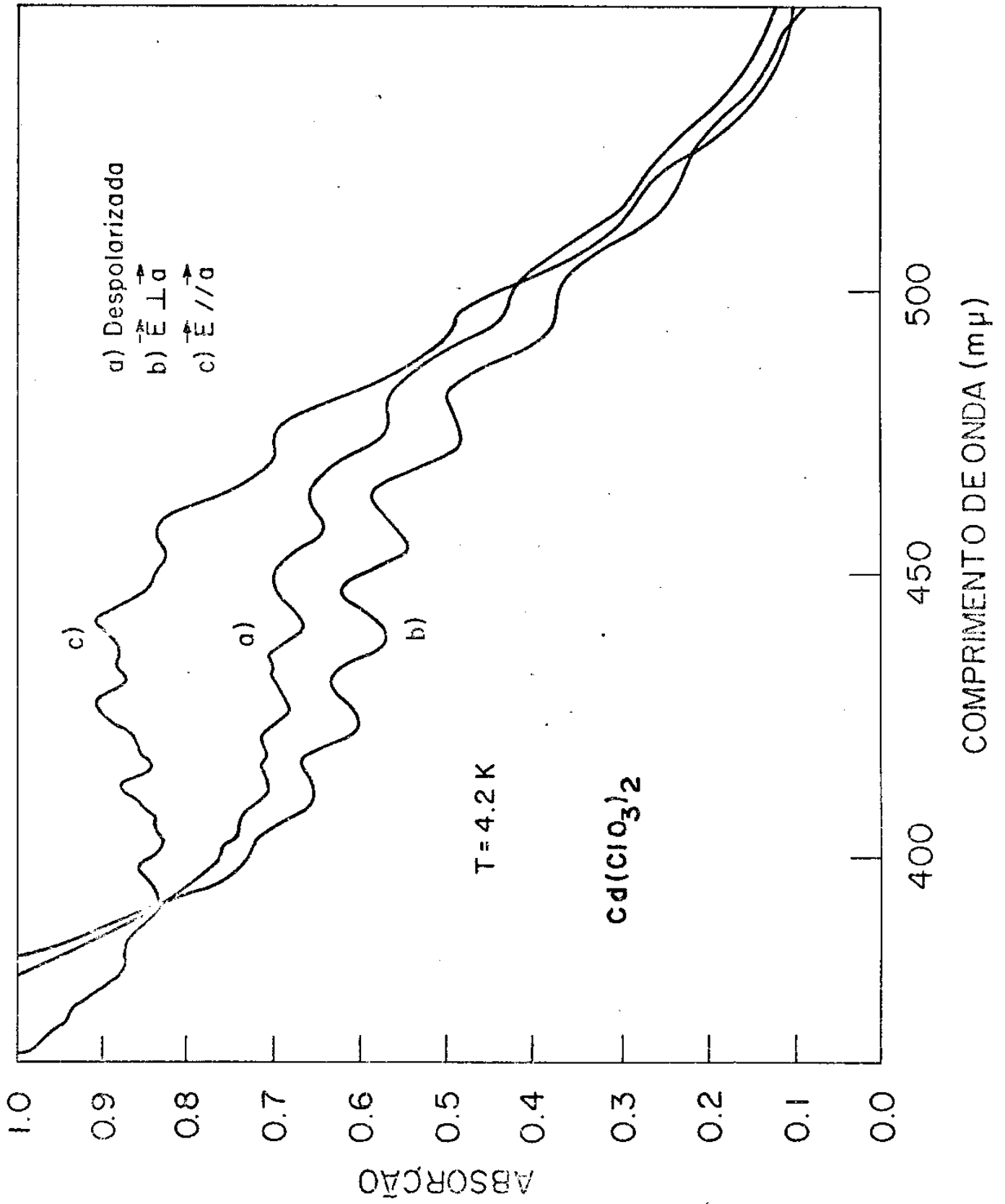
Essa analogia entre o ClO_2 e o O_3^- é possível dado que, além do fato de ambas estruturas terem configuração eletrônica com 19 elétrons, ambos radicais são espécies de simetria C_{2v} e têm ângulos entre ligações dos átomos muito próximos (111° para o O_3^- e 116° para o ClO_2 no estado fundamental) (63).

As bandas do radical O_3^- apresentam, em nossas medidas, uma estrutura fina vibracional que aparece a baixas temperaturas, sendo nítida a 4°K , como mostram as figuras 4.24, 4.25, 5.11, 5.17 e 5.23. Estudos detalhados dessa estrutura fina em diversas matrizes foram anteriormente realizados (31) (65) (66) incluindo o cálculo de parâmetros harmônicos e anarmônicos do estado excitado.

Em nosso trabalho estudamos a estrutura vibracional do O_3^- no clorato de cádmio irradiado.

Na figura 7.5.1 apresenta-se as bandas vibracionais do O_3^- em

FIGURA 7.5.1



espectros obtidos a temperatura de 4°K para:

- a) luz despolarizada
- b) polarizada - $\vec{E} \perp \vec{a}$
- c) polarizada - $\vec{E} // \vec{a}$

Observa-se que a banda é extremamente polarizada, sendo máxima para polarização paralela ao eixo $\vec{a}$ e mínima para polarização $\perp \vec{a}$.

Na tabela 7.3.1 encontram-se as posições das bandas vibrônicas em $m\mu$ e em C_m^{-1} , suas intensidades relativas e seus espaçamentos para as duas polarizações.

No clorato de cádmio observamos um número de 10 transições e os picos da estrutura fina são razoavelmente equidistantes com espaçamentos de aproximadamente $880 C_m^{-1}$.

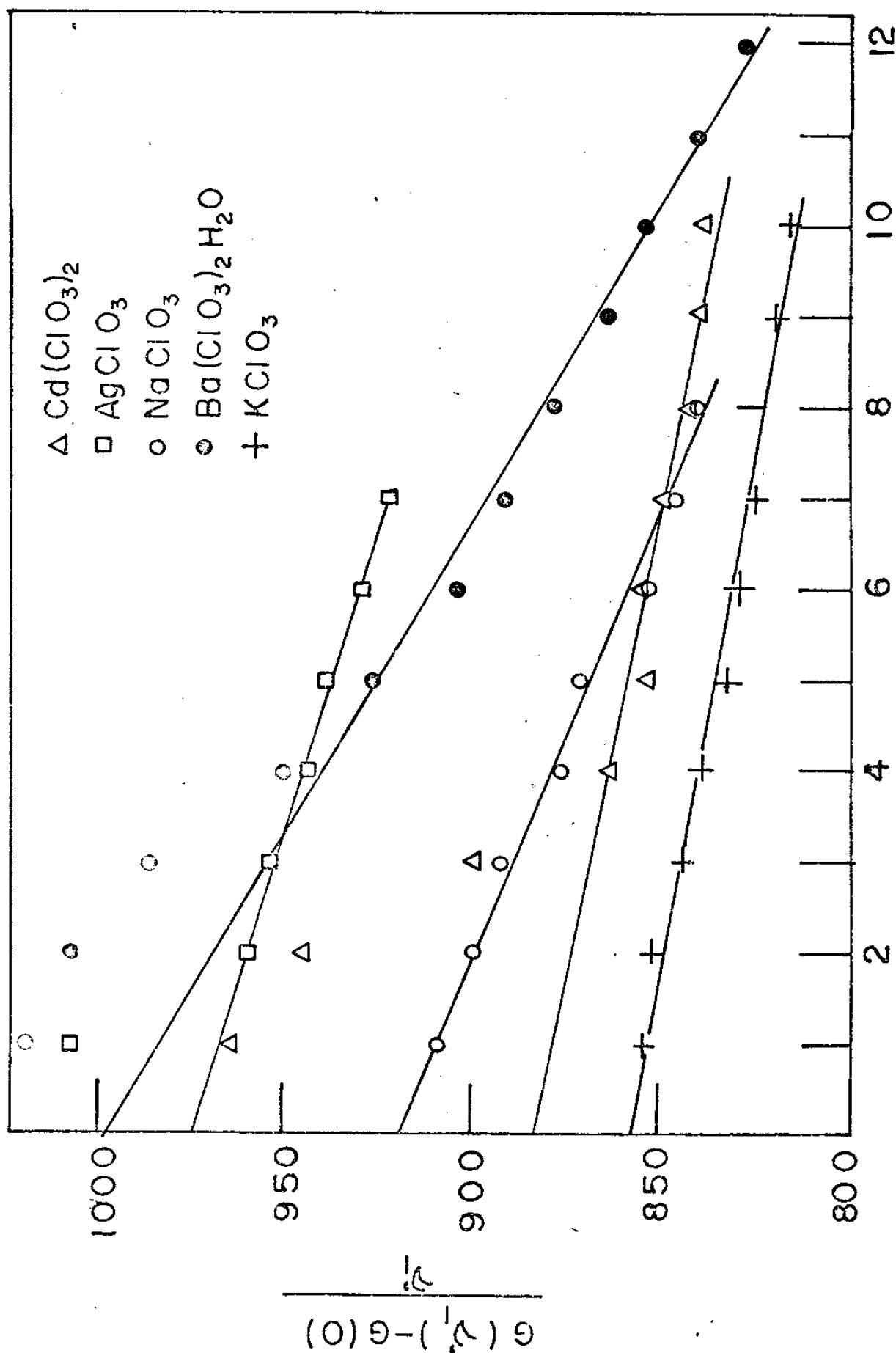
A origem da banda ótica do O_3^- não é, em geral, bem determinada diretamente dos espectros. Normalmente um processo gráfico é aplicado. (65) (66).

A figura 7.5.2 mostra um tratamento gráfico aplicado para o O_3^- em diversos cloratos na ordenada representa-se a energia vibracional $G(\nu_1') - G(0)$, dividida pelo número quântico ν_1' , na abscissa representa-se o número quântico ν_1' . Esses dados para o clorato de cádmio são extraídos da tabela 7.3.1. As melhores retas são obtidas pelo método dos mínimos quadrados. Desses gráficos se obtém os parâmetros harmônico e anarmônico dos estados vibracionais do O_3^- que aparecem na função $G(\nu_1') = w_1 \nu_1' - (w_1 x_1) \nu_1'^2$ a qual dá a progressão dos níveis vibracionais. No gráfico 7.5.2 os coeficientes angulares são proporcionais aos termos anarmônicos $(w_1 x_1)$ e os coeficientes lineares são iguais a $(w_1 - w_1 x_1)$ onde w_1 são as constantes harmônicas.

Na tabela 7.3.2 estão os resultados extraídos do gráfico 7.5.2 assim como as origens das bandas.

TABELA 7.3.1

Transições $\rightarrow \nu_i'$	Comprimento Onda (μ)	Frequência (cm^{-1})	Intensidade Relativa	$\Delta \nu_i'$ (cm^{-1})	POLARIZAÇÃO
$= 0$	594	16.835	0,12	-----	$\vec{E} // \vec{a}$
1	555	18.018	0,16	1183	
2	518	19.305	0,33	1287	
3	493	20.284	0,57	979	
4	475	21.053	0,78	769	
5	458	21.834	0,92	781	
6	442	22.624	1,00	790	
7	427	23.419	1,00	795	
8	413	24.213	0,97	795	
9	399	25.063	0,95	850	
10	386	25.907	0,96	844	
0	609	16.420	0,07	-----	$\vec{E} \perp \vec{a}$
1	575	17.391	0,13	971	
2	546	18.315	0,20	924	
3	523	19.121	0,34	806	
4	503	19.881	0,52	760	
5	484	20.661	0,71	780	
6	464	21.551	0,83	890	
7	447	22.371	0,88	820	
8	432	23.148	0,89	777	
9	417	23.980	0,93	832	
10	402	24.876	1,00	896	



(ν_1')

FIGURA 7.5.2

TABELA 7.3.2

MATRIZ	ORIGEM DAS BANDAS (cm^{-1})	HARMÔNICA $w_1(\text{cm}^{-1})$	ANARMÔNICA $w_1x_1(\text{cm}^{-1})$
Na ClO_3	19.011	923 ± 6	$4,2 \pm 0,5$
Ag ClO_3	15.385	979 ± 2	$3,8 \pm 0,4$
K ClO_3	18.550	860 ± 2	$2,5 \pm 0,2$
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20.833	1006 ± 6	$7,8 \pm 0,7$
$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$	16.420	880 ± 6	$2,2 \pm 0,3$

Os resultados da tabela 7.3.2 são consistentes com os obtidos por Andrews (66).

É notório da figura 7.5.2 que o comportamento linear se dá bem para números quânticos maiores que 3. A não linearidade para $\nu'_1 < 4$ é nítida nos bivalentes (bário e cádmio).

