

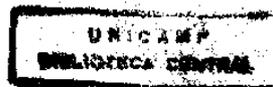
ESTUDO PELA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA  
ELETRÔNICA DOS DEFEITOS CRIADOS NO  
CLORATO DE PRATA POR IRRADIAÇÃO GAMA

ORIENTADOR: PROF. DR. HELION VARGAS

EDSON CORRÊA DA SILVA

*Tese apresentada ao Instituto de  
Física da Universidade Estadual-  
de Campinas, para a obtenção do  
TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS.*

MARÇO DE 1976



## 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 UNICAMP sob a direção do Prof. Dr. HELION VARGAS a quem dirijo meus maiores e especiais agradecimentos pela dedicação e eficiência com que efetivou a tarefa de orientação desta tese.

Gostaria de agradecer o apoio recebido da parte de meus colegas J. SUASSUNA, F. GANDRA, M. C. WILMERS e N. LEITE.

Manifesto meu reconhecimento ao PROF. DR. CURT EGON HENNIES que me iniciou no estudo da Ressonância Magnética.

Agradeço a colaboração recebida por parte de G. M. GUALBERTO e do Prof. Dr. G. BARBERIS.

Sou grato aos colegas CÍCERO, LISANDRO, CESAR e TEOMAR pela colaboração na orientação dos cristais por Raio-X.

Agradeço ainda ao colega ASSIS pela colaboração na parte computacional, a RUBENS JORGE pela perfuração dos cartões, O. GILBERTO, J. F. DOMINGUES e LÚCIA pelos desenhos, A. CAMPINEIRO pela assistência na parte eletrônica, A. FURII pela ajuda no laboratório.

Agradeço a colega CELINA pela eficácia e paciência nos trabalhos de datilografia.

Meus agradecimentos aos professores P. R. P. SILVA, M. FOGLIO e C. RETTORI pelos proveitosas discussões sobre este trabalho.

A G. LUCKI (IEA-SP) e ao Centro Brasileiro (RJ) meus agradecimentos pela irradiação das amostras.

Agradeço ao colega MÁXIMO (USP, S. CARLOS) pela colaboração nas medidas de absorção ótica.

Ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Tecnológico e Científico meu sincero reconhecimento pelo suporte financeiro o qual possibilitou-me a realização deste trabalho.

À CELIA

E

MARIANA

# I N D I C E

INTRODUÇÃO

- 1 -

## CAPÍTULO 1

### A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

1.1. Observação do fenômeno de Ressonância Magnética	- 2 -
1.2. A Hamiltoniana de Spin	- 2 -
1.3. Interação fina e hiperfina	- 3 -
1.3.1. Interação hiperfina com $S=1/2$ e $I=3/2$ com anisotropia do fator $g$ e do Parâmetro hiperfino	- 4 -
1.4. Medida e cálculo dos tensões $g$ e $A$	- 5 -
1.4.1.0 Método de SCHONLAND	- 5 -
1.4.2. Anisotropia combinada dos fatores $g$ e hiperfino	- 9 -
1.4.3.0 Processo Utilizado	- 9 -

## CAPÍTULO 2

### GENERALIDADES SOBRE INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

2.1. Efeitos da Radiação	- 11 -
2.2. Produção de defeitos	- 12 -
2.3. Interação da Matéria com raios $\gamma$ (ou X)	- 12 -
2.3.1. Dosimetria	- 13 -
2.4. Número de Centros	- 13 -

### CAPÍTULO 3

#### TÉCNICAS EXPERIMENTAIS. EQUIPAMENTO UTILIZADO.

3.1. Medidas de RPE. Espectrômetros.	- 15 -
3.1.1. Descrição Geral do funcionamento	- 15 -
3.1.2. Especificações Gerais	- 17 -
3.1.3. Controle e Produção da Microonda	- 17 -
3.1.4. Sistema de detecção	- 18 -
3.1.5. Calibração do campo e da frequência	- 18 -
3.1.6. Variação da Orientação do Campo	- 21 -
3.2. Orientação das Amostras	- 21 -
3.3. Medidas de Recomposição Ótica	- 22 -
3.4. Medidas de Recozimento Térmico	- 22 -
3.4.1. Cálculo da energia de ativação e do fator de frequência por Processo isocrono	- 23 -
3.4.2. Equipamento	- 24 -

### CAPÍTULO 4

#### ESTRUTURA E CARACTERES FÍSICOS DO CLORATO DE PRATA

4.1. Estrutura	- 26 -
4.2. Obtenção do Composto. Produção de cristais.	- 30 -

### CAPÍTULO 5

#### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1. Medidas de RPE	- 31 -
5.1.1. Os espectros observados e os Parâmetros Medidos	- 31 -

5.1.1.1. Estrutura (A,B)	- 31 -
5.1.1.2. Estrutura C	- 54 -
5.1.1.3. Estrutura D	- 59 -
5.1.1.4. Estrutura E	- 60 -
5.2. Recomposição ótica (u.v.)	- 61 -
5.3. Recozimento Térmico	- 65 -
5.3.1. Energia de ativação e fator de frequência	- 69 -
5.4. Absorção Ótica	- 69 -

## CAPÍTULO 6

### IDENTIFICAÇÃO E FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES. DISCUSSÕES

6.1. Introdução	- 73 -
6.2. Identificação	- 73 -
6.2.1. Espécie $ClO_2$	- 73 -
6.2.2. Espécie $O_3$	- 75 -
6.2.3. Espécie $(ClO_2 - Cl)^-$	- 77 -
6.2.4. Espécie E	- 77 -
6.3. Mecanismos de formação e Destruição	- 78 -

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES. PERSPECTIVAS

7.1. Conclusões	- 82 -
7.2. Perspectivas	- 83 -

REFERÊNCIAS	- 84 -
-------------	--------

## I N T R O D U Ç Ã O

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 envolvem os mais variados métodos espectroscópicos. Em particular, a Ressonância Paramagnética Eletrônica, - descoberta em 1945, ocupa um papel de destaque neste campo da física dos sólidos.

A observação dos fragmentos formados em diversos compostos inorgânicos tem sido assinalada por vários pesquisadores utilizando a técnica de RPE. Os espectros observados são complexos, por isso observamos divergências, e mesmo contradições, - nos resultados existentes na literatura. Os mecanismos de formação e destruição das espécies presentes, bem como sua estabilidade térmica, não foram ainda estabelecidos de maneira precisa.

O objetivo deste trabalho é o estudo pela RPE, em banda X e Q, das espécies paramagnéticas formadas no clorato de prata,  $\text{AgClO}_3$ . Aos centros paramagnéticos que identificamos foi aplicado um tratamento térmico minucioso. As informações resultantes constituem um método preciso para uma melhor compreensão dos mecanismos de recombinação, evolução e de formação das espécies presentes.

No capítulo 1 apresentamos considerações concernentes ao fenômeno de RPE e os métodos de cálculo.

No capítulo 2 apresentamos generalidades sobre interação da radiação com a matéria.

O capítulo 3 consiste na descrição das técnicas experimentais e respectivos equipamentos.

No capítulo 4 discutimos a estrutura e a obtenção do  $\text{AgClO}_3$ .

No capítulo 5 apresentamos os resultados experimentais e no capítulo 6 a identificação das espécies uma discussão sobre seus mecanismos de formação e destruição.

As conclusões e as perspectivas deste trabalho constituem o capítulo 7.

A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

1.1. 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,  $\frac{d\chi''}{dH}(\vec{H})$ , onde  $\vec{H}$  é o

campo magnético e  $\chi''$  a parte absorptiva da suscetibilidade magnético-dinâmica da amostra dada por  $\chi = \chi' - i\chi''$ , onde  $\chi'$  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 literatura sobre esse ramo da espectroscopia é farta (1 a 6).

1.2. A Hamiltoniana de Spin

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

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s = & \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g}_e \cdot \vec{H} + \beta_N \vec{I} \cdot \vec{g}_N \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{D}_e \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{D}_N \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \\ & + Q \cdot \vec{A} \cdot \vec{E} \end{aligned} \tag{1.2.1}$$

a qual representa os termos de energia principais observados neste tipo de espectroscopia (7,3).

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 contribue 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  $g$  do elétron-livre (7).

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  $\vec{H}$ .

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.

### 1.3. Interação fina e hiperfina

Da hamiltoniana descrita pela equação (1.2.1) são significativos em nosso estudo (detecção RPE) os termos Zeeman 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 (7,2).

As hamiltonianas que efetivamente utilizamos e que descrevem nossas espécies são

$$\mathcal{H} = \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g}_e \cdot \vec{H} \quad (1.3.1)$$

para os casos sem estrutura hiperfina, e

$$\mathcal{H} = \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g}_e \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (1.3.2)$$

para os casos com estrutura hiperfina.

Nos centros paramagnéticos mais importantes que identificamos os parâmetros  $g$  e  $A$  são anisotrópicos devendo ser considerados

como tensões como indicam as equações (1.3.1) e (1.3.2).

Vale observar que o tensor A na equação (1.3.2) é composto de duas partes, uma isotrópica ( interação hiperfina de "contacto" ou de "acoplamento" ) e outra anisotrópica:

$$\vec{A} = A_0 \vec{1} + \vec{T} \tag{1.3.3}$$

onde A<sub>0</sub> é a constante hiperfina de acoplamento,  $\vec{1}$  é o tensor unidade e  $\vec{T}$  é o tensor interação hiperfina anisotrópica.

A parte anisotrópica tem origem numa interação dipolar do tipo da 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:

$$H = - g_e \beta_e g_N \beta_N \left[ \frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^3} - \frac{3 (\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \tag{1.3.4}$$

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 (I).

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

$$\omega_{iso} = - \frac{8 \pi}{3} |\psi(0)|^2 \mu_{ez} \mu_{Nz} \tag{1.3.5}$$

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

Como medimos e calculamos os componentes dos tensões g e A - descreveremos na secção 1.4.

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

Um sistema com spin eletrônico efetivo 1 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 (1.3.1.) quando atua um campo magnético externo.

No caso de interação hiperfina com spin nuclear I = 3/2 a hamil-

toniana é dada pela equação ( 1.3. 2 .) e um esquema dos níveis de energia em função do módulo do campo magnético externo é dado na figura 1.1. É necessário observar que esse esquema está dado para uma determinada orientação do campo magnético em relação a um certo eixo cristalográfico. Considerando-se a anisotropia dos tensões  $\vec{g}$  e  $\vec{A}$ , para uma mudança na orientação do campo externo obtemos - um deslocamento no centro de gravidade da estrutura de 4 linhas que se observa na RPE (anisotropia de g) e ao mesmo tempo obtemos uma variação na separação  $a$  (parâmetro hiperfino de separação, dado em gauss) entre as linhas de ressonância ( anisotropia de A ).

Na experiência de ressonância, juntamente à aplicação do campo magnético externo H, energia é enviada ( frequência na região de micro-ondas) de uma forma constante o que possibilita as transições entre os níveis de energia segundo a regra  $\Delta M_I = 0, \Delta M_S = \pm 1$  como mostra a figura 1.1.

#### 1.4. Medida e cálculo dos tensões 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 tensões g e hiperfino.

O objetivo desta seção é descrever sucintamente o processo de cálculo dos tensões 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).

##### 1.4.1. 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 angular num plano, da seguinte forma:

$$g = \sum_{i,j=1}^3 A_{ij} l_i l_j \quad (1.4.1.1)$$

onde  $l_i, l_j$  são cossenos diretores do campo magnético em relação a

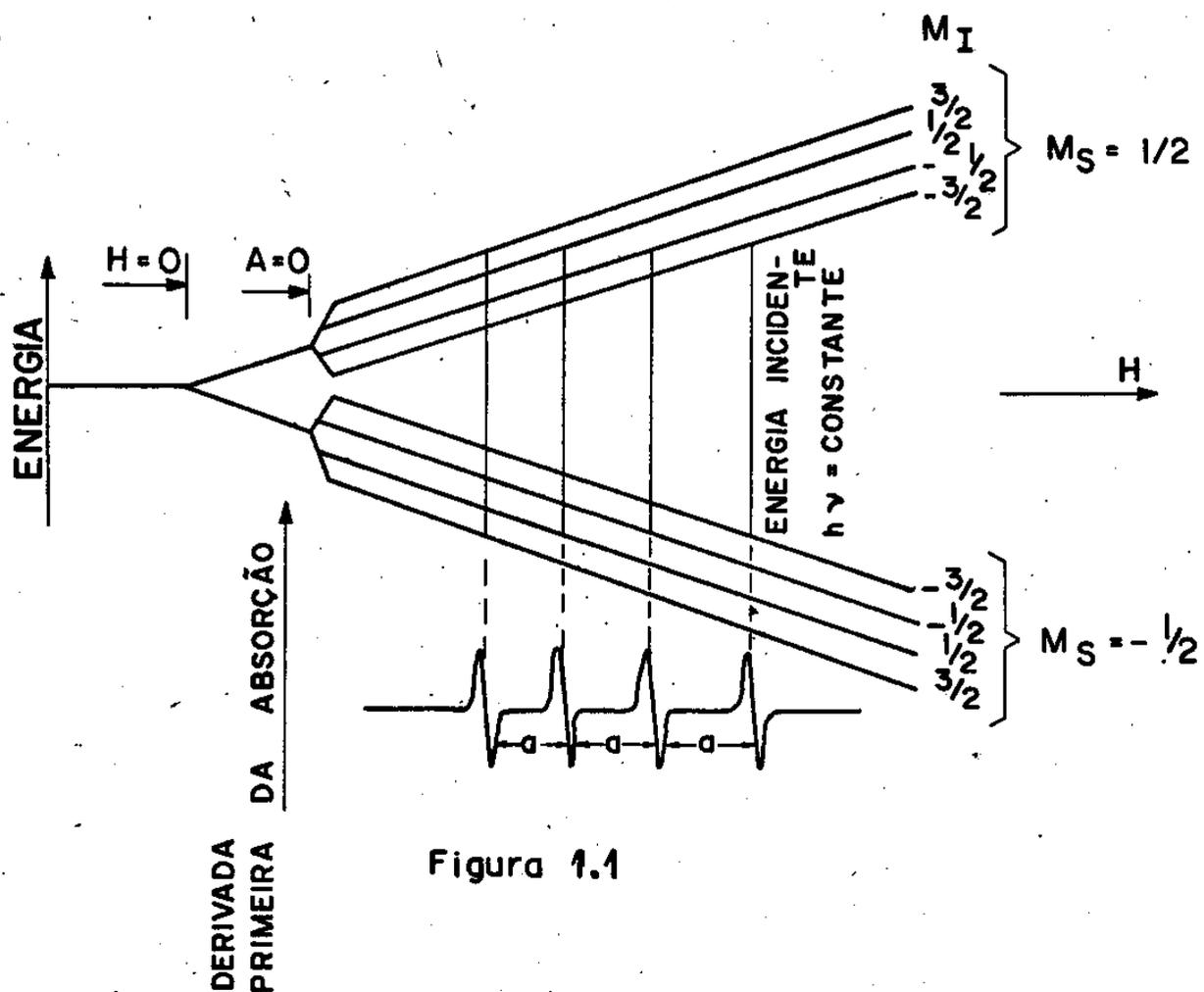


Figura 1.1

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

$$\det ( /A - \lambda I ) = 0 \tag{1.4.1.2}$$

fornece os auto-valores do tensor  $g$  através das relações  $g_k = (\lambda_k)^{1/2}$ , onde as  $\lambda_k$  são as raízes da equação (1.4.1.2).

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

$$\sum_{j=1}^3 A_{ij} l_{kj} = \lambda_k l_{ki}, \quad i = 1, 2, 3 \tag{1.4.1.3}$$

onde os  $l_{kj}$  ( $j = 1, 2, 3$ ) são os cossenos diretores correspondentes à raiz  $\lambda_k$  de (1.4.1.2.).

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 (tres) parâmetros de cada plano para o mesmo fim.

Se fixamos os tres eixos de referência no cristal, podemos conhecer os tres 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 (1.4.1.1) pode ser escrita como:

$$g = A_{11} l_1^2 + 2 A_{12} l_1 l_2 + 2 A_{13} l_1 l_3 + A_{22} l_2^2 + 2 A_{23} l_2 l_3 + A_{33} l_3^2 \tag{1.4.1.4}$$

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  $\theta_2$ , ângulo entre o campo e determinado eixo origem sobre o plano de medida. Se escolhermos 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 (1.4.1.4) pode ser escrita como:

$$g_2^2 = \alpha_2 + \beta_2 \cos 2\theta_2 + \gamma_2 \sin 2\theta_2 \text{ ou de}$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} (A_{11} + A_{33})$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2} (A_{11} - A_{33}) \quad ; \quad \gamma_2 = -A_{13}$$

Em geral, para cada plano, podemos escrever:

$$g_i^2 = \alpha_i + \beta_i \cos 2\theta_i + \gamma_i \sin 2\theta_i \quad ; \quad i = 1, 2, 3. \quad (1.4.1.5)$$

onde os  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  e  $\gamma_i$  contêm componentes da matriz  $A$ .

Temos então um total de 9 (nove) parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  a 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  $g$ :  $\theta_+$ .

Com essas medidas obtemos para cada plano:

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

$$\beta = \frac{g_+^2 - g_-^2}{2} \cdot \cos 2\theta_+ \quad ; \quad \gamma = \frac{g_+^2 - g_-^2}{2} \cdot \sin 2\theta_+ \quad (1.4.1.6)$$

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

Obtêm-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  $\alpha, \beta, \gamma$  está condicionada ao sistema de eixos de referência adotado e também ao sentido de rotação que se dá para os ângulos  $\theta_1$ .

