

"ESTUDO PELA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DO
RADICAL O_3^- NO CLORATO DE SÓDIO IRRADIADO COM RAIOS "γ".

Nélia Ferreira Leite

Orientador: Prof.Dr. Helion Vargas

Tese apresentada no Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Univer-
sidade Estadual de Campinas, para
a obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Outubro de 1978.

A minha família.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, sob a orientação do Prof. Dr. Helton Vargas, a quem quero agradecer pela paciência, dedicação e eficácia com que orientou esta tese.

A E.C. da Silva e Prof. C. Rettori meus sinceros agradecimentos pelas laboriosas discussões, as quais foram muito úteis a este trabalho.

Meus agradecimentos ao C.E.N.A. (Centro de Energia Nuclear na Agricultura), bem como aos colegas Claudia, Arlindo e Lisandro, pela irradiação e orientação das amostras.

Sou grata ao Prof. Dr. G.E. Barberis, J. Suassuna, Flávio Gandra e M.C.W. Gandra, pela preciosa colaboração.

Meu muito obrigado a todos os técnicos do Instituto de Física da UNICAMP que colaboraram na realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro, sem o qual não me seria possível realizar este trabalho.

I N D I C E

INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO I: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</u>	
I.1 - Preparação das Amostras	4
I.2 - O Método de Laue	6
I.3 - Orientação de Cristais	8
I.4 - Irradiação dos Cristais	8
I.5 - Número de Centros Criados	10
I.6 - Estabilidade Térmica dos Defeitos	10
<u>CAPÍTULO II: A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA</u>	
II.1 - A Técnica de R.P.E.	14
II.1.1 - O Aparelho	15
II.1.2 - Calibração do Campo Magnético	15
II.1.3 - Medidas de Frequência	17
II.2 - Hamiltoniana de Spin	17
II.3 - Caso Particular $s = 1/2$	18
II.4 - Correlação entre Simetria e Laue	19
II.5 - Tratamento dos Dados Experimentais	20
II.5.1 - O Método de Schonland	20
II.5.2 - O Recozimento Térmico Isocrono	23
II.5.3 - A Teoria de Redfield	25
<u>CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u>	
III.1- Medidas de Recozimento Térmico	28
III.1.1 - Recozimento Térmico Isocrono	28
III.1.2 - Energia de Ativação e Fator de Frequên cia	33

III.2 - Resultados R.P.E.	33
III.2.1 - Resultados à Temperatura Ambiente . . .	35
III.2.2 - Resultados à Baixas Temperaturas . . .	39
III.3 - Resultados de Absorção Ótica	47
III.4 - Generalização para o NaBrO_3	47

CAPÍTULO IV: INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

IV.1 - Identificação do Radical O_3^- no NaClO_3 Irrradiado .	54
IV.2 - O Radical O_3^- em Matrizes Silimares.	56
IV.2.1 - Discussões Gerais e Comparações	57
IV.3 - Mecanismos de Formação e Destruição do O_3^-	58
IV.4 - Conclusões	58
REFERÊNCIAS	60

INTRODUÇÃO

A natureza das espécies paramagnéticas formadas por irradiação "X" ou "γ" nos cloratos e sais inorgânicos contendo Oxigênio, tem sido objeto de muitas investigações, usando a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Os espectros observados são complexos e uma clara identificação das espécies formadas tem encontrado muitas dificuldades. No entanto, progressos na caracterização dos defeitos formados podem ser obtido, se, ao lado de um exame dos espectros, um cuidadoso estudo da destruição e evolução das espécies formadas é utilizado.

A existência do radical O_3^- nos cloratos, percloratos e nitratos irradiados, tem merecido, nos últimos anos, a atenção de muitos pesquisadores. Seu estudo por R.P.E., absorção ótica e recentemente pelo efeito Raman, permitem precisar suas características.

Em particular, alguns autores, utilizando amostras enriquecidas com ^{17}O , provaram a existência de sítios inequivalentes, nos quais o radical O_3^- pode ser armadilhado.

O objetivo do nosso trabalho é o estudo em banda X e Q do radical O_3^- no Clorato de Sódio irradiado.

Ao lado de um tratamento térmico minucioso, utilizamos, além da R.P.E., para sua melhor caracterização, a absorção ótica e efeito Raman.

No Capítulo 1 temos a descrição das técnicas experimentais utilizadas para a preparação da amostra.

No Capítulo 2 Temos algumas generalidades sobre R.P.E. e apresentamos o tratamento teórico utilizado nos dados experimentais. Os resultados experimentais estão no Capítulo 3.

A identificação do radical O_3^- , discussões e comparações estão no Capítulo 4, junto com as conclusões.

C A P Í T U L O I

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

- I.1 - Preparação das Amostras
- I.2 - O Método de Laue
- I.3 - Orientação de Cristais
- I.4 - Irradiação dos Cristais
- I.5 - Número de Centros Criados
- I.6 - Estabilidade Térmica dos Defeitos

C A P Í T U L O I

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

I.1 - Preparação das Amostras

Para a produção dos monocristais de NaClO_3 e NaBrO_3 utilizamos o composto em pó, fornecido pelos laboratórios K & K (Merck ref. 6423).

Os monocristais foram crescidos por evaporação lenta a partir da solução aquosa saturada à temperatura ambiente.

Os cristais de NaClO_3 obtidos apresentam uma face natural de crescimento (001), a qual foi identificada facilmente por análises com raios-X.

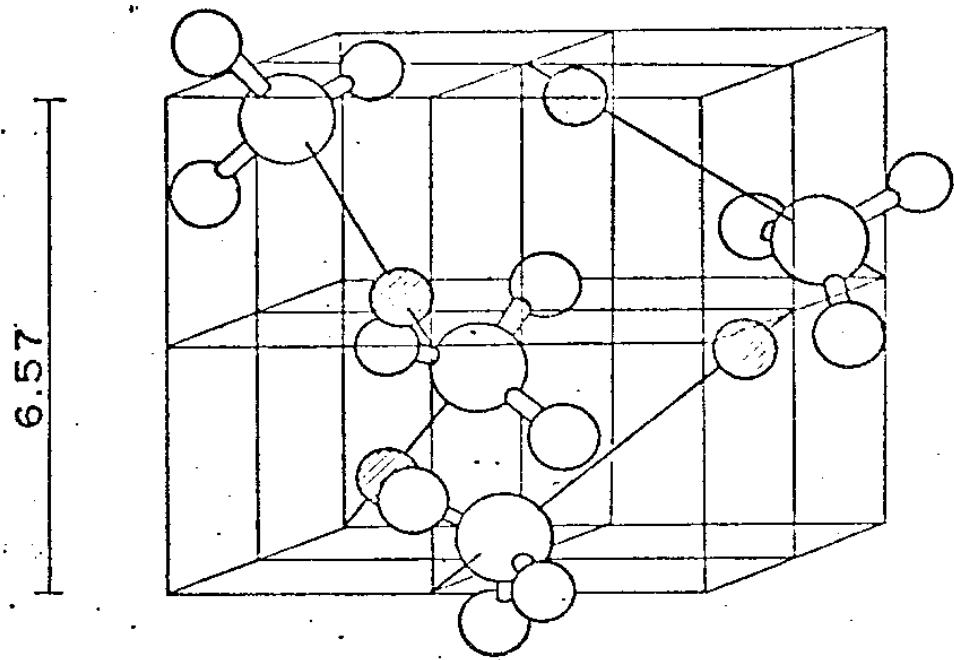
O Clorato de Sódio, NaClO_3 cristaliza numa estrutura cúbica e pertence ao grupo espacial $T^4(P2_13)$ ⁷, com quatro moléculas por célula unitária. O eixo nas três direções é $a_0 = 6,5756 \text{ \AA}$ ($T = 25^\circ\text{C}$).⁽¹⁾

Na Fig. I.1 temos a estrutura da célula unitária do NaClO_3 . A posição dos átomos na célula está na Tabela 1.

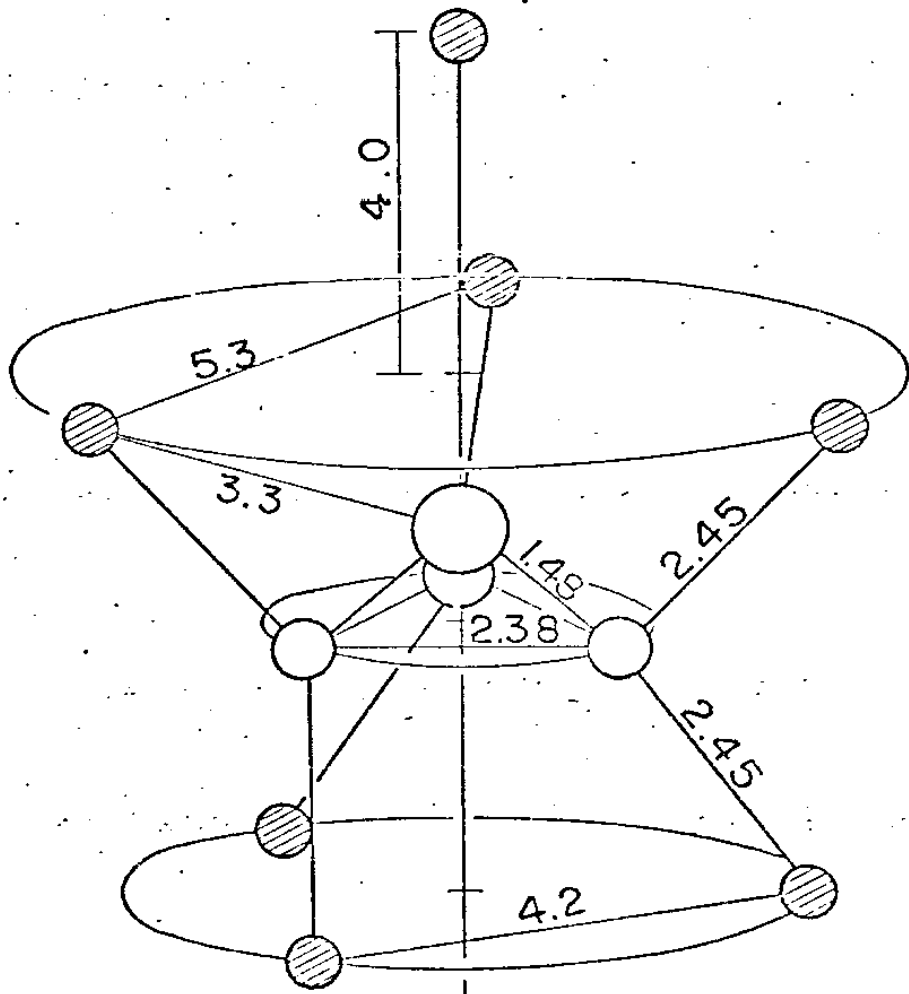
Tabela 1

Átomos	Na	Cl	O	Notação
	4a	4a	12b	Wyckoff
Posições	$C_3(4)$	$C_3(4)$	$C_1(12)$	Schoenflies

O Bromato de Sódio, que é isomorfo do Cloreto de Sódio, tem as faces naturais do cristal tetraédrico planos do tipo (111) e possuem a mesma estrutura e grupo espacial do NaClO_3 ⁽²⁾. O eixo nas três direções é $a_0 = 6.705 \text{ \AA}$ (1).



- Na
- O
- Cl



ESTRUTURA CRISTALINA DO

NaClO3

Fig.I.1

I.2 - O Método de Laue

O método de Laue consiste num feixe de radiação branca de um tubo de raios-X que incide num monocristal fixo e, assim, cada plano seleciona o comprimento de onda adequado para ser refletido nele, cada plano difrata um certo comprimento de onda, o qual satisfaz a lei de Bragg,

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (I.1)$$

para o valor particular de θ envolvido.

Os feixes difratados podem ter comprimentos de onda diferentes.

A câmara de Laue, como mostra a Fig. I.2, compõe-se de um sistema colimador (1) que orienta o feixe de raios-X; uma cabeça goniométrica (2), que permite orientar o cristal em uma direção definida e uma película plana, protegida da luz comum, a qual se localiza diante (A) ou atrás (B) da amostra, para receber os raios difratados.

Assim, se o filme é colocado em (A) temos transmissão, e se em (B), retrocesso.

Em ambos os métodos, todos os planos de uma zona difratam feixes pertencentes à superfície de um cone, cujo eixo é o mesmo da zona.

Estes feixes difratados formam um arranjo de pontos no filme, os quais ficam dispostos sobre curvas, elipses para os diagramas por transmissão e, hipérbolas para o caso do retrocesso.

Os pontos que caem sobre uma dessas curvas são devidos a planos de uma zona cristalográfica, ou seja, paralelos a uma direção que é chamada eixo da zona.

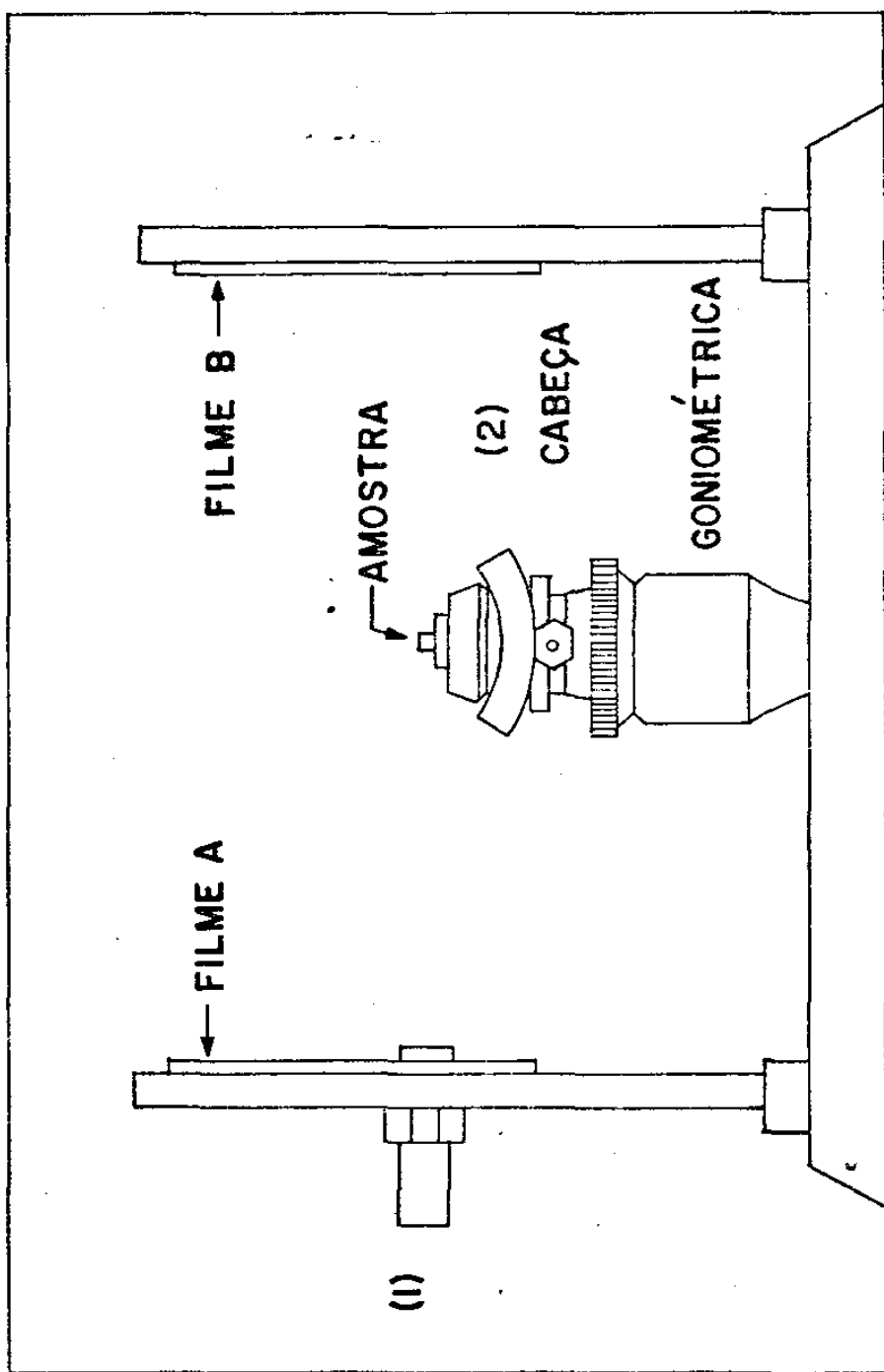


Fig. I.2

Se a direção do feixe de raios-X é coincidente com a direção de um eixo de simetria ao redor de seu centro (3,4).

I.3 - Orientação dos Cristais

A orientação das amostras foi feita através do método de Laue, descrito na seção anterior, utilizando um gerador de raios-X Rigaku.

O feixe de elétrons atinge um alvo de cobre, produzindo radiação branca, ou seja, com o espectro total (contínuo e discreto), sendo que a tensão de aceleração do feixe de elétrons foi de 40 KV e a corrente do filamento de 20 mA.

O processo usado foi o de retrocesso.