É interessante notar, que as melhores resoluções (em intensidade e na separação dos picos) foram aquelas onde a estabilidade térmica dos radicais são maiores. A estabilidade térmica cresce na sequência $\text{Ag ClO}_3, \text{Na ClO}_3$ e K ClO_3 , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ para os bivalentes. Por outro lado, a estabilidade térmica e resoluções nos espectros observados implica também no conceito de espaço livre, como na secção 7.8. Um espaço livre maior (vide tabela) significa uma menor probabilidade de recombinação do O_3^- com outros defeitos, por exemplo, o radical ClO_2 isoeletrônico do O_3^- . Assim a progressão do modo ν'_1 se torna mais "limpa" originando bandas não perturbadas pelo modo ν'_2 , responsável pelo ClO_2 . Quantitativamente, nossos resultados estão na mesma direção dos de Andrews, no que se refere aos valores das constantes harmônicas e anarmônicas, obtidas para o O_3^- , isolado em compostos do tipo M^+O_3^- ($\text{M} = \text{metal}, \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{etc.}$).

7.5. O Radical Cl_2^-

7.5.1. Identificação

O fragmento que designamos por D e que foi por nós detectado no $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ irradiado identificamos como o centro paramagnético Cl_2^- . Os resultados experimentais dessa espécie estão no capítulo IV.

Nossa identificação baseou-se nos seguintes fatos e considerações:

a) os espectros RPE obtidos mostram para a espécie D um comportamento típico do centro Cl_2^- . São sete linhas igualmente espaçadas com relação de intensidades 1:2:3:4:3:2:1 devido a distribuição estatística dos estados quânticos dos momentos magnéticos dos dois núcleos envolvidos (cloro) (22) (70). Os valores dos parâmetros g e hiperfino que obtivemos para D (tabela 4.2) estão em concordância com os dados disponíveis na literatura (13) (22) (24) (67) (68).

b) da figura 4.26 podemos concluir pela associação da banda a 300 m μ (figura 4.24) com o radical D. Esse valor é bem próximo daqueles encontrados anteriormente para o centro Cl_2^- (13) (24) (69).

c) o comportamento sob iluminação ultra-violeta que observamos para a espécie D é muito típico do fragmento Cl_2^- . No clorato de cádmio detectamos D por irradiação γ ou X, apesar da intensidade das linhas ser muito pequena, no caso dos raios X. Normalmente, em outras matrizes não se observa o centro Cl_2^- sem antes proceder a iluminação U.V. Quando o centro tem fraca intensidade o efeito da iluminação U.V. é o de levar as linhas Cl_2^- a intensidades bem maiores. A figura 4.18 mostra que após 4 horas de iluminação a intensidade de D aumentou em cerca de 60%. Também por aquecimento temos um aumento inicial na intensidade de D (figura 4.22). Esse comportamento é muito típico do radical Cl_2^- e sugere alguns mecanismos de formação e destruição como veremos numa secção adiante.

7.5.2. Discussões sobre o centro Cl_2^-

O centro Cl_2^- é definido como um centro V_K ; um buraco positivo armadilhado nos dois núcleos de cloro. Os dois núcleos, no caso, são equivalentes o que faz com que o número quântico $m(I)$ dos spin magnéticos seja a soma daqueles devido aos núcleos individuais $m(I_1), m(I_2)$ com $I_1 = I_2 = 3/2$. Assim, $I = 3$ e $m(I) = m(I_1) + m(I_2) = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

Temos então $(2I+1) = 7$ linhas de ressonância.

7.6. Os Radicais ClO_3 e ClO_3^{2-}

Duas das espécies que detectamos no clorato de cádmio irradiado com raios X a temperatura de 90°K , e que designamos por (F, F') e G , identificamos como os radicais ClO_3 e ClO_3^{2-} respectivamente.

Em primeiro lugar, as duas espécies tratadas são estruturas de linhas iguais aquelas das espécies (A, A') detectadas por nós e identificadas como moléculas ClO_2 . As diferenças estão nos valores de g e nos espaçamentos hiperfinos.

Os comportamentos dos espectros RPE e os valores de g e do parâmetro hiperfino que obtivemos para F e G (tabela 6.1) estão bem correlacionados ao que encontramos na literatura para os radicais ClO_3 (6, 8, 15, 16, 59) e ClO_3^{2-} (15).

7.7. As Espécies E, H e I

As espécies H e I , que detectamos no clorato de cádmio irradiado a 90°K , e a espécie E que detectamos no Ag ClO_3 irradiado a temperatura ambiente não pudemos identificar. Fornecemos para essas espécies os parâmetros da RPE e indicamos seu comportamento (capítulos IV e V).

7.8. Espaço livre, a sensibilidade à decomposição por irradiação e a estabilidade dos radicais.

7.8.1. Introdução

Vários autores vêm a algum tempo procurando alguma proprie-

dade das matrizes irradiadas que justifique a escala de sensibilidade dessas mesmas matrizes à decomposição pela irradiação.

Valores de G (número de radicais formados por cada 100 eV absorvidos) medidos para nitratos (71) (72) (47) (73), bromatos (74) (75) e cloratos (76) (77) têm sido relacionados ao espaço livre disponível nas moléculas. Verifica-se que o valor de G (e portanto a sensibilidade à decomposição) aumenta para as matrizes de maior "espaço-livre", desde que a comparação seja feita para matrizes de mesmo ânion. Tanto as matrizes de cátions monovalentes como as de cátions bivalentes seguem essa correlação, porém, situam-se em séries diferentes (47).

O ordenamento dos valores de G para diversas matrizes (variando os cátions e mantendo o ânion) não concorda com aqueles dos raios dos cátions, densidades, pontos de fusão, polarizabilidade, temperaturas de decomposição térmica, etc. Deste modo a correlação com o "espaço livre" assume significado no estudo da sensibilidade à decomposição por irradiação.

O "espaço livre" é definido como a diferença entre o volume real do cristal por molécula (par de íons) e o volume combinado dos íons calculados a partir dos raios iônicos.

A justificativa que tem sido apontada para a correlação existente entre sensibilidade à decomposição por radiação e o espaço livre reside no fato de que os fragmentos formados pela decomposição se não são, em seguida a ela, suficientemente afastados entre si, recombina-se. Como para espaços livres maiores dentro do cristal menores são as energias requeridas para tal afastamento, então teremos maiores probabilidades de uma decomposição permanente. Tal justificativa permite investigar se há uma correlação entre "espaço livre" e a estabilidade dos radicais formados. Foi o que nos propusemos a fazer e cujos resultados apresentamos neste capítulo.

7.8.2. Resultados de espaço livre para diversas matrizes.

Os espaços livres são calculados em $\text{\AA}^3$ considerando-se os íons como esferas rígidas de raios constantes. O volume total ocupado por cada molécula é calculado a partir da densidade e do peso molecular do material. O volume efetivamente ocupado pela molécula vem do cálculo, em separado, dos volumes do cátion e do ânion a partir dos raios iônicos.

Na tabela 7.4 apresentamos valores de espaço livre: Os espaços livres para nitratos monovalentes e bivalentes foram calculados por diversos autores (47) (73) (74) havendo pequenas diferenças entre seus resultados. Para bromatos monovalentes (74) os resultados não divergem muito daqueles obtidos para nitratos como se vê da tabela 7.4. Apenas o espaço livre para o CsBrO_3 apresentou-se maior do que aquele para o KBrO_3 enquanto nos nitratos a relação é inversa. Os bromatos de rubídio e de potássio apresentam espaços livres muito próximos originando-se daí uma divergência com os nitratos.

Os espaços livres para cloratos de sódio, potássio e bário foram apenas discutidos na literatura (76) (77). Nós calculamos neste trabalho os espaços livres para os cloratos monovalentes (Li, Ag, Na, Rb, K e Cs) e bivalentes (Sr, Ba e Cd) (tabela 7.4). Nesses cálculos obtivemos as massas atômicas da referência (79); os raios iônicos e densidades extraímos da referência (80). A densidade do clorato de cádmio foi obtida de nosso trabalho e igual a $2,5921 \text{ g/cm}^3$.

Os nossos resultados de espaço-livre para os cloratos foram bem concordantes com aqueles que encontramos na literatura para nitratos e bromatos (tabela 7.4). Obtivemos apenas uma discrepância muito grande no valor do LiClO_3 . Acreditamos que tal discrepância se deva à densidade muito pequena que encontramos na literatura (80) para esse material. Nossos valores para os cloratos bivalentes são algo maiores do que aqueles encontrados para os nitratos bivalentes.

7.8.3. Espaço livre e a estabilidade dos radicais

Como já afirmamos antes, neste trabalho pretendemos correlacionar a estabilidade dos radicais formados nos cloratos por irradiação γ ou X com o espaço livre existente nessas matrizes.

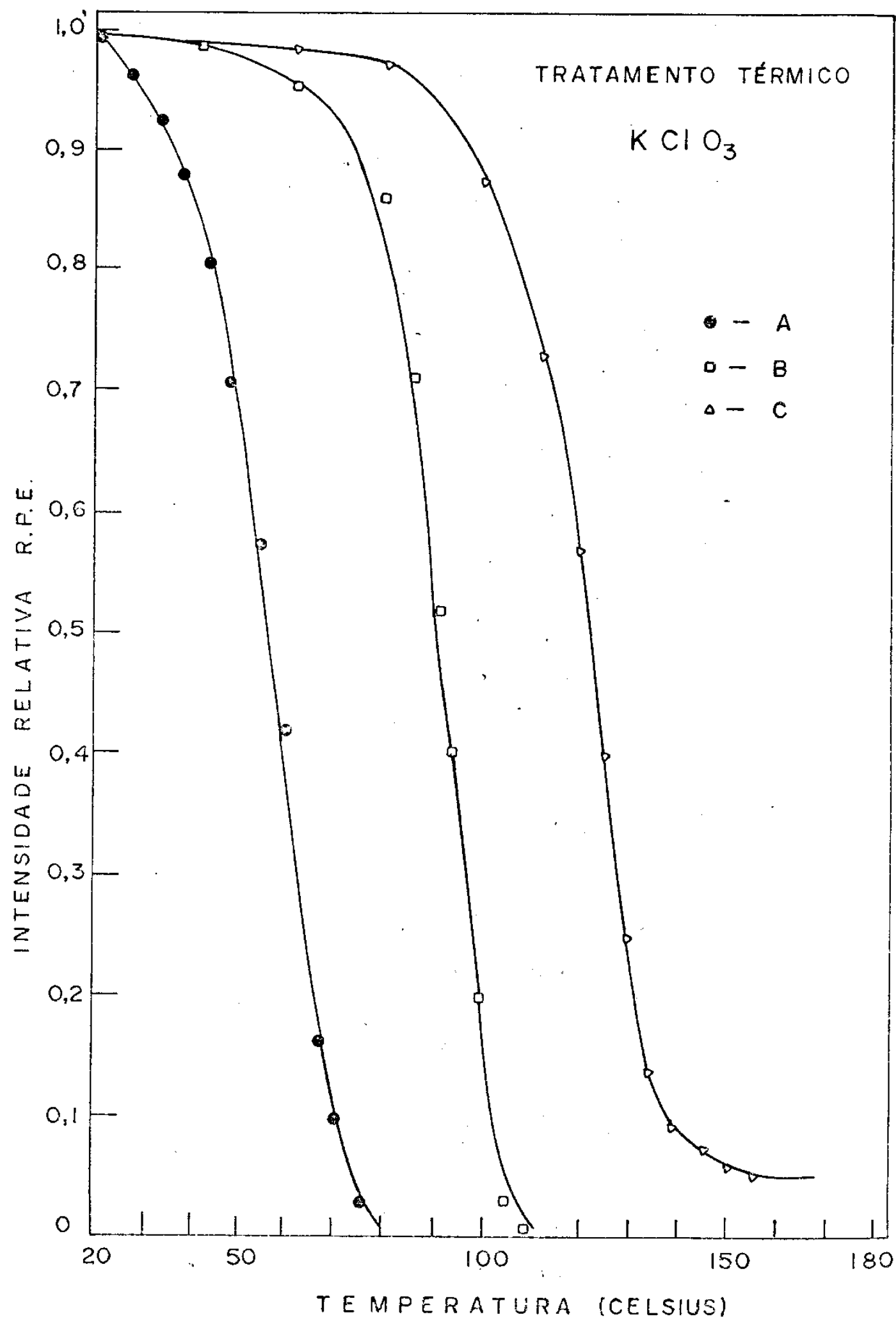
Para representar a maior ou menor estabilidade dos radicais nós consideramos as frações das espécies O_3^- e ClO_2 que permanecem após recozimento a 100°C nos tratamentos térmicos que realizamos. Essas frações são tomadas normalizando-se os valores àqueles que ocorrem à temperatura de 30°C . Calculamos essas frações para o AgClO_3 (figura 5.9), NaClO_3 (figura 5.22), KClO_3 (figura 7.6), $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figura 5.16) e $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ (figura 4.21).