Para obter o tensor hiperfino processo semelhante pode ser usado.

#### 1.4.2. 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:

$$g^2 T_{\text{exp}}^2 = \vec{T} \cdot \vec{g} \vec{T}^2 \vec{g} \cdot \vec{I} \quad (1.4.2.1)$$

onde os  $T_{\text{exp}}$  são valores experimentais do parâmetro hiperfino tomados em unidade de energia,  $\vec{T}$  é o tensor parâmetro hiperfino que desejamos conhecer,  $\vec{I}$  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 (1.4.2.1) como:

$$g^2 T_{\text{exp}}^2 = \vec{T} \cdot \vec{k} \cdot \vec{I} \quad \text{onde} \quad (1.4.2.2)$$

$$\vec{k}^2 = \vec{g} \vec{T}^2 \vec{g}$$

O que se faz é transformar os resultados experimentais  $T_{\text{exp}}$  em valores de K segundo a equação (1.4.2.2). 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:

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

#### 1.4.3. 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 (1.4.1.5) 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 obtêm o tensor  $g$ .

Com o conhecimento do tensor  $g$  e com os resultados experimentais dos parâmetros hiperfinos obtemos, segundo o exposto na secção 1.4.2, o tensor  $K$ . Com esse tensor podemos encontrar o tensor  $T$  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 que já a 1ª correção foi menor que 0,1 %.

## - Capítulo 2 -

GENERALIDADES SÔBRE INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA2.1. 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. (8).

Dentro do domínio das energias da radiação que utilizamos,  $\sim 1,2$  Mev, distinguimos três tipos principais de interação dos raios  $\gamma$  (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 (40).

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

alterada. 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.

## 2.2. PRODUÇÃO DE DEFEITOS

A quantidade e as espécies de defeitos introduzidos pela irradiação 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.

## 2.3. INTERAÇÃO DA MATÉRIA COM RAIOS $\gamma$ ou X

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

### 2.3.1. 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  $\text{ev.g}^{-1}$ . 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:

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg.g}^{-1} \quad (9)$$

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

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

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

A capacidade de irradiação da fonte é de 0,4 Mrad/hora.

Os cristais de  $\text{AgClO}_3$ , que utilizamos foram irradiados a 3 Mrad e a 10 Mrad.

### 2.4- NÚMERO DE CENTROS

Efetuamos um cálculo aproximado do número de centros paramagnéticos presentes em cristais  $\text{AgClO}_3$ , irradiados a 3 Mrad. Utilizamos uma amostra de DPPH como padrão para a qual assumimos uma concentração aproximada de  $10^{18}$  spins por grama (31).

Espectros RPE, em idênticas condições, foram obtidos -

para o cristal de  $\text{AgClO}_3$ , 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 o cristal e o padrão obtivemos uma concentração aproximada de  $10^{16}$  centros por grama de  $\text{AgClO}_3$  irradiado.

## - Capítulo 3 -

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS. EQUIPAMENTO UTILIZADO3.1. Medidas de RPE. Espectrômetros.3.1.1. Descrição Geral do funcionamento

Utilizamos os espectrômetros Varian E-12 e Varian Centuries para nossas medidas de RPE em bandas X e Q.

Nesses aparelhos a amostra é colocada numa cavidade - onde recebe energia de microondas proveniente de uma Klystron de uma 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 2.000 (10). Para banda Q utilizamos uma cavidade cilíndrica.

O campo magnético pode ser modulado a alta frequência ( $100 \text{ KH}_z$ ,  $25 \text{ KH}_z$ ) ou a baixa frequência ( $10 \text{ KH}_z$ ,  $1 \text{ KH}_z$ ,  $270 \text{ H}_z$  ou  $35 \text{ H}_z$ ) através de um sistema seletor (figura 3.1.).

O campo magnético pode ser variado em seu módulo. - 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 pelo circulador na ponte (figura 3.1).

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

O sinal amplificado é fase-detectado e enviado ao - eixo Y de um registrador o qual sofre uma deflecção. No eixo X do registrador tomamos os diversos valores do campo magnético em gauss o qual é controlado por um sensor Hall.

A figura 3.1. mostra um diagrama de blocos dos espectrômetros utilizados.

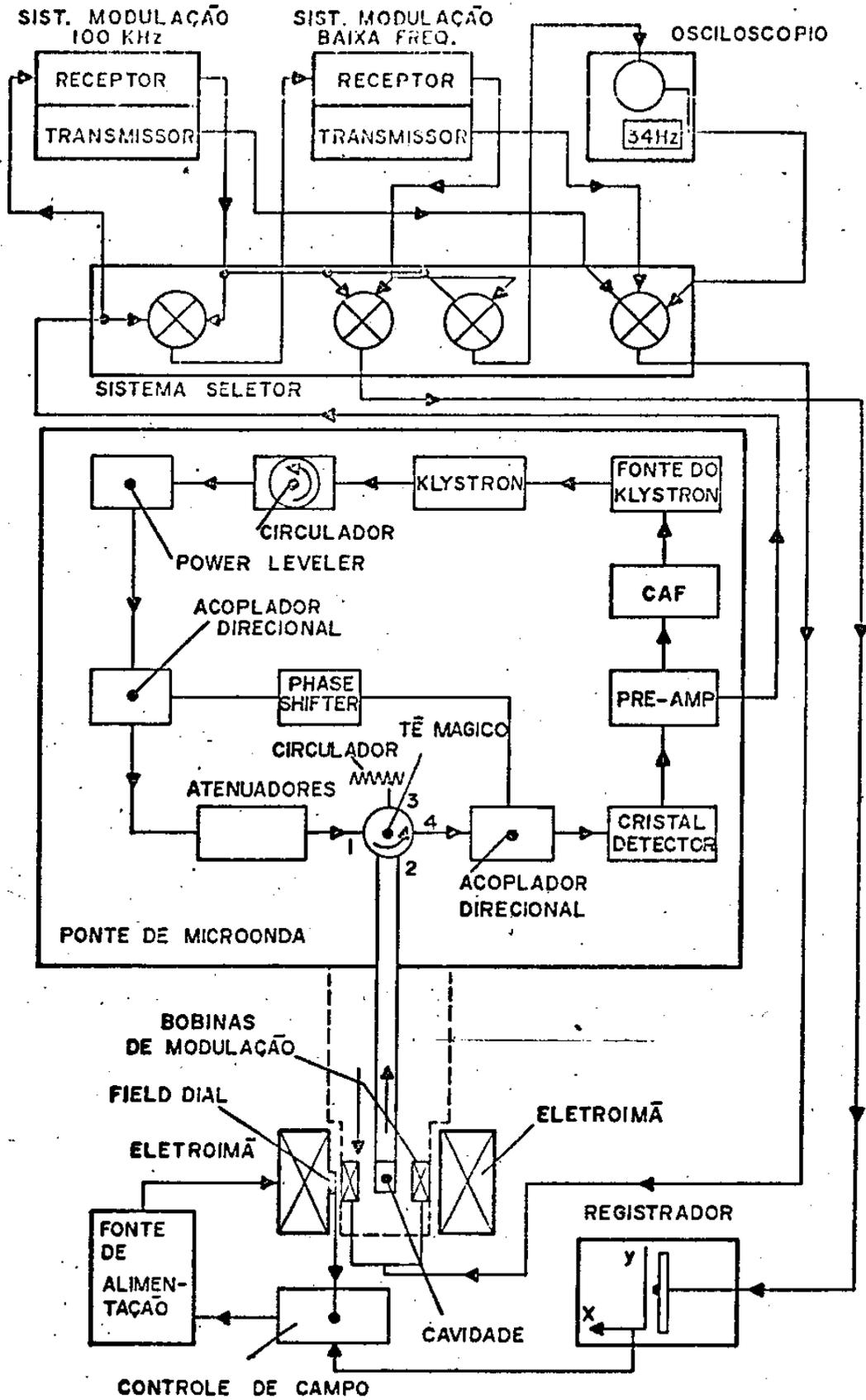


Fig. 3. - DIAGRAMA DO ESPECTÔMETRO DE R.P.E

### 3.1.2. Especificações Gerais

O campo magnético é produzido por eletroímãs da Varian com peças polares tronco-cônicas.

A homogeneidade do campo é de 15 mG ao longo do volume da amostra quando operando a 3400 G.

Para a linha E-12 o campo máximo é de 15 KG e para a E-Centuries é de 21 KG.

Os intervalos de campo que se pode percorrer vão desde 200 mG até 10 KG em tempos que vão desde 0,5 minutos até 16 horas . (11).

A intensidade dos campos de modulação (alta ou baixas-frequências) varia entre 50 mG e 40 G p-p.

### 3.1.3 Contrôle e Produção de Microondas

Para operação em banda X (3 cm) utilizamos uma ponte - Varian E-101 a qual fornece microondas entre  $8,8 \text{ GHz}_z$  e  $9,6 \text{ GHz}_z$  . O máximo de potência com que se pode trabalhar com essa ponte é 200 mW.

Para banda Q (8 mm) utilizamos uma ponte Varian E- 110- a qual fornece microondas entre  $34,4 \text{ GHz}_z$  e  $35,5 \text{ GHz}_z$  . O máximo de potência é de 200 mW.

A figura 3.1. representa 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 de refletor do Klystron.

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

A potência de microonda passa por um acoplador direcio - nal e em seguida é atenuada e dirigida à entrada 1 do "Tê-mágico" .

O Tê-mágico transmite o sinal para a cavidade e recebe o sinal refletido o qual é encaminhado para um sistema detector e amplificado.

Nessas pontes utilizadas, as flutuações na frequência -

são automaticamente controladas pelo circuito CAF ilustrado na figura 3.2. 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  $70 \text{ KH}_z$  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 em amplitude. A potência de microonda resultante é detectada e amplificada por 68 num pré-amplificador e por 6000 no amplificador de  $70 \text{ KH}_z$ . 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 no refletor do Klystron trazendo de volta sua frequência àquela da cavidade.

#### 3.1.4. 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 adaptado a cada uma das bandas (X e Q).

#### 3.1.5. 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 5360 A com precisão de  $10^{-6}$ . O campo pode então ser medido através da expressão:  $h\nu = g\beta_N H$ .

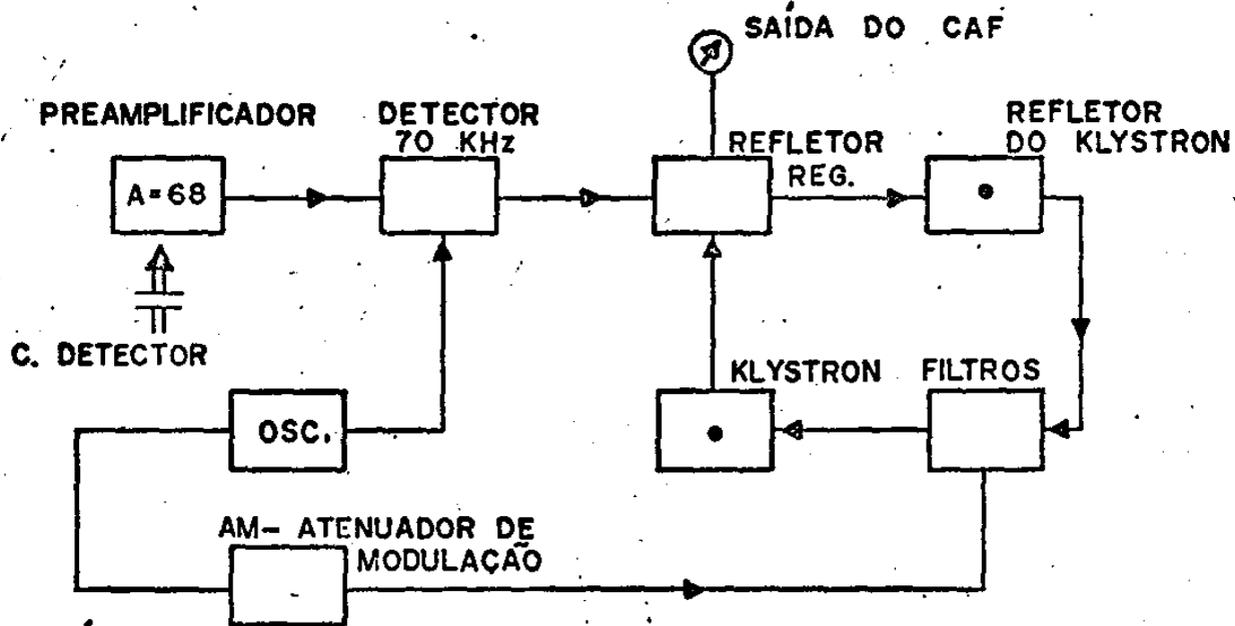


Fig. 3.2 — DIAGRAMA DE BLOCO DO CONTROLE AUTOMÁTICO DE FREQUÊNCIA — CAF

Tomando

$$h = (6,626196 \pm 0,000050) \times 10^{-27} \text{ erg.s}$$

$$\beta_N = (5,050951 \pm 0,000050) \times 10^{-21} \text{ erg/G} \quad (1)$$

temos:

$$H \text{ (gauss)} = 1311,871 \frac{\nu}{g} \text{ (MH}_z \text{)} \quad (3.1.5.1)$$

Para banda X onde o campo magnético é da ordem de 3,3 KG utilizamos a RMN do próton. Com o g do próton igual a  $5,585564 \pm 0,000017$  (1), a relação (3.1.5.1) fica:

$$H = 234,868 \nu \quad (3.1.5.2)$$

onde a frequência é dada em MH<sub>z</sub> 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 <sup>2</sup>H (deutério). Para tal a relação (3.1.5.1) fica:

$$H = 1529,99 \nu \text{ (16)} \quad (3.1.5.3)$$

Através das relações (3.1.5.2) e (3.1.5.3) calculamos os diversos campos dentro das regiões de utilização, com uma precisão de 0,1 G. Calibramos ainda, os intervalos de variação do campo (200 G e 400 G) produzindo variações na frequência da RMN.

## b) Frequência

Para medidas da frequência da RPE em banda X utilizamos diretamente um freqüencímetro HP composto de um Counter 5360 A e um conversor de frequência 5256 A para medidas entre 8 GH<sub>z</sub> e 18 GH<sub>z</sub>.

Para medidas em banda Q não dispunhamos de um freqüencímetro. O que fizemos foi corrigir diretamente a escala do controle de frequência da ponte. Para isso usamos uma amostra de KCl com um "pitch", como padrão, com um valor g de  $2,0028 \pm 0,0002$  fornecido pela Varian.

Com o valor de  $g$  conhecido e medindo-se o campo de ressonância podemos, através da expressão  $h\nu = g\beta H$ , medir a frequência EPR.

$$\text{Para } h = (6,626196 \pm 0,000050) \times 10^{-27} \text{ erg. s}$$

$$\beta = (9,274096 \pm 0,000065) \times 10^{-21} \text{ erg G}^{-1} \quad (1)$$

obtemos  $\nu = 2,8031 H$  (3.1.5.4)  
que dá a frequência em  $\text{MH}_z$  para o campo em gauss.

### 3.1.6. 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 um goniômetro E-229 da Varian. A amostra é colada na extremidade de um bastão de quartzo o qual é fixado ao goniômetro. Procedese 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.

### 3.2. 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 10C. O feixe de elétrons atinge um alvo de Molibdênio passando em seguida, os Raios X, por um monocromatizador o qual seleciona apenas a linha  $K_{\beta}$  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), (110) e  $(\bar{1}10)$  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.

### 3.3. Medidas de Recomposição Ótica

As medidas de recomposição ótica ("optical bleaching") foram efetuadas com a utilização de uma lâmpada Phywe de Mercúrio- (ultra-violeta) e uma fonte Philips de 150 watts.

A amostra foi montada numa cavidade retangular para banda X (3 cm) 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.

### 3.4. Medidas de Recozimento Térmico

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

$$K_T = K_0 e^{-E/kT} \quad (3.4.1.)$$

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:

$$\frac{dI}{dt} = -K_T I^Y \quad (3.4.2.)$$

onde  $\gamma$  é a ordem do processo,  $I$  a concentração e  $K_T$  é dada pela expressão (3.4.1).

Para processos de primeira ordem,  $\gamma = 1$  e nesse caso a expressão (3.4.2.) integrada fornece:

$$I = I_0 e^{-K_T t} \quad (3.4.3)$$

As equações (3.4.1) e (3.4.3) podem ser escritas numa única equação da forma:

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left\{ -K_0 t e^{-E/KT} \right\} \quad (3.4.4)$$

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.

### 3.4.1. Cálculo da Energia de ativação e do fator de frequência por processo isocrono.

O processo de recozimento térmico 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 (3.4.4) por aplicação de

logarítimo neperiano numa equação equivalente :

$$\ln y = \ln (K_0 t) - \frac{E}{k} x \quad , \quad (3.4.5)$$

$$y = \ln I_{0/I} \quad , \quad x = 1/T$$

A equação (3.4.5) nas variáveis  $\ln y$  e  $x$  representa uma função linear. Plotando-se as variáveis  $y$  e  $x$  num papel de gráfico mono-logarítmico obtêm-se uma reta cujo coeficiente angular é  $E/k$  e cujo coeficiente linear é  $\ln (K_0 t)$ .

Do coeficiente angular calculamos a energia de ativação e do linear poderemos obter  $K_0 t$  com o que encontra-se o fator de frequência  $\nu_0$  dado por :

$$\nu_0 = \frac{\beta E K_0 t}{k T_0^2} \quad (3.4.6)$$

onde  $T_0$  é a temperatura ambiente ( $^{\circ} K$ ) e  $\beta$  é o fator de aquecimento ( $^{\circ} K/s$ ) (20).