A Fig. I.3 mostra as figuras de Laue obtidas para o NaClO_3 sendo:

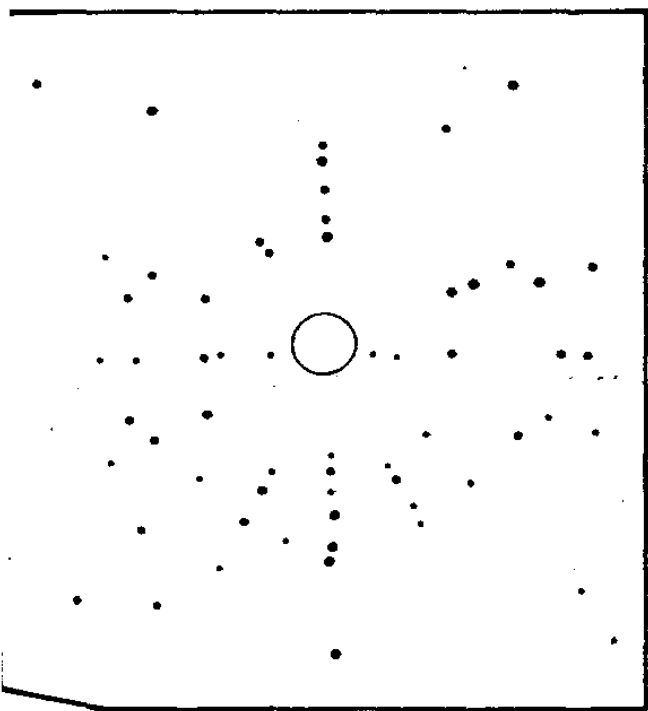
I.3-a) Raios-X paralelo a $[001]$

I.3-b) Raios-X paralelo a $[110]$

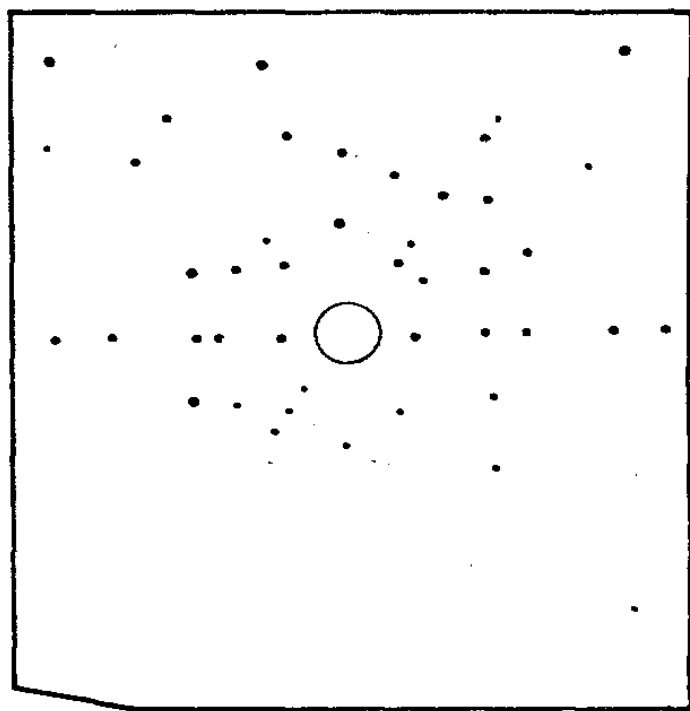
I.3-c) Raios-X paralelo a $[111]$

I.4 - Irradiação dos Cristais

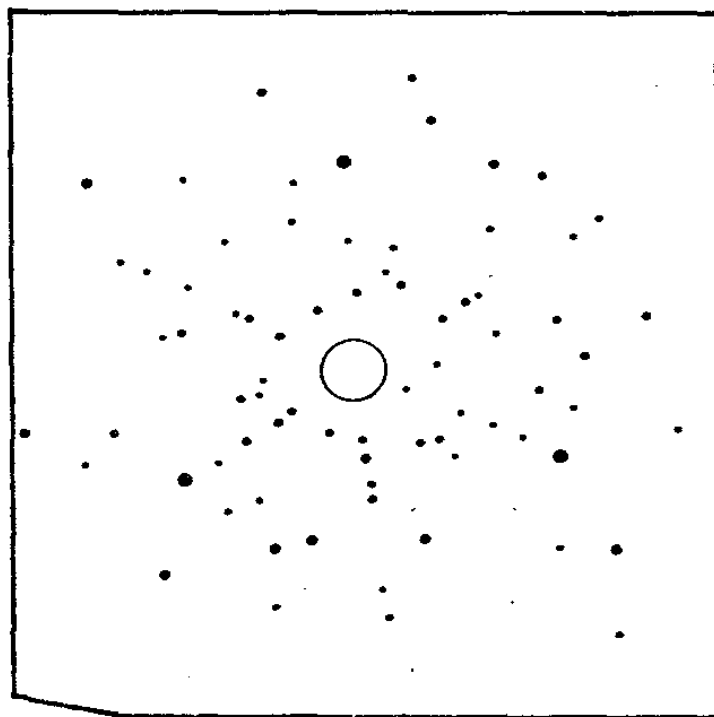
Os cristais foram irradiados com uma fonte de ^{60}Co existente no C.E.N.A. (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) em Piracicaba, S.P., que emite raios " γ " com aproximadamente 1,2 MeV e capacidade de ~ 2 Mrad/hora. As doses utilizadas foram da ordem de 3 Mrad e 10 Mrad. As radiações foram feitas à temperatura ambiente. Após a irradiação, os cristais de NaClO_3 e NaBrO_3 apresentaram uma cor alaranjada.



a) (001)



b) (110)



c) (111)

Fig. I. 3

I.5 - Número de Centros Criados

O número de defeitos paramagnéticos presentes nos cristais de NaClO_3 foi calculado utilizando como padrão uma amostra de DPPH com aproximadamente 10^{18} spins por grama (5).

O cálculo foi efetuado comparando as áreas das linhas R.P.E. do D.P.P.H. e NaClO_3 irradiado com 3 Mrad, tiradas nas mesmas condições e duplamente integradas por um computador Varian acoplado ao registrador do espectrômetro. Encontramos uma concentração da ordem de 10^{14} a 10^{16} centros/cm³. Evidentemente este cálculo é aproximado e esta concentração envolve todos os centros criados.

Para as matrizes cúbicas, onde podemos isolar o radical O_3^- por aquecimento térmico, encontramos para este radical uma concentração de 10^{14} centros/cm³ para o caso do NaClO_3 irradiado com uma dose de 3 Mrad.

Naturalmente para doses maiores esta concentração aumenta.

I.6 - Estabilidade Térmica dos Defeitos

Para analisarmos a estabilidade térmica dos defeitos criados, fizemos um estudo da variação da intensidade das linhas de R.P.E. em função do tempo para dois centros diferentes, utilizando o Clorato de Sódio em pó, irradiado a uma dose da ordem de 3 Mrad (Fig. I.4).

Analisando a Fig. I.4 observamos que os defeitos criados têm uma grande estabilidade, permanecendo estáveis por vários meses e ainda que o centro (B) apresenta uma "anomalia". Nos primeiros 30 dias, sua concentração aumenta para depois se estabilizar.

Dos centros criados, vemos que o centro (B) é o mais es
tável. Estas medidas foram feitas imediatamente após os cristais
serem irradiados.

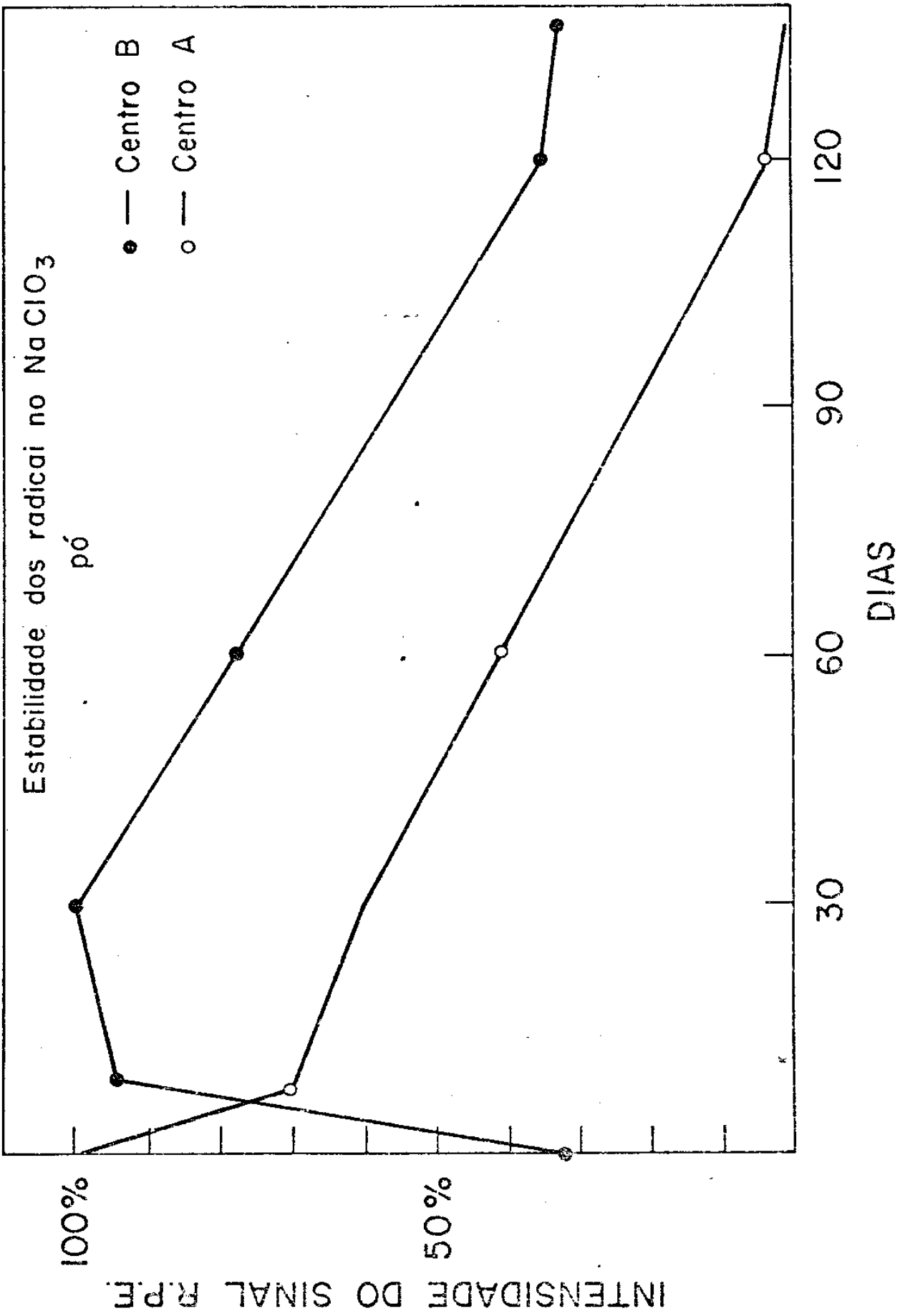


Fig. I.4

C A P Í T U L O I I

A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

- II.1 - A Técnica de R.P.E.
 - II.1.1 - O Aparelho
 - II.1.2 - Calibração do Campo Magnético
 - II.1.3 - Medidas de Frequência
- II.2 - Hamiltoniana de Spin
- II.3 - Caso particular $s = 1/2$
- II.4 - Correlação entre Simetria e Laue
- II.5 - Tratamento dos Dados Experimentais
 - II.5.1 - O Método de Schonland
 - II.5.2 - O Recozimento Térmico Isociano
 - II.5.3 - A Teoria de Redfield.

C A P Í T U L O I I

A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

II.1 - A Técnica de R.P.E.

O estudo de ressonância paramagnética eletrônica (R.P.E.) é limitado ao estudo de sistemas tendo elétrons desemparelhados ($S \neq 0$), como é o caso dos radicais livres.

Considerando uma pequena concentração de outros centros paramagnéticos, distribuídos aleatoriamente num meio diamagnético e suficientemente separados para haver interação magnética com os centros, temos que na ausência de campos magnéticos, os níveis de energia dos elétrons são duas vezes degenerados com energia E_0 .

Na presença do campo magnético, esta degenerescência é removida e os novos níveis são

$$E_1 = E_0 \pm \frac{1}{2} g\beta H_0 \quad (\text{II.1})$$

onde β é o magneton de Bohr, H_0 o campo magnético estático, e g o fator "g".

A técnica de R.P.E. consiste em induzir transições dipolares magnéticas entre estes níveis. Quando estas transições ocorrem há absorção de energia. Estas transições são induzidas quando aplicamos um campo magnético alternado H_1 com frequência ν .

Um campo oscilante na direção do campo estático modula o nível de energia do sistema de spin sem induzir transições. Se aplicado perpendicular ao campo estático, transições ocorrem quando

$$h\nu = g\beta H \quad (II.2)$$

Existem muitos livros sobre este tipo de espectroscopia (6 a 9).

Na Fig. II.1 temos um diagrama de blocos do espectrometro utilizado.

II.1.1 - O Aparelho

Para as medidas R.P.E. utilizamos um espectrômetro Varian E-12, com o campo magnético modulado a alta frequência (100 KHz) e com varreduras de 200 G durante um tempo de 4 minutos e a potência de micro-onda de 20 mW.

Para as medidas em banda X (9 cm) usamos uma ponte de micro-onda Varian E-101, que fornece micro-ondas entre 8.8 GHz e 9,6 GHz, potência máxima de 200 mW e a cavidade usada foi retangular com modo de vibração H_{102} e fator "Q" de qualidade mínima de 2.000.

Para banda Q (8 mm) a ponte de micro-ondas utilizada foi a Varian E-101, que permite trabalhar no intervalo de 34,4 GHz a 35,5 GHz, potência máxima de 200 mW e a cavidade foi a cilíndrica (10).

II.1.2 - Calibração do Campo Magnético

Para calibrar o campo magnético utilizamos medidas de R.M.N., através de um "kit" Varian WC-210 acoplado ao espectrômetro Varian E-12. As medidas de frequência foram feitas com um frequenciômetro Hewlett-Packard 5360 A com precisão de 10^{-6} .

Para banda X (campo da ordem de 3,5 KG) utilizamos a ressonância do proton, onde a seguinte relação é válida

$$H = 234,868 \nu \quad (II.3)$$

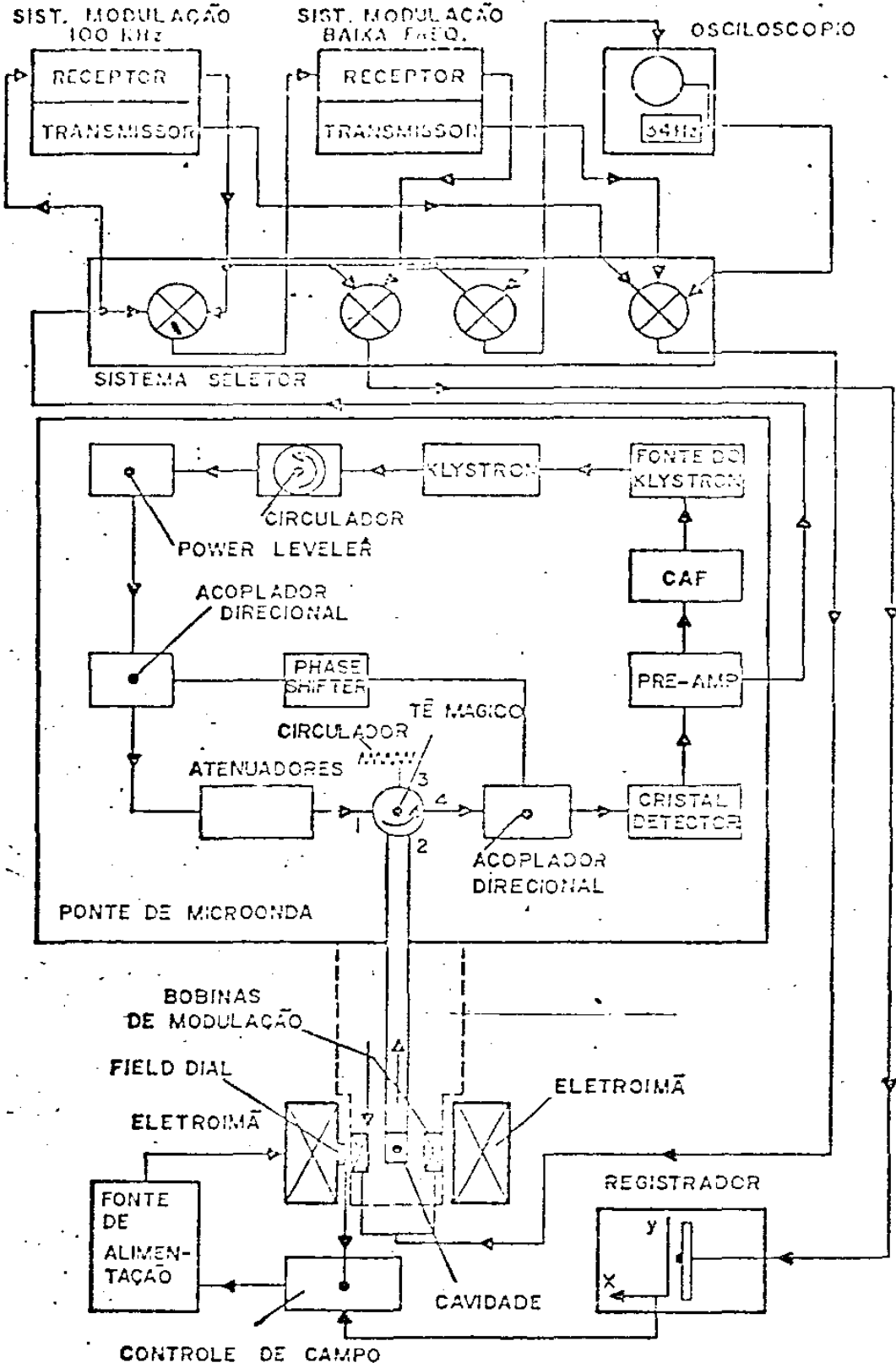


DIAGRAMA DO ESPECTÔMETRO DE R.P.E

Fig. II.1

Para a banda Q (campo da ordem de 12,4 KG) usamos a ressonância do deutério e a relação válida é

$$H = 1529,99 \nu \quad (\text{II.4})$$

Em ambos os casos a frequência é dada em MHz e o campo encontrado é em gauss (11).

II.1.3 - Medidas de Frequência

Para as medidas de frequência em banda X usamos o frequencímetro Hewlett-Packard 5360 e um conversor de frequência 5256 A que dá uma precisão de 10^{-6} .

Em banda Q utilizamos um frequencímetro Hewlett Packard modelo R532A que dá uma precisão de 10^{-4} .

II.2 - A Hamiltoniana de Spin

Uma maneira usual de tratar o problema dos radicais é expressar as interações que afetam os níveis das camadas eletrônicas em termo dos operadores Hamiltonianos.