TABELA 7.4

ESPAÇO LIVRE ($\text{\AA}^3$)

	MONOVALENTES						BIVALENTES			REFERÊNCIA
	Li	Ag	Na	Rb	K	Cs	Sr	Ba	Cd	
NITRATOS	33	43	44	51	55	53	41	47	--	47
	--	--	45	51	57	54	--	45	--	73
	28	--	39	46	51	49	--	--	--	74
Peróxido	30	--	43	48	47	52	--	--	--	74
Clorato	104	35	38	45	49	52	55	76	92	este trabalho

FIGURA 7.6



As figuras indicadas correspondem aos tratamentos térmicos que realizamos sobre as matrizes.

Os resultados extraídos desses processos estão na tabela 7.5.

T A B E L A 7.5

ESTABILIDADE DOS RADICAIS NOS CLORATOS					
MATRIZ	Ag	Na	K	Ba	Cd
Fração de defeitos não recombina- dos a 100°C	0,74	0,84	0,88	0,45	0,72

Uma simples observação dos resultados dessa tabela, e uma comparação com os valores da tabela 7.4, nos permite concluir da correlação que há entre a estabilidade dos radicais e o espaço livre pelo menos para os cloratos apresentados.

Verificamos que quanto maior o espaço livre na matriz maior é a estabilidade dos radicais presentes. A estabilidade e o espaço livre crescem na sequência Ag ClO_3 , Na ClO_3 , e K ClO_3 para os monovalentes e na sequência $\text{Ba (ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd (ClO}_3)_2$ para os bivalentes.

A nossa conclusão é que um maior espaço livre implica em maior estabilidade dos radicais pois no recozimento as recombinações ficam menos prováveis pois maiores são os afastamentos entre os fragmentos que podem se recombinar.

7.9. Mecanismos de Formação e Destruição das Espécies.

Nesta secção procuramos estabelecer mecanismos de formação e de destruição dos produtos da irradiação sobre os cloratos, a partir principalmente dos resultados dos tratamentos térmicos e irradiações ultra-violeta que realizamos e mais as informações obtidas do fato de irradiar as amostras à temperaturas diferentes.

Alguns fatos são significativos na determinação desses mecanismos.

A verificação dos resultados dos tratamentos térmicos nos

mostra que para o Na ClO_3 (figura 5.22) e para o Ag ClO_3 (figura 5.9) há inicialmente um aumento na intensidade do radical O_3^- enquanto o radical ClO_2 se recombina rapidamente. Para as outras matrizes isso não é verificado:

$\text{Ba (ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Figura 5.16

$\text{Cd (ClO}_3)_2$ - Figura 4.21

K ClO_3 - Figura 7.6

Os cloratos de sódio, prata e bário em pó também foram irradiados e se verificou a estabilidade dos radicais formados com o tempo. Esses resultados estão traduzidos nas figuras 7.7, 7.8 e 7.9. Observe-se também para os cloratos de prata e sódio o aumento inicial da concentração do radical O_3^- .

Esses fatos nos sugerem que, pelo menos nas matrizes essencialmente cúbicas (32), parte da concentração do ClO_2 se transforma em O_3^- no processo de destruição.

Processos de iluminação ultra-violeta também podem nos dar informações úteis sobre a formação e destruição. Observe-se da figura 4.18 que no processo de iluminação U.V. do clorato de cádmio o radical Cl_2^- sofre um aumento de intensidade após 4 horas enquanto as outras espécies diminuem de intensidade. O O_3^- é razoavelmente estável enquanto o ClO_2 rapidamente se recompõe. O decréscimo da intensidade do $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$ ocorre numa taxa semelhante aquela do aumento do Cl_2^- . Esse fato sugere que pelo menos parte da concentração de $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$ se transforme originando o centro Cl_2^- .

7.9.1. Mecanismos de Formação

As principais espécies que detectamos nos cloratos irradiados a 300°K foram:

O_3^- , ClO_2 , $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$ e Cl_2^- . Discutimos inicialmente os processos de formação de tais fragmentos.

Basicamente a formação das espécies paramagnéticas pode-se explicar com um esquema radiolítico que comporte reações primárias de excitação e de ionização:

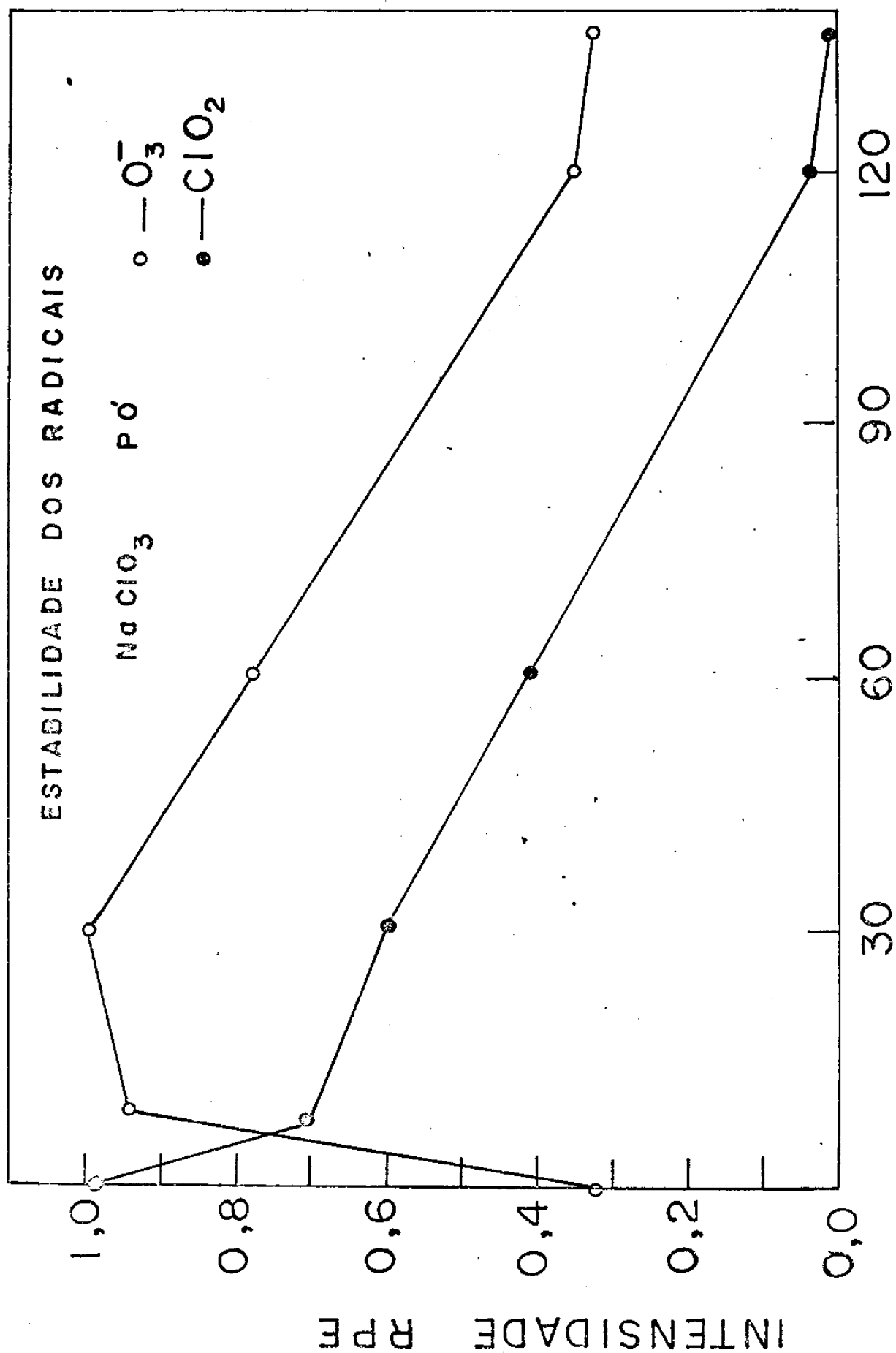


FIGURA 7.7

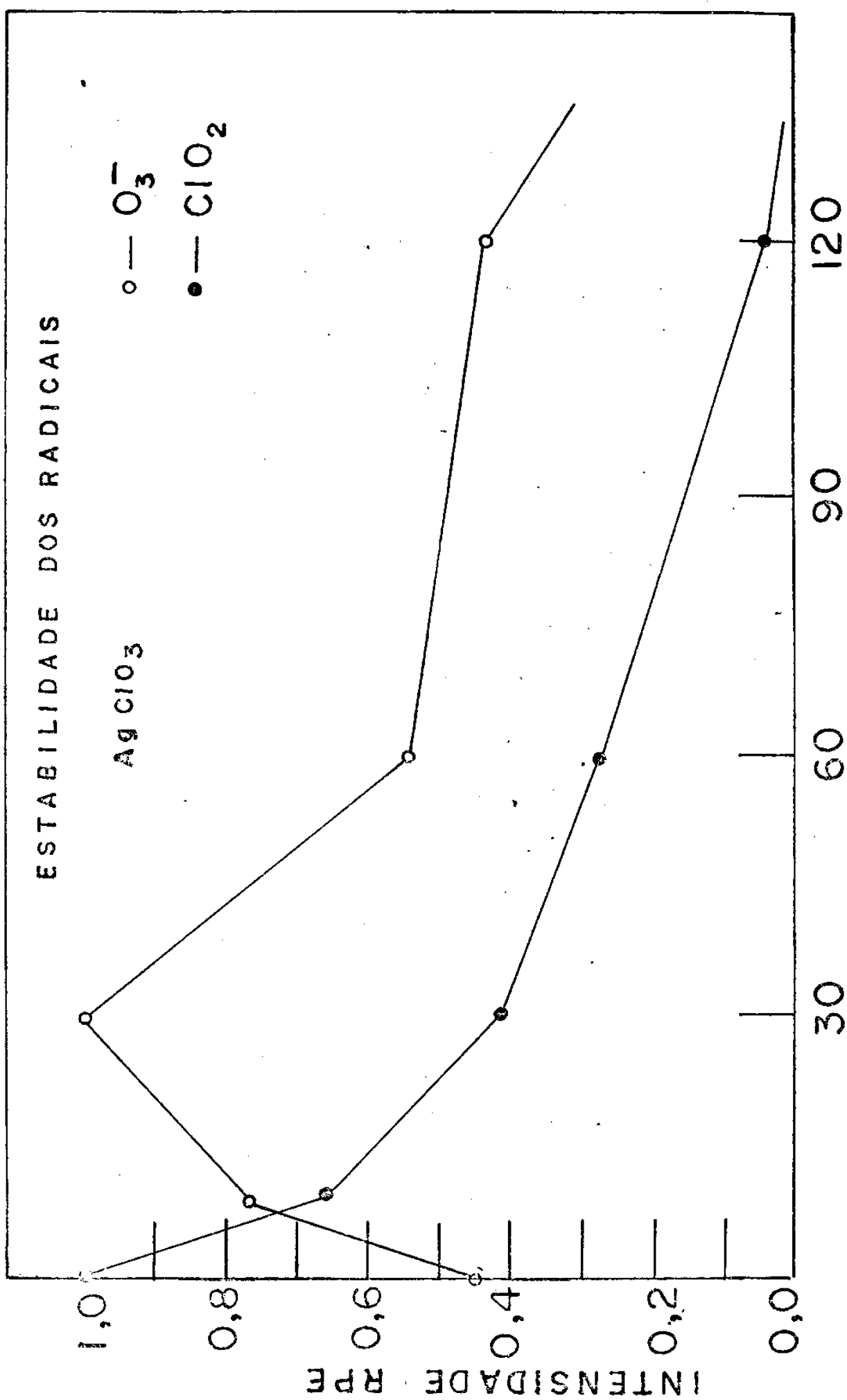


FIGURA 7.8

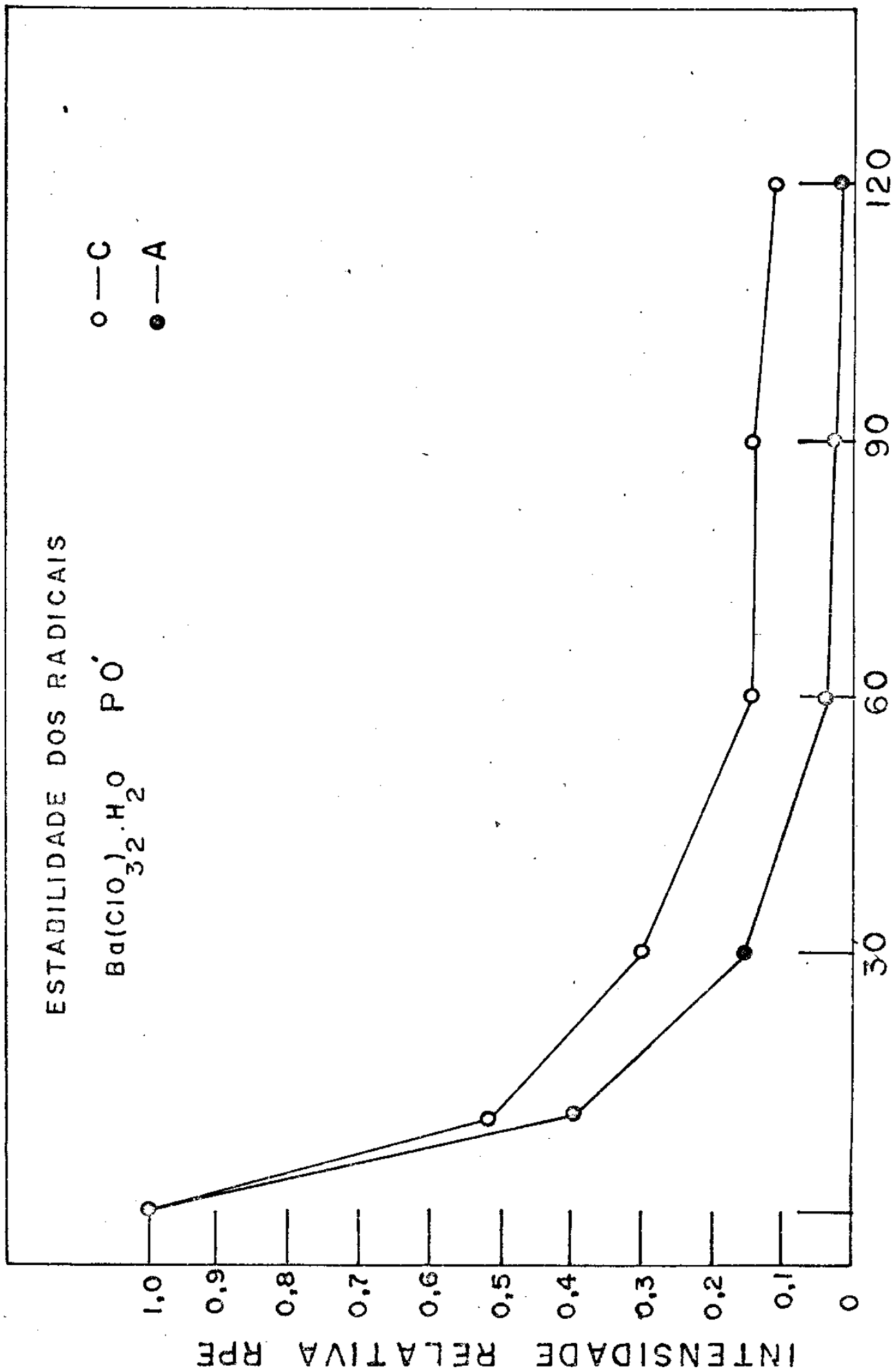
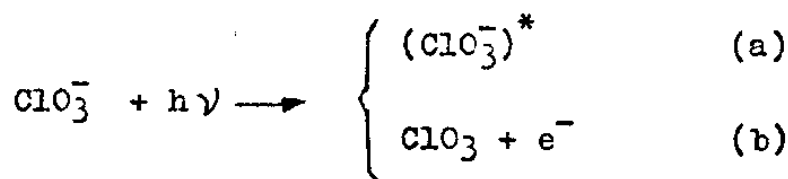
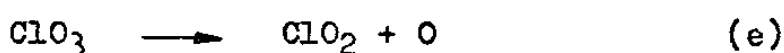
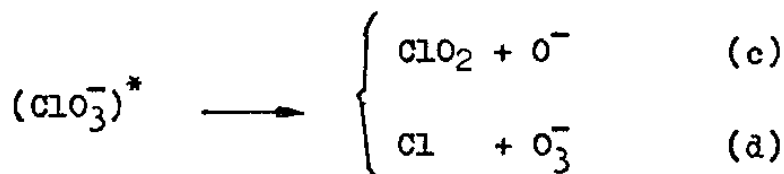


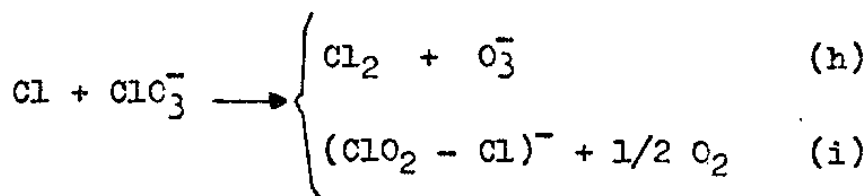
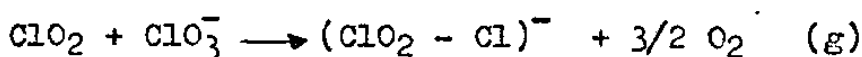
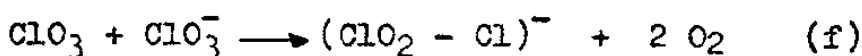
FIGURA 7.9



As espécies excitadas e ionizadas podem apresentar reações de decomposição:

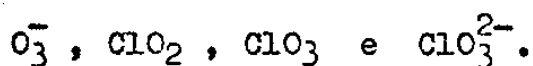


As espécies assim formadas podem reagir com íons moleculares do composto inicial:



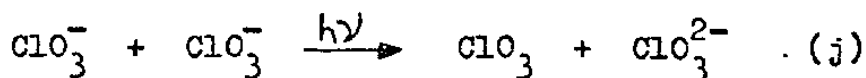
As reações de (a) a (i) podem justificar a formação das espécies O_3^- , ClO_2 e $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$ por irradiação a temperatura ambiente. A elas adicionaremos outras equações e algumas discussões após analisar nossos resultados por irradiação a temperatura de 90°K.

As principais espécies que detectamos no clorato de cádmio irradiado a 90°K foram:



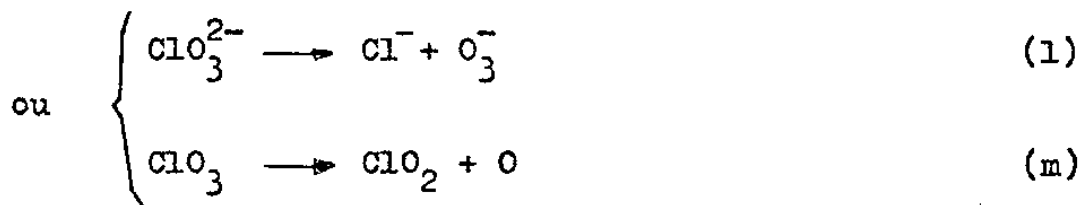
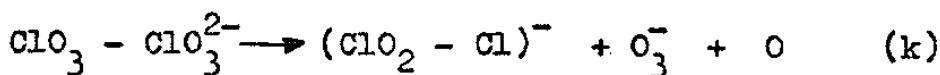
Provavelmente a temperaturas da ordem de 90°K ou menores a radiação provoca transferências de elétrons entre íons moleculares

originando os radicais ClO_3 e ClO_3^{2-} :



As duas espécies podem formar um par, $\text{ClO}_3 - \text{ClO}_3^{2-}$, ou se colocar isoladas, dependendo se a transferência de elétron foi feita por posições de rede vizinhas ou distantes (15) (34).

Nos dois casos um recozimento isotérmico na própria temperatura de irradiação pode ocorrer:

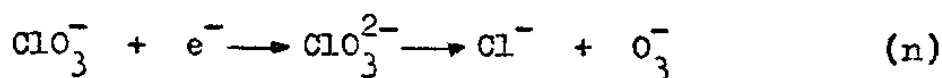


No caso do clorato de cádmio nossas medidas indicaram a detecção do ClO_3 e ClO_3^{2-} com intensidades extremamente menores do que aquela observada para o ClO_2 . Além disso detectamos em nossos espectros, logo após a irradiação, o radical O_3^- , fato não comum em irradiação a baixa temperatura. Acreditamos que nossa temperatura de irradiação (90°K) não tenha sido baixa o suficiente para garantir uma estabilidade maior para o ClO_3 e o ClO_3^{2-} . É possível que ao realizar as medidas de RPE, logo após a irradiação, já tenhamos encontrado um parcial (mas significativo) recozimento isotérmico dos radicais ClO_3 e ClO_3^{2-} favorecendo as concentrações do ClO_2 e do O_3^- . Esta última conclusão reforça o evento das reações (e) e (m) mesmo a temperatura de 90°K .

Propomos então que para irradiação a temperaturas baixas (da ordem de 90°K) as reações de formação sejam basicamente dadas pelas equações (j), (l) e (m).

Por outro lado, se as reações (k), (l) e (m) se referem a recozimentos de produtos de irradiação a baixa temperatura podem também sugerir mecanismos de formação direta das espécies por irradiação a temperatura ambiente. Tal consideração é reforçada pela constatação de que os produtos das reações (k), (l) e (m) são radicais detectados por irradiação direta a temperatura ambiente.

A temperatura ambiente elétrons dissociados podem ser capturados por íons moleculares do composto inicial originando intermediariamente o radical ClO_3^{2-} . Este sendo extremamente instável a essa temperatura logo se dissocia nos íons Cl^- e O_3^- :

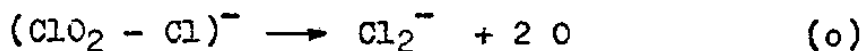


A reação (m) pode então justificar a formação do O_3^- a 300°K . A decomposição do ClO_3 como produto primário na irradiação a temperatura ambiente não só pode originar o radical ClO_2 , segundo sugere a reação (m), como também pode ser responsável pela criação do centro $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$ que é produzido por irradiação a essa temperatura. Essa consideração reforça a reação (f) como responsável pela formação do $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$.

Finalmente discutimos a formação do radical Cl_2^- , produto direto da irradiação a temperatura de 300°K .

Discutimos anteriormente nas secções 7.9 e 4.2, analisando os resultados da iluminação U.V. sobre o clorato de cádmio, que o aumento da intensidade do Cl_2^- no processo pode ser devido a transformação de parte da concentração do radical $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$.

Tal conclusão nos leva a propor a reação:



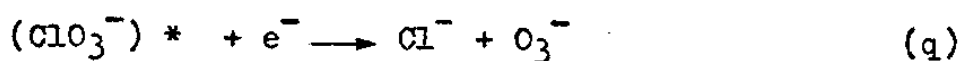
para a formação do centro Cl_2^- .

7.9.2 Mecanismos de Destruição

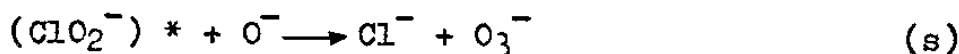
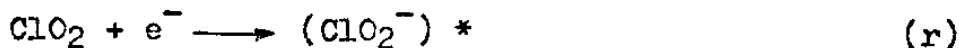
Evidentemente, as equações (k), (l) e (m), representam meca -

nismos de destruição das espécies ClO_3 e ClO_3^{2-} que detectamos e identificamos no clorato de cádmio irradiado a 90°K .

Discutimos na secção 7.9 que nas matrizes Na ClO_3 (cúbica) e Ag ClO_3 (tetragonal) a intensidade do O_3^- sofre um aumento inicial nos processos térmicos enquanto que o radical ClO_2 se recompõe mais rapidamente. As conclusões desse fato nos levam a considerar as seguintes reações para a destruição do radical ClO_2 :



ou



Nessas reações, a captura de um íon ou elétron, conduz à formação de íons fortemente excitados e instáveis (81) (34). Nas etapas (q) e (r) o aquecimento do cristal libera elétrons armadilhados, os quais interagem com $(\text{ClO}_3^-)^*$ e ClO_2 .

Para a destruição do radical O_3^- as seguintes reações podem ser propostas:



As moléculas de oxigênio podem se difundir, em altas temperaturas, na superfície do cristal.

Nas reações propostas para o recozimento dos radicais O_3^- e ClO_2 as redes iniciais não são recompostas. Mesmo quando nos tratamentos térmicos observamos o desaparecimento das linhas RPE, modificações nas redes ainda podem ser detectadas por Ressonância Quadrupolar. Esse fato mostra a presença de outros defeitos não paramagnéticos.

cos que contribuem a modificações no gradiente do campo elétrico no cristal (82) (83). Esse efeito foi observado na matriz Na ClO_3 por H.Vargas e co-autores (32).

- CONCLUSÕES -

As técnicas da Ressonância Paramagnética Eletrônica (bandas X e e Q) e Absorção Ótica foram aplicadas nos estudos da identificação, formação e destruição dos radicais livres obtidos por irradiação γ ou X em cloratos.

Nas matrizes estudadas observamos os seguintes radicais:

O_3^- (Ozonio), sem interação hiperfina, ClO_2 (dióxido de cloro), $(ClO_2 - Cl)^-$ e Cl_2^- por irradiação a temperatura ambiente, e ClO_2^- , O_3^- , ClO_3^- , ClO_3^{2-} por irradiação a temperatura de nitrogênio líquido.