### 3.4.2. Equipamento

Para a variação e o controle da temperatura nas medidas de recozimento térmico utilizamos o sistema E-257/WL-257 da VARIAN (21). 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  $-185^{\circ}\text{C}$  até  $300^{\circ}\text{C}$  a uma precisão de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Para medir com maior precisão a temperatura da amostra utilizamos uma termo-par de CHROMEL-ALUMEL calibrado a referência de  $0^{\circ}\text{C}$  (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  $2\text{ cm}$  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  $2\text{ cm}$  em outro. Obtivemos uma diferença de  $0,04\text{ mV}$  entre as duas leituras o que leva a um erro de pouco menos de  $1^{\circ}\text{C}$ . Pudemos então medir a temperatura com um erro total de  $2^{\circ}\text{C}$  com esse sistema.

## - Capítulo 4 -

ESTRUTURA E CARACTERES FÍSICOS DO CLORATO DE PRATA (AgClO<sub>3</sub>)4.1. ESTRUTURA

A estrutura do clorato de Prata é tetragonal e pertence ao grupo espacial C<sub>4h</sub><sup>5</sup>, I 4/m. (17,18,19).

Desse grupo, os átomos de AgClO<sub>3</sub> ocupam as seguintes posições:

(000; 1/2 1/2 1/2) +

2: (a) 000. b) 00 1/2

4: (c) 0 1/2 0; 1/2 00 d) 0 1/2 1/4; 1/2 0 1/4 e) 00z; 00z̄

8: (f) 1/4 1/4 1/4 ; 3/4 3/4 1/4 ; 1/4 3/4 1/4 ; 3/4 1/4 1/4 (17)

(g) 0 1/2 z ; 0 1/2 z̄ ; 1/2 0 z ; 1/2 0 z̄

(h) xy0 ; x̄y0 ; ȳx0 ; yx̄0

16 : (i) xyz; x̄yz; xyz̄; x̄yz̄; ȳxz; yx̄z; ȳx̄z.

A distribuição é, condensadamente, a seguinte:

4 Ag<sub>I</sub> em 0 1/2 1/4 ;

4 Ag<sub>II</sub> em 0 0 0,277 ;

8 Cl em 0,215 0,235 0 ;

16 O<sub>I</sub> em 0,120 0,250 0,152 ;

8 O<sub>II</sub> em 0,340 0,350 0 .

A estrutura tetragonal do AgClO<sub>3</sub> contém oito moléculas por célula. As dimensões da célula são:

$$a = 8,486 \text{ \AA} \quad c = 7,894 \text{ \AA} \quad (19)$$

Os íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{ClO}_3^-$  estão dispostos num arranjo do tipo da estrutura CsCl distorcida pela tetragonalidade do  $\text{AgClO}_3$ . Podemos pensar em cada íon, isoladamente, disposto em uma rede de corpo centrado e as redes de cada íon ( $\text{Ag}^+$  e  $\text{ClO}_3^-$ ) interpenetramos como mostra a figura 4.1. As ligações em torno de cada íon constituem um arranjo octahedral.

Nos locais ocupados pelos círculos hachureados, na figura 4.1, localizam-se os íons  $\text{ClO}_3^-$ . Estes são constituídos por uma pirâmide cuja base é um triângulo equilátero contendo átomos de Oxigênio nos seus vértices. O átomo de Cloro ocupa o vértice da pirâmide, está a  $0,48 \text{ \AA}$  acima do plano dos três oxigênios (18) como indica a figura 4.2. O plano formado pelos três oxigênios dispõe-se perpendicularmente ao plano (001) e a  $20^\circ$  do (110) ou do  $(\bar{1}10)$ . O plano formado pelo átomo de cloro e por dois dos oxigênios faz, aproximadamente, um ângulo de  $31^\circ$  com o plano dos três oxigênios.

As figuras 4.3 e 4.4 mostram projeções da estrutura  $\text{AgClO}_3$  nos planos (001) e (100) respectivamente. Por estas figuras podemos ter uma idéia das orientações do íon  $\text{ClO}_3^-$  dentro da rede tetragonal.

As distâncias inter-atômicas estão dadas na tabela abaixo:

Á T O M O S	distância (Å)	REFER.
$\text{Ag}_I - \text{O}_I$	2,48	(18)
$\text{Ag}_{II} - \text{O}_I$ e $\text{O}_{II}$	2,56	(18)
$\text{Cl} - \text{O}_I$ e $\text{O}_{II}$	1,45	(18)
$\text{O} - \text{O}$ (dois tipos)	2,70	(19)

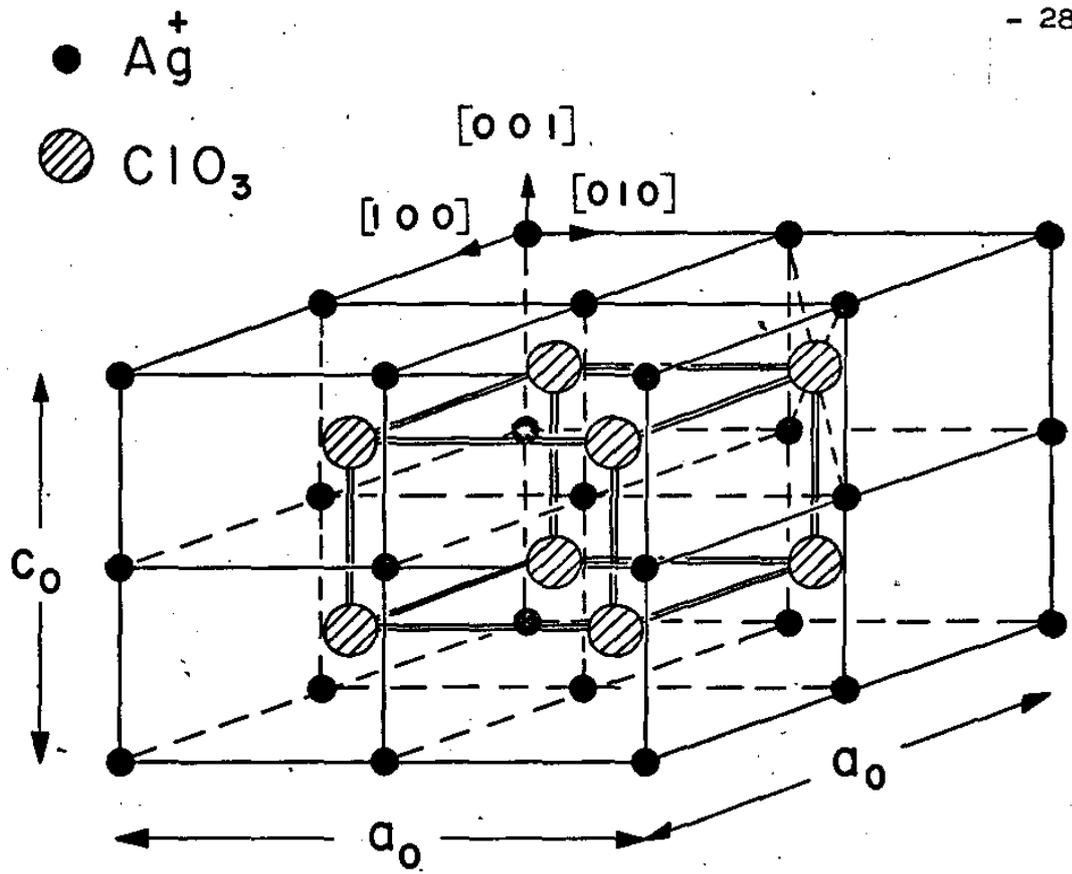


Figura 4.1

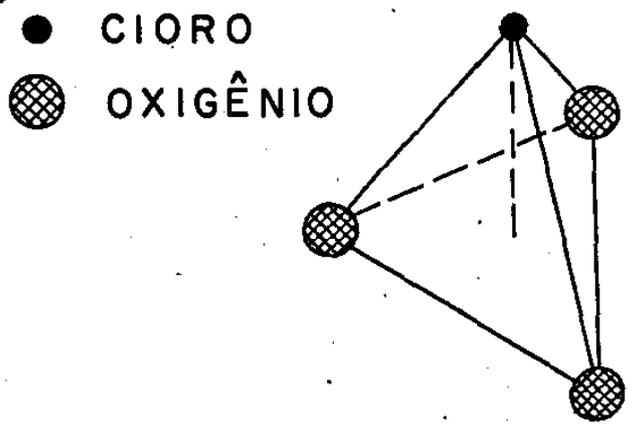


Figura 4.2

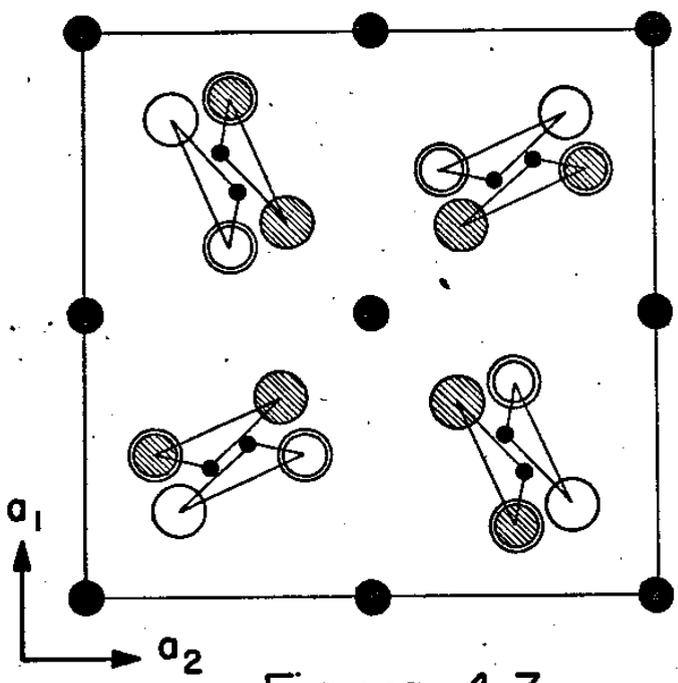


Figura 4.3

- O
- Ag
- Cl

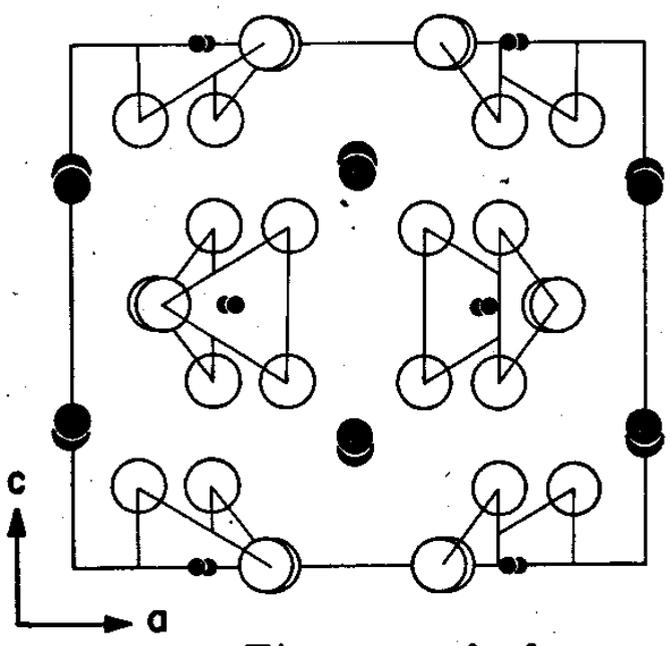
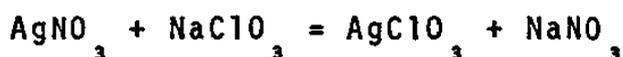


Figura 4.4

#### 4.2. OBTENÇÃO DO COMPOSTO. PRODUÇÃO DE CRISTAIS.

Clorato de Prata é obtido preparando-se soluções quentes de Nitrato de Prata e Clorato de Sódio.

A reação química que se processa é:



Para a produção de mono cristais de  $\text{AgClO}_3$  utilizamos o composto em pó fornecido pelos Laboratórios K&K. Com o pó produzimos soluções saturadas as quais foram deixadas em perfeito repouso a temperatura ambiente. Com a evaporação lenta da água destilada o composto se precipita na forma cristalina. O material assim obtido deve ser novamente diluído e outra vez obtemos cristais pela evaporação lenta de solução à temperatura ambiente. Esse processo - pode ser repetido algumas vezes até que se obtenha cristais com pureza conveniente.

Os recipientes contendo as soluções de  $\text{AgClO}_3$  bem como aqueles que guardavam os cristais foram recobertos com papel negro de fotografia. Essa proteção a luz se deve ao fato da grande tendência da prata reduzir-se ao estado atômico. Uma exposição de poucos dias à luz faz com que os cristais adquiram uma cor acinzentada em lugar da transparência devido à grande deposição de prata na superfície da amostra.

Observamos que os cristais de  $\text{AgClO}_3$  crescem ao longo da direção (110) assumindo duas formas diferentes: a) como um paralelepípedo com faces paralelas aos planos (001), (110) e ( $\bar{1}10$ );

b) uma forma trapezoidal com faces paralelas aos planos (100), (010) e (001).

- Capítulo 5 -

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1. Medidas de RPE

Realizamos medidas em cristais de  $\text{AgClO}_3$ , irradiados a 3 Mrad e 10 Mrad, à temperatura ambiente e nas bandas X e Q.

Para os cristais de 3 Mrad foram procedidas variações angulares de  $H$  sobre os planos (110),  $(\bar{1}10)$  e (001) a cada  $1^\circ$  ou  $2^\circ$  nas regiões singulares e a cada  $3^\circ$  ou  $5^\circ$  nas regiões onde os espectros são melhor resolvidos.

Foi utilizado um campo de modulação a uma frequência de 100  $\text{KHz}$ .

5.1.1. Os espectros observados e os parâmetros medidos

Foram observadas e estudadas 42 linhas de ressonância nos espectros. Essas linhas estão agrupadas em famílias pertencentes a quatro espécies diferentes, as quais designamos por (A,B), C, D e E. As figuras de 5.1.1. a 5.1.6 mostram espectros obtidos em banda X e as de 5.1.7. a 5.1.9. mostram espectros em banda Q.

5.1.1.1.- Estrutura (A,B)

A estrutura (A,B) está caracterizada nos espectros por 16 linhas indicadas pelos grupos  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  que correspondem a famílias de 4 linhas cada uma. Cada um desses grupos corresponde a