Estes operadores quando aplicados à equação de Schrodinger permitem encontrar os níveis de energia permitidos e, se se inclui um campo magnético oscilante, a probabilidade das transições que são relevantes.

A Hamiltoniana envolve muitos termos, como a interação do campo magnético com spin eletrônico (interação Zeeman) e spin nuclear, a interação hiperfina que é a interação do spin eletrônico com o spin nuclear e a interação spin-spin entre outras.

Aqui, onde temos o efeito de um campo magnético sobre os níveis de energia de radicais paramagnéticos e, levando em

conta que o sistema a ser estudado possui apenas spin eletrônico diferente de zero, a Hamiltoniana de spin se reduz à interação Zeeman (12,13)

$$\mathcal{H} = -\beta \vec{H}_0 \cdot \vec{g} \cdot \vec{s} \quad (II.5)$$

onde \vec{H}_0 é o vetor de campo magnético, \vec{s} é o operador de spin eletrônico e \vec{g} é um tensor simétrico de segunda ordem que descreve a anisotropia do efeito Zeeman e cujos valores principais são g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} .

A Eq. II.5 pode ser expressa como

$$\beta \vec{H}_0 \cdot \vec{g} \cdot \vec{s} = \beta \sum_i \sum_j H_i g_{ij} s_j \quad (II.6)$$

onde i e j torna os valores x, y , e z .

Quando o sistema tem simetria axial, temos (14)

$$\beta \vec{H}_0 \cdot \vec{g} \cdot \vec{s} = \beta g H_z \tilde{S}_z + \beta g (H_x \tilde{S}_x + H_y \tilde{S}_y) \quad (II.7)$$

II.3 - Caso Particular de $S = 1/2$

Soluções da Eq. II.5 para $S = 1/2$ tem a forma

$$E_1 = 1/2 g \beta H \quad (II.8)$$

$$E_2 = -1/2 g \beta H \quad (II.9)$$

temos, então, dois estados de energia possíveis, onde

$$g = (L^2 g_{xx}^2 + M^2 g_{yy}^2 + N^2 g_{zz}^2)^{1/2} \quad (II.10)$$

L, M, N são os cossenos diretores do campo magnético em relação às direções dos valores principais de "g".

A Fig. II.2 mostra um esquema dos níveis de energia em função do módulo do campo magnético

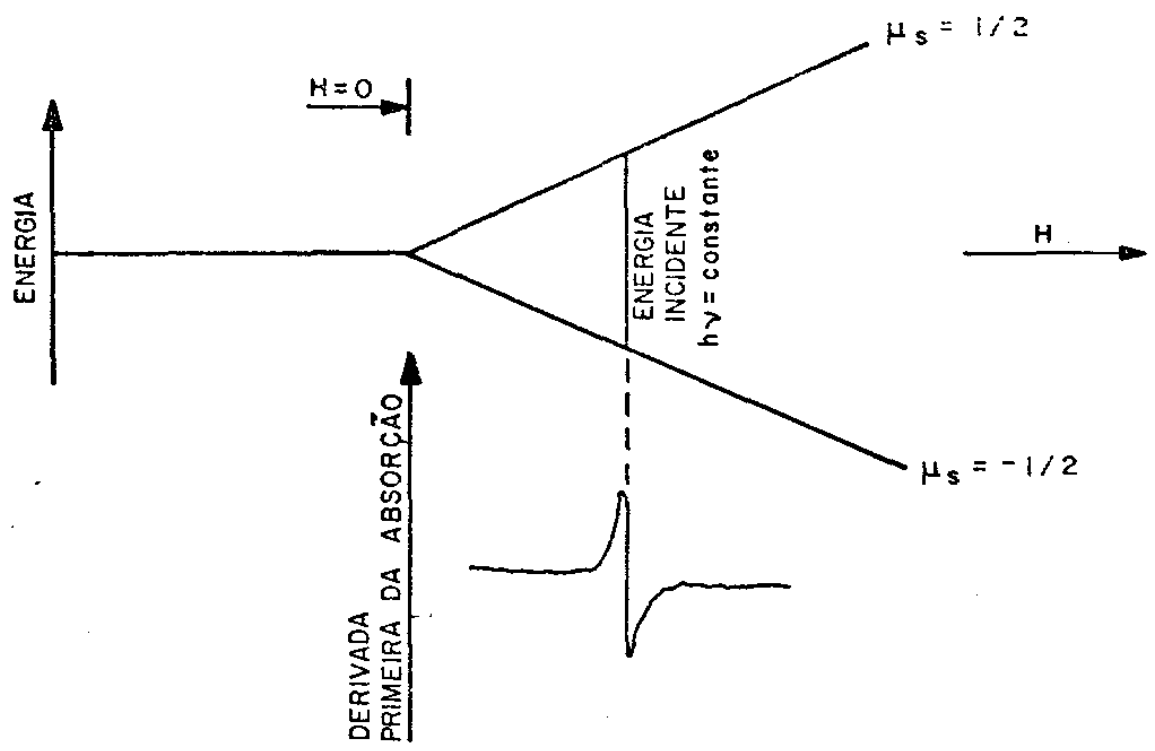


Fig. II.2

II.4 - Correlação entre Simetria e Laue

Supondo que as espécies paramagnéticas a serem estudadas estejam magneticamente isoladas e, que seu centro de gravidade ocupa um único sítio e posições equivalentes na cela unitária, a Hamiltoniana do sistema deve mostrar a simetria de Laue do sítio da espécie estudada. Para isto devemos impor alguma restrição nos parâmetros que descrevem o espectro.

Assim, sabendo *a priori* a simetria da espécie, podemos fazer alguma predição sobre os parâmetros da Hamiltoniana.

Rae ⁽¹⁵⁾ derivou expressões predizendo a variação do fator "g" com o campo magnético para várias simetrias de Laue.

Para o caso de termos um sítio de simetria 3m em um cristal cúbico, temos segundo estas previsões que para uma orientação qualquer existem quatro linhas dadas por

$$g_{1,2}^2 = a(\ell^2 + m^2 + n^2) + 2d(\ell m \pm mn \pm n\ell)$$

$$g_{3,4}^2 = a(\ell^2 + m^2 + n^2) + 2d(-\ell m \pm mn \pm n\ell)$$

(II.11)

onde ℓ , m , n são os cossenos diretores do campo magnético com respeito aos eixos do cristal.

Segundo estas equações, podemos prever então que para o campo magnético paralelo à direção $[001]$ temos uma única linha intensa; para o campo magnético paralelo a $[110]$ temos duas linhas de igual intensidade e, para o campo paralelo a $[111]$ duas linhas, sendo a relação de intensidade entre elas de 3:1, ao tirarmos espectro R.P.E. de um sítio de simetria $3m$ num cristal cúbico.

Na Fig. II.3 temos os espectros R.P.E. obtido por nós para o campo magnético nestas três direções mostrando este resultado para o NaClO_3 irradiado.

II.5 - Tratamento dos Dados Experimentais

II.5.1 - O Método de Schonland

O método de Schonland ⁽¹⁶⁾ consiste num método para a determinação do valor principal e a direção dos eixos principais do tensor g , para um complexo paramagnético num cristal simples através de medidas do valor g em três planos diferentes.

As medidas são feitas em relação aos eixos 0123 fixos no cristal.

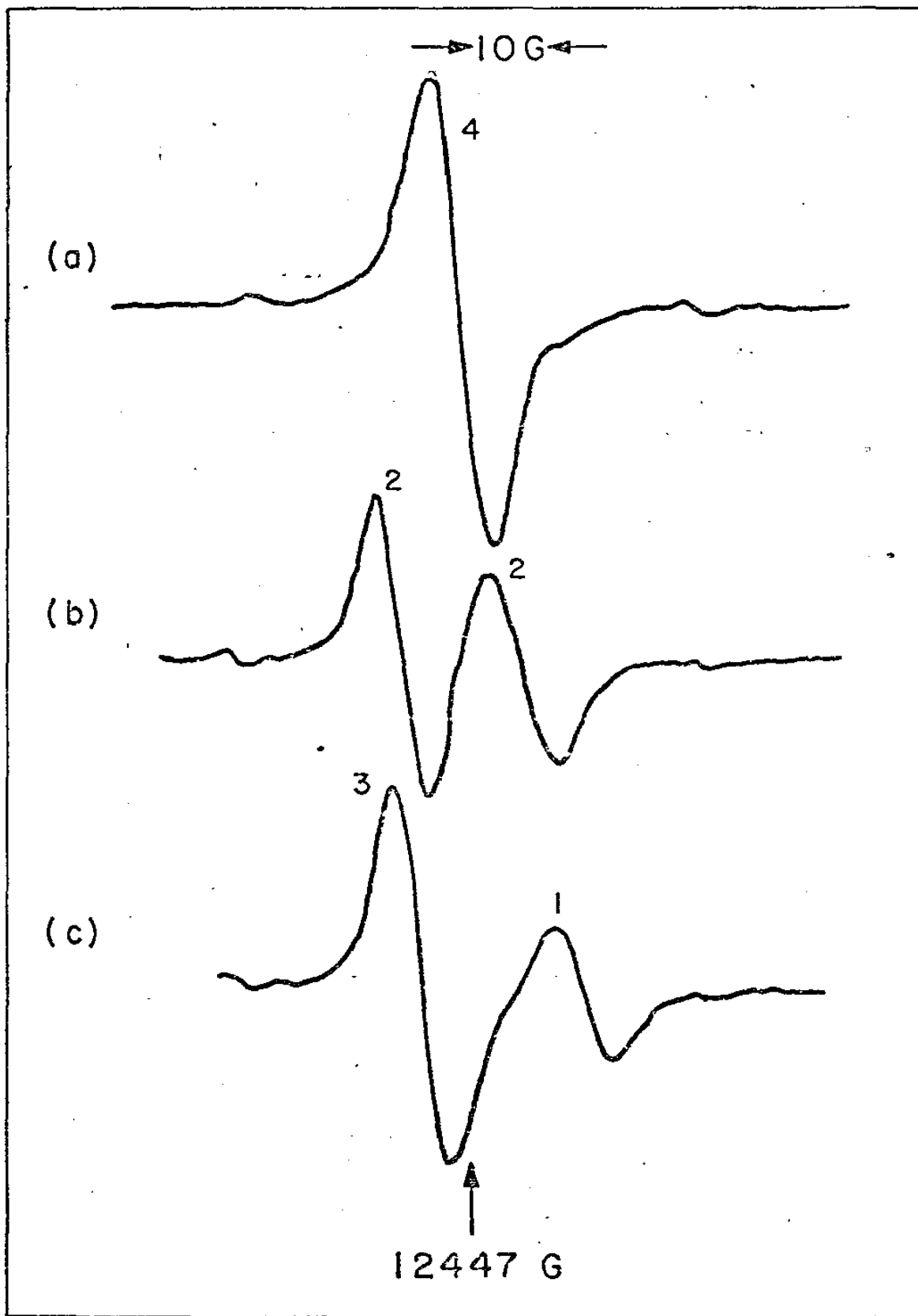
Temos então,

$$g^2 = \sum_{i,j=1}^3 A_{ij} \ell_i \ell_j \quad (II.12)$$

onde ℓ_1 , ℓ_2 , ℓ_3 são os cossenos diretores do campo magnético com respeito a estes eixos. Os A_{ij} dependem da escolha dos eixos ⁽¹⁷⁾.

Quando os A_{ij} são conhecidos, os valores de "g" e a direção dos eixos principais do tensor "g" são encontrados dia

DERIVADA DA ABSORÇÃO



CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

Fig. II.3

gonalizando a matriz A, ou seja, resolvendo a equação

$$\det (A - \lambda I) = 0 \quad (\text{II.13})$$

sendo $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ os valores quadrados de "g" e os cossenos diretores dos eixos principais satisfazem a equação

$$\sum_{j=1}^3 A_{ij} \ell_{kj} = \lambda_k \ell_{ki} \quad (\text{II.14})$$

$i = 1, 2$ e 3 e ℓ_{kj} ($j = 1, 2$ e 3) são os cossenos diretores da raiz λ_k , λ_k será o auto valor de A_{ij} e ℓ_k o auto vetor.

Segue, então, que o valor quadrado de "g" é dado por

$$g^2 = A_{11}\ell_1^2 + A_{22}\ell_2^2 + A_{33}\ell_3^2 + 2A_{22}\ell_1\ell_2 + 2A_{13}\ell_1\ell_3 + 2A_{23}\ell_1\ell_3 \quad (\text{II.15})$$

Nosso problema se reduz em determinar os 6 termos independentes de A_{ij} com relação a eixos fixos do cristal.

Para determinação dos A_{ij} procedemos da seguinte maneira. Fizemos uma rotação do campo magnético em torno de um eixo fixo do cristal e medimos o valor de g para diferentes ângulos, temos então de (II.13) que:

$$g^2 = \alpha + \beta \cos 2\theta + \gamma \sin 2\theta \quad (\text{II.16})$$

onde θ é a coordenada angular especificando a direção do campo magnético no plano de medida e, α , β e γ são funções de A_{ij} e dependem da relação do plano de medida com os eixos de referência e da origem θ escolhida.

Para uma determinação completa de α , β e γ temos que fazer uma rotação positiva do campo magnético em torno do eixo escolhido.

Nos três planos medimos o maior valor "g" denotado por g_+ , o ângulo θ_+ que é ângulo onde g_+ ocorrem e g_- que é o menor

valor de g encontrado.

Distingue-se as quantidades α , β e γ quando medidas no plano (12) por 3, no plano (31) por 2 e no plano (23) por 1 e o ângulo θ é medido nestes planos a partir de 01, 03 e 02 respectivamente no sentido da mão direita.

A partir de 2.16 segue que

$$g_+^2 = \alpha + \beta \cos 2\theta_+ + \gamma \sin 2\theta_+ \quad (\text{II.17})$$

de onde vem que

$$2\alpha = g_+^2 + g_-^2 \quad (\text{II.18})$$

E, calculando a derivada primeira em II.17, que é zero para $\theta = \theta_+$, temos

$$\gamma = \beta \operatorname{tg}(2\theta_+) \quad (\text{II.19})$$

Substituindo os valores de α , β e γ em II.17 temos

$$2\beta = (g_+^2 - g_-^2) \cos 2\theta_+ \quad (\text{II.20})$$

$$2\gamma = (g_+^2 - g_-^2) \sin 2\theta_+ \quad (\text{II.21})$$

Assim α , β e γ ficam determinados conhecendo-se g_+ , g_- e θ_+ consequentemente determinamos a partir de (II.17) g^2 .

II.5.2 - O Recozimento Térmico Isocrono

Para um mecanismo de formação e destruição, como é o caso dos radicais livres formados por irradiação em cristais iônicos, a variação da concentração da espécie com o tempo em função da temperatura para um processo de primeira ordem, é dado por

$$\frac{dI}{dt} = -K_T I \quad (\text{II.22})$$

Sendo K_T a constante de velocidade da reação uma função apenas da temperatura e pode ser calculada através da fórmula de Arrhenius.

$$K_T = K_0 e^{-E/KT} \quad (II.23)$$

Substituindo (II.23) em (II.24) temos

$$\frac{dI}{dt} = K_0 e^{-E/KT} I \quad (II.24)$$

de onde segue que

$$\frac{I}{I_0} = \exp K_0 t \exp(-E/KT) \quad (II.25)$$

Aplicando duas vezes logaritmo neperiano em (II.25) temos

$$\ln(\ln I/I_0) = \ln(K_0 t) - E/KT \quad (II.26)$$

onde E é a energia fornecida à espécie para quebrar a barreira de potencial que a mantém ligada, podendo assim se reorganizar, chamada de energia de ativação, K é constante de Boltzmann e K_0 é a constante absoluta da reação e não depende da temperatura e nem da concentração da espécie.

Logo, a partir de gráficos em papel monolog, graficando $\ln I/I_0$ na escala logaritmo e $1/T$ na escala linear, podemos encontrar a energia de ativação de uma espécie e seu fator de frequência que é dado por

$$v_0 = \frac{\beta E K_0 t}{KT_0^2} \quad (II.29)$$

onde T_0 é a temperatura ambiente em ($^{\circ}K$) e β o fator de aquecimento (11 e 18).

Para as variações de temperaturas usamos o sistema Varian E-257/WL-257.

II.6 - A Teoria de Redfield

O problema do estreitamento da largura de linha devido ao movimento de rotação da molécula foi estudado por Redfield (8).

O método proposto por ele é uma simples variação da teoria de perturbação para interações dependentes do tempo dada por

$$\mathcal{H}_i(t) = -\gamma \hbar \sum_j H_j I_j \quad (\text{II.30})$$

onde $i = x, y$ e z , e é válido quando temos T_1 (tempo de relaxação spin rede) e T_2 (tempo de relaxação spin spin) muito maior que τ_0 (tempo de correlação).

O tempo de correlação corresponde ao tempo médio que um dado par de spin está perto um do outro, antes de se difundirem.

Sempre temos uma barreira ao movimento de rotação e a energia de ativação para o movimento é dada por:

$$\tau_0 = \tau_{T \rightarrow \infty} e^{E/KT} \quad (\text{II.31})$$

onde $\tau_{T \rightarrow \infty}$ é o valor de τ_0 para temperaturas infinitas.

Assumindo que o campo externo tem a componente z dado por $|H_z|$ para um tempo τ_0 , então temos que o campo salta aleatoriamente de $\pm H_z$. Tal mudança ocorre porque o íon tem movimento relativo ao spin vizinho através de difusão.

O tempo de relaxação neste caso, é dado por

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^2 H_z^2 \tau_0 \quad (\text{II.32})$$

e uma vez que a largura de linha ΔH é dada por

$$\Delta H = \frac{h}{T_2 g \beta} \quad (\text{II.33})$$

e

$$H_z = \frac{\Delta g}{g} H \quad (\text{II.34})$$

onde $H = 12.400 \text{ G}$ é o campo magnético onde ocorre a ressonância em banda Q.