Os parâmetros hiperfinos e os tensores g observados, bem como as bandas de absorção ótica, para os vários radicais armadilhados nas matrizes estudadas diferem ligeiramente entre si. Tal fato é atribuído a estruturas cristalográficas diferentes.

Um tratamento térmico minucioso mostra que os defeitos seguem uma cinética de 1ª ordem. As energias de ativação e os fatores de frequência foram calculados.

No $AgClO_3$ a não colinearidade entre os tensores g e hiperfino está justificada por efeitos do campo cristalino.

Os tratamentos térmicos do $AgClO_3$ e do $NaClO_3$ revelaram um aumento inicial da concentração do radical O_3^- . Tal fato foi interpretado como sendo resultante da destruição do radical ClO_2 , sendo uma característica das matrizes essencialmente cúbicas.

As bandas de absorção ótica do radical O_3^- , nas diversas matrizes, apresentam uma estrutura fina vibracional a baixas temperaturas. Calculamos as origens das bandas e as constantes harmônica e anarmônica do estado excitado.

A axialidade do tensor g da espécie O_3^- na matriz $NaClO_3$ foi interpretada por um movimento rotacional da molécula em torno do eixo cristalino $[111]$. A energia de ativação desse movimento e seu período rotacional foram calculados com base na teoria de Redfield.

A utilização da banda Q nas medidas RPE, e uma observação mais cuidadosa dos processos de recozimento térmico, possibilitaram a eliminação da ambiguidade existente na identificação de O_3^- nas matrizes $NaClO_3$ e $NaBrO_3$.

A estabilidade térmica dos fragmentos foi correlacionada ao "espaço livre" existente dentro das matrizes.

As irradiações a temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido possibilitaram o estabelecimento de mecanismos de formação e destruição das espécies presentes.

A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA E A HAMILTONIANA DE SPINA.1. Observação do fenômeno de Ressonância Magnética

O fenômeno da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) consiste na absorção de energia por parte de um sistema de elétrons livres imerso num campo magnético periódico, devido às transições entre níveis de energia dos spins.

Variações nas propriedades magnéticas das amostras no processo da ressonância permitem sua observação.

No caso da RPE os espectrômetros fornecem, em geral, um sinal proporcional à derivada da curva de absorção, isto é, $\frac{dX''}{dH}(H)$, onde H é o campo magnético e X'' a parte absorvida da suscetibilidade magnética-dinâmica da amostra dada por $X = X' - iX''$, onde X' traduz a parte dispersiva.

A RPE, como técnica, foi descoberta em 1945 por E. ZAVOISKY e vem, desde então, provendo o conhecimento científico de um grande número de detalhadas informações sobre diversos sistemas paramagnéticos orgânicos e inorgânicos. Esta técnica vem sendo utilizada com muita eficácia no campo da Física do Estado Sólido.

A RPE, como técnica, foi descoberta em 1945 por E. ZAVOISKY e vem, desde então, provendo o conhecimento científico de um grande número de detalhadas informações sobre diversos sistemas paramagnéticos orgânicos e inorgânicos. Esta técnica vem sendo utilizada com muita eficácia no campo da Física do Estado Sólido.

A literatura sobre esse ramo da espectroscopia é farta (3,84-88).

A.2. A Hamiltoniana de Spin

Para a interpretação dos espectros que se obtém dos experimentos de Ressonância Magnética introduz-se a hamiltoniana de spin,

$$H_s = \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g}_e \cdot \vec{H} + \beta_N \vec{I} \cdot \vec{g}_N \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{D}_e \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{D}_N \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{Q} \cdot \vec{A} \cdot \vec{E} \quad (\text{A.2.1})$$

a qual representa os termos de energia principais observados neste tipo de espectroscopia (3,81).

Os dois primeiros termos correspondem à interação entre um spin e um campo magnético externo (interação Zeeman) para o caso eletrônico

e o nuclear respectivamente.

O terceiro e o quarto termos representam interação entre dois spins (eletrônicos ou nucleares).

O quinto termo corresponde à interação entre um spin eletrônico e um nuclear (interação hiperfina).

O último termo é uma interação quadrupolar elétrica.

Em nosso estudo não introduzimos na hamiltoniana a interação spin-órbita por considerar que, no caso, o momento orbital não contribui ao paramagnetismo sendo apenas momento de spin responsável por este (o momento orbital deve estar significativamente bloqueado pelo campo cristalino). Os valores que medimos para g são próximos do valor do elétron-livre (81).

Embora o momento quadrupolar do cloro não seja pequeno, não consideraremos aqui a interação do tensor quadrupolar com o tensor gradiente de campo elétrico pois nenhuma transição proibida ($M_I = \pm 1, \pm 2$) foi observada. Além disso os espaçamentos hiperfinos entre as linhas de ressonância vizinhas observamos sempre iguais para cada orientação do campo magnético H .

Para representar integralmente as espécies deve-se introduzir os termos atômicos à hamiltoniana os quais são muito maiores em energia do que os termos de spin. Todavia trataremos aqui apenas dos termos de spin.

A.3. Interação fina e hiperfina

A.3.1. Descrição

Da hamiltoniana descrita pela equação (A.2.1.) são significativos em nosso estudo (detecção RPE) os termos eletrônico e a interação hiperfina.

A concentração dos centros paramagnéticos não é suficientemente grande para dar significado à interação dipolar entre spins eletrônicos. A largura das linhas de ressonância observadas são muito pequenas (81,85).

As hamiltonianas que efetivamente utilizamos e que descrevem

nossas espécies são

$$\mathcal{H} = \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g}_e \cdot \vec{H} \quad (\text{A.3.1})$$

para os casos sem estrutura hiperfina, e

$$\mathcal{H} = \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g}_e \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (\text{A.3.2})$$

para os casos com estrutura hiperfina.

Nos centros paramagnéticos mais importantes que identificamos os parâmetros g e A são anisotrópicos devendo ser considerados como tensores como indicam as equações (A.3.1) e (A.3.2).

Vale observar que o tensor A na equação (A.3.2) é composto de duas partes, uma isotrópica (interação hiperfina de "contacto" ou de "acoplamento") e outra anisotrópica:

$$\vec{A} = A_0 \vec{1} + \vec{B} \quad (\text{A.3.3})$$

onde A_0 é a constante hiperfina de acoplamento, $\vec{1}$ é o tensor unidade e $\vec{B}$ é o tensor interação hiperfina anisotrópica.

A parte anisotrópica tem origem numa interação dipolar do tipo clássica. Como o sistema é quanto-mecânico os momentos magnéticos são substituídos pelos operadores correspondentes e a hamiltoniana na sua contribuição anisotrópica pode ser escrita como:

$$\mathcal{H} = - g_e \beta_e g_N \beta_N \left[\frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^3} - \frac{3 (\vec{S} \cdot \vec{r}) (\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (\text{A.3.4})$$

onde $\vec{r}$ é um vetor que liga o núcleo e o elétron em questão.

Em alguns casos a interação dipolar não pode ser a explicação para a origem da estrutura hiperfina. É o caso do átomo de hidrogênio já que a distribuição do elétron no orbital $1s$, sendo esféricamente-simétrica, leva a zero a contribuição ao campo local hiperfino. Neste

caso está presente a contribuição isotrópica à interação hiperfina a qual tem origem na presença de uma densidade eletrônica finita não nula no núcleo (84).

Para sistemas com um elétron a energia de interação isotrópica é dada por:

$$\omega_{iso} = - \frac{8 \pi}{3} \left| \psi(0) \right|^2 \mu_{ez} \mu_{Nz} \quad (A.3.5)$$

onde $\psi(0)$ é a função de onda avaliada no núcleo. Essas funções são todas não nulas para os orbitais s.

As partes isotrópica e anisotrópica do tensor hiperfino podem ser encontradas a partir das componentes A_{xx} , A_{yy} e A_{zz} do tensor A experimental da seguinte forma (3):

- parte isotrópica:

$$A_{iso} = (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})/3 \quad (A.3.6)$$

- parte anisotrópica:

$$B_{jj} = A_{jj} - A_{iso}, \quad j = x, y, z \quad (A.3.7)$$

Os sinais das componentes do tensor hiperfino experimental e, consequentemente das componentes do tensor dipolar ($\vec{B}$), são escolhidos neste trabalho de maneira que a ordem de grandeza da parte isotrópica, assim como da relação entre densidades eletrônicas nos orbitais $\underline{p}$ e $\underline{s}$, seja coerente com os valores encontrados em outros trabalhos, outras matrizes e em alguns casos por outras técnicas. (21) (26) (67) (70)(89).

A.3.2. Casos particulares

A.3.2.1. Interação fina com $S = 1/2$ e anisotropia do fator g

Um sistema com spin eletrônico efetivo $\frac{1}{2}$ é dito um duplete dado que a multiplicidade $(2S + 1)$ leva na existência de dois estados. Se não há interação com nenhum núcleo então a hamiltoniana é dada pela equação (A.3.1) quando atua um campo magnético externo.

Um esquema dos níveis de energia em função do módulo do campo

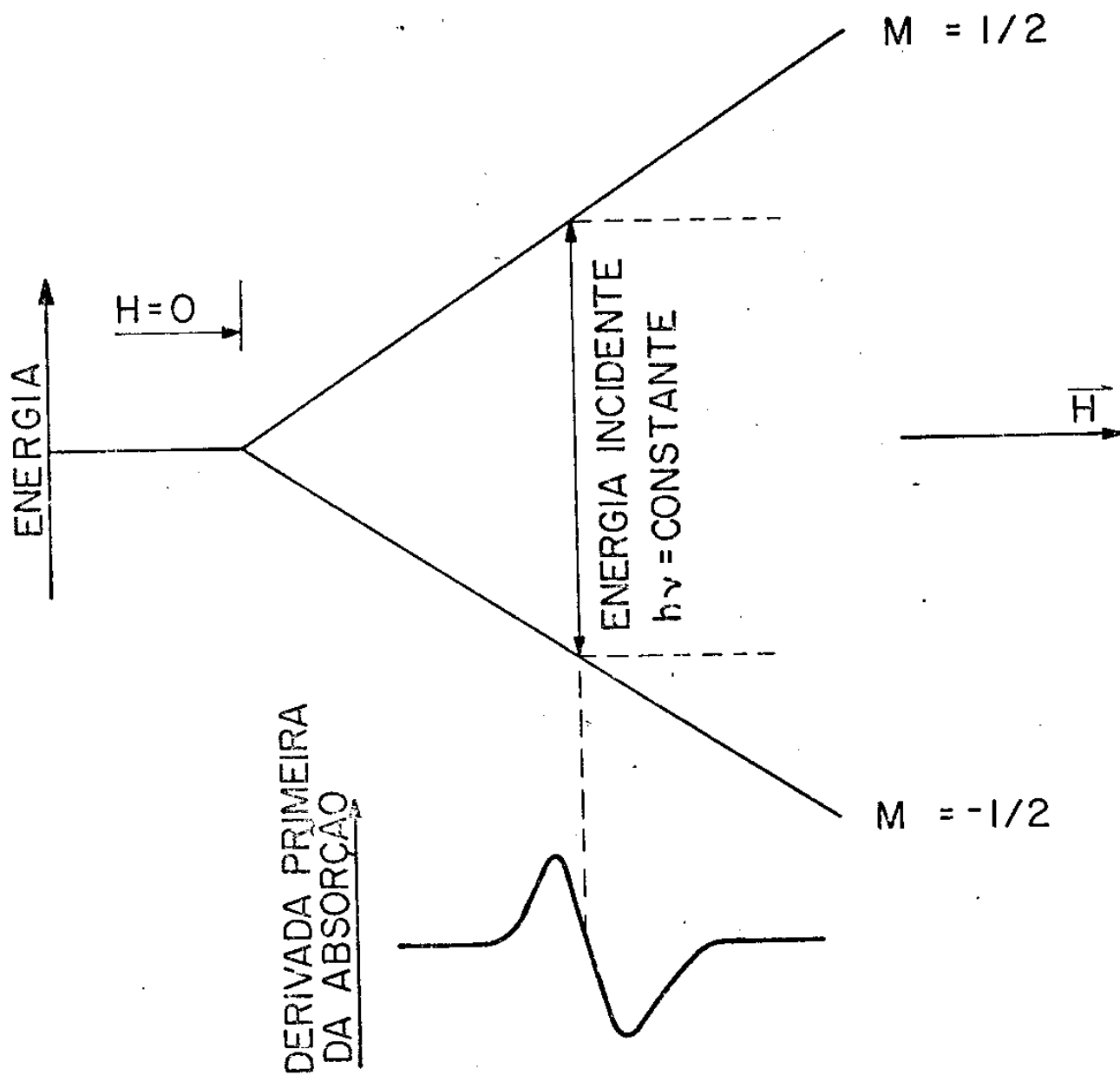


FIGURA A.1

magnético externo é dado na figura A.1. Tal esquema é dado para uma determinada orientação do campo magnético em relação a um certo eixo cristalográfico. Como o fator g é anisotrópico observa-se, para uma mudança na orientação do campo magnético, um deslocamento na posição da linha RPE.