DERIVADA DA ABSORÇÃO

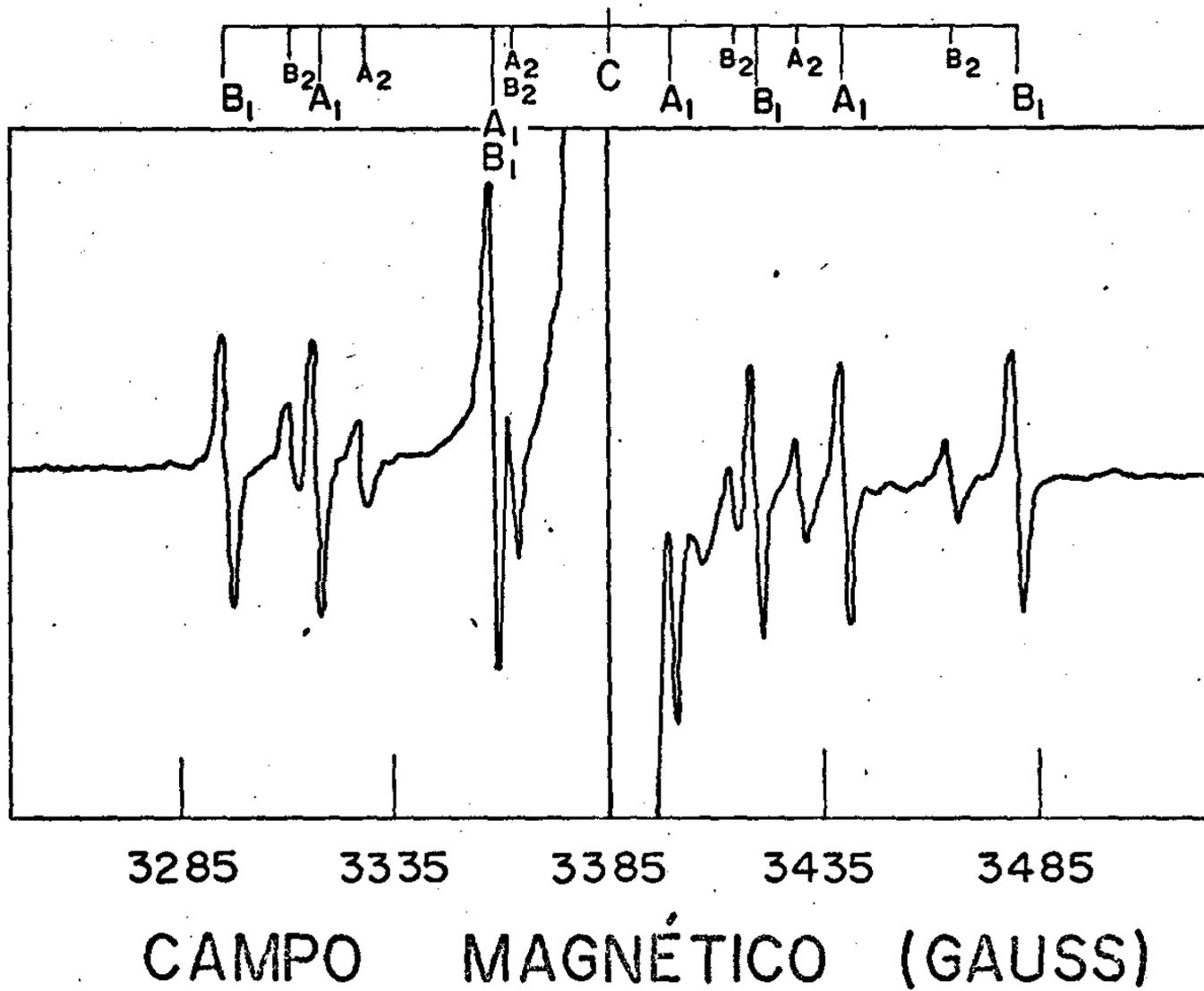


FIGURA 5.1.1

DERIVADA DA ABSORÇÃO

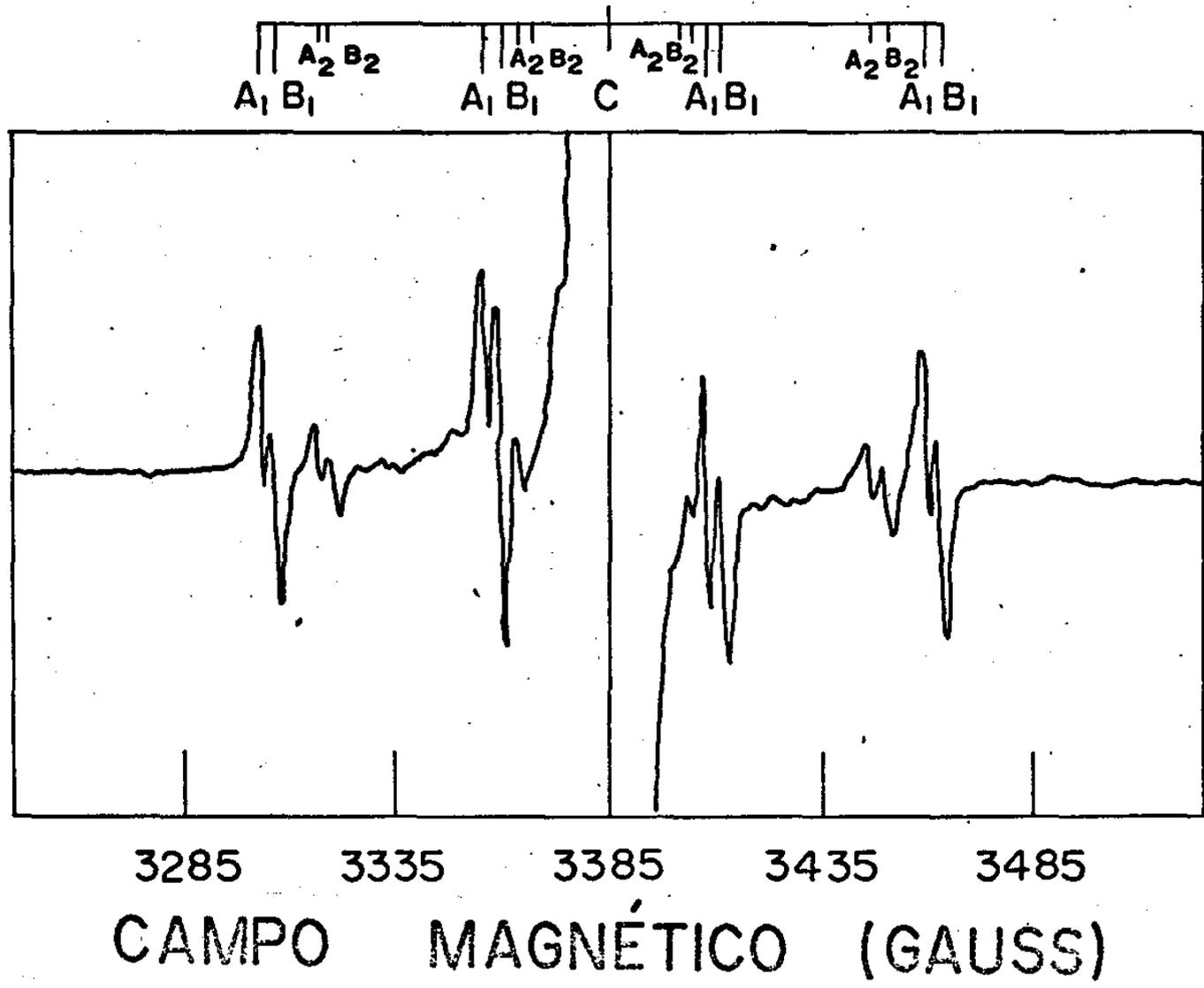
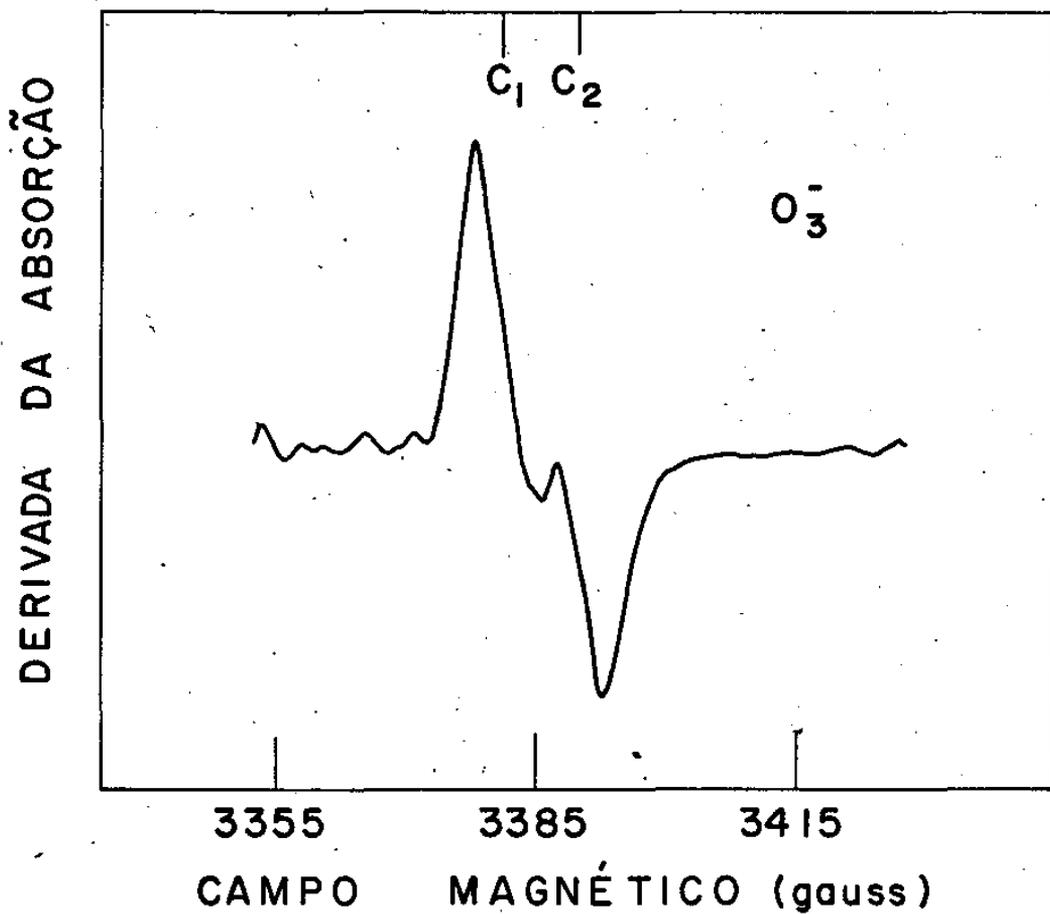


FIGURA 5.1.2



F I G U R A 5.1.5

DERIVADA DA ABSORÇÃO

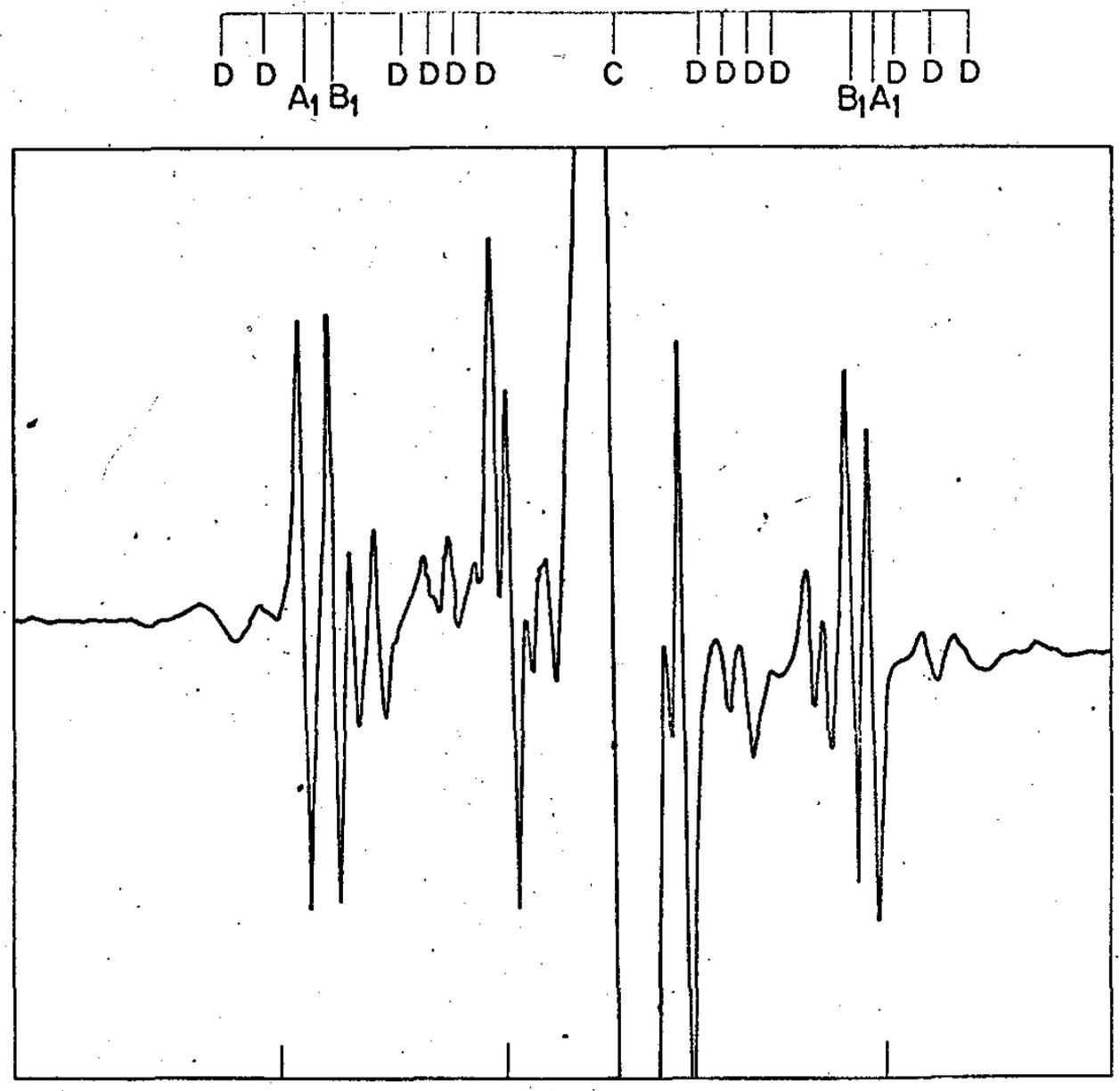


FIGURA 5.1.4  
CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

DERIVADA DA ABSORÇÃO

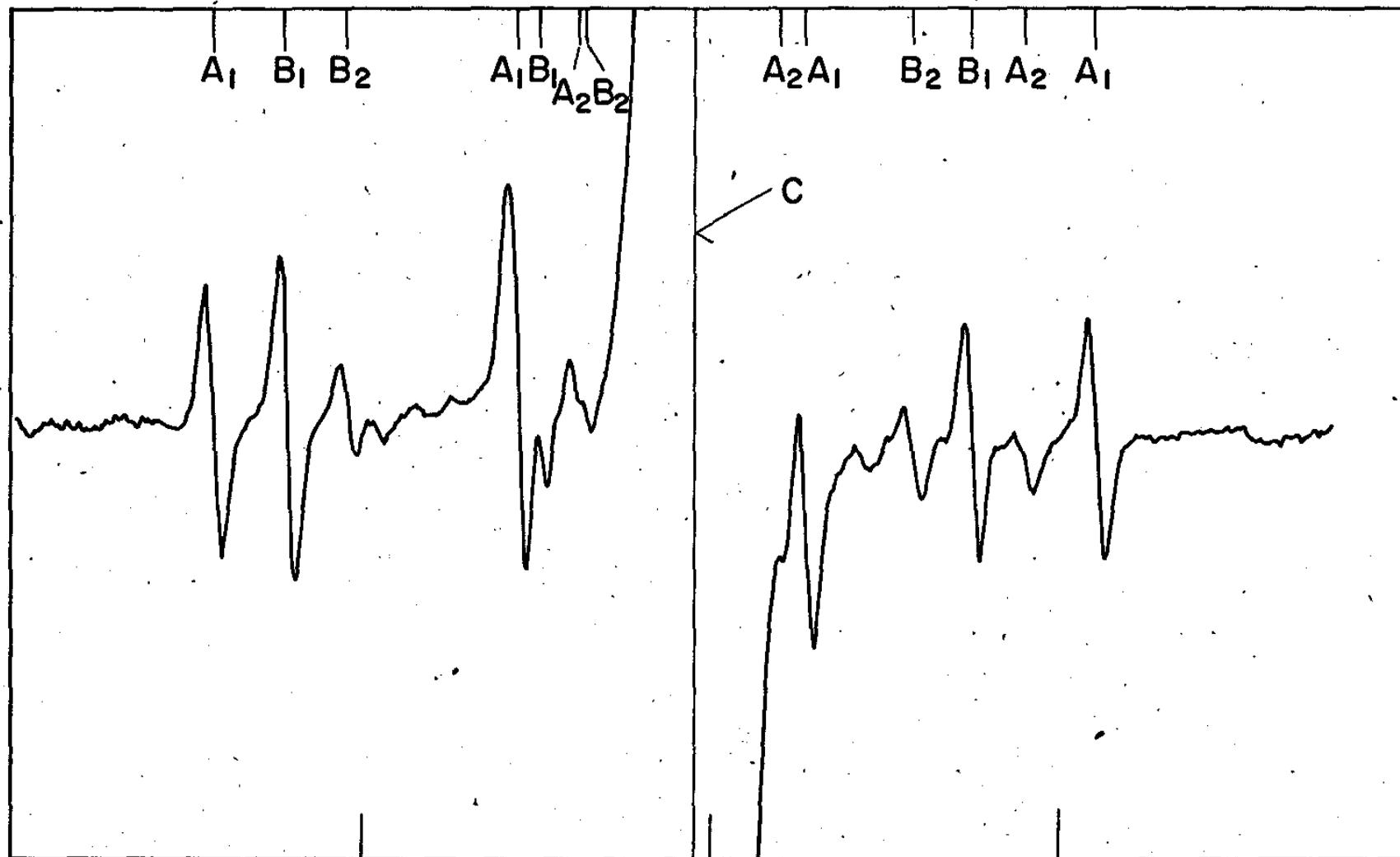


FIGURA 5.1 ~~3~~

CAMPO MAGNÉTICO (gauss)