Substituindo II.31, II.33 e II.34 em II.32, temos

$$\Delta H = \gamma H^2 \frac{\Delta g^2}{g^2} \tau_{r \rightarrow \infty} e^{E/KT} \quad (\text{II.35})$$

Assim, através do estudo da variação da largura de linha com a temperatura, podemos encontrar $\tau_T \rightarrow \infty$ e a energia de ativação para o movimento rotacional.

As relações II.26, II.32 e II.35, serão de muita importância para nossas interpretações. Voltaremos a estas expressões no Capítulo de discussões e interpretações.

C A P Í T U L O I I I

RESULTADOS - EXPERIMENTAIS

III.1 - Medidas de Recozimento Térmico

III.1.1 - Recozimento Térmico Isocrono

III.1.2 - Energia de Ativação e Fator de Frequência

III.2 - Resultados R.P.E.

III.2.1 - Resultados à Temperatura Ambiente

III.2.2 - Resultados à Baixas Temperaturas

III.3 - Resultados de Absorção Ótica

III.4 - Generalização para o NaBrO_3 .

C A P Í T U L O I I I

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.1 - Medidas de Recozimento Térmico

III.1.1 - Recozimento Térmico Isocrono

As medidas R.P.E. para o recozimento térmico isocrono foram feitas em banda X, com o campo magnético modulado de 100 KHz e paralelo à direção $[001]$ no plano (100), utilizando cristais de NaClO_3 irradiado a uma dose da ordem de 10 Mrad.

O recozimento térmico isocrono consiste em aquecer a amostra a diversas temperaturas, dentro de um tempo t fixo. (11)

As medidas R.P.E. são tomadas primeiro à temperatura ambiente, depois deixamos o cristal permanecer na temperatura T durante um certo tempo t e deixamos o cristal voltar à temperatura ambiente e um novo espectro R.P.E. é tirado.

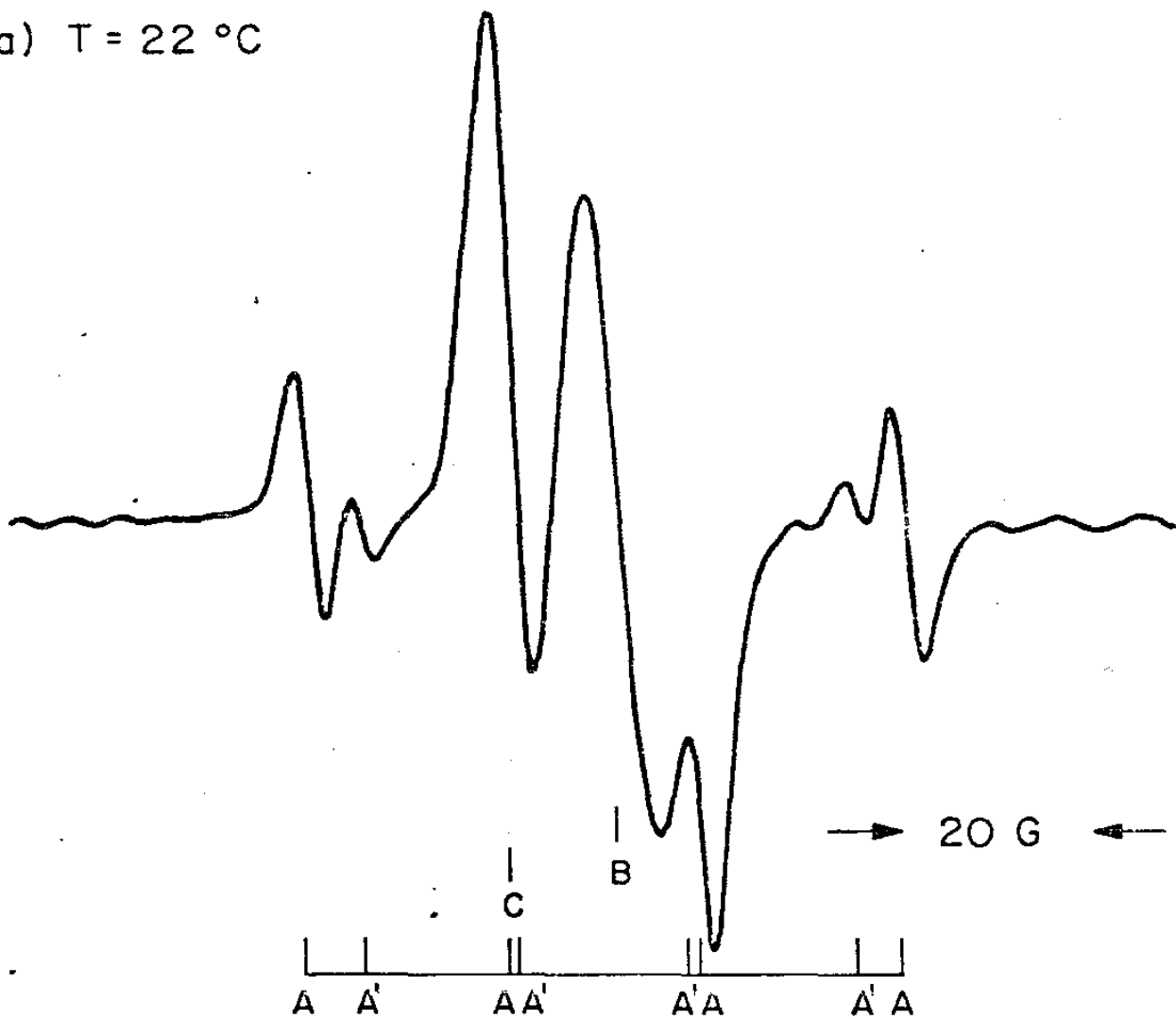
Fizemos este procedimento para várias temperaturas sempre em valores crescentes e t igual a 10 min.

Na Fig. III.1a e III.1b temos o espectro R.P.E. antes do recozimento e depois que atingimos 220°C .

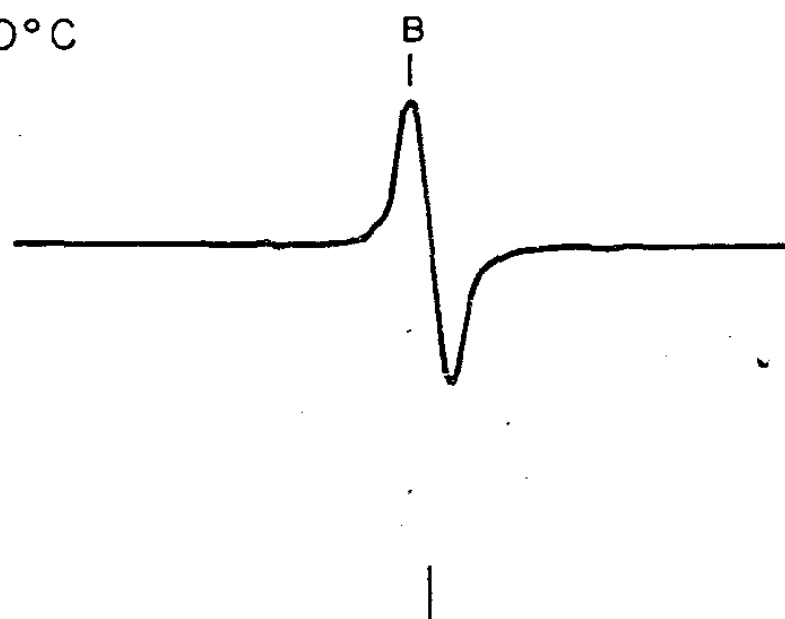
Podemos distinguir na Fig. III.1.a três grupos correspondentes a três tipos de centros:

a) Um grupo de raios (A e A') constituídos por dois quadrupletos hiperfinos correspondentes aos isotopos do ^{35}Cl e ^{37}Cl , os dois subgrupos tem intensidades relativas de 3:1 e os espaços entre as linhas, uma relação de 1:0.83 e foram atribuídas ao ClO_2 (19).

a) T = 22 °C



b) T = 220 °C



3215

CAMPO MAGNÉTICO (Gauss)

Fig. III.1

b) Na parte central do espectro, duas linhas B e C, sendo a linha (B) de grande intensidade e nenhuma delas apresentando estrutura hiperfina.

Analisando o espectro R.P.E. obtido em banda X para o NaClO_3 (Fig. III.2) em pó, vemos que há uma grande semelhança com o obtido para o monocristal.

Podemos assim associar a linha (b) do espectro em pó à linha (B) do espectro R.P.E. do monocristal.

Para o NaClO_3 em pó constatamos, através da Fig. I.4, que a linha (B) é a mais estável, o que também foi observado no monocristal (Fig. III.1.b).

Concluimos assim, que dos defeitos criados no NaClO_3 por irradiação, o radical responsável pela linha (B) é o mais estável.

Na Fig. III.3 temos a variação da intensidade relativa da linha R.P.E. em função da temperatura, para o centro B presente no monocristal de NaClO_3 irradiado.

Podemos observar (Fig. III.3) um aumento da concentração da linha (B) entre 50°C e 140°C . Esta anomalia, também observada nos espectros em pó, parece-nos ser específica de matrizes cúbicas (20).

Como veremos, este aumento está ligado à destruição simultânea do radical ClO_2 .

A linha central (B), sua identificação e sua destruição, constitui o tema central de nosso trabalho.

DERIVADA DA ABSORÇÃO

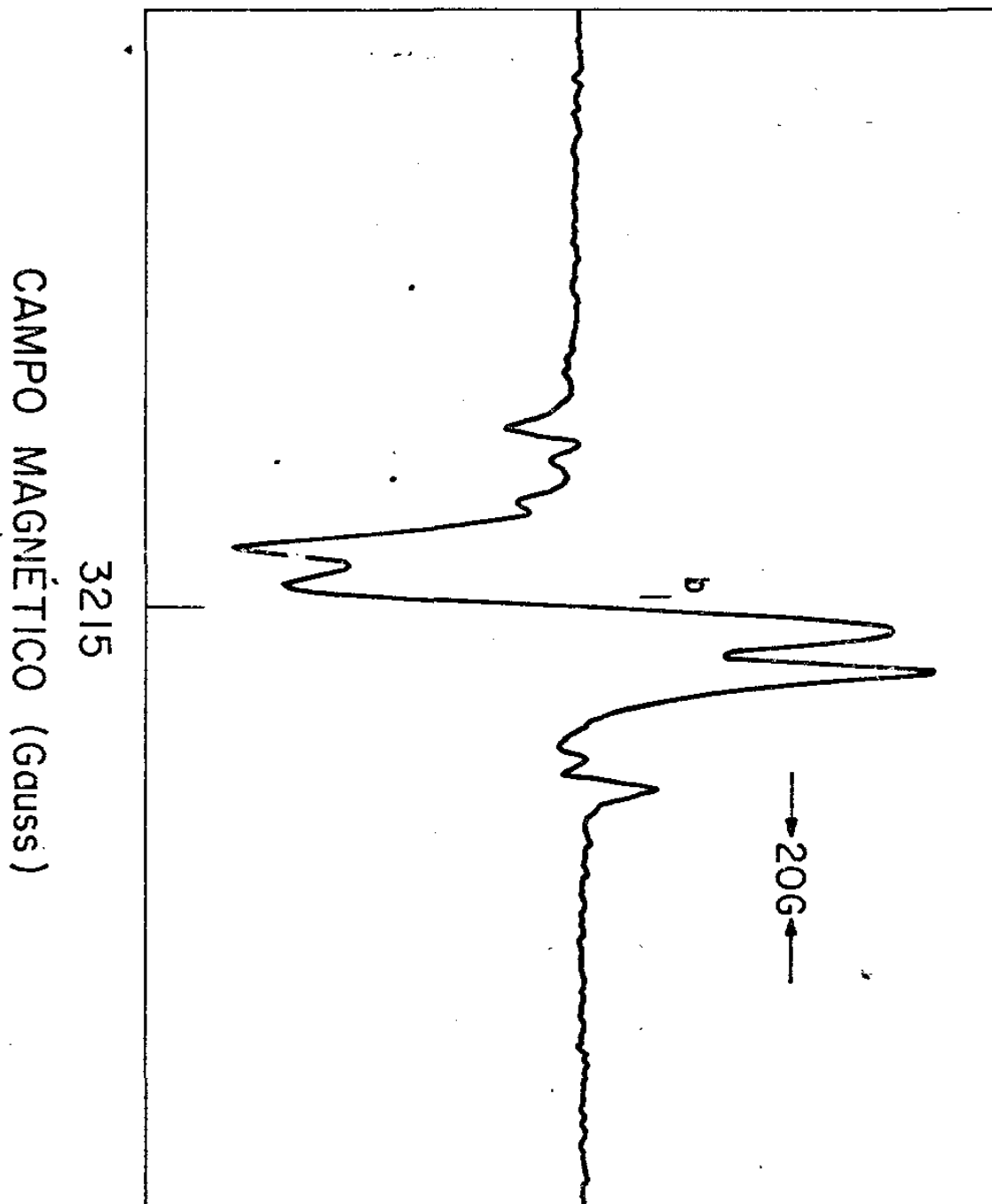


Fig. III.2

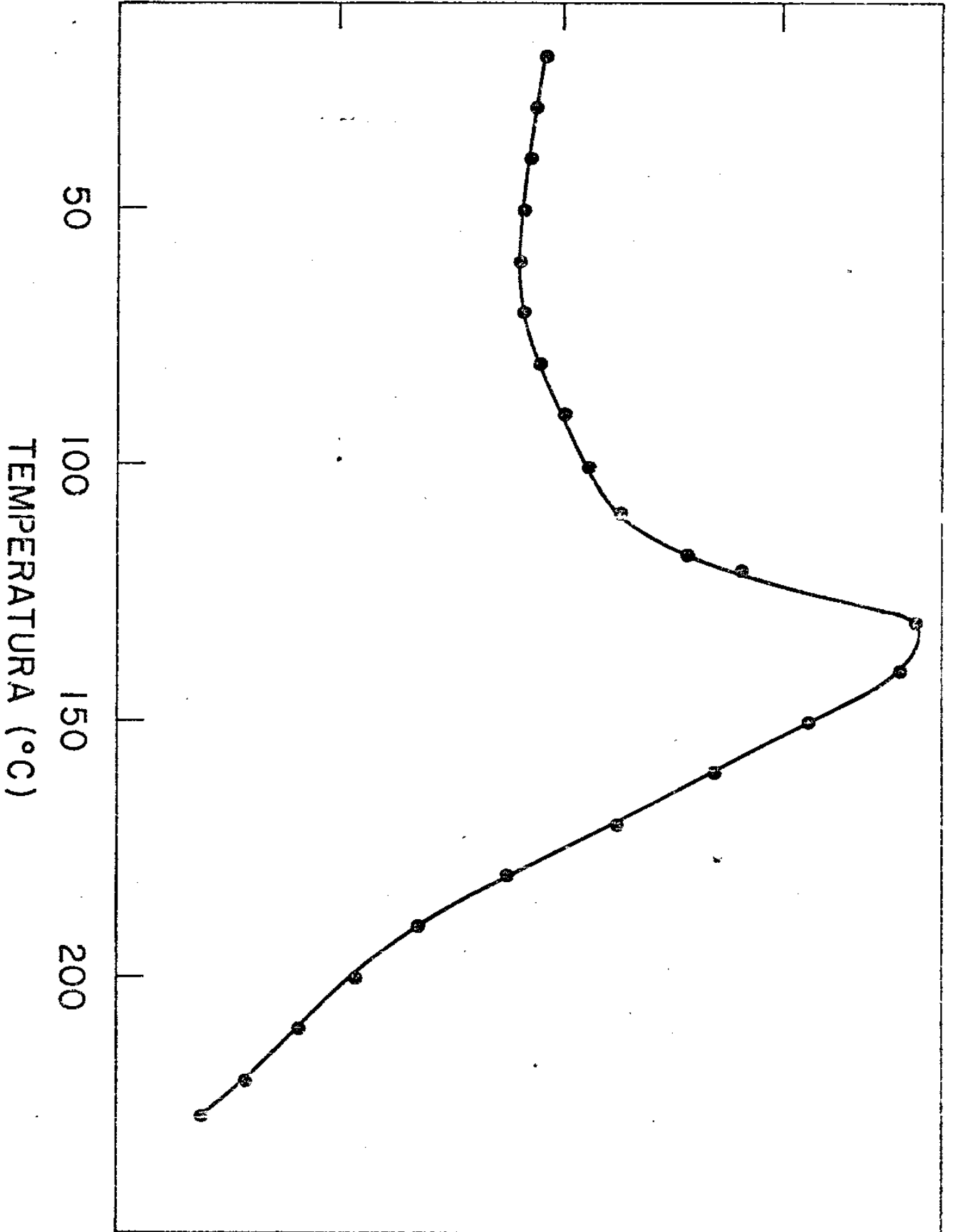
Fig.III.3

INTENSIDADE DO SINAL R.P.E (cm)

40

60

80



III.1.2 - Energia de Ativação e Fator de Frequência

Fazendo, com os pontos de Fig. III.3, um gráfico em papel monolog, colocando no eixo logaritmo $\ln I/I_0$ e no eixo milimetrado $1/T$, onde I_0 é a intensidade da linha R.P.E. máxima, (Fig. III.4) e aplicando a este gráfico a equação II.26 encontramos uma energia de ativação de aproximadamente 1,2 eV para o centro (B). Utilizamos os seguintes valores para os cálculos

$$\beta = 0.08 \text{ } ^\circ\text{K/s}$$

$$t = 3 \times 10^2 \text{ s}$$

$$T = 300 \text{ } ^\circ\text{K}$$

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

O erro estimado para a energia de ativação foi de - 0,15 eV.

A partir da equação II.27 encontramos o fator de frequência da ordem de 10^{12} s^{-1} .

E (eV)	ν (s^{-1})
- 1,2	- 10^{12}

Tabela III.1

III.2 - Resultados de R.P.E.

Depois dos resultados obtidos após o recozimento térmico, onde constatamos que apenas o centro (B) permanece depois do recozimento térmico (Fig. III.1), resolvemos fazer nossas medidas R.P.E. com cristais de NaClO_3 irradiados com uma dose da ordem de 10 Mrad e depois recozidos, uma vez que o nosso objetivo é identificar a que centro paramagnético pertence a linha (B).