Na experiência de ressonância, juntamente à aplicação do campo magnético H , energia é enviada (frequência na região de microondas) de uma forma constante o que possibilita as transições entre os níveis de energia segundo a regra $\Delta M_S = \pm 1$.

A.3.2.2. Interação hiperfina com $S = 1/2$ e $I = 3/2$ com anisotropia do fator g e do parâmetro hiperfino

No caso de interação hiperfina com um spin nuclear I a hamiltoniana é a dada na equação (A.3.2). No caso de $S = 1/2$ e $I = 3/2$ um esquema dos níveis de energia em função do módulo do campo magnético externo é dado na figura A.2. Para uma mudança na orientação do campo externo obtemos um deslocamento no centro de gravidade da estrutura de linhas RPE (anisotropia de g) e ao mesmo tempo obtemos uma variação na separação a (parâmetro hiperfino, dado em gauss) entre as linhas de ressonância (anisotropia do parâmetro hiperfino A). A multiplicidade $(2I + 1)$ subdivide cada nível eletrônico em quatro outros.

As transições entre os possíveis níveis de energia se dão segundo as regras:

$$\Delta M_I = 0 \quad , \quad \Delta M_S = \pm 1 \quad ,$$

originando assim uma estrutura de quatro linhas de ressonância como mostra a figura A.2.

A.3.2.3. Interação hiperfina com $S = 1/2$ e $I = 3$ com anisotropia do fator g e do parâmetro hiperfino

É um caso semelhante ao do item A.3.2.2. sendo a hamiltoniana dada igualmente pela equação (A.3.2) onde $I = 3$.

A figura A.3 representa esquematicamente êssa caso.

A multiplicidade $(2I + 1)$ subdivide cada nível eletrônico em sete outros.

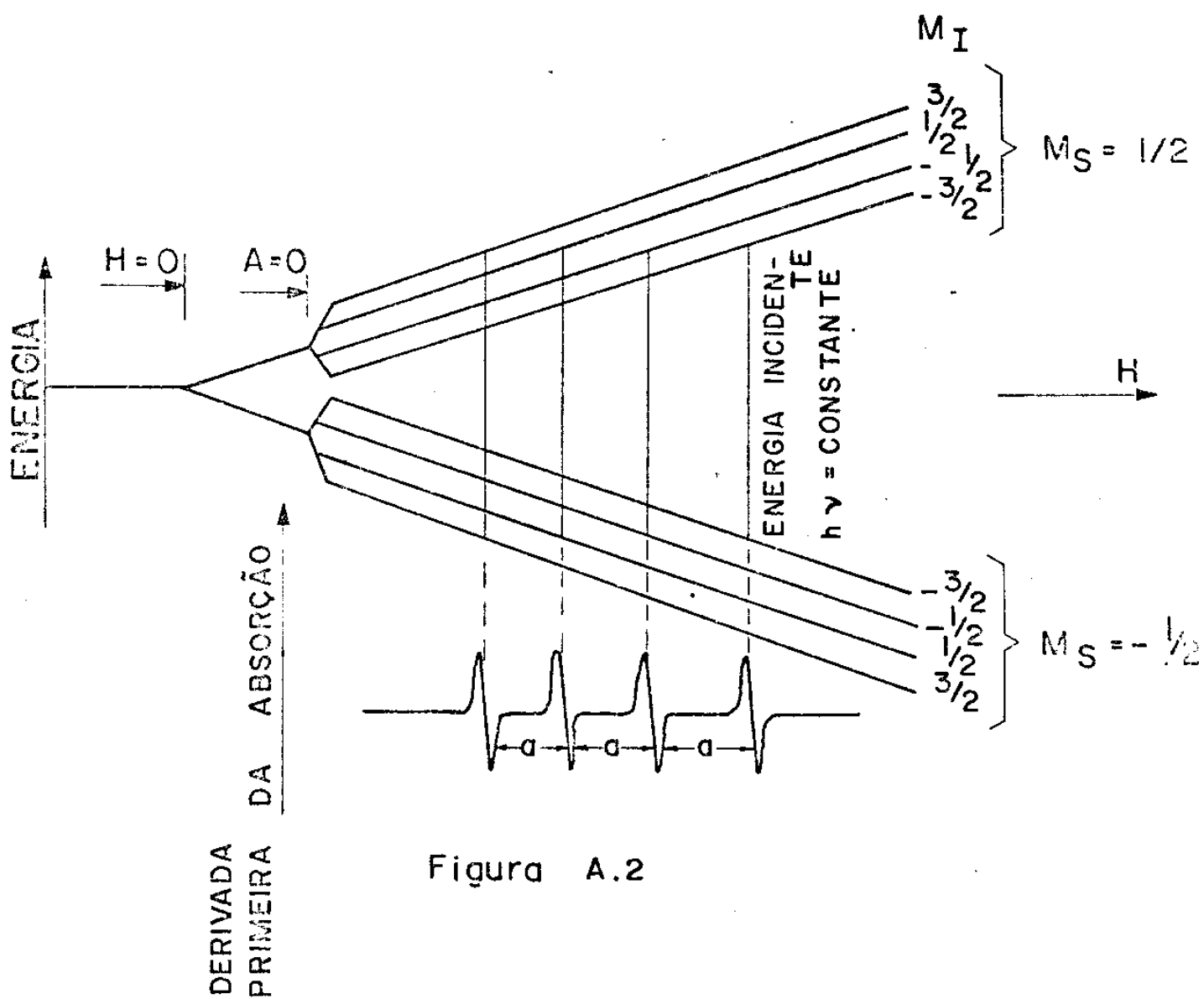
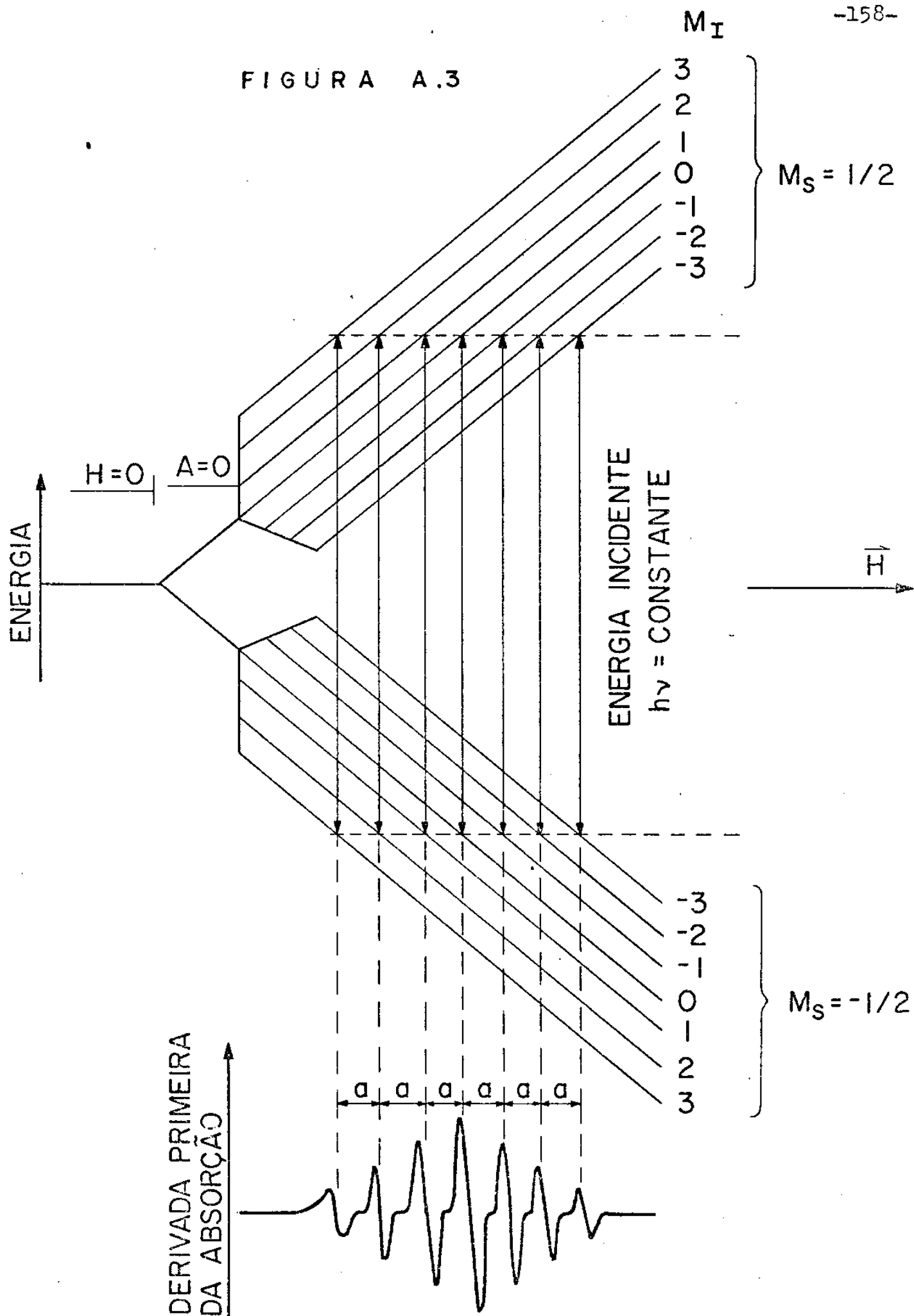


Figura A.2

FIGURA A.3



As transições entre níveis são também dadas pelas regras $\Delta M_I = 0$, $\Delta M_S = \pm 1$, originando um conjunto de sete linhas de ressonância.

Em nosso estudo o eletrôn desemparelhado interage com dois núcleos equivalentes, cada um de spin nuclear $3/2$, advindo daí o spin total $I = 3$. As intensidades das sete linhas são diferentes devido a distribuição estatística dos estados quânticos magnéticos de tais núcleos (70).

A.3.2.4. Interação hiperfina com $S = 1/2$, $I_1 = I_2 = 3/2$ com anisotropia dos fatores g e hiperfino

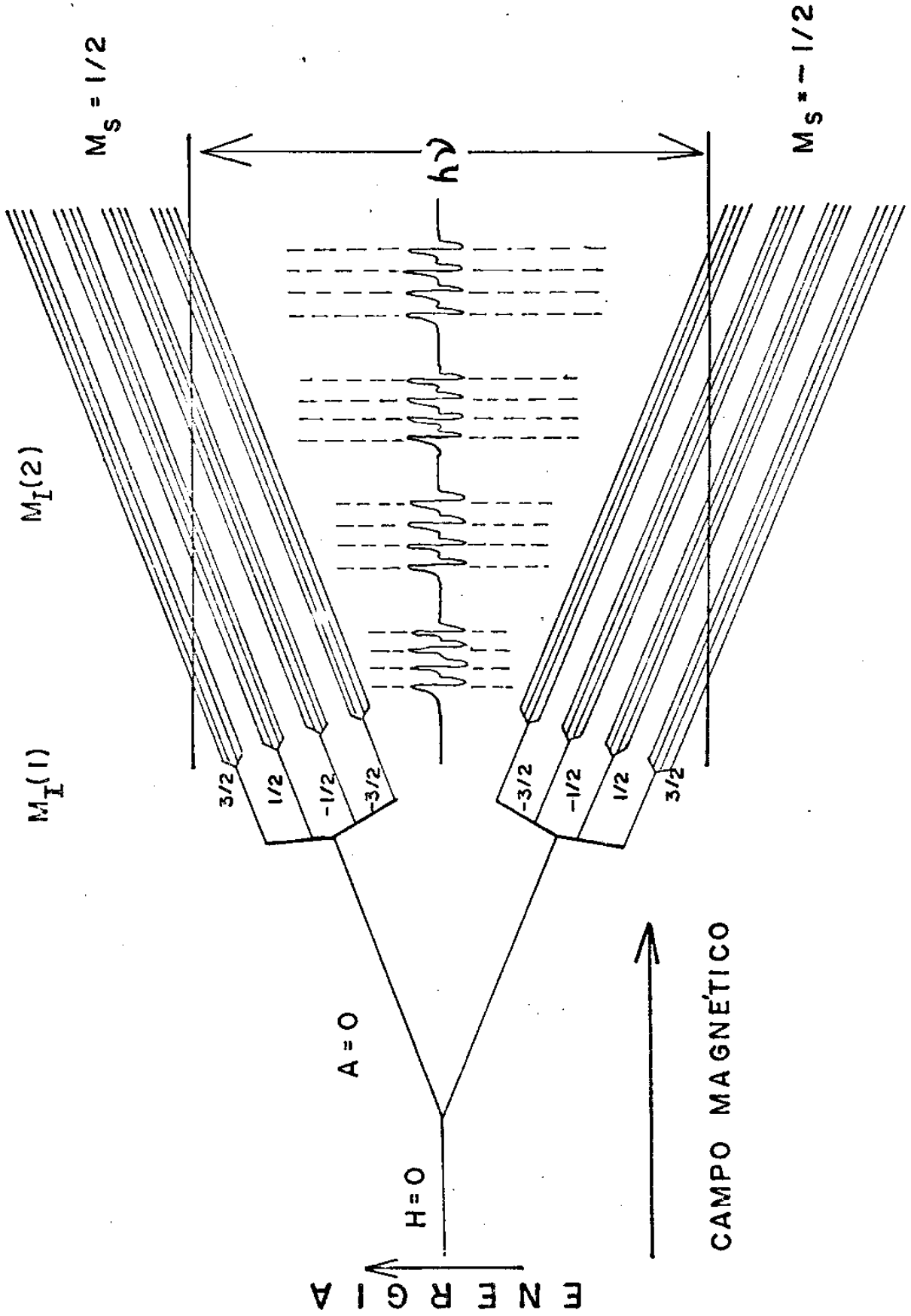
Este caso corresponde a interação de dois spins nucleares iguais a $3/2$, provenientes de núcleos não equivalentes, com um spin eletrônico $1/2$.