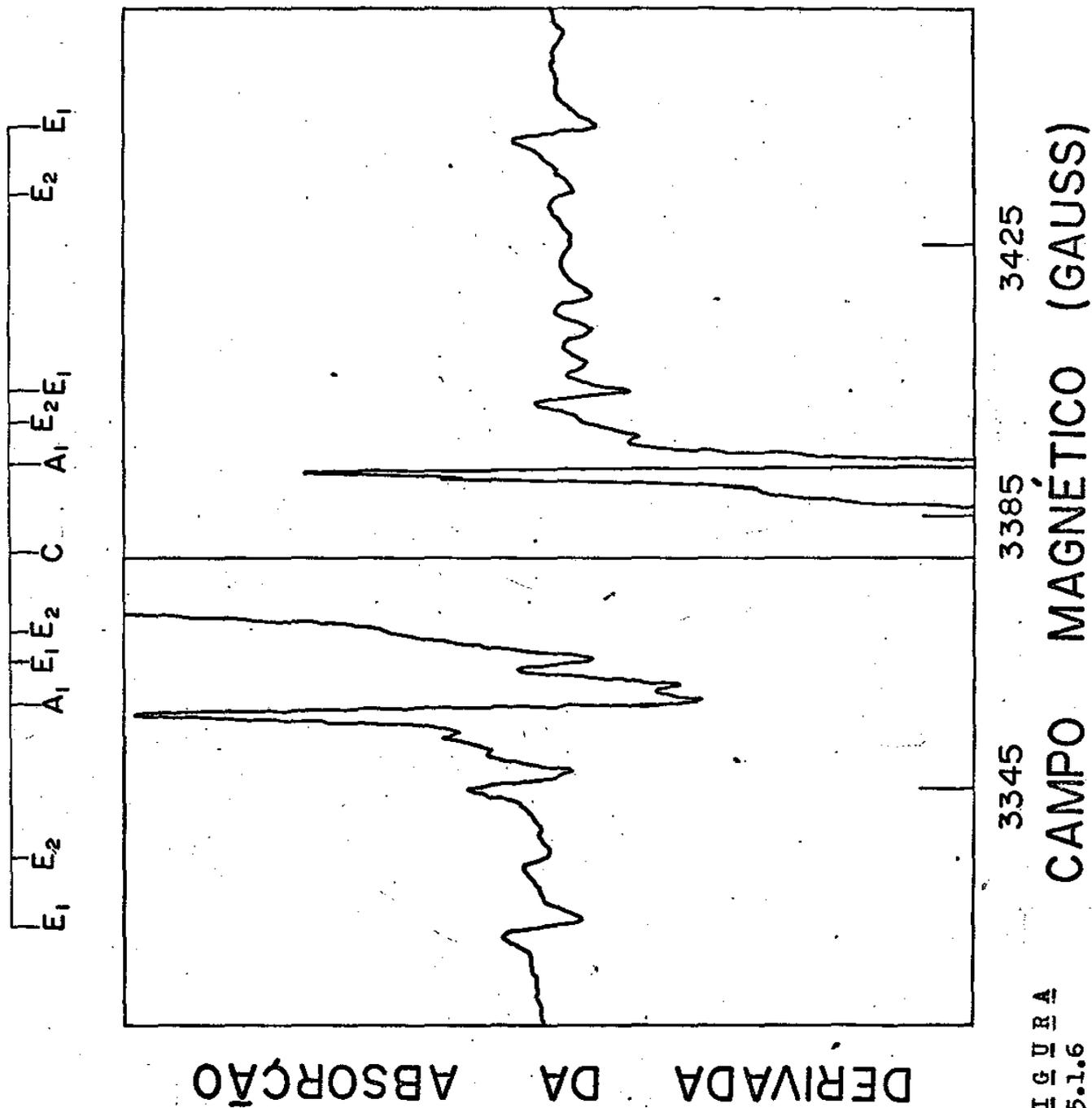
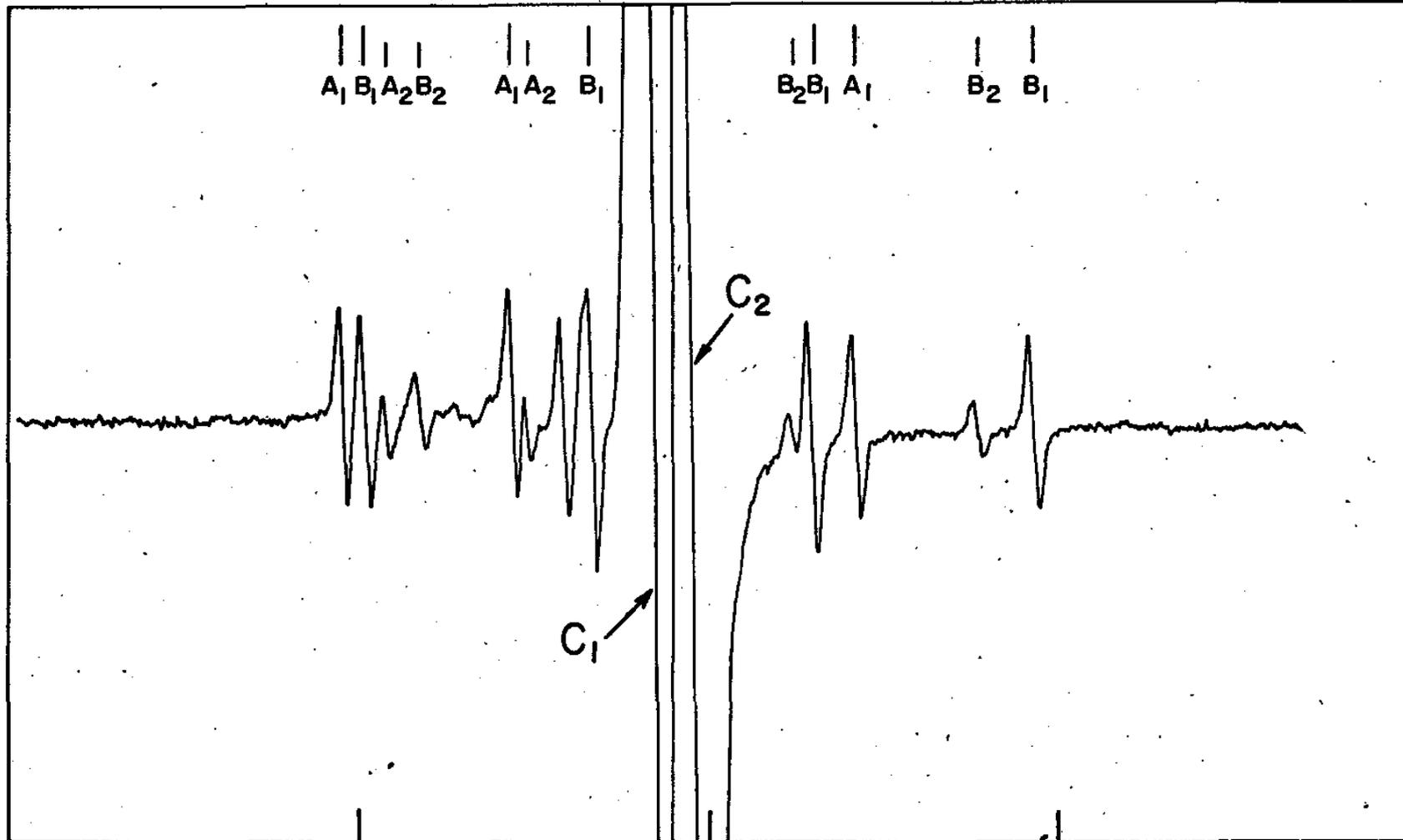


FIGURA  
5.1.6

DERIVADA DA ABSORÇÃO



12243

12343

12443

FIGURA 5.1.7

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

DERIVADA DA ABSORÇÃO

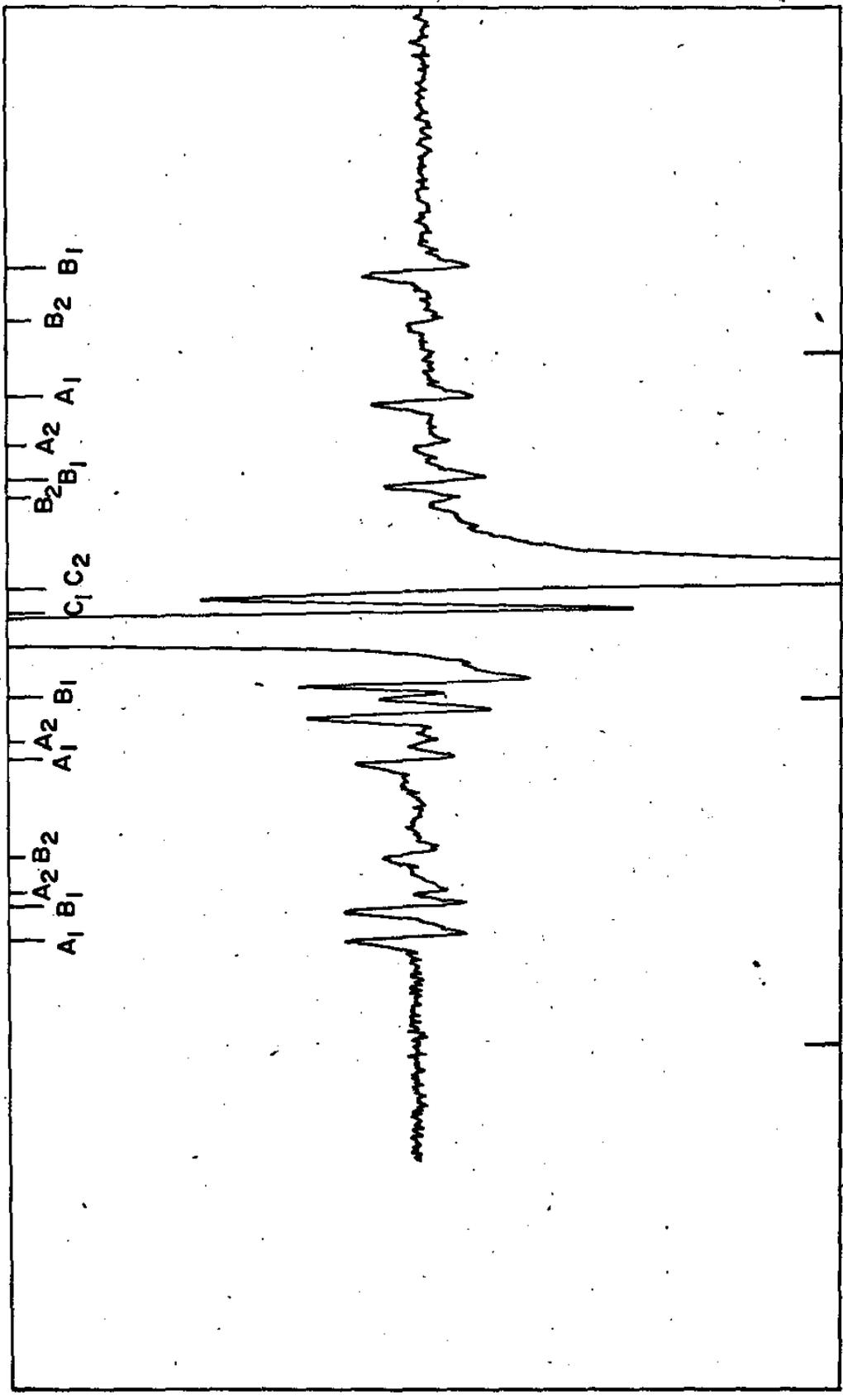


FIGURA 5.1.8

CAMPO MAGNÉTICO ( GAUSS )

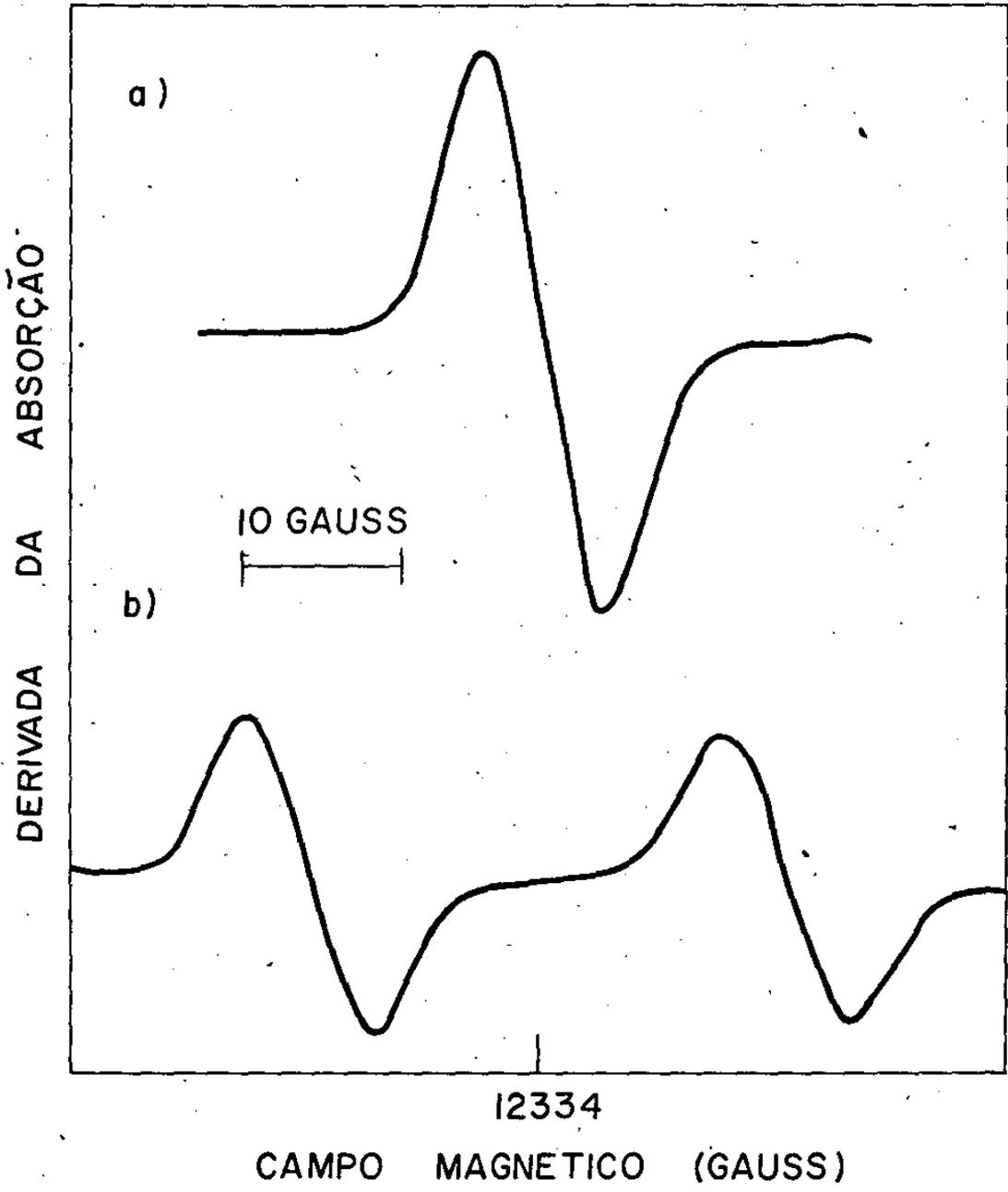


FIGURA 5.1.9

uma interação hiperfina de um spin eletrônico  $S = 1/2$  com um spin nuclear  $I = 3/2$  (ver secção 1.3.1. e figura 1.1.).

As figuras 5.1.1 e 5.1.7 mostram que a relação entre as intensidades das linhas  $A_2$  e  $A_1$  (e das linhas  $B_2$  e  $B_1$ ) é 0,32 e aquela entre as separações de linhas consecutivas é 0,83. Como a relação entre as abundâncias naturais dos isótopos 37 e 35 do cloro é  $\frac{24,47}{75,53} = 0,32$  (1) e aquela entre os respectivos momentos magnéticos é 0,83 (1) vemos que os grupos de linhas indexados por 1 constituem uma espécie que contém o isótopo 35 do cloro e aqueles indexados por 2 o isótopo 37. Variações angulares de H procedidas mostram que as linhas  $A_1$  e  $A_2$  (e  $B_1$ , e  $B_2$ ) caminham juntas.

Das variações angulares e das medidas dos parâmetros g e A observa-se que os centros A e B constituem a mesma espécie química (valores de g e A bem próximos como mostram as tabelas 5.1. e 5.2. ). Porém os dois centros A e B tem um comportamento magnético diferenciado já que estão defasados de  $90^\circ$  entre si como mostram as figuras de (5.1.10) a (5.1.13). Esse fato sugere a existência de duas posições de rede ("sites") magneticamente distintas.

Dos resultados obtidos observa-se que tanto o fator-g quanto o parâmetro hiperfino são anisotrópicos. Os valores principais e os cossenos diretores em relação aos eixos cristalográficos (110),  $(\bar{1}10)$  e (001) dos tensores g e parâmetro hiperfino bem como os valores médios de g e a parte isotrópica de A estão relacionados na tabelas 5.1. (banda X) e 5.2 (banda Q). Esses parâmetros foram calculados pelo método indicado na secção 1.4 e correspondem ao isótopo 35.

Um fato importante a assinalar é que os espectros dos

T A B E L A 5.1

Valores principais e cossenos diretores dos tensôres g e A dos centros ( $A_1$ ,  $B_1$ ). Medidas em banda X.

		cossenos diretores		
	tensôres g e A	[110]	$[\bar{1}10]$	[001]
$A_1$	$\epsilon_{xx} = 2,0041$	0,522 (59°)	0,853 (31°)	-0,011 (91°)
	$\epsilon_{yy} = 2,0183$	0,002 (90°)	0,012 (89°)	1,000 (0°)
	$\epsilon_{zz} = 2,0128$	-0,853 (149°)	0,522 (59°)	-0,005 (90°)
	$\epsilon_{md} = 2,0117$			
	$A_{xx} = 73,8$	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°)
	$A_{iso} = 16$			
$B_1$	$\epsilon_{xx} = 2,0043$	-0,854 (149°)	0,521 (59°)	-0,002 (90°)
	$\epsilon_{yy} = 2,0183$	0,003 (90°)	0,008 (90°)	1,000 (0°)
	$\epsilon_{zz} = 2,0132$	0,521 (59°)	0,854 (31°)	-0,009 (91°)
	$\epsilon_{md} = 2,0119$			
	$A_{xx} = 72,5$	-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)  $\Delta \epsilon_{xx} = 6 \times 10^{-4}$  ;  $\Delta \epsilon_{yy} = \Delta \epsilon_{zz} = 1,2 \times 10^{-3}$

3)  $\Delta A_{xx} = 0,5$  gauss.