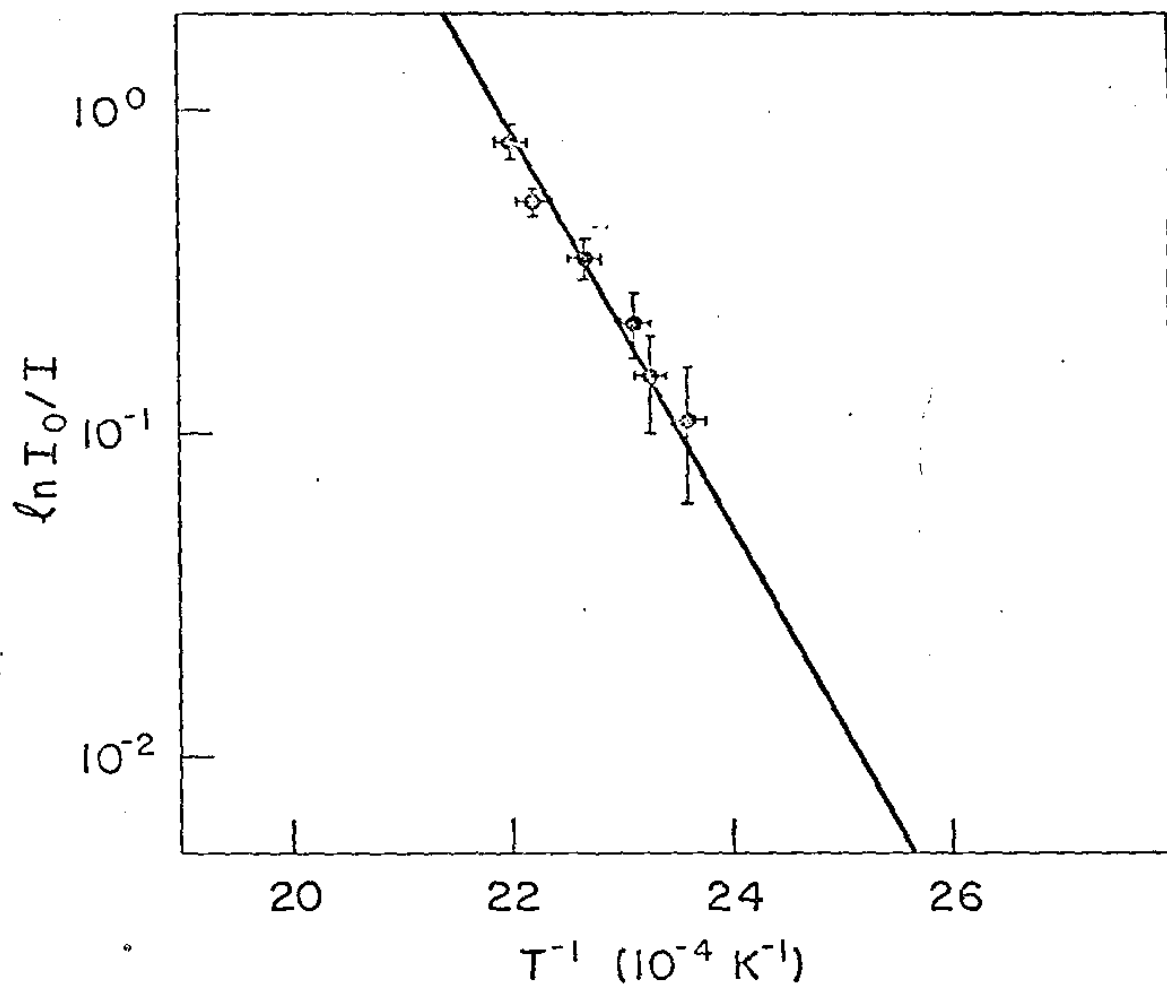


Fig. III.4

III.2.1 - Medidas R.P.E. à Temperatura Ambiente

Iniciamos nossas medidas R.P.E. à temperatura ambiente em banda "X".

Na Fig. III.5 temos a variação angular $H \times \theta$ para o plano (001), onde constatamos que não há nenhuma variação do campo magnético com o ângulo.

O valor de "g" encontrado para banda "X" foi $g_{\text{médio}} = 2.010 \pm 0.001$.

Como em banda "Q" temos uma melhor resolução dos espectros, daqui para frente todas as medidas serão em banda "Q".

Na Fig. III.6 (a, b e c) temos a variação angular $H \times \theta$ obtida para os planos (001), (110) e (111).

Observamos a presença de quatro linhas diferentes que denotamos por B_1 , B_2 , B_3 e B_4 .

Pelas figuras II.3 e III.6 temos que os espectros podem ser descritos pela Hamiltoniana de spin anisotrópica dada pela equação II.5 e com spin efetivo 1/2.

Aplicando o método de Schonland aos dados experimentais, encontramos o valor das componentes do tensor "g" para as quatro linhas e respectivos cossenos diretores em relação aos eixos $[001]$, $[110]$ e $[\bar{1}10]$ (Tabela III-2).

Analisando a tabela III.2 vemos que dentro do erro experimental as quatro linhas têm as mesmas componentes do tensor "g", o que nos levou a concluir que as quatro linhas são quimicamente equivalentes, ocupando sítios equivalentes na rede do NaClO_3 , porém são magneticamente inequivalentes.

Concluimos, assim, que o radical B tem spin efetivo 1/2, nenhuma interação hiperfina, tensor "g" com componentes dadas por $g_{\perp} = 2.010 \pm 0.001$ e $g_{\parallel} = 2.007 \pm 0.001$, $g_{\text{médio}} = 2.009$

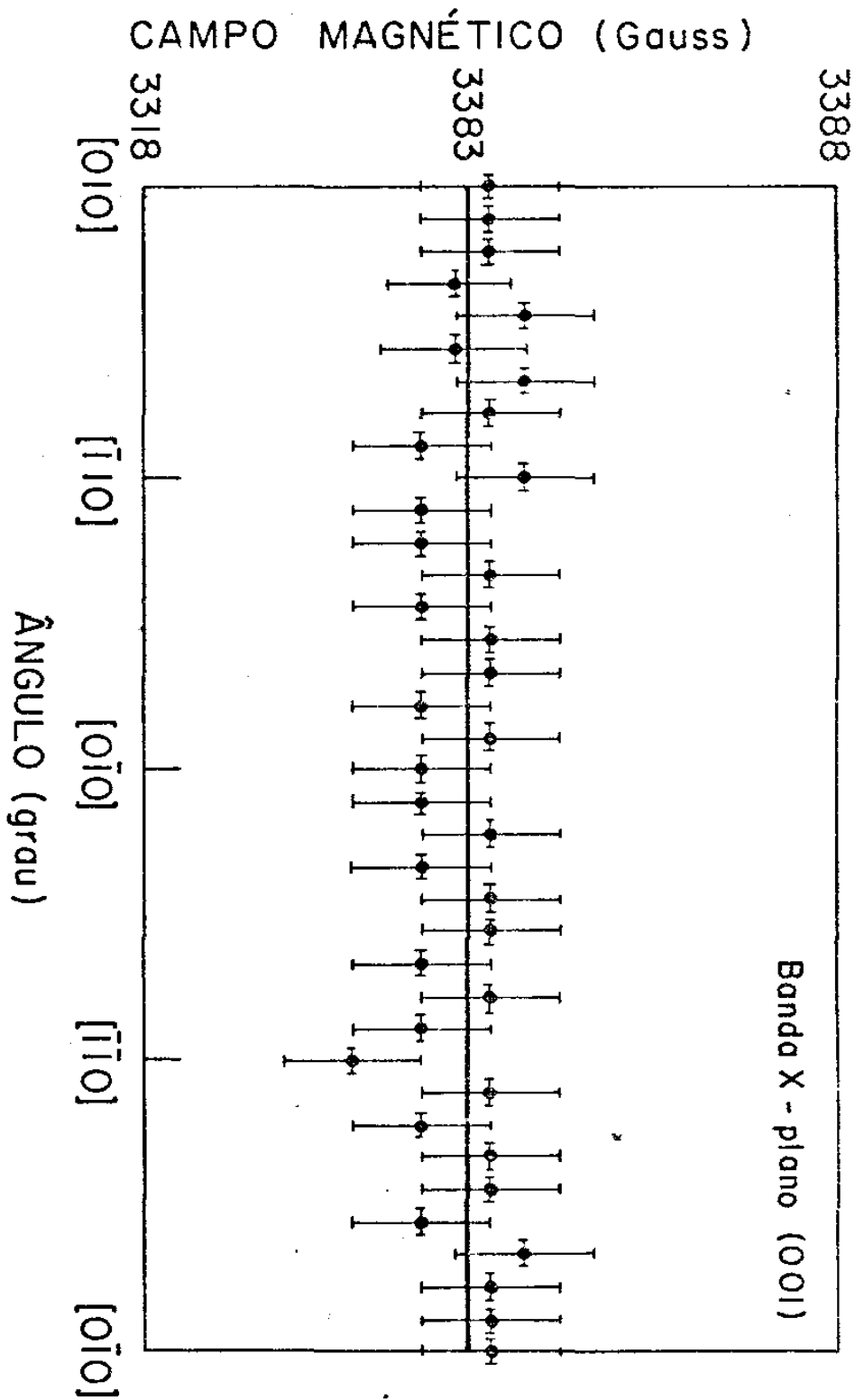
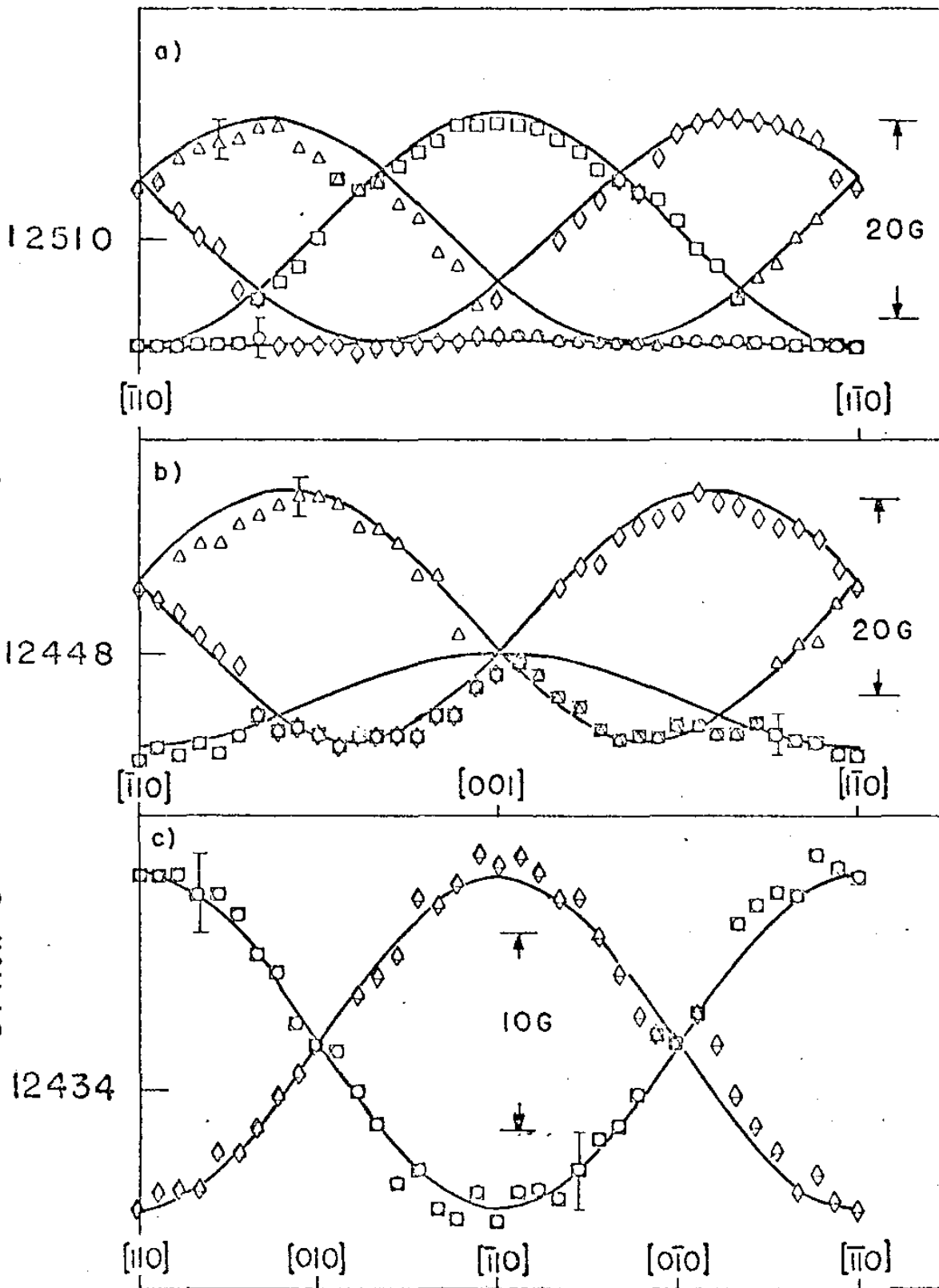


Fig. III.5

CAMPO MAGNETICO (GAUSS)



ÂNGULO (GRAUS)

Fig. III.6

TABELA III.2

		Cossenos Diretores		
Tensores g		[110]	[110]	[001]
B ₁	$g_{xx} = 2.011$	0.000 (90°)	1.000 (0°)	0.000 (90°)
	$g_{yy} = 2.011$	0.594 (53,8°)	0.000 (90°)	0.803 (36,5°)
	$g_{zz} = 2.007$	0.803 (36,5°)	0.000 (90°)	-0.594 (126,4°)
B ₂	$g_{xx} = 2.011$	0.000 (90°)	1.000 (0°)	0.000 (90°)
	$g_{yy} = 2.011$	-0.594 (126,4°)	0.000 (90°)	0.803 (36,5°)
	$g_{zz} = 2.007$	0.803 (36,5°)	0.000 (90°)	0.594 (126,4°)
B ₃	$g_{xx} = 2.011$	1.000 (0°)	0.000 (90°)	0.000 (90°)
	$g_{yy} = 2.010$	0.000 (90°)	0.600 (53,1°)	0.799 (36,9°)
	$g_{zz} = 2.006$	0.000 (90°)	0.799 (36,9°)	-0.600 (126,8°)
B ₄	$g_{xx} = 2.011$	1.000 (0°)	0.000 (90°)	0.000 (90°)
	$g_{yy} = 2.010$	0.000 (90°)	-0.602 (126,0°)	0.797 (37,1°)
	$g_{zz} = 2.006$	0.000 (90°)	0.797 (37,1°)	0.602 (52,9°)

OBS.: $\Delta g = \pm 0.001$

com eixos de simetria ao longo da diagonal do cubo e tem quatro sítios equivalentes.

A cada sítio corresponde portanto três orientações - possíveis do defeito criado.

À temperatura ordinária o defeito efetua rápidas reorientações em torno do eixo $[111]$, que é observado pela simetria "axial" aparente encontrada para o tensor "g".

III.2.2 - Medidas à Baixas Temperaturas

Como vimos, podemos associar a simetria "axial aparente" encontrada para o radical (B) com o fato de que a temperatura ambiente os radicais possuem movimento de rotação muito rápido.

Sabendo que a baixas temperaturas este movimento diminui, fizemos um estudo R.P.E. para baixas temperaturas.

Fizemos também medidas R.P.E. em banda "Q" com a temperatura variando da ambiente até 113°K , com o campo magnético variando no plano $(\bar{1}10)$ e utilizando um monocristal de NaClO_3 irradiado com uma dose de 10 Mrad e depois recozido.

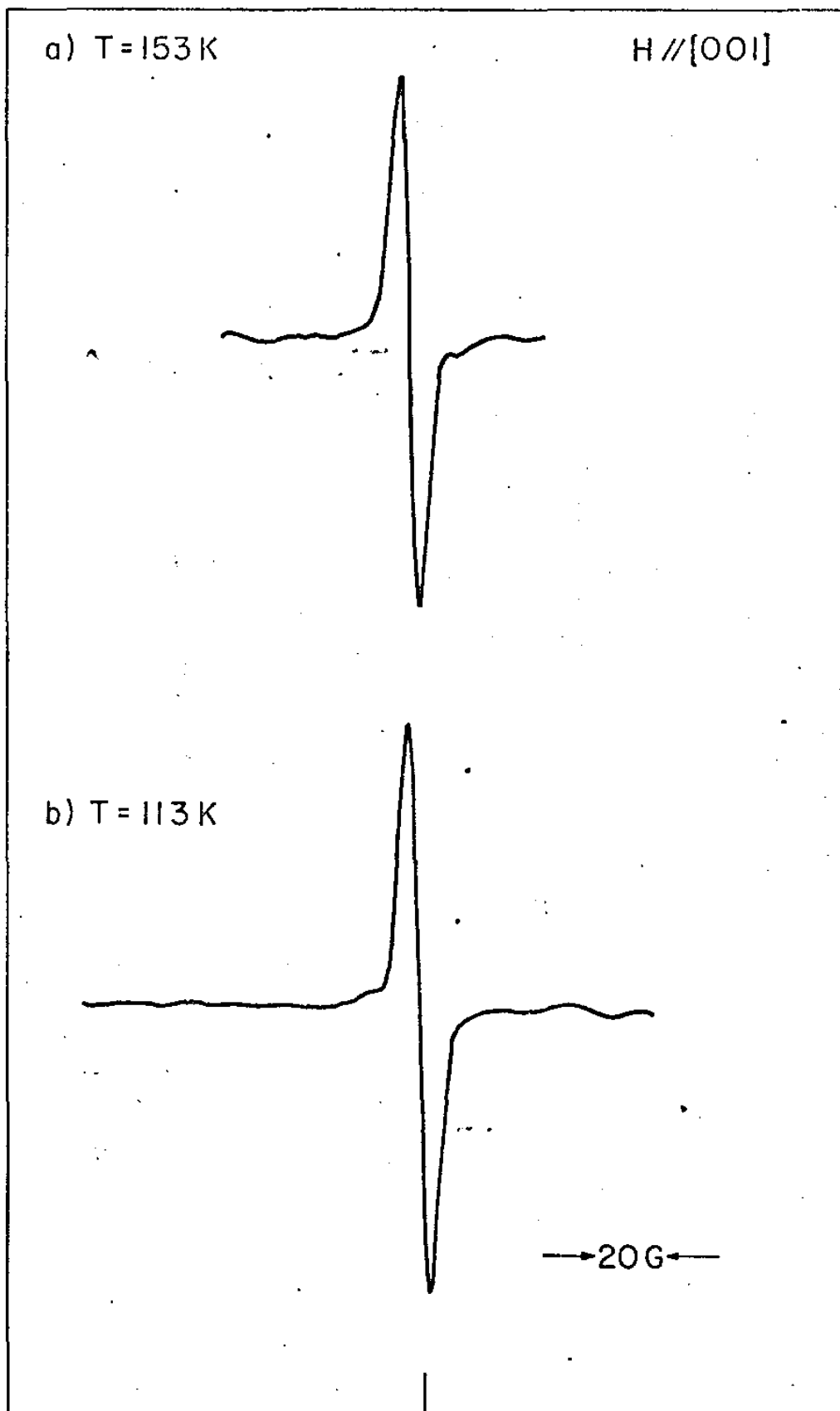
Nas Figuras III.7 (a e b), III.8 (a e b) e III.9 (a e b) temos os espectros R.P.E. obtidos para as temperaturas de 153°K e 113°K , para as orientações $[001]$, $[110]$ e $[111]$ respectivamente.