A hamiltoniana que descreve tal sistema é do tipo da equação (A.3.2):

$$H = \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g}_e \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A}_1 \cdot \vec{I}_1 + \vec{S} \cdot \vec{A}_2 \cdot \vec{I}_2 \quad (\text{A.3.8})$$

Na ressonância o que se observa é uma estrutura composta por 16 linhas agrupadas em quatro famílias de quatro linhas cada como mostra a figura A.4. A multiplicidade $(2I_1 + 1)$ subdivide cada nível eletrônico em quatro outros sendo que cada um desses é novamente subdividido em quatro pela multiplicidade $(2I_2 + 1)$ originando assim 32 níveis de energia. As regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$ proporcionam as 16 transições possíveis.

FIGURA A.4



- APÊNDICE B -

MÉTODO DE CÁLCULO DOS TENSÔRES g E HIPERFINO

B.1. Medida e cálculo dos tensôres g e A

O que medimos diretamente numa experiência de RPE são os valores dos campos de ressonância, as frequências de ressonância e as separações entre linhas adjacentes (parâmetro hiperfino em gauss). Desses valores podemos obter através de cálculos outros parâmetros como as componentes dos tensôres g e hiperfino.

O objetivo desta secção é descrever sucintamente o processo de cálculo dos tensôres g e A e discutí-lo.

O método que serviu de base para o nosso processo de cálculo foi o introduzido por D.S. SCHONLAND (14) e que é apresentado com detalhes por C.P. POOLE e H.A. FARACH (3).

B.2. O Método de SCHONLAND

De WEIL e ANDERSON (15) sabemos que o quadrado do fator g depende da orientação do campo magnético, quando efetuamos uma variação num plano, da seguinte forma:

$$g^2 = \sum_{i,j=1}^3 A_{ij} l_i l_j \quad (B.1)$$

onde l_i , l_j são cossenos diretores do campo magnético em relação a um sistema de eixos de referência fixado no cristal; os coeficientes A_{ij} formam uma matriz simétrica ($A_{ij} = A_{ji}$), são dependentes da escolha do sistema de referências e determinarão os valores das componentes do tensor g.

A diagonalização da matriz /A, isto é, a resolução da equação

$$\det (/A - \lambda I) = 0 \quad (B.2)$$

fornece os auto-valores do tensor g através das relações $g_K = (\lambda_K)^{1/2}$, $K = 1, 2, 3$ onde as λ_K são as raízes da equação (B.2).

Os cossenos diretores dos eixos principais podem ser obtidos pelas relações:

$$\sum_{j=1}^3 A_{ij} l_{kj} = \lambda_k l_{ki}, \quad i=1,2,3 \quad (B.3)$$

onde os l_{kj} ($j = 1,2,3$) são os cossenos diretores correspondentes à raiz λ_k de (B.2).

O método de SCHONLAND constitui-se numa maneira prática de calcular a matriz A .

O que se faz é medir variações angulares do campo de ressonância em três planos distintos, perpendiculares aos eixos de referência previamente fixados no cristal. Diversos métodos utilizam todas as medidas dessas variações angulares para efeito da obtenção das componentes da matriz A . SCHONLAND por outro lado extrai apenas 3 (três) parâmetros de cada plano para o mesmo fim.

Se fixamos os três eixos de referência no cristal, podemos conhecer os três cossenos diretores l_1 , l_2 , l_3 para uma direção do campo magnético relativos aos eixos 1, 2 e 3.

Nesse caso a equação (B.1) pode ser escrita como:

$$g^2 = A_{11} l_1^2 + 2 A_{12} l_1 l_2 + 2 A_{13} l_1 l_3 + A_{22} l_2^2 + 2 A_{23} l_2 l_3 + A_{33} l_3^2 \quad (B.4)$$

Para cada plano de medida escrevemos uma equação desse tipo a qual representa a variação angular de g no plano. Se, por exemplo, estamos medindo sobre o plano dois (plano perpendicular ao eixo de referência 2) o valor de l_2 é zero pois $l_2 = \cos 90^\circ$ e l_1 e l_3 vão depender de θ_2 , ângulo entre o campo e determinado eixo origem sobre o plano de medida. Se escolhemos o eixo 1 como origem das medidas no plano 2, então $l_1 = \cos \theta_2$ e $l_3 = \sin \theta_2$. Nesse caso é fácil ver que a equação (B.4) pode ser escrita como:

Em geral, para cada plano, podemos escrever:

$$g_i^2 = \alpha_i + \beta_i \cos 2\theta_i + \gamma_i \sin 2\theta_i ; i = 1, 2, 3. \quad (B.5)$$

onde os α_i, β_i e γ_i contém componentes da matriz A .

Temos então um total de 9 (nove) parâmetros α, β, γ a determinar com os quais podemos determinar ~~com os quais podemos determinar~~ as seis componentes distintas da matriz A .

Para a obtenção dos parâmetros $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ o método toma apenas três medidas especiais em cada plano:

- a) o valor mínimo de g : g_- ;
- b) o valor máximo de g : g_+ ;
- c) o ângulo para o qual ocorre o valor máximo de g : θ_+ .

Com essas medidas obtemos para cada plano:

$$\alpha = \frac{g_+^2 + g_-^2}{2}$$

$$\beta = \frac{g_+^2 - g_-^2}{2} \cdot \cos 2\theta_+ ; \gamma = \frac{g_+^2 - g_-^2}{2} \cdot \sin 2\theta_+ \quad (B.6)$$

Detalhes de como chegar a essas equações encontram-se no capítulo 6 de (3).

Obtém-se então nove equações relacionando os parâmetros $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$, $i = 1, 2, 3$ com as componentes A_{ij} da matriz A . Escolhe-se seis equações adequadas para obter as seis componentes distintas de A e as restantes três equações servem como uma boa comprovação da consistência dos resultados.

É necessário observar que a determinação dos parâmetros α, β, γ está condicionada ao sistema de eixos de referência adotado e também ao sentido de rotação que se dá para os ângulos θ_i .

Para obter o tensor hiperfino processo semelhante pode ser usado.

B.3. Anisotropia combinada dos fatores g e hiperfino

Quando temos anisotropias tanto do fator g quanto do tensor hiperfino observa-se que a variação angular dos parâmetros hiperfinos é dependente do fator g. Essa dependência está traduzida no capítulo 8 de (3) pela expressão:

$$g^2 T_{\text{exp}}^2 = \vec{T} \cdot \vec{g} \vec{T}^2 \vec{g} \cdot \vec{l} \quad (\text{B.7})$$

onde os T_{exp} são valores experimentais do parâmetro hiperfino tomados em unidade de energia, $\vec{T}$ é o tensor parâmetro hiperfino que desejamos conhecer, $\vec{l}$ é um vetor unidade ao longo da direção do campo magnético e g é definido pela expressão

$$g = \sqrt{g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2}$$

Para facilitar a notação podemos escrever a equação (B.7) como:

$$g^2 T_{\text{exp}}^2 = \vec{T} \cdot \vec{k} \cdot \vec{l} \quad \text{onde} \quad \vec{k}^2 = \vec{g} \vec{T}^2 \vec{g} \quad (\text{B.8})$$

O que se faz é transformar os resultados experimentais T_{exp} em valores de K segundo a equação (B.8). Pelo método de SCHONLAND obtemos o Tensor $\vec{K}^2$.

Conhecida a matriz $\vec{K}^2$ podemos obter a matriz $\vec{T}^2$ que nos interessa pela equação:

$$\vec{T}^2 = \vec{g}^{-1} \vec{K}^2 \vec{g}^{-1}$$

B.4. O Processo Utilizado

O método de SCHONLAND não foi aplicado diretamente aos resultados experimentais.

Inicialmente os resultados experimentais foram submetidos ao método dos mínimos quadrados no qual ajustou-se os melhores parâmetros para as curvas (B.5) as quais representam variações angulares do campo de ressonância (fator g) nos planos de medida.

Com esses coeficientes obtidos aplica-se o método de SCHONLAND

e se obtém o tensor g .

Com o conhecimento do tensor g e com os resultados experimentais dos parâmetros hiperfinos obtemos, segundo o exposto na secção B.3, o tensor $\vec{K}$. Com esse tensor podemos encontrar o tensor $\vec{T}$ que dá os parâmetros hiperfinos em unidade de energia ou o tensor $\vec{A}$ que nos dá os parâmetros hiperfinos em gauss.

Como o método de SCHONLAND considera apenas perturbações de 1ª ordem os valores de g e A foram corrigidos para até segunda ordem na teoria de perturbações. Um processo iterativo foi executado com os novos valores de g e A obtidos. Para nossos valores não foi necessário tomar mais do que uma etapa no processo iterativo realizado pois já a 1ª correção foi menor que 0,1 %.

Nos cálculos realizados utilizamos, numa parte, um computador PDP-10 Digital, em outra, um computador Varian 620/1-100.

- APENDICE C -MÉTODO DE CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR DE FREQUÊNCIAC.1. Introdução

Num processo de formação ou destruição, como o de centros paramagnéticos por efeito de radiação, podemos considerar uma expressão do tipo da de ARRHENIUS:

$$K_T = K_0 e^{-E/kT} \quad (C.1.1)$$

onde K é um parâmetro dependente da temperatura e ligado à velocidade da reação ou do processo; k é a constante de Boltzmann e E é a energia de ativação.

Nesses processos a variação da concentração da espécie com o tempo e a temperatura é dada pela expressão:

$$\frac{dI}{dt} = -K_T I^\gamma \quad (C.1.2)$$

onde γ é a ordem do processo, I a concentração e K_T é dada pela expressão (C.1.1).

Para processos de primeira ordem, $\gamma = 1$ e nesse caso a expressão (C.1.2) integrada fornece:

$$I = I_0 e^{-K_T t} \quad (C.1.3)$$

As equações (C.1.1) e (C.1.3) podem ser inscritas numa única equação da forma:

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left\{ -K_0 t e^{-E/kT} \right\} \quad (C.1.4)$$

Essa expressão fornece a fração de fragmentos que não foram recompostos em processos de recozimento térmico ("thermal annealing") para uma dada temperatura e um dado tempo de aquecimento. Essa expressão vale para processos de 1ª ordem.

C.2. Cálculo da Energia de atividade e do fator de frequência por processo isocrono

O processo de recozimento término isocrono consiste em se aquecer a amostra a diversas temperaturas dentro de um tempo fixo. Um processo desse tipo permite obter a energia de ativação e o fator de frequência ao medirmos as intensidades das linhas de RPE que são proporcionais à concentração das espécies.

Inicialmente um espectro RPE é obtido com o cristal a temperatura ambiente. Em seguida o cristal é aquecido a uma dada temperatura T por um tempo fixo t . Após o esfriamento do cristal um espectro de RPE é obtido à temperatura ambiente. O processo é repetido para diversas temperaturas tomadas sempre em valores crescentes. Obtemos assim um conjunto de medidas da intensidade relativa em função da temperatura. Com esses dados e por um processo gráfico pode-se calcular a energia de ativação da espécie e o fator de frequência.