T A B E L A 5.2

Valores principais e cossenos diretores dos tensôres  $\underline{g}$  e  $\underline{A}$  dos centros ( $A_1$ ,  $B_1$ ). Medidas em banda Q.

tensôres $\underline{g}$ e $\underline{A}$		cossenos diretores		
		$[110]$	$[\bar{1}10]$	$[001]$
$A_1$	$\epsilon_{xx} = 2,0047$	0,516 (59°)	0,856 (31°)	-0,026 (91°)
	$\epsilon_{yy} = 2,0195$	-0,036 (92°)	0,052 (87°)	0,998 (4°)
	$\epsilon_{zz} = 2,0138$	-0,856 (149°)	0,514 (59°)	-0,058 (93°)
	$\epsilon_{md} = 2,0127$			
$A_1$	$A_{xx} = 73,5$	0,613 (52°)	0,790 (38°)	-0,011 (91°)
	$A_{yy} = 3$	-0,428 (115°)	0,343 (70°)	0,836 (33°)
	$A_{zz} = 18$	0,665 (48°)	-0,508 (121°)	0,548 (57°)
	$A_{iso} = 17$			
$B_1$	$\epsilon_{xx} = 2,0051$	-0,847 (148°)	0,532 (58°)	-0,007 (90°)
	$\epsilon_{yy} = 2,0196$	0,035 (88°)	0,069 (86°)	0,997 (4°)
	$\epsilon_{zz} = 2,0139$	0,531 (58°)	0,844 (32°)	-0,077 (94°)
	$\epsilon_{md} = 2,0129$			
$B_1$	$A_{xx} = 72,6$	-0,791 (142°)	0,612 (52°)	-0,001 (90°)
	$A_{yy} = 17$	-0,259 (105°)	-0,333 (109°)	0,907 (25°)
	$A_{zz} = 4$	0,554 (56°)	0,717 (44°)	0,422 (65°)
	$A_{iso} = 17$			

OBS : 1) valores do tensor hiperfino em gauss.

$$2) \Delta \epsilon_{xx} = 4 \times 10^{-4} ; \Delta \epsilon_{yy} = \Delta \epsilon_{zz} = 8 \times 10^{-4}$$

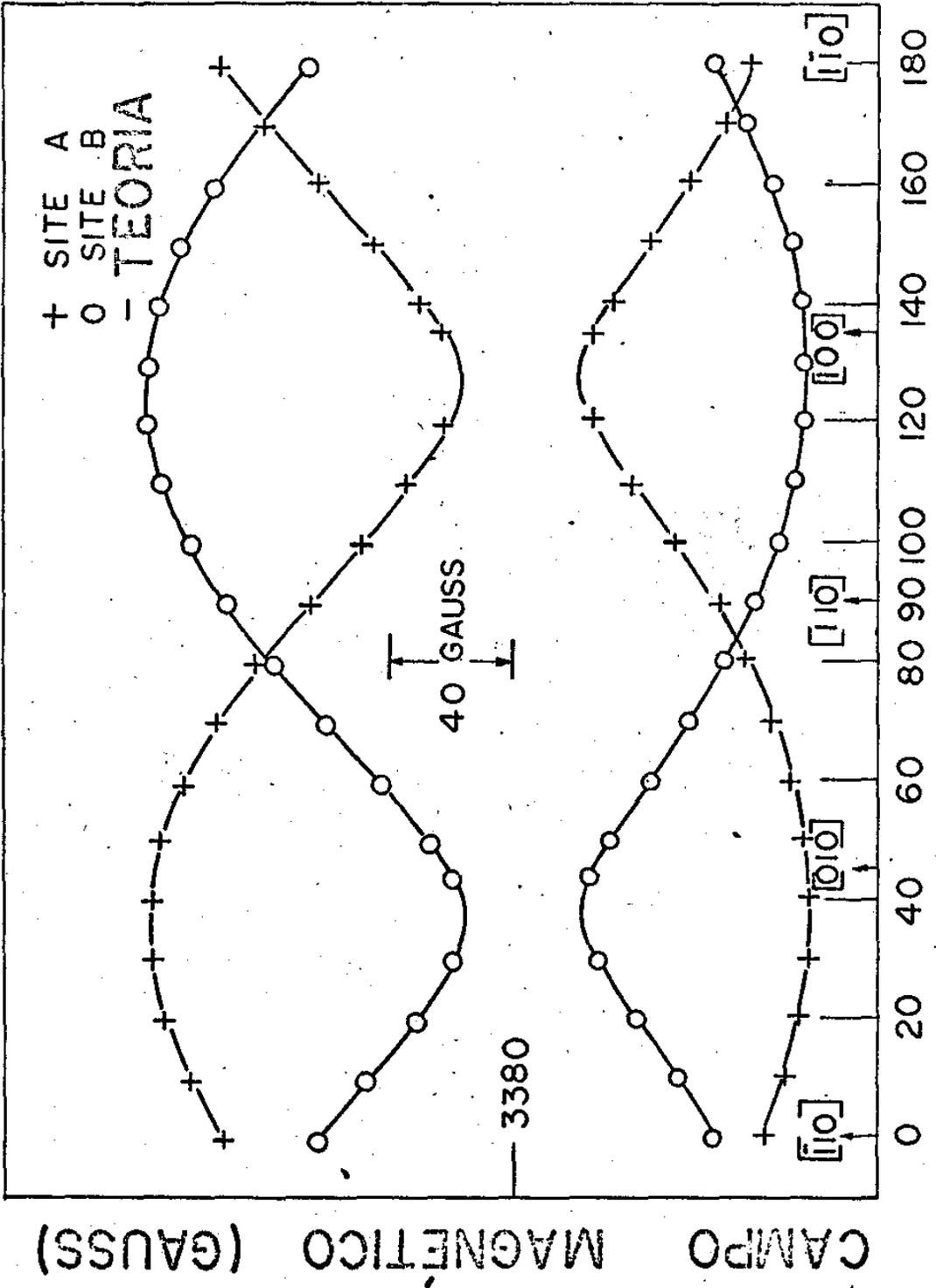
$$3) \Delta A_{xx} = 0,8 \text{ gauss.}$$

sites A e B nunca se superpõe. A figura (5.1.2.) mostra um espectro em banda X com o campo magnético sobre o plano (001) numa direção que faz um ângulo de  $37^\circ$  com o eixo (010) e  $53^\circ$  com o eixo (100). Essa orientação do campo corresponde à melhor situação de quase super-posição das linhas que se pode obter. Enquanto as linhas A e B a campo baixo, já ultrapassaram a superposição, as de campo alto ainda estão por superpor-se. A figura (5.1.10), uma variação angular dos sites A e B em banda X, plano (001), mostra que o intervalo entre as superposições das linhas a campo alto e baixo é de  $3^\circ$ . A figura 5.1.13, a mesma variação angular, só que para banda Q. mostra esse intervalo como  $15^\circ$ .

O fato da não superposição simultânea das linhas A e B foi por nós comprovado constituir um fato físico e não um problema de orientação do cristal na montagem experimental. Utilizando um pedaço flexível de guia de onda para banda X e observando as linhas de ressonância não superpostas no osciloscópio do espectrômetro, pudemos concluir que a superposição não era sensível para variações de até  $20^\circ$  para fora do plano de medida. Uma observação da tabela 5.1. mostra que os tensões g e A não coincidem nas suas direções principais, estão deslocados de  $7^\circ$  no plano (001), o que justifica a não superposição. As figuras 5.1. A e 5.1. B mostram as direções principais dos tensões g e A para as posições de rede  $A_1$  e  $B_1$  do centro, relativas ao isótopo  $^{35}\text{Cl}$ , tomando resultados das medidas em banda X.

#### PRECISÃO NAS MEDIDAS DO FATOR -g

Os desvios para os valores de g, apresentados nas tabelas



ÂNGULO (GRAUS)

FIGURA 5.1.10

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

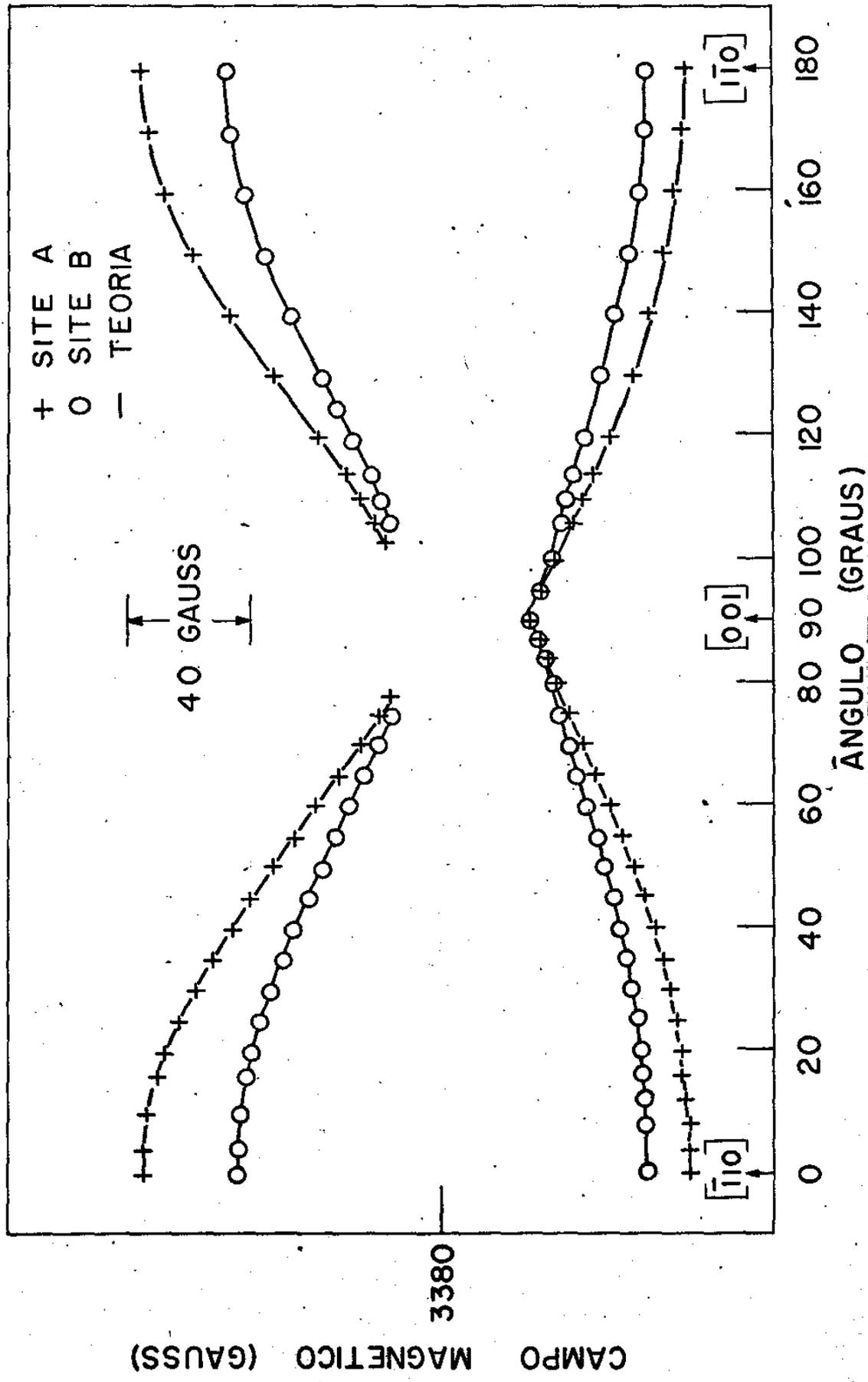


FIGURA 5.1.11

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

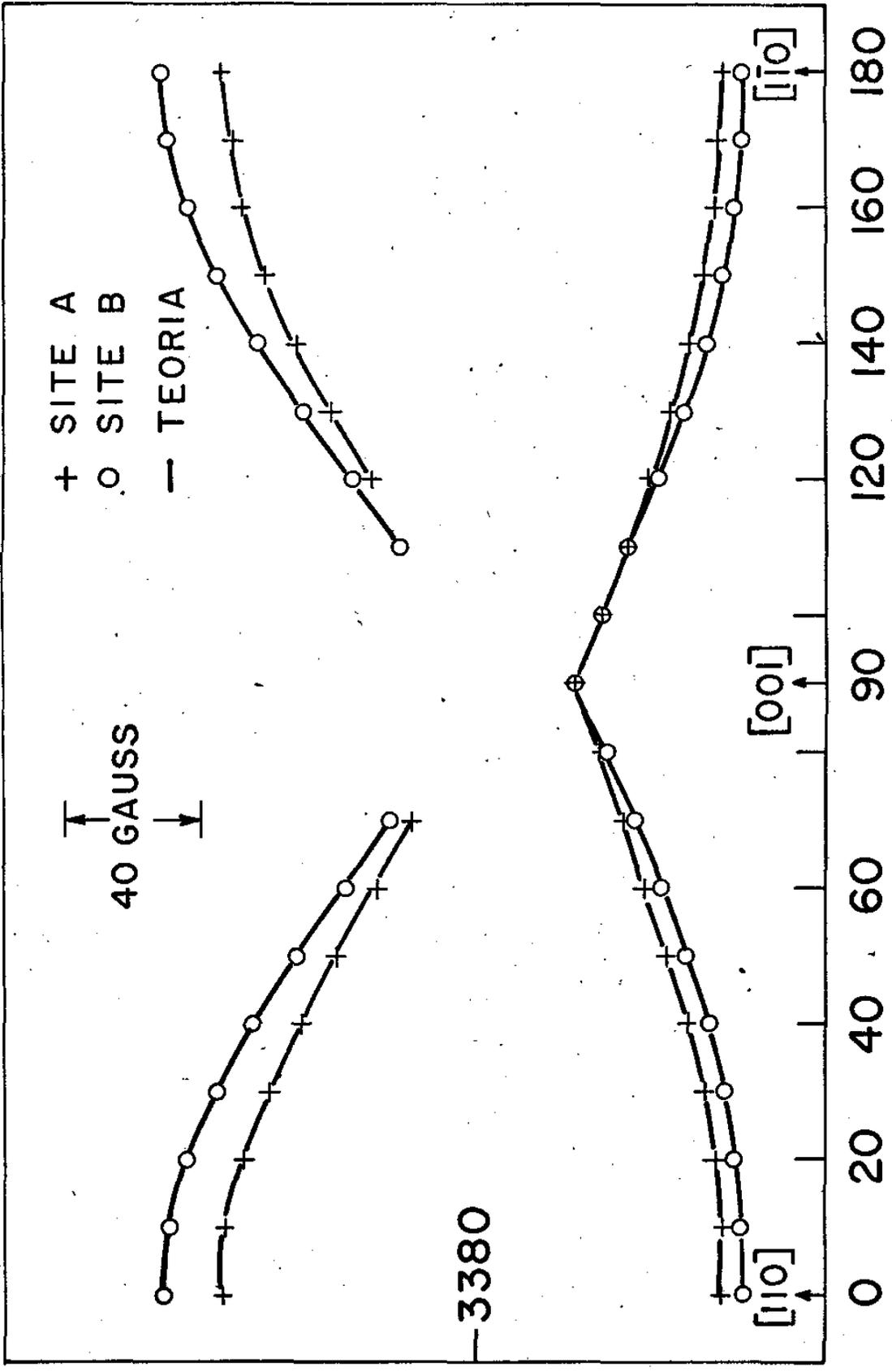


FIGURA 5.1.12

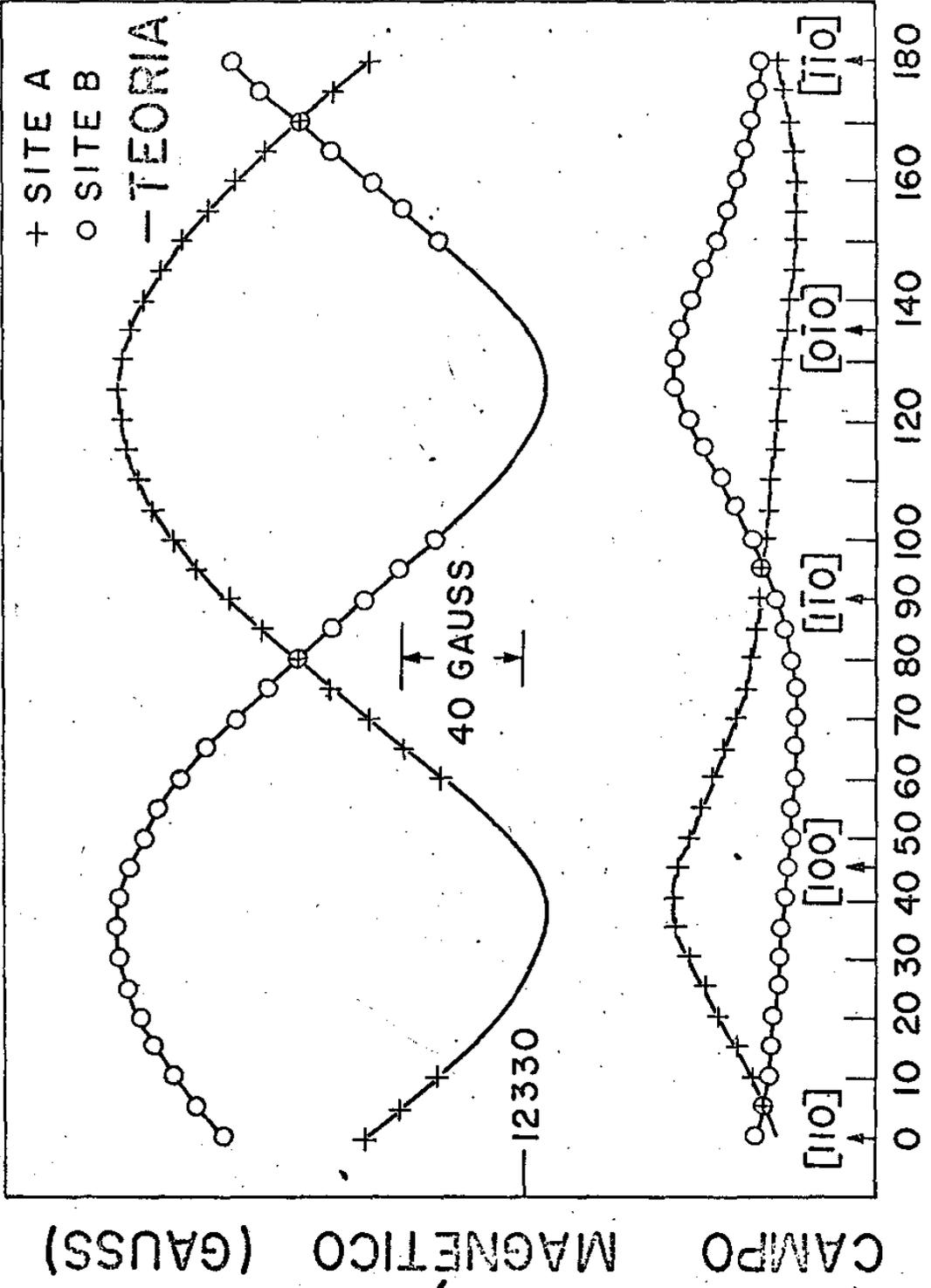


FIGURA 5.1.13

ÂNGULO (GRAUS)