O gráfico da variação do valor "g" com a temperatura para os quatro sítios observados estão:

a) Para o campo magnético paralelo à direção $[001]$, onde as quatro linhas correspondente a cada sítio estão superpostas, na Fig. III.10.

b) Para o campo magnético paralelo à direção $[110]$, onde as linhas correspondentes aos sítios B_1 e B_2 estão super-

DERIVADA DA ABSORÇÃO



12400

CAMPO MAGNÉTICO (Gauss)

Fig. III. 7

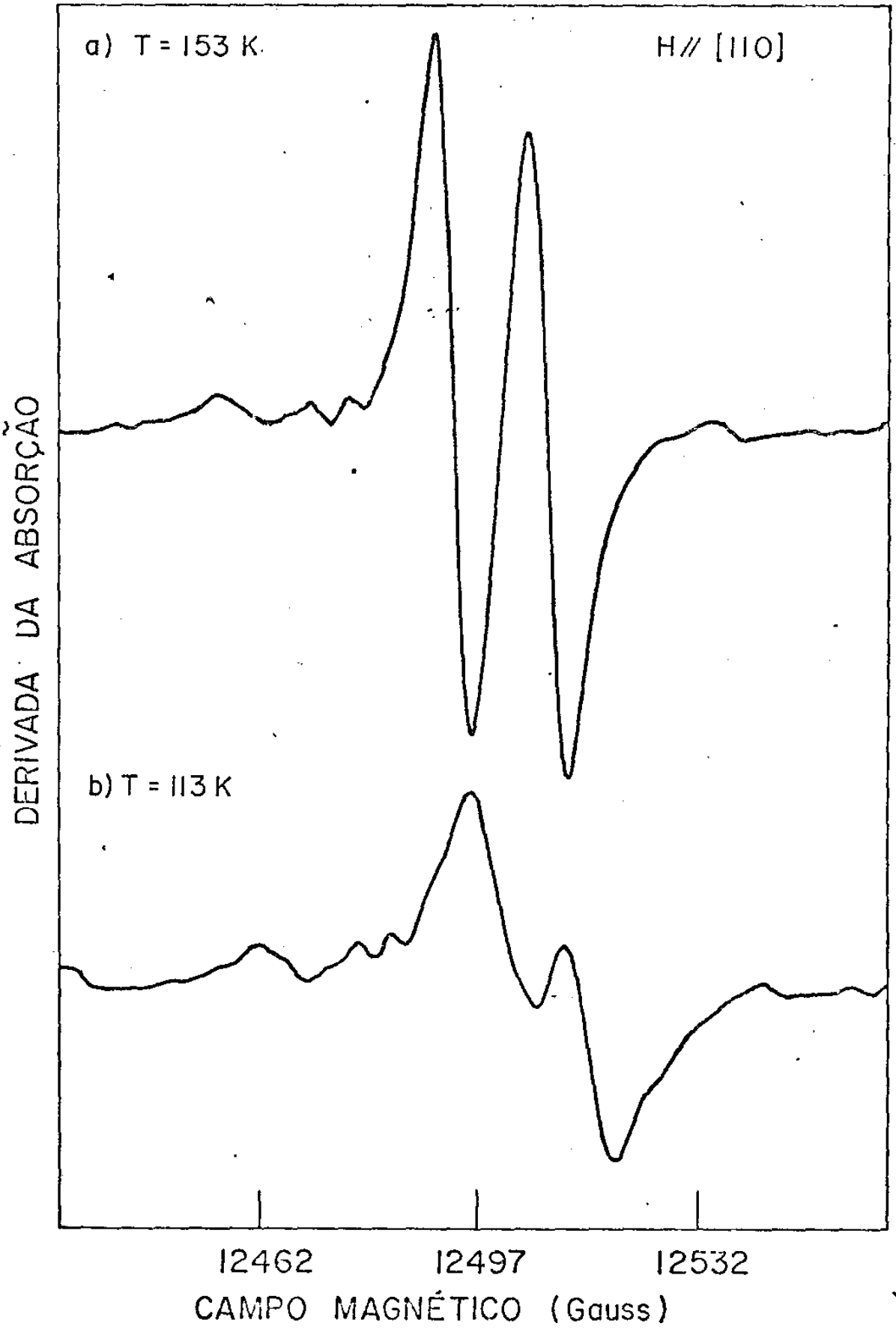


Fig. III 8

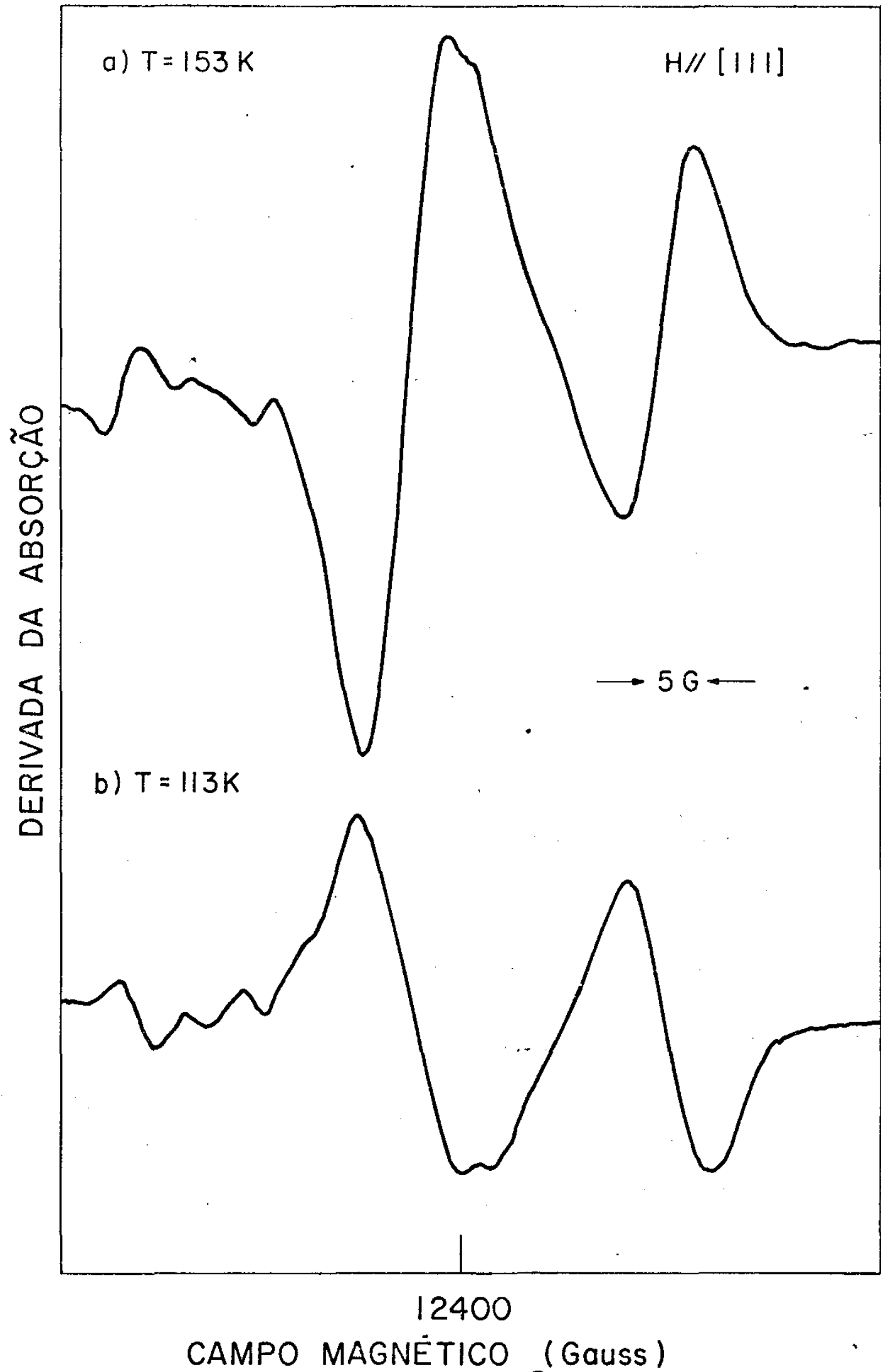


Fig. III.9.

postas, na Figura III.10-a e onde as linhas correspondentes aos sítios B_3 e B_4 estão superpostas, na Figura III.10-b.

Dentro do erro experimental podemos dizer que o fator "g" independe da temperatura.

Para um estudo da largura de linha fizemos um gráfico da separação entre as linhas como função da temperatura, para $H // [110]$ (Fig. III.11) e $H // [111]$ (Fig. III.12).

Na Fig. III.13 temos a variação da largura de linha para o campo magnético paralelo e perpendicular à diagonal do cubo.

Observamos na Fig. III.13 que a largura de linha é praticamente independente da temperatura, quando o campo magnético é paralelo à direção $[111]$, mas aumenta para baixas temperaturas ($T < 110^\circ K$) quando o campo magnético é perpendicular à diagonal do cubo.

Esta diminuição da largura de linha para altas temperaturas pode ser interpretada como um aumento do movimento de rotação em torno do eixo trigonal, sendo que isto deixa as moléculas orientadas aleatoriamente e o efeito na ressonância do radical em observação é justamente o de unir as linhas ao invés de separá-las, impedindo assim a medida de outras componentes do tensor "g" (g_{xx} e g_{yy}).

Usando a teoria de Redfield ⁽⁸⁾ para a variação da largura de linha da figura III.13 e para uma provável flutuação do valor g de $(g_{xx} - g_{yy})/2 = 0.003$, calculamos o tempo de correlação ou período rotacional $\tau_{T \rightarrow \infty} = 4 \times 10^{-10}$ sec, e uma energia de ativação de 10 meV para o movimento rotacional, que corresponde aproximadamente onde a Fig. III.13 apresenta o começo do alargamento da largura de linha.

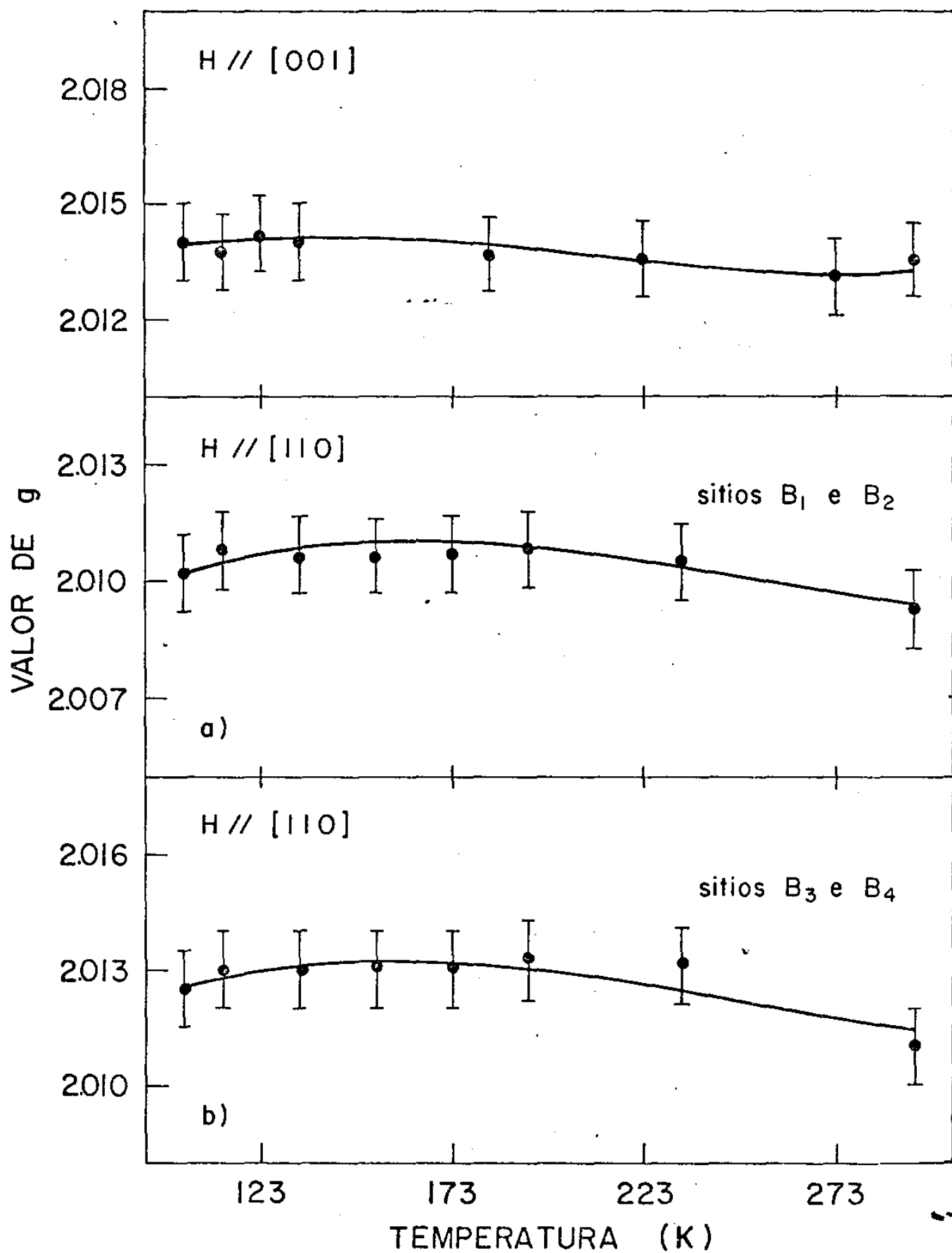
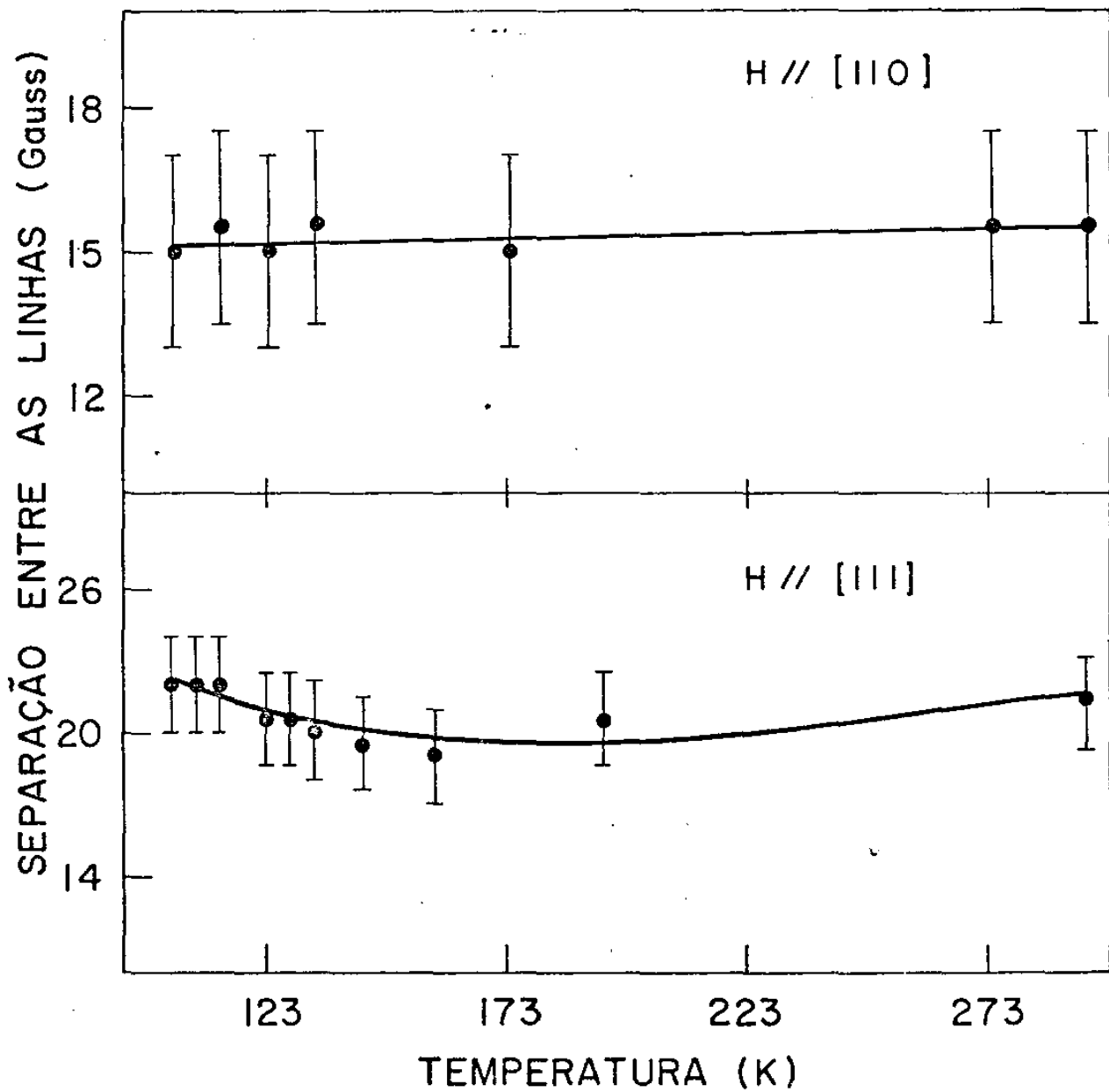