Podemos transformar a equação (C.1.4) por aplicação de logaritmo neperiano numa equação equivalente:

$$\ln y = \ln (K_o t) - \frac{E}{k} x \quad , \quad (C.2.1)$$

$$y = \ln I_o / I \quad , \quad x = 1/T$$

A equação (C.2.1) nas variáveis $\ln y$ e x representa uma função linear. Plotando-se as variáveis y e x num papel de gráfico mono-logarítmico obtém-se uma reta cujo coeficiente angular é E/k e cujo coeficiente linear é $\ln (K_o t)$.

Do coeficiente angular calculamos a energia de ativação e do linear poderemos obter $K_o \cdot t$ com o que encontra-se o fator de frequência ν_o dado por:

$$\nu_o = \frac{\beta E K_o t}{k T_o^2} \quad (C.2.2)$$

onde T_o é a temperatura ambiente ($^{\circ} K$) e β é o fator de aquecimento ($^{\circ} K/s$) (90).

- REFERÊNCIAS -

1. E.R. JOHNSON, The Radiation Induced Decomposition of Inorganic Molecular Ions, Gordon and Breach (1970).
2. I. KAPLAN, Nuclear Physics, Addison - Wesley (1958).
3. C.P. POOLE and H.A. FARACH, The Theory of Magnetic Resonance, John Wiley (1972).
4. R.S. ALGER, Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications, Interscience (1968).
5. F.T. GAMBLE, J. Chem. Phys., 42, 10, 3542 (1965).
6. J.C. FAYET, B. THIEBLEMONT, C.R. Ac. Sc. Paris, 261, 6, 1501 (1965).
7. C. RAMASASTRY and S.B.S. SASTRY, Sol. St. Comm., 5, 799 (1967).-
8. P.F. PATRICK and F.P. SARGENT, Can. J. Chem., 46, 1818 (1968).
9. N.F. LEITE, E.C. da SILVA, H. VARGAS and C. RETTORI, Sol. St. Comm., 28, 961 (1978).
10. T.E. HASTY, W.B. ARD Jr. and W.G. MOULTON, Phys. Rev., 116, 6, 1459 (1959).
11. J.C. FAYET et B. THIEBLEMONT, C.R. Ac. Sc. Paris, 261, 6, 5420 (1965).
12. J.C. FAYET et B. THIEBLEMONT, C. R. Ac. Sc. Paris, 262, B, 60 (1966).
13. J.C. FAYET et B. THIEBLEMONT, J. de Phys., Colloque C4, suppl. 8 - 9, 27, C4 -93 (1967).
14. R.S. EACHUS, P.R. EDWARDS, S. SUBRAMANIAN and M.C.R. SYMONS, J. Chem. Soc.(A), 1704 (1968).
15. R.S. EACHUS and M.C.R. SYMONS, J. Chem., SR. (A), 2433 (1968).
16. J.C. FAYET, C. PARISET et B. THIEBLEMONT, C.R. Ac.Sc. Paris, 268, 78, B (1969).
17. S. SCHLICK. J. Chem. Phys. 56, 1, 654 (1972).
18. S. SCHLICK, Chem. Phys. Lett., 4, 7, 421 (1969).
19. E.C. da SILVA, G.M. GUALBERTO, H. VARGAS and C. RETTORI, Chem. Phys. Lett., 37, 1, 138 (1976)
20. E.C. da SILVA, G.M. GUALBERTO, C. RETTORI, H. VARGAS, M.E. FOGGIO and G.E. BARBERIS, J. Chem. Phys., 65, 9, 3461 (1976)
21. D. SURYANARAYANA and J. SOBHANADRI, J. Phys. C: Sol. St. Phys., 7, 3770 (1974).
22. D. SURYANARAYANA and J. SOBHANADRI, J. Mag. Res., 16, 274 (1974).
23. J.C. FAYET, C. PARISET et B. THIEBLEMONT, C.R. Ac. Sc. Paris, 265, B, 1255 (1967)
24. J.C. FAYET et B. THIEBLEMONT, C.R. Ac. Sc. Paris, 265, B, 1343 (1967).
25. D. SURYANARAYANA and J. SOBHANARDI, Sol. St. Comm., 11, 1467 (1972).
26. D. SURYANARAYANA and J. SOBHANARDI, J. Chem. Phys., 61, 7, 2827 (1974)
27. E.C. da SILVA, I.C.L. TORRIANI, N.F. LEITE, C. ÉVORA and H. VARGAS, Sol. St. Comm., 31, 8, 525 (1979).

28. E.C. da SILVA, I.C.L. TORRIANI, N.F. LEITE, C.E. HENRIQUES, C. ÉVORA and H. VARGAS, aceite para publicação no Phys. St. Sol. (1979).
29. G.M. GUALBERTO, A.F. PENNA, C.A. ARGUELLO and H. VARGAS, Sol. St. Comm., 17, 1481 (1975).
30. J. B. BATES and H.D. STIDHAM, J. Chem. Phys., 65, 10, 3901 (1976).
31. G.M. GUALBERTO, M.A. TENAN, H. VARGAS, L.C.M. MIRANDA and J. PELZL, Phys. Rev. B, 17, 2, 919 (1978).
32. H. VARGAS, C. DIMITROPOULOS, O. CONSTANTINESCU and D. DAUTREPPE, Rad. Eff., 18, 9 (1973).
33. L.C. BROWN and G.E. BOYD, J. Phys. Chem , 73, 396 (1969).
34. G.E. BOYD and L.C. BROWN, J. Phys. Chem. 74, 19, 3490 (1970)
35. H.G. HEAL, Can. J. Chem. , 37, 979 (1959).
36. S.B.S. SASTRY and C. RAMASASTRY, J.Phys. Soc. Japan, 18, 1220 (1963).
37. C. RAMASASTRY, S.B.S. SASTRY, Y.V.G.S. MURTHY and J. SOBHANARDI, J. Phys. Soc. Japan, 19, 770 (1964)
38. C. RAMASASTRY and S.B.S. SASTRY, J. Phys. Chem.: Solids, 29, 399 (1967).
39. G.E. BOYD and Q.V. LARSON, J. Phys. Chem , 69, 4, 1413 (1965).
40. F.T. GAMBLE, J. Chem.: Phys., 47, 1193 (1967).
41. T. ANDERSEN, J.R. BYBERG and K.J. OLSEN, Far. Soc., 71, 12, 4129, (1967).
42. G.E. BOYD and Q.V. LARSON, J. Am. Chem. Soc., 90, 254 (1968).
43. M. GALTIER, J. BARCELLO et C. DELOUPY, C.R. Ac. Sc. Paris, 265, B, 1322 (1967).
44. L.C. BROWN, G.M. BEGUN and G.E. BOYD, J. Am. Chem. Soc., 91, 2250 (1969).
45. M.M. COSGROVE and M.A. COLLINS, J. Chem. Phys., 52, 2, 989 (1970).
46. J.R. BYBERG and B.S. KIRKEGAARD, J. Chem. Phys., 60, 7, 2594 (1974).
47. J. CUNNINGHAM and H.G. HEAL, Trans Far. Soc., 54, 1355 (1958).
48. R. KIKUCHI, T. NOGATO, K. TAGAYA and K. MATSUMOTO, Mem. Inst. Sci. and Ind. Res., Osaka Univ., 24, 53 (1967).
49. J. CUNNINGHAM, "Fragments in irradiated Ionic Solids", Chapter 11 in Radical Ions, Interscience (John Wiley and Sons) (1967).
50. T.G. WARD, G.E. BOYD and R.C. AXTMANN, Rad. Res., 33, 447 (1967).
51. A. REUVENI and Z. LUZ, J. Mag. Res., 23, 271 (1976).
52. T. COLE, Proc. N.A.S., 16, 506, (1960).
53. J.R. MORTON, J. Chem. Phys., 45, 1800 (1966).
54. J.R. BYBERG, S.J.K. JENSEN and L.T. MUUS, J. Chem. Phys., 46, 1, 131 (1967).
55. J.R. BYBERG, J. Chem. Phys. 47, 861 (1967).
56. J.C. FAYET, B. THIEBLEMONT et C. PARISET, C.R. Ac. Sc. Paris, 268, B, 177 (1969)

57. J.R. BYBERG and S.J.K. JENSEN, J. Chem. Phys., 52, 11, 5902 (1970).
58. P.W. ATKINS, A. HORSFIELD and M.C.R. SYMONS, J. Chem. Soc., 5220 (1964).
59. P.W. ATKINS, J.A. BRIVATI, N. KEEN, M.C.R. SYMONS, and P.A. TREVALION, J. Chem. Soc., 4785 (1962).
60. K. TAGAYA and T. NOGAI TO, J. Phys. Soc. Japan, 23, 1, , 70 (1967).
61. M.E. JACOX and D.E. MILLIGAN, J. Mol. Spect., 43, 148 (1972).
62. L.T. PEIXOTO and M.E. FOGGIO, J. Chem. Phys., 68, 6, 2658 (1978).
63. A.W. RICHARDSON, R.W. REDDING and J.C.D. BRAND, J. Mol. Spect., 29, 93 (1969).
64. A.D. WALSH, J. Chem. Soc., 2266 (1953).
65. G.M. GUALBERTO, tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1976).
66. L. ANDREWS, J. Chem. Phys., 63, 10, 4465 (1975).
67. D. SCHOEMAKER, Phys. Rev. B, 7, 2, 786 (1973).
68. M. YUSTE, L. TAUREL and M. RAHMANI, Sol. St. Comm., 17, 1435 (1975).
69. W. HAYES and G.M. NICHOLS, Phys. Rev. , 117, 4, 993, 1960).
70. C.P. SCHLICHTER, "Principles of magnetic resonance", Harper & Row, New York(1963)
71. G. HENNIG, R. LESS and M.S. MATHESON, J. Chem., Phys., 21, 4, 664 (1953).
72. C.J. HOCHANADEL and T.W. DAVIS, J. Chem. Phys., 27, 333 (1957).
73. J. CUNNINGHAM. J. Phys. Chem. , 65, 628 (1961).
74. G.E. BOYD, E.W. GRAHAM and Q.V. LARSON, J. Phys. Chem. , 66, 300 (1962).
75. G.E. BOYD and Q.V. LARSON, J. Phys. Chem. , 68, 9, 2627 (1964).
76. C.E. BURCHILL, Thesis, Dept. Chemistry, University of Saskatchewan (1961).
77. C.E. BURCHILL, P.F. PATRICK and K.J. Mc CALLUM, J. Phys. Chem. , 71, 13, 4560 ' (1967).
78. H. VARGAS, J. PELZL and C. DIMITROPOULOS, J. of Mag. Res., 30, 423 (1978).
79. L.V. AZAROFF, "Elements of X-ray Cristallography" - Mc Graw-Hill (1968).
80. Handbook of Physics and Chemistry - 55^o Edition.
81. C. DIMITROPOULOS, Tese de doutoramento, L'Université Scientifique et Medicale de Grenoble, França (1971).
82. H. VARGAS, Tese de Doutorado, L'Université Scientifique et Medicale de Grenoble, França (1973).
83. J. PELZL, H. VARGAS, D. DAUTREPPE and H.SCHULZ, J. Phys. Chem. Sol., 36, 791 ' 1975).
84. J.E. WERTZ and J.R. BOLTON, Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Prati cal Applications, Mc. Graw Hill (1972).
85. A. ABRAGAM and B. BLEANEY, Eletron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, ' Claredom Press (1970).

86. A. CARRINGTON and A.D. Mc. LAUCHLAN, Introduction to Magnetic Resonance
Harper & Row (1969).
87. C.P. POOLE, Electron Spin Resonance, Interscience.(1967).
88. P.W. ATKINS and M.C.R. SYMONS, The Structure of Inorganic Radicals, Elsevier
(1967).
89. M.E. FOGLIO, Il Nuovo Cimento, X, 50, 158 (1967).
90. T. ANDERSEN and K. OLESEN, Trans. Far-Soc. 61, 781 (1965).
91. C.E. HENNIES, Tese de Doutorado, USP (1969).
92. VARIAN, E-LINE EPR System, publicação nº 87-125-012.
93. EMSLEY, FEENEY and SUTCLIFFE, High Resolution NMR Spectroscopy, vol, 1, pag. 15
Pergamon (1965):
94. VARIAN, E-257/WL-257 Variable Temperature acessory, publicação nº 87-125-514
B671.
95. M. ROLLA, Gazzetta Clínica Italiana, 69, 779 (1939).
96. R.W. MOSHIER, Inorg. Chem., 13, 2, 199 (1964).
97. C. ROCCHICCILOLO, Compt. Rend., 242, 2922 (1956).
98. D.S. SCHONLAND, Proc. Phys. Soc. 73, 788 (1959).
99. J.A. WEIL and J. H. ANDERSON, J. Chem. Phys., 28, 5, 864 (1958).
100. E.C. da SILVA, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (1976).
101. C. RAMASASTRY and S.B.S. SASTRY, J. Phys. Soc. Japan, 20, 2303 (1965).
102. N.F. LEITE, Tese de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas (1978).