A<sub>1</sub>

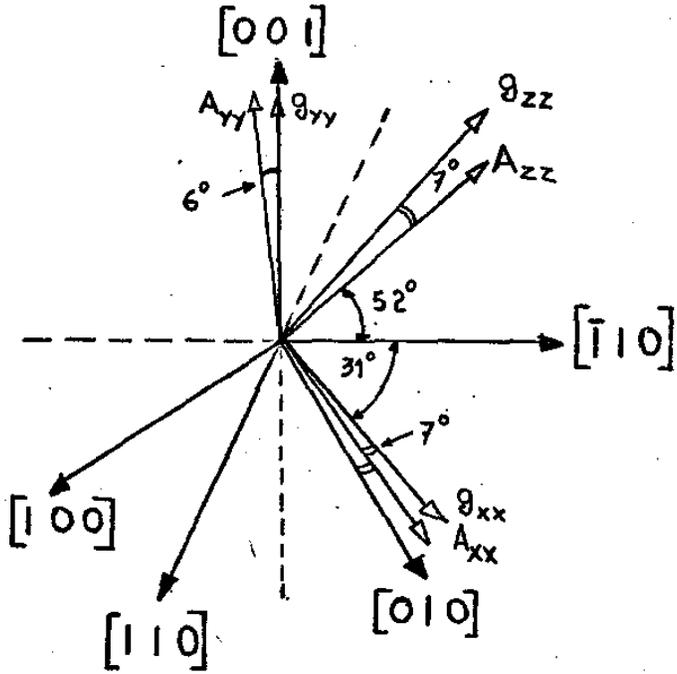


FIGURA 5.1A

B<sub>1</sub>

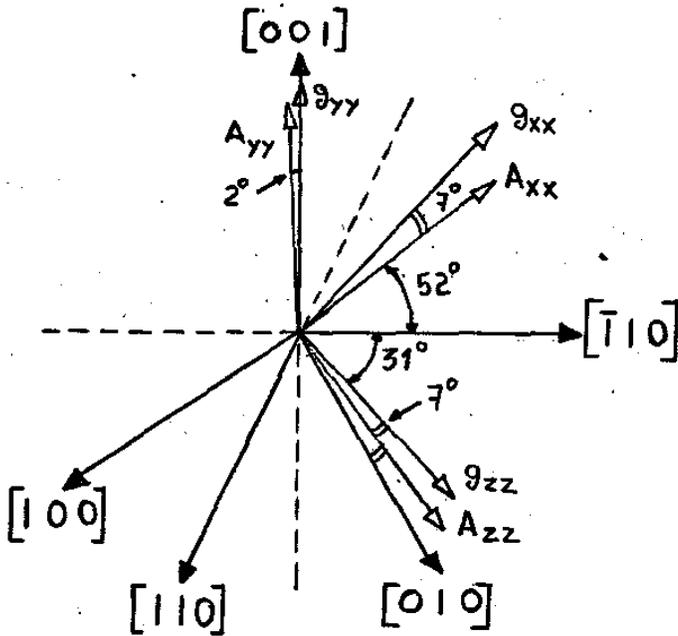


FIGURA 5.1B

5.1 e 5.2, mostram que os valores  $g_{xx}$  foram medidos com maior precisão do que os  $g_{yy}$  e os  $g_{zz}$ . Acontece que para as direções onde se localizam os  $g_{yy}$  e os  $g_{zz}$  os espectros apresentam as linhas colapsadas ao seu centro, algo superpostas com outras linhas, especialmente aquelas do centro C cuja intensidade é aproximadamente 34 vezes maior do que as do centro (A,B). Esse fato faz com que diminua a precisão na determinação da posição das linhas. No caso dos valores  $g_{xx}$  os espectros estão bem resolvidos e a posição das linhas é determinada com maior precisão.

De uma maneira geral os valores de  $g$ , bem como as direções principais, determinados para as duas bandas, apresentam boa concordância dentro do erro experimental.

### PRECISÃO NAS MEDIDAS DO PARÂMETRO HIPERFINO

Efetivamente há um desencontro marcante entre os resultados das bandas X e Q para as componentes  $A_{yy}$  e  $A_{zz}$  do tensor parâmetro hiperfino bem como entre seus respectivos cossenos diretores das direções principais. Por outro lado, observa-se uma excelente concordância entre os resultados obtidos nas medidas dos parâmetros  $A_{xx}$  e respectivos cossenos diretores.

Considerando a coerência entre os resultados dos cossenos diretores dos dois sites  $A_1$  e  $B_1$  e mais, considerando a pequena distorção entre as orientações dos tensões  $g$  e  $A$ , pode-se assumir os resultados da banda X para efeito da orientação (direções principais) correta do tensor hiperfino.

Podemos efetivamente dar outros argumentos que reforçam essa posição.

Em primeiro lugar pudemos verificar que essa discrepância resulta de erros experimentais.

Essa verificação foi feita com simulações teóricas onde foram introduzidos erros experimentais. Os erros experimentais na montagem do cristal são basicamente de dois tipos:

- a) desalinhamento dos planos nos quais o campo magnético é variado em relação aos planos verdadeiros (110),  $\bar{1}10$  e (001);
- b) pequenos erros na determinação da origem das medidas dos ângulos de rotação do campo magnético.

As simulações foram feitas tomando-se inicialmente parâmetro  $g$  e  $A$  semelhantes aos obtidos nas experiências e introduzindo-se combinações dos erros dos dois tipos. Em seguida eram então obtidos os novos parâmetros  $g$  e  $A$ . Foram realizadas diversas simulações para variadas combinações dos erros dos dois tipos. As conclusões a que se pode chegar foram:

- 1) As componentes  $A_{xx}$  do tensor hiperfino bem como seus respectivos cossenos diretores medidos em banda X ou em banda Q - praticamente não são sensíveis a ordem de grandeza dos erros cometidos ;

- 2) As componentes  $A_{yy}$  e  $A_{zz}$  bem como seus cossenos diretores são sensíveis aos erros introduzidos oferecendo discrepâncias similares aquelas observadas nas tabelas 5.1. e 5.2.

- 3) As medidas em banda X são menos sensíveis aos erros introduzidos do que aquelas em banda Q.

- 4) Com essas simulações foi possível também observar que os efeitos dos erros sobre as medidas do tensor  $g$  para as duas bandas justificam as pequenas discrepâncias observadas nas tabelas 5.1. e 5.2.

Resta mostrar que os erros dos tipos a) e b) foram maiores nas medidas em banda Q do que aquelas em banda X. É importante

observar que diferentes montagens foram usadas para os experimentos em banda X e banda Q.

Os fatores mais importantes no alinhamento da nossa montagem experimental e que podem introduzir erros dos dois tipos citados são:

I) as dimensões da amostra;

II) a rigidez do conjunto;

III) a amostra ser visível ou não após a sua montagem no sistema experimental.

As amostras utilizadas para medidas em banda Q tinham dimensões cerca de 3 vezes menor do que as amostras nas medidas em banda X dado o tamanho das cavidades que se deve utilizar em cada banda. É claro que o problema do alinhamento do cristal é mais sensível a erros para as amostras muito pequenas.

Nas montagens em banda X tínhamos acesso ao cristal depois de acoplado à cavidade. Assim era possível efetuar pequenas correções no seu alinhamento depois de todo o sistema estar montado. Já o mesmo não ocorreu para a banda Q onde o tipo de cavidade empregada não permitia correções no alinhamento do cristal imediatamente antes de se iniciar as medidas.

Por fim, o sistema guia de onda-cavidade era mais rígido para banda X. Em banda Q o conjunto era mais sensível a oscilações e vibrações podendo isso afetar o alinhamento do cristal.

Concluimos então que o erro experimental introduzido em banda Q foi bem maior do que aquele introduzido nas medidas em banda X. Esses erros afetaram muito mais os valores experimentais das componentes  $A_{yy}$  e  $A_{zz}$  do tensor hiperfino bem como a determinação das respectivas direções.

Assumimos então para a orientação do tensor hiperfino medidas obtidas em banda X. Quanto aos valores de  $A_{yy}$  e  $A_{zz}$  são

podemos afirmar que tem ordem de grandeza de 10 Gauss (para as duas bandas) e que são sensivelmente menores do que o valor  $A_{xx}$ .

Em conclusão, os valores  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$  e  $A_{xx}$  estão corretamente medidos e as orientações dos tensores  $g$  e  $A$  bem determinadas. Aos parâmetros  $A_{yy}$  e  $A_{zz}$  são podemos associar uma ordem de grandeza.

### DESCRIÇÃO GERAL DAS FIGURAS

5.1.1.: Espectro RPE, banda X, campo magnético perpendicular a direção (001) fazendo um ângulo de  $41^\circ$  com o eixo (010) e  $4^\circ$  com  $(\bar{1}10)$ . Mostra uma posição de inequivalência entre os dois sites A e B para os isótopos  $^{35}\text{Cl}$  e  $^{37}\text{Cl}$ .

5.1.3.: Espectro RPE, banda X, campo magnético perpendicular a direção (110) fazendo um ângulo de  $45^\circ$  com o eixo  $(\bar{1}10)$  e  $45^\circ$  com o eixo (001). Mostra as linhas dos sites A e B para os dois isótopos.

5.1.6.: Espectro RPE, banda X, campo magnético perpendicular a direção (110) fazendo um ângulo de  $80^\circ$  com o eixo  $(\bar{1}10)$  e  $10^\circ$  com (001). Mostra as linhas mais externas do site  $A_1$ . As linhas do site  $B_1$  estão colapsadas ao centro do espectro superpostas à linha C.

5.1.7.: Espectro RPE, banda Q, campo magnético perpendicular a direção (001) e paralelo ao eixo (110). Mostra as linhas A e B para os dois isótopos.

5.1.8.: Espectro RPE, banda Q, campo magnético perpendicular a direção  $(\bar{1}10)$  e paralelo ao eixo (110). Mostra as linhas A e B para os dois isótopos.

5.1.11: Variação angular do campo de ressonância quando

este está sobre o plano (110). Mostra medidas em banda X para os dois sites A e B apresentando apenas as linhas mais externas.

5.1.12 : Campo sobre o plano ( $\bar{1}\bar{1}0$ ), banda X.

5.1.13 : O mesmo da figura (5.1.10), para banda Q.

#### 5.1.1.2: ESTRUTURA C

As figuras de 5.1.1. a 5.1.<sup>S</sup> e a 5.1.6 mostram espectros em banda X onde podemos observar uma linha central de grande intensidade a qual representa uma espécie (que denominamos por C) sem estrutura hiperfina.

Essa linha é extremamente mais intensa (cerca de 34 vezes) do que as linhas da espécie (A,B). A figura 5.1.5. corresponde a um espectro obtido em banda X com um ganho menor, para uma posição do campo magnético perpendicular ao eixo (001) e fazendo um ângulo de  $33^\circ$  com o eixo (110). Nessa posição podemos observar que a estrutura C compreende 2 linhas no plano (001) as quais denominamos por  $C_1$  e  $C_2$ . Porém essa é, em banda X, a posição de maior separação entre as linhas e, como se vê, o espectro não é bem resolvido. Com medidas em banda X nos casos do campo magnético sobre os planos (110) e ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) não observamos a separação da linha C em duas. Todavia, medidas em banda Q mostram perfeitamente que a estrutura é composta por duas linhas. Medidas efetuadas sobre os três planos (001), (110) e ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) mostram, em banda Q, a quebra da linha C em duas, para diversas orientações do campo magnético. A figura 5.1.9 mostra espectros tomados em banda Q com o campo magnético sobre o plano (001) para : a) o campo fazendo um ângulo de  $78^\circ$  com o eixo (110) e b) o campo fazendo um ângulo de  $33^\circ$  com o eixo (110). A situação a) corresponde a orientação para qual temos a melhor super-posição das linhas e a situação b) a orientação para a qual -

as linhas se apresentam mais separadas.

As figuras (5.1.7) e (5.1.8) correspondem a espectros RPE obtidos em banda Q com o campo perpendicular aos eixos (001) e (110) respectivamente e mostram as linhas  $C_1$  e  $C_2$  da estrutura C.

A figura 5.1.14 mostra uma variação angular do campo de ressonância quando este está sobre o plano (001) correspondendo a medidas feitas para as linhas  $C_1$  e  $C_2$  em banda Q. Dessa figura concluímos que fator-g para essa espécie é anisotrópico e que as linhas  $C_1$  e  $C_2$  correspondem a duas posições de rede magneticamente inequivalentes da estrutura C. Variações angulares do campo de ressonância feitas sobre os planos (110) e ( $\bar{1}10$ ) confirmam a anisotropia do fator-g e a existência de dois sites inequivalentes para essa espécie. Para essa afirmação ter consistência é necessário observar (como mostra a figura 5.1.9) que para as orientações de não equivalência (como a da figura 5.1.9B) as intensidades das duas linhas são iguais e correspondem a metade da intensidade da linha que registramos para as orientações de equivalência (como a da figura 5.1.9 a). Ainda da figura 5.1.14 podemos observar que os dois sites estão defasados de  $90^\circ$ . Da tabela 5.3 vemos que as linhas  $C_1$  e  $C_2$  correspondem a mesma espécie química dado os valores iguais do fator-g.

Pelo método exposto na secção 1.4 calculamos os valores principais e os respectivos cossenos diretores das direções principais do tensor g para os dois sites da espécie C. Os resultados estão colocados na tabela 5.3. Os cálculos foram efetuados somente para os resultados experimentais da banda Q uma vez que em banda X a resolução dos espectros para esse centro paramagnético é muito pobre.

As orientações dos dois sites  $C_1$  e  $C_2$  dessa espécie na malha do  $AgClO_3$  estão mostradas nas figuras 5.1 C e 5.1D

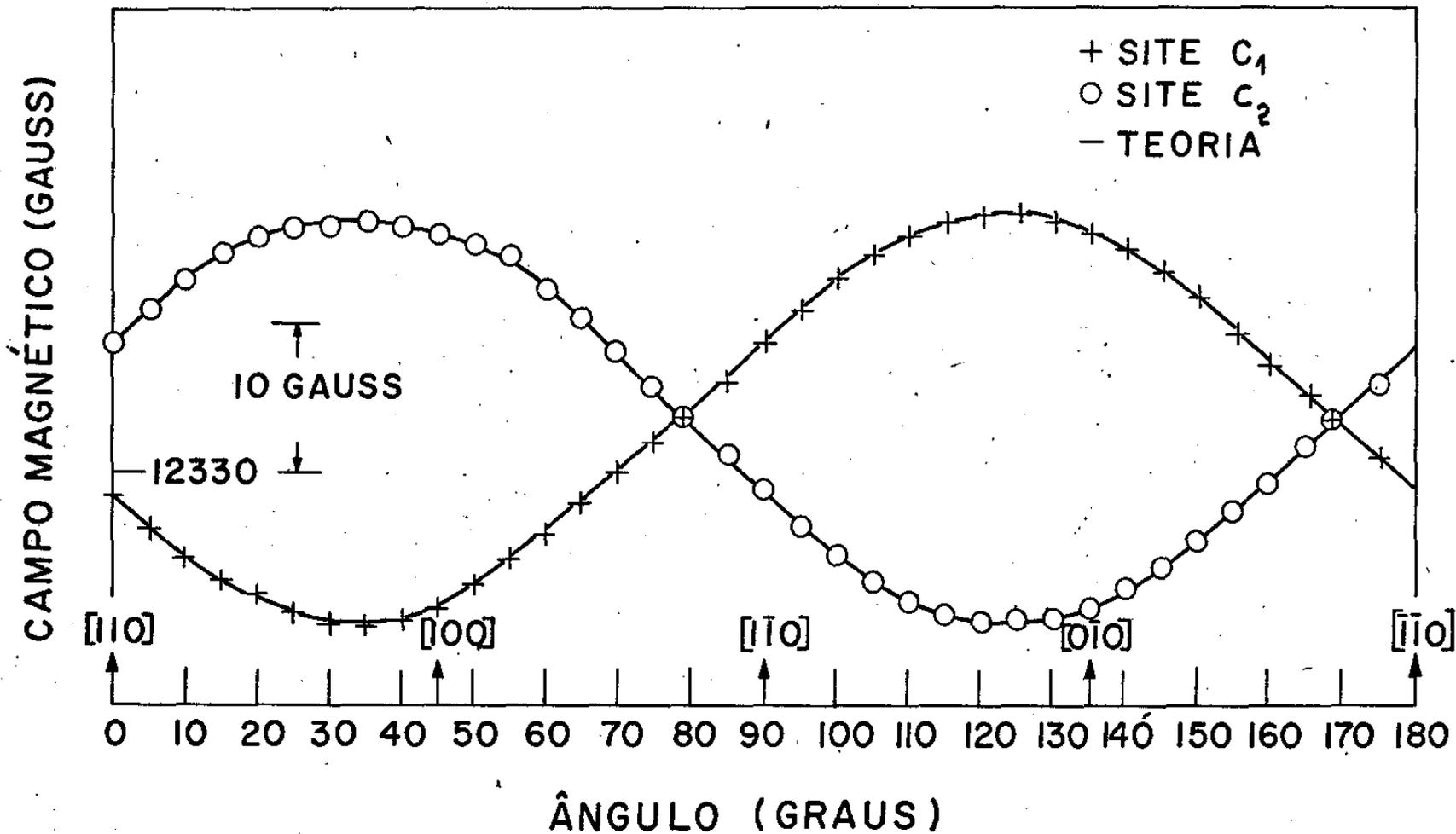


FIGURA 5.1.14

T A B E L A 5.3

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

	Valores principais do tensor g	cossenos diretores		
		[100]	[010]	[001]
C <sub>1</sub>	$\epsilon_{xx} = 2,0059$	0,191	0,982	0,000
	$\epsilon_{yy} = 2,0130$	0,000	0,000	1,000
	$\epsilon_{zz} = 2,0105$	0,982	-0,191	0,000
	$\epsilon_{md} = 2,0098$			
C <sub>2</sub>	$\epsilon_{xx} = 2,0061$	-0,985	0,174	0,000
	$\epsilon_{yy} = 2,0130$	0,000	0,000	1,000
	$\epsilon_{zz} = 2,0103$	0,174	0,985	0,000
	$\epsilon_{md} = 2,0098$			