Fig. III.10



Figs. 11e12

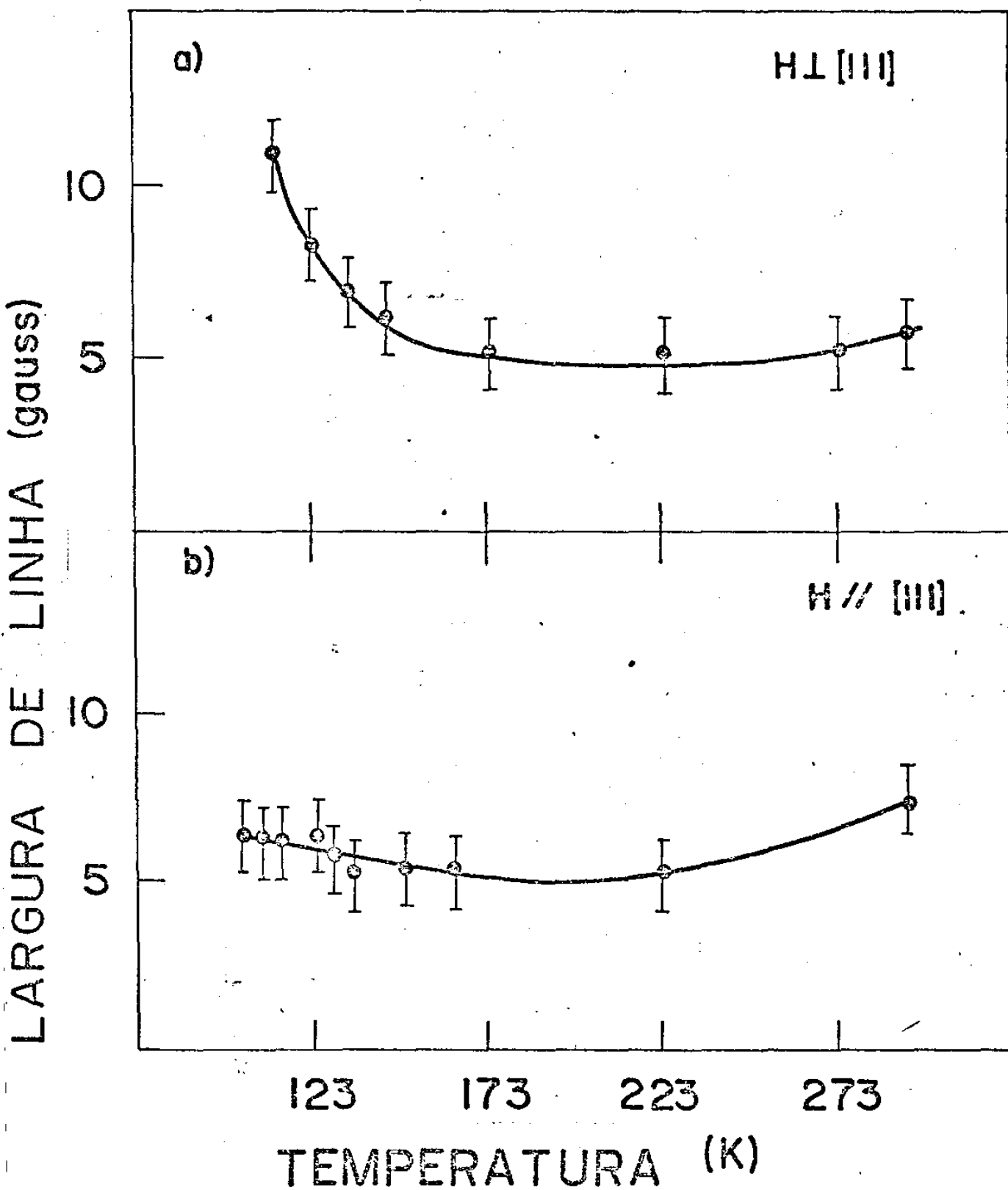


Fig. III.13

III.3 - Resultados de Absorção Óptica

Na Fig. III.14a, b, c e d, estão os espectros de absorção óptica obtidos por G.M. Gualberto ⁽²¹⁾ para cristais de NaClO_3 puro ($T = 300^\circ\text{K}$) e irradiado com 10 Mrad ($T = 300^\circ\text{K}$, 80K, 4K) respectivamente.

Podemos observar que para o cristal irradiado há uma banda bem intensa em torno de 4300 Å na temperatura ambiente e a baixas temperaturas os espectros começam ter uma resolução melhor.

Quando atingimos a temperatura de 4,2 K temos uma nítida resolução da estrutura fina.

Esta banda de absorção foi atribuída ao radical O_3^- , e a banda em torno de 3100 Å ao radical ClO_2 .

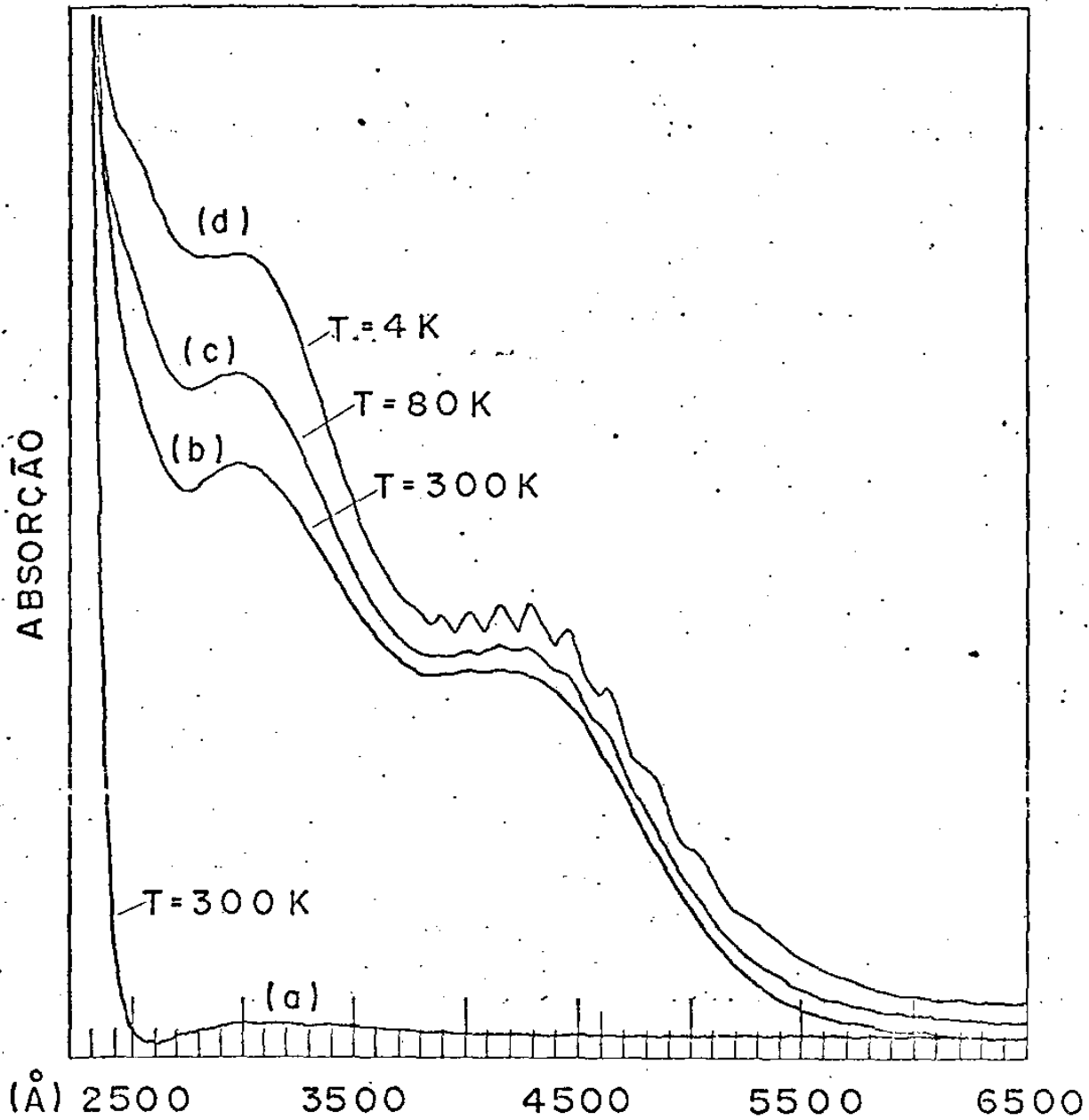
III.4 - Generalização para o NaBrO_3

Com o intuito de termos um maior suporte para nossos resultados, fizemos algumas medidas R.P.E. com cristais de Bromato de Sódio, NaBrO_3 que é isomorfo ao NaClO_3 , irradiado a uma dose de 3 Mrad na temperatura ambiente.

Na Fig. III.15-a temos o espectro R.P.E. obtido em banda X, para o campo magnético numa orientação qualquer no plano (110) à temperatura ambiente.

É importante notar que as duas linhas de campo menor C e C' pertencem ao centro paramagnético identificado como O_3^- por Gamble e outros ^(22, 23, 2) e com componentes do tensor g dado por $g_{\perp} = 2.022 \pm 0.001$ e $g_{\parallel} = 2.004 \pm 0.001$ e $g_{\text{médio}} = 2.013$ e com eixos de simetria ao longo da direção [111].

A linha de campo maior (D) foi encontrada como sendo isotópica, com $S = 1/2$ e sem estrutura hiperfina e com $g_{\text{médio}} = 2.009$.



ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓTICA
ELETRÔNICA DO NaClO_3 EM (a) O CRIS-
TAL "PURO" E EM (b), (c) E (d) IRRADIADO
COM 10Mrad

Fig. III.14

DERIVADA DA ABSORÇÃO

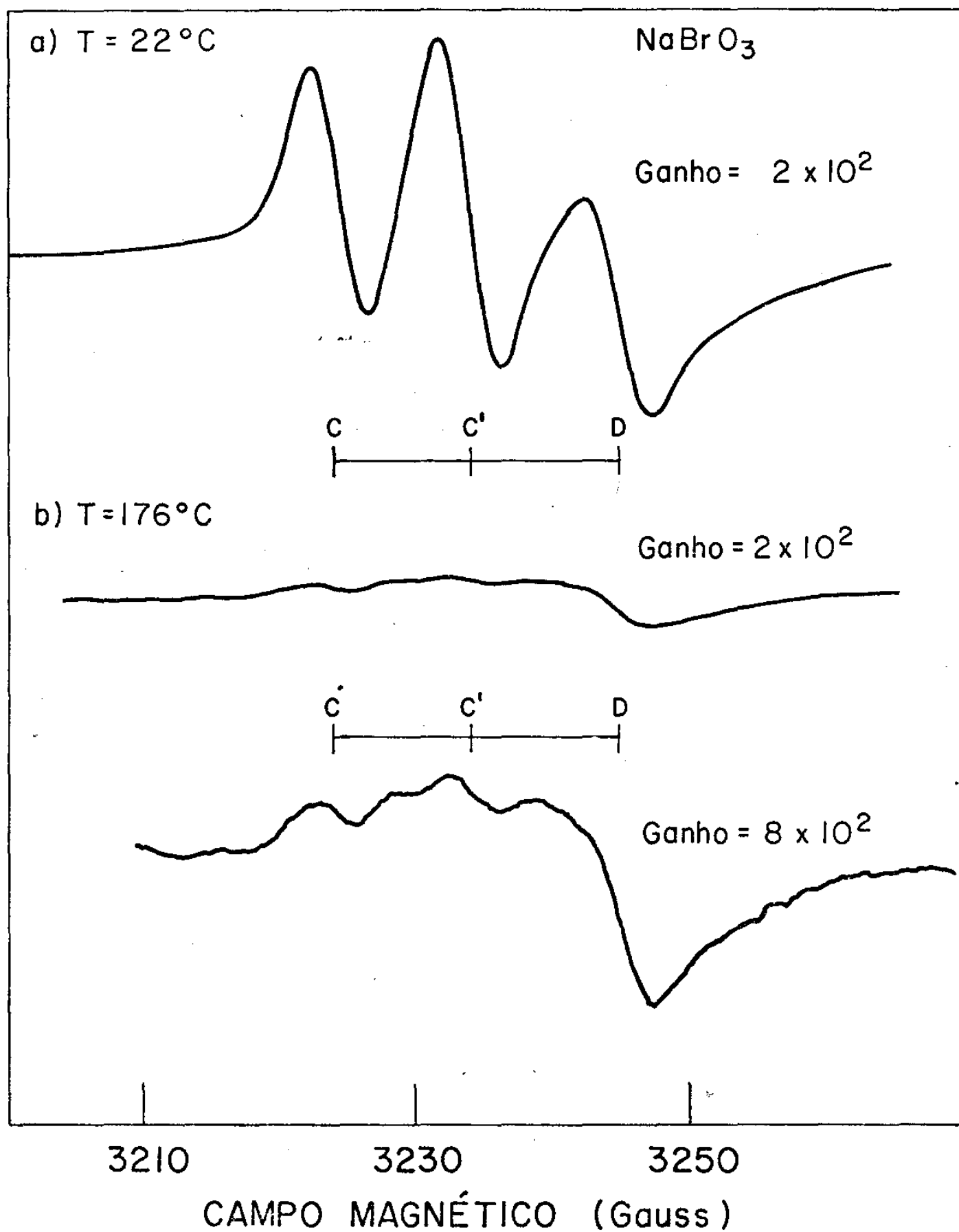


Fig. III.15

Como este centro tem o mesmo valor de $g_{\text{médio}}$ encontrado por nós para o centro (B) no NaClO_3 , fizemos medidas de re-cozimento térmico com a finalidade de sabermos como este centro se comporta.

Na Fig. III.15b vemos que a linha (D) é a que tem maior intensidade após aquecermos o cristal durante uma hora a 180°C .

Mostramos assim, que o radical identificado por Gambe e outros como sendo o O_3^- não é o mais estável, tratando-se possivelmente de outra espécie isoeletrônica do O_3^- .

Na Fig. III.16 temos a variação da intensidade relativa das 3 linhas R.P.E. em função da temperatura, onde pudemos verificar de fato que o centro D_1 que tem o mesmo comportamento do centro (B) no NaClO_3 irradiado é o mais estável no NaBrO_3 .

A energia de ativação encontrada para o centro D foi de $\sim 0,9$ eV.

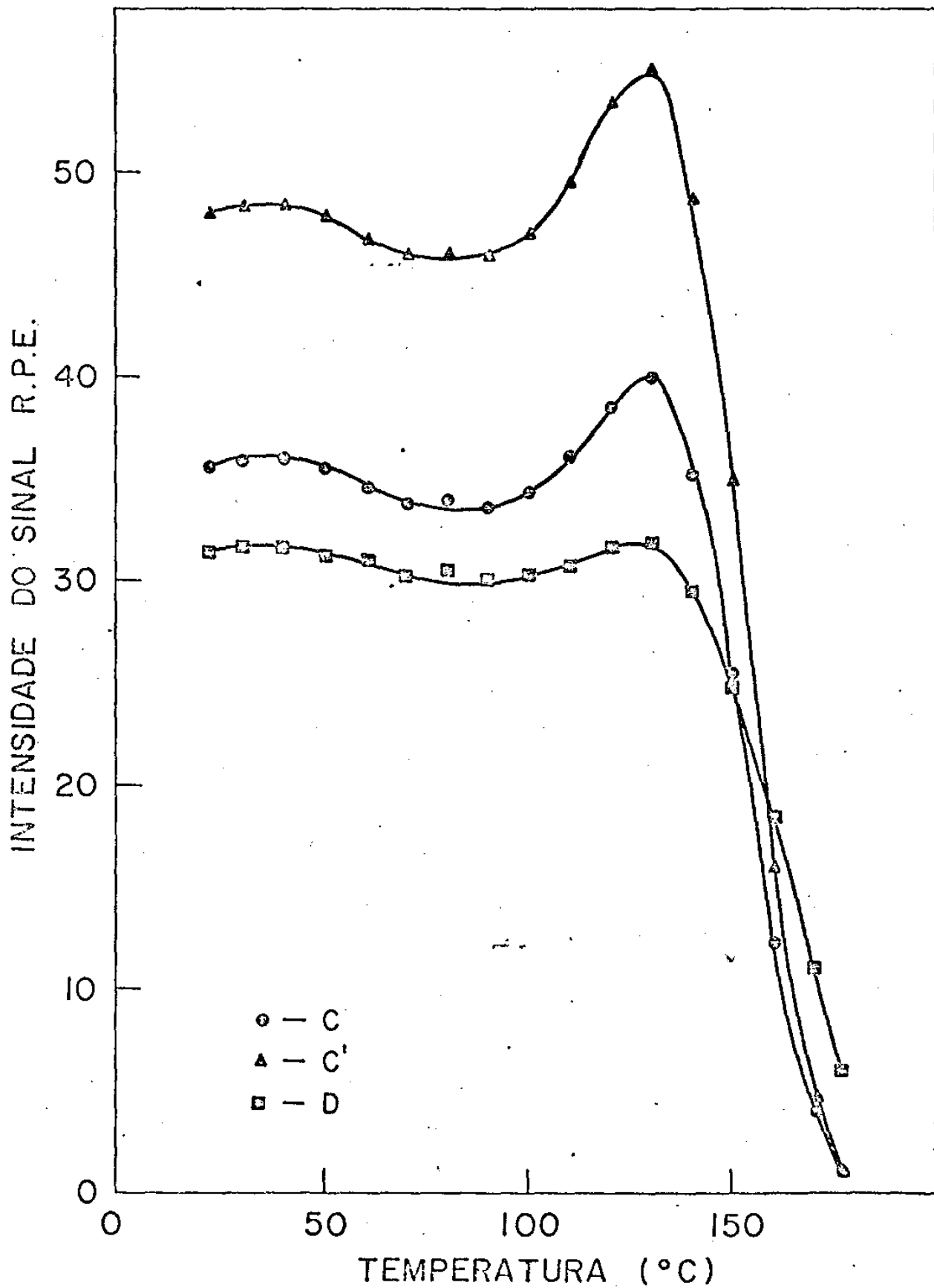


Fig. III.16

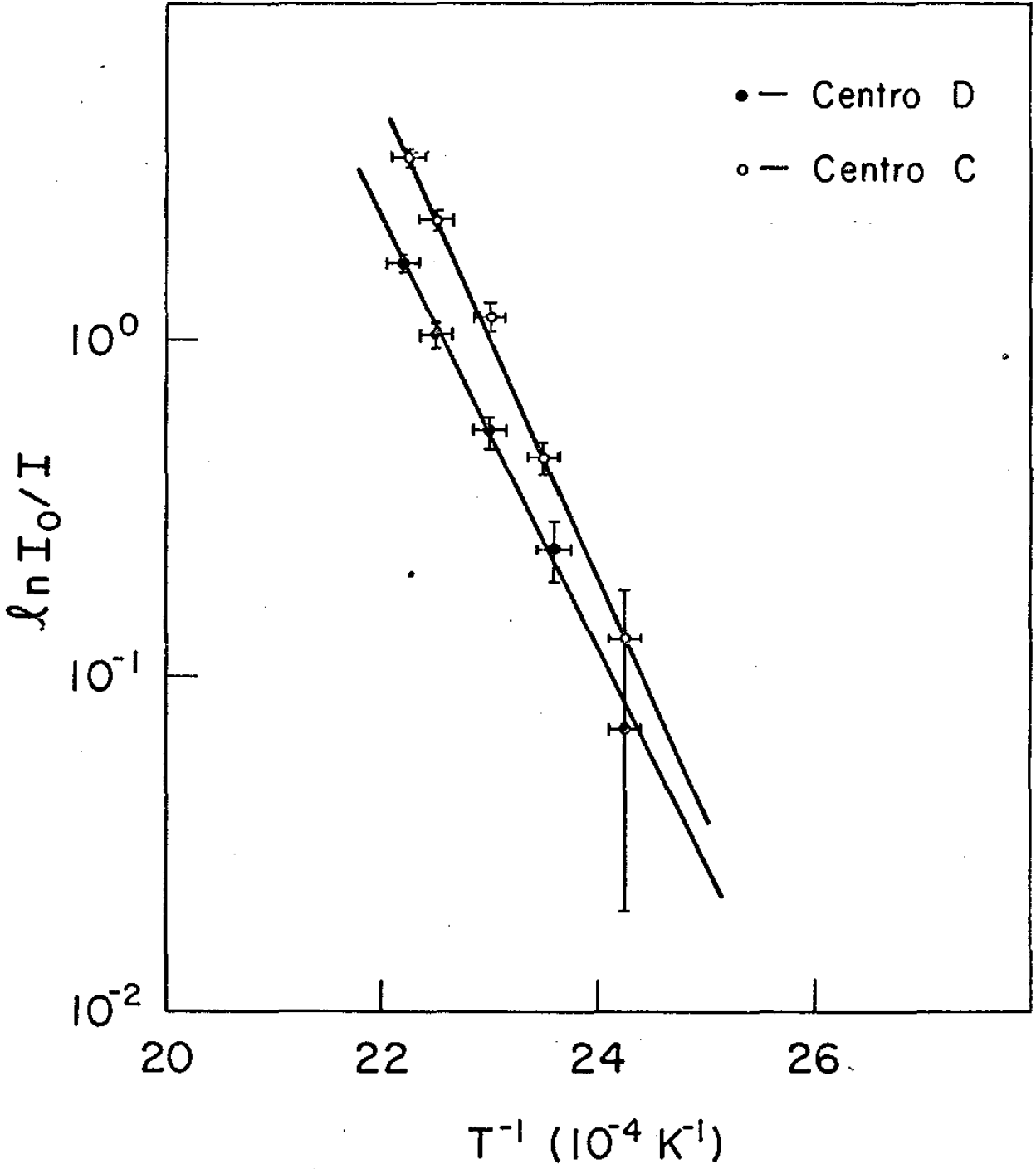


Fig. III.17

C A P Í T U L O I V

INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

- IV.1 - Identificação do Radical O_3^- no $NaClO_3$ Irrradiado
- IV.2 - O Radical O_3^- em Matrizes Silimares
 - IV.2.1 - Discussões Gerais e Comparações
- IV.3 - Mecanismos de Formação e Destruição do O_3^-
- IV.4 - Conclusões

C A P Í T U L O I V

INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo pretendemos discutir nossos resultados e compará-los com os resultados medidos por outros autores.

Por outro lado procuraremos um suporte em outras técnicas experimentais.

IV.1 - Identificação do O_3^- no $NaClO_3$ Irrradiado

Encontramos para o centro (B) quatro sítios magneticamente inequivalentes com componentes do tensor g dadas por $g_{//} = 2.010 \pm 0.001$ e $g_{\perp} = 2.007 \pm 0.001$ e $g_{\text{médio}} = 2.009$ com eixos de simetria ao longo da diagonal do cubo, medido na temperatura ambiente e spin efetivo $s = 1/2$.

Identificamos o centro (B) encontrados por nós como sendo o radical O_3^- baseando-se nos fatos:

a) o valor de "g" encontrado por nós é semelhante ao existente na literatura (24-30).

b) medidas de absorção ótica indicaram a presença do radical O_3^- na malha do $NaClO_3$ irradiado, com uma banda de absorção, na região do visível, localizada em 4.300 \AA .

Além disso a banda de absorção deste radical apresenta a baixas temperaturas uma estrutura fina que é uma das características do radical O_3^- .

c) O valor da energia de ativação e fator de frequência encontrado por nós é típico deste radical (Tabela III.1).

d) dentre os vários defeitos paramagnéticos presentes na rede do $NaClO_3$ irradiado, é o que apresenta maior estabilidade tér

mica.

Abaixo discutimos a orientação do O_3^- no $NaClO_3$ irradiado.

Os átomos do ion ClO_3^- estão arranjados em torno da direção $[111]$, como é mostrado na Fig. IV.1, com os átomos de Oxigênio ocupando os sítios indicados por 1, 2 e 4 e o átomo de Cloro, o sítio 3 (2).

A interação da energia de radiação aparece como sendo a expulsão do ion Cl^- do sítio do Clorato e sua consequente migração através da rede do cristal.

O ion O_3^- pode então ocupar a lacuna formada pelas posições indicadas pelos números 132, 134 ou 234 na Fig. IV.1.

Para explicar a simetria axial encontrada para o tensor "g", na temperatura ambiente, entendemos que o ion de O_3^- se reorienta rapidamente entre as três configurações possíveis. Este processo de reorientação é na verdade uma rotação em torno da direção $[111]$.

Esta suposição é confirmada pelos valores do período rotacional $\tau_{T \rightarrow \infty} = 4 \times 10^{-10}$ sec. e pela energia de ativação de 10 meV encontrada para o movimento rotacional.

Esta energia corresponde à temperatura onde a Fig. III.13 apresenta o começo do alargamento da largura de linha.

O número de sítios encontrado está totalmente de acordo com a previsão teórica de que para um radical com uma simetria $3m$, em um cristal cúbico, há quatro linhas diferentes (seção II.4).

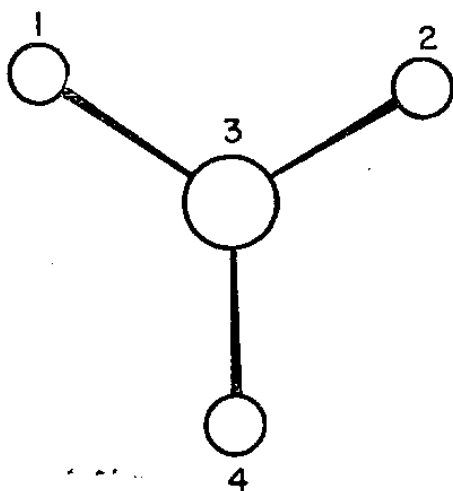


Figura IV.1

IV.2 - O Radical O_3^- em Matrizes Similares

Através de experimentos de absorção eletrônica e efeito Raman (31) foi confirmada a presença do radical O_3^- como um dos fragmentos resultantes da interação da radiação "γ" com o $NaClO_3$, contudo através de experimentos de E.P.R. não existe ainda uma perfeita identificação deste centro (19,32-35).

O radical O_3^- já foi identificado sem dúvida, nos cloratos e nitratos de Prata, Potássio, Estrôncio e Bário, como sendo o fragmento mais estável e com $g_{médio}$ entre 2.009 e 2.014. (24-30).

Para o Bromato de Sódio que é isomorfo ao $NaClO_3$, foi encontrado que o radical O_3^- tem quatro sítios inequivalentes com $g_{médio} = 2.018$ e eixos de simetria ao longo da diagonal do cubo. Foi observado, também, a presença de uma linha sem estrutura hiperfina com spin efetivo $s = 1/2$ e $g_{médio} = 2.009$ que não foi identificada (2, 22 e 23).

Gamble (19) também obteve valores semelhantes ao obtido no $NaBrO_3$ para o $NaClO_3$ e é importante observar que ele também observou a presença de uma linha com $g_{médio} = 2.008$, que ele

chamou de B e não soube identificar.

IV.2.1 - Comparação e Discussões

Apesar de nossos resultados concordarem com o que foi encontrado para os Nitratos e Cloratos de Prata, Potássio, Estrôncio e Bário (24-30), ele discorda com os trabalhos publicados no Clorato e Bromato de Sódio (2,23 e 23).

Queremos ressaltar, no entanto, que em todos estes trabalhos (2,22 e 23) foi encontrado dois centros, um identificado como O_3^- e outro não identificado, com $g_{\text{médio}} = 2.01$ e 2.009 respectivamente.

Através do recozimento térmico verificamos, tanto para o Bromato e Clorato de Sódio, que o radical identificado por outros autores como sendo o radical O_3^- , não era o mais estável termicamente, não podendo assim ser o radical O_3^- , e sim um outro centro isoeletrônico ao O_3^- .

O outro centro observado com $g_{\text{médio}} = 2.009$ que concorda com o valor encontrado por nós, é que acreditamos seja o radical O_3^- .

Acreditamos que tenha havido esta discrepância com estes autores, devido ao fato deles não utilizarem a banda "Q" para seus experimentos.

Nossos resultados foram confirmados também por medi - das de Raman Ressonante, feitas por G.M. Gualberto e outros (21 e 36) em cristais de $NaClO_3$ irradiados e depois recozidos, usando uma linha de excitação de $4575 \overset{0}{\text{Å}}$.

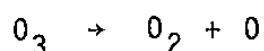
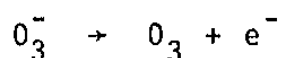
Eles observaram que o segundo $2\nu_1$ e terceiro $3\nu_1$ "overtones" de ν_1 são quebrados em quatro linhas, confirmando assim também por esta técnica a existência de quatro sítios pa

ra o radical O_3^- .

IV.3 - Mecanismo de Formação do Radical O_3^-

Resta-nos ainda explicar a anomalia observada quando aquecemos o cristal (Figuras I.4 e III.3).

Vimos que o radical O_3^- aumenta quando o radical ClO_2 diminui. H. Vargas e outros (24 e 36) explicaram este efeito supondo o seguinte mecanismo de reações prováveis para o recozimento do radical O_3^- :



As moléculas de Oxigênio poderiam difundir na superfície do cristal a temperaturas elevadas.

É interessante notar que as equações acima, bem como aquelas propostas no desaparecimento do radical ClO_2 (24 e 36) não reconstituem a rede inicial.

Por outro lado, as equações são capazes de deixar fortes distorções elásticas nas matrizes, o que como consequência, provocam um alargamento de linhas importantes, observadas nos cristais irradiados e detetados através do ^{35}Cl pela Ressonância Quadripolar Nuclear.

IV.4 - Conclusões

Cristais de Clorato de Sódio foram submetidos a doses de radiação da ordem de 3 a 10 Mrad.

A evolução, identificação e destruição dos radicais criados foi discutida utilizando a técnica da Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Identificamos completamente o radical O_3^- (Ozonio).

Este defeito ocupa quatro sítios magneticamente inequivalentes, com componentes do tensor "g" dado por $g_{\perp} = 2.010 \pm 0.001$ e $g_{\parallel} = 2.007 \pm 0.001$ e $g_{\text{médio}} = 2.005$ e com os eixos de simetria ao longo da direção [111].

A simetria axial observada foi interpretada em termos do movimento de rotação da molécula em torno dos eixos trigonais. A frequência de rotação foi estimada em 2×10^9 c/s e uma energia de ativação para o movimento rotacional de 10 meV.

O tratamento térmico dos produtos de irradiação mostram um aumento da concentração do radical O_3^- entre $50^{\circ}C$ e $140^{\circ}C$. Este aumento que parece ser específico da matriz do Clorato de Sódio e parece estar relacionado à destruição simultânea dos radicais presentes na matriz.

As medidas de absorção ótica mostraram uma banda de absorção na região do visível em torno de 4.300 \AA .

O número de sítios encontrados, que já estavam previstos pela simetria encontrada, foi confirmado por dados de R.P.E. e Raman Ressonante.

As medidas de recozimento térmico mostraram que o radical O_3^- segue uma cinética de primeira ordem com energia de ativação de 1,2 eV e fator de frequência 10^{12} s^{-1} .

REFERÊNCIAS

1. R.W.G. Wyckoff, Crystal Structure, Vol. 2, 380 (1964).
2. M.M. Gosgrove and M.A. Collins, J. Chem. Phys., Vol. 52, 989 (1970).
3. L.A. Azaroff, Elements of X-Ray Crystallography (1968).
4. B. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction.
5. R.S. Alger, Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications, Interscience (1968).
6. A. Abragan and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Claredon Press (1970).
7. C.P. Poole and H.A. Farach, The Theory of Magnetic Resonance, John Wiley (1972).
8. C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row (1963).
9. J.E. Wertz and J.R. Bolton, Electron Spin Resonance: Elementary theory and Practical Applications, McGraw Hill (1972).
10. Varian, E-Line E.P.R. System, publicação nº 87 - 125 - 012.
11. E.C. da Silva, Tese de Mestrado, IFGW, UNICAMP (1976).
12. B. Bleaney and K.W.H. Stevens, Rep. Prog. Phys., vol. 16, 108 (1953).
13. K.D. Bowers and J. Owen, Rep. Prog. Phys. vol. 18, 864 (1958)
14. P.B. Ayscough, Electron Spin Resonance in Chemistry, Metnuen & Co. Ltd. (1967).
15. A.D. Rae, J. Chem. Phys. Vol. 50, 2675 (1969).
16. D.S. Schonland, Proc. Phys. Soc. (London), vol. 73, 788, (1959).
17. J.A. Welland, J.H. Anderson, J. Chem. Phys., vol. 28, 864 (1958).

18. G. Pannetier et P. Souchay, Chimie Generale - Cinétique Chimique, Masson & Cie.
19. F.T. Gamble, J. Chem. Phys., vol. 42, 3542 (1965).
20. H. Vargas, C. Dimitropoulos, O. Constantinescu and D. Dautreppe, Radiation Effects, Vol. 18, 9 (1973).
21. G.M. Gualberto, Tese de Doutorado, IFGW, UNICAMP (1976).
22. F.T. Gamble, J. Chem. Phys., vol. 47, 1193 (1967).
23. T. Anderson, J.R. Byberg and K.J. Olsen, J. Chem. Phys. Vol. 71, 4129 (1967).
24. E.C. Silva, G.M. Guaberto, C. Rettori, H. Vargas, M. Foglio and G.E. Barberis, J. Chem. Phys. Vol. 65, 3461 (1976).
25. R.S. Eachus, P.R. Edwards, S. Sobramanian and M.C.R. Symons, J. Chem. Soc., A, 1704 (1968).
26. D. Surynarayana and J. Sobhanadri, J. Chem.: Solid State Phys., Vol. 7, 3770 (1974).
27. D. Surynarayana and J. Sobhanadri, J. Chem.: Solid State Phys., vol. 11, 1467 (1972).
28. S. Schlick, J. Chem. Phys. Vol. 56, 654 (1972).
29. D. Suryanarayana and J. Sobhanadri, J. Chem. Phys., vol. 61, 1827 (1974).
30. R. Kikushi, T. Nagaito, K. Tagaya and K. Matsumoto, Men. Inst. Sci. & Ind. Res., Osaka Univ., 24 (1967).
31. J.B. Bates and J.C. Piggs, J. Chem. Phys., vol. 62, 4227 (1975).
32. M.M. Jean - Claude Fayet and B. Thieblemont, C.R. Acad. Sc. Paris, Vol. 261, 1501 (1965).
33. C. Ramasastry, S.B. Sastry, Y.V.G.S. Murthy and J. Sohatri, J. Phys. Soc. Japan, Vol. 19, 770 (1964).
34. C. Ramasastry, S.B. Sastry, Sol. State Comm. Vol. 5, 799, (1967).

35. O. Vinther, J. Chem. Phys., vol. 57, 183 (1972).
36. G.M. Gualberto, M.A. Tenan, H. Vargas, L.C.M. Miranda and J. Pełzl, Phys. Rev., vol. 17, 919 (1978).
37. H. Vargas, Tese de Doutorado, Grenoble (1972).