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

T A B E L A 5.4

Valores de g e A para o centro E

	BANDA X		BANDA Q	
E <sub>1</sub>	g = 2,010	A = 38 gauss	g = 2,010	A = 41 gauss
E <sub>2</sub>	g = 2,010	A = 32 gauss	—	—

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

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

$C_1$

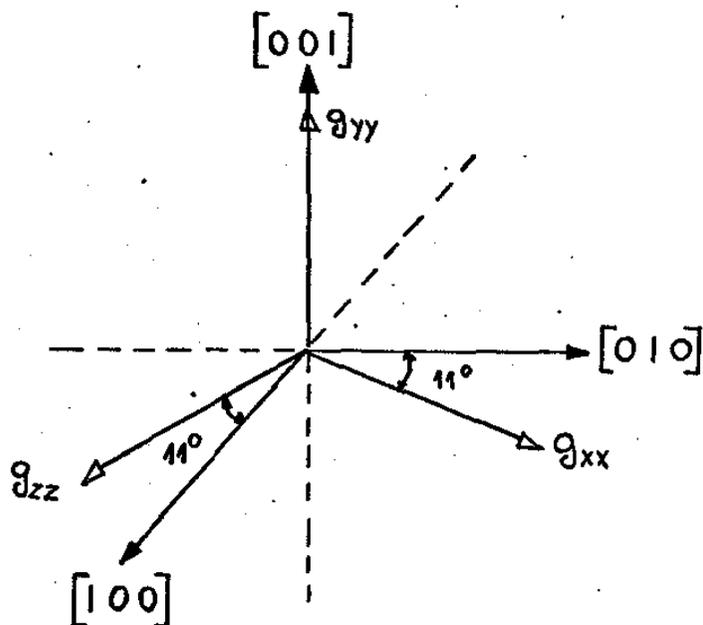


FIGURA 5.1 C

$C_2$

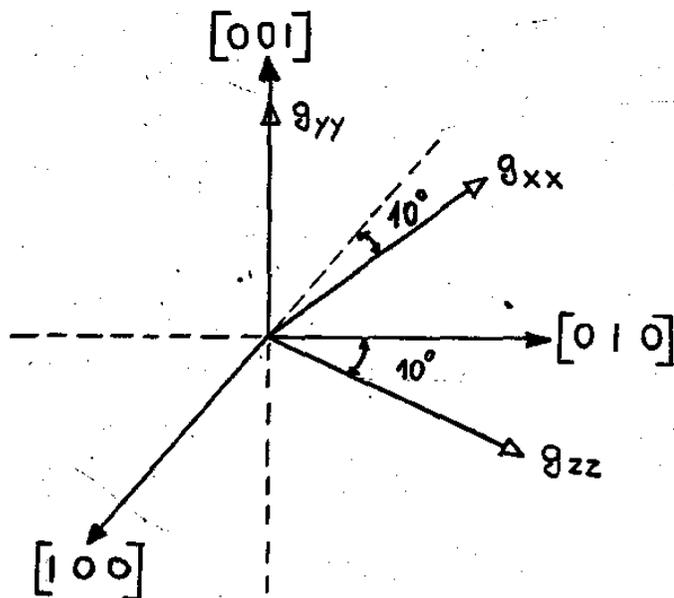


FIGURA 5.1 D

respectivamente. Dessas figuras conclue-se que os dois sites estão ligados por uma rotação de  $90^\circ$  (dentro do erro experimental) em torno do eixo cristalográfico (001). O maior valor de g situa-se sobre o eixo tetragonal (001). O menor valor e o valor intermediário estão sobre o plano (001) em direções que fazem  $10^\circ$  (ou  $11^\circ$ ) com os eixos (100) e (010).

Como as linhas  $C_1$  e  $C_2$  são as mais intensas dos espectros, e como não apresentam grande anisotropia, os valores do tensor g e a determinação de suas direções principais puderam ser tomados com boa precisão como indica a tabela 5.3.

#### 5.1.1.3. ESTRUTURA D

A figura 5.1.4. corresponde a um espectro RPE obtido em banda X de um cristal de  $AgClO_3$ , irradiado a uma dose de 10 Mrad. O campo magnético está sobre o plano (001) e faz um ângulo de  $38^\circ$  com o eixo (010). Nessa figura, além das linhas correspondentes às estruturas (A,B) e C observamos outro conjunto de linhas ao qual denominamos D.

A intensidade das linhas D é aproximadamente 10 vezes menor do que a intensidade das linhas da espécie (A,B). Esse fato cria uma dificuldade grande no estudo do comportamento das linhas D. Dada a variação angular relativamente grande das linhas A e B, a observação das linhas D ficou restrita a direções privilegiadas, como a da figura (5.1.4), na qual as linhas A e B estão próximos da posição de quase-superposição aliviando um pouco o espectro.

Embora não tenha sido possível medir parâmetros para esse centro, pudemos tirar algumas informações.

A estrutura D parece constituir-se de um conjunto de 16 linhas de ressonância agrupadas em 4 sub conjuntos de 4 linhas cada.

Dentro das orientações nas quais pudemos observar essas linhas notamos que apresentam uma variação angular semelhante aquela das linhas da estrutura (A,B). O comportamento da estrutura D parece ser do tipo de uma estrutura superhiperfina relacionada ao centro (A,B) como observado em (12,13). Temos provavelmente uma interação da estrutura (A,B) ( $S=1/2$  /  $I=3/2$ ) com um núcleo magnético de spin  $I=3/2$  originando uma superestrutura.

#### 5.1.1.4. ESTRUTURA E

A figura 5.1.6. mostra um conjunto de 8 linhas as quais denominamos por estrutura E. Nessa figura, onde o campo magnético está sobre o plano (110) e faz um ângulo de  $10^\circ$  com o eixo (001), as linhas da espécie (A,B) estão colapsadas ao centro do espectro e são observamos as linhas mais externas do site  $A_1$ . Como as linhas da estrutura E são cerca de 5 vezes menos intensas do que as da estrutura (A,B) somente são bem visíveis nos espectros do tipo da figura 5.1.6.

As linhas E foram observadas em  $100^\circ$  dentro das variações angulares de  $180^\circ$  sobre os planos (110) e  $(\bar{1}10)$  nas duas bandas. No plano de medida (001) não pudemos observar esse centro dado que os espectros nesse plano estão congestionados pelas linhas de outras estruturas.

A estrutura E é composta de 2 conjuntos de 4 linhas designados  $E_1$  e  $E_2$ . A relação entre as intensidades das linhas  $E_2$  e  $E_1$  é 0,32 e aquela entre as separações de linhas consecutivas é 0,83. A exemplo da espécie (A,B), a espécie E deve constituir uma interação hiperfina de um spin eletrônico  $S=1/2$  com um nuclear  $I=3/2$  e deve conter os isótopos  $^{35}(E_1)$  e  $^{37}(E_2)$  do cloro.

Variações angulares procedidas como já dito, mostraram-

uma isotropia tanto do fator-g quanto do parâmetro hiperfino para essa espécie.

Os valores isotrópicos de g e de A, obtidos em banda X e banda Q para as duas espécies  $E_1$  e  $E_2$ , estão contidos na tabela 1.4. Não foi possível medir os parâmetros para  $E_2$  em banda Q dada a pobre resolução dos espectros.

## 5.2. RECOMPOSIÇÃO ÓTICA (u.v.)

Incidindo radiação u.v. sobre o cristal segundo o processo visto na secção 3.3 observamos que após 3 horas de irradiação os centros (A,B) e C desaparecem. A figura 5.2.1. mostra o decaimento dos centros (A,B) (círculos claros) e C (pontos negros) com o tempo de irradiação. As intensidades estão normalizadas àquelas das linhas obtidas antes do processo de irradiação. Enquanto após 3/4 de hora as linhas (A,B) já se extinguíram as linhas C ainda apresentam cerca de 20% da intensidade inicial. O centro C desaparece após pouco mais de 3 horas de irradiação. A figura 5.2.2. mostra um espectro RPE obtido antes de iniciar o processo de irradiação. A figura 5.2.3. mostra um espectro RPE obtido após 2h30 min de irradiação onde vemos a linha C com cerca de 10% de sua intensidade inicial e as linhas (A,B) completamente extintas.

Para essas medidas o campo magnético foi orientado, perpendicularmente ao eixo (001) e ao longo do eixo ( $\bar{1}10$ ).

Nosso procedimento não foi seletivo, isto é, todas as linhas emitidas pela lâmpada (500  $m\mu$  a 250  $m\mu$ ) estiveram presentes simultaneamente. Com isso não pudemos realizar um estudo semelhante ao feito por RAMASASTY e SASTY (25), (ver secção 7.2). Verificamos a estabilidade dos radicais sob irradiação ultra-violeta.

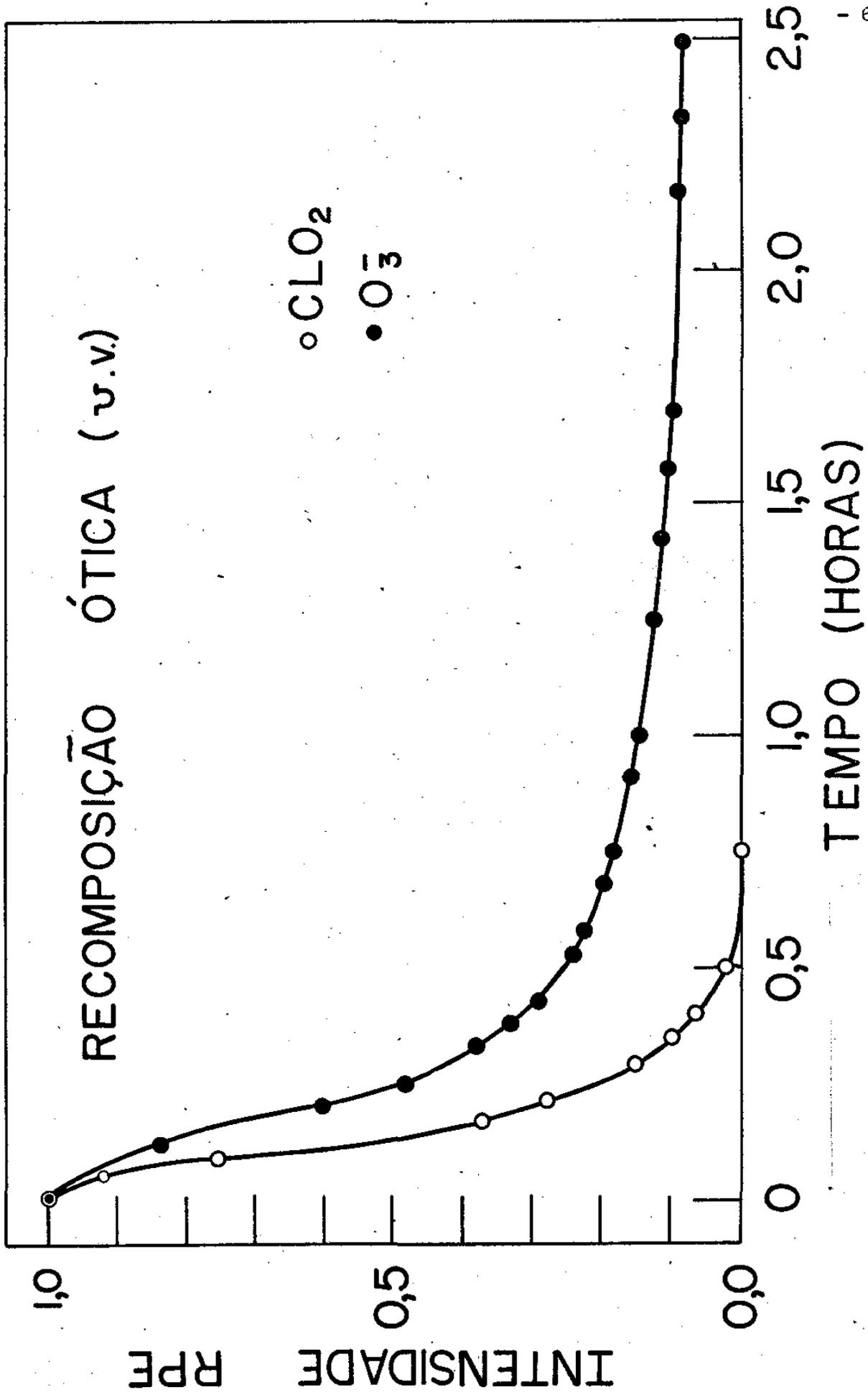
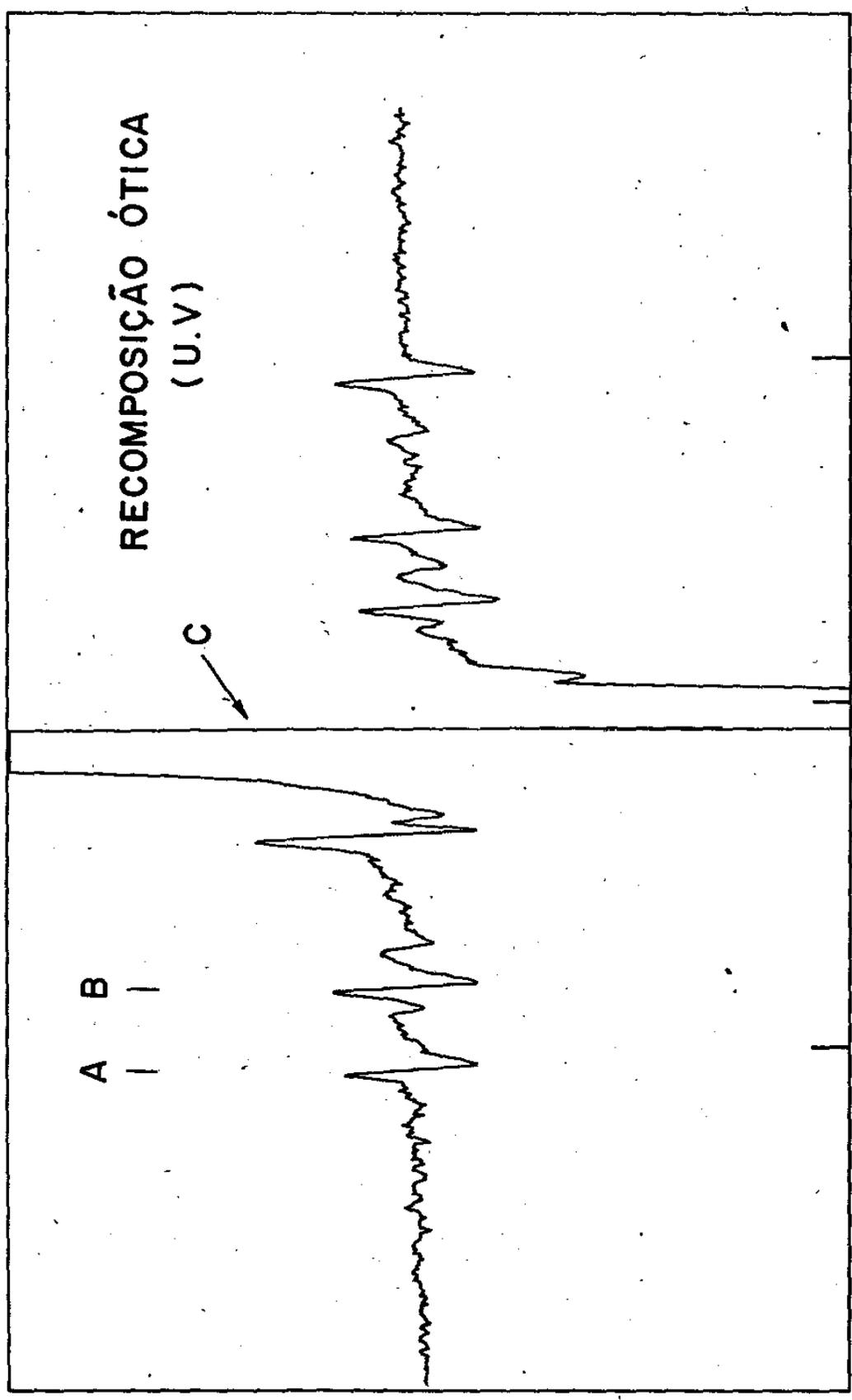


FIGURA 5.2.1

DERIVADA DA ABSORÇÃO



3275 3375 3475

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

FIGURA 5.2.2

DERIVADA DA ABSORÇÃO

RECOMPOSIÇÃO ÓTICA  
(U.V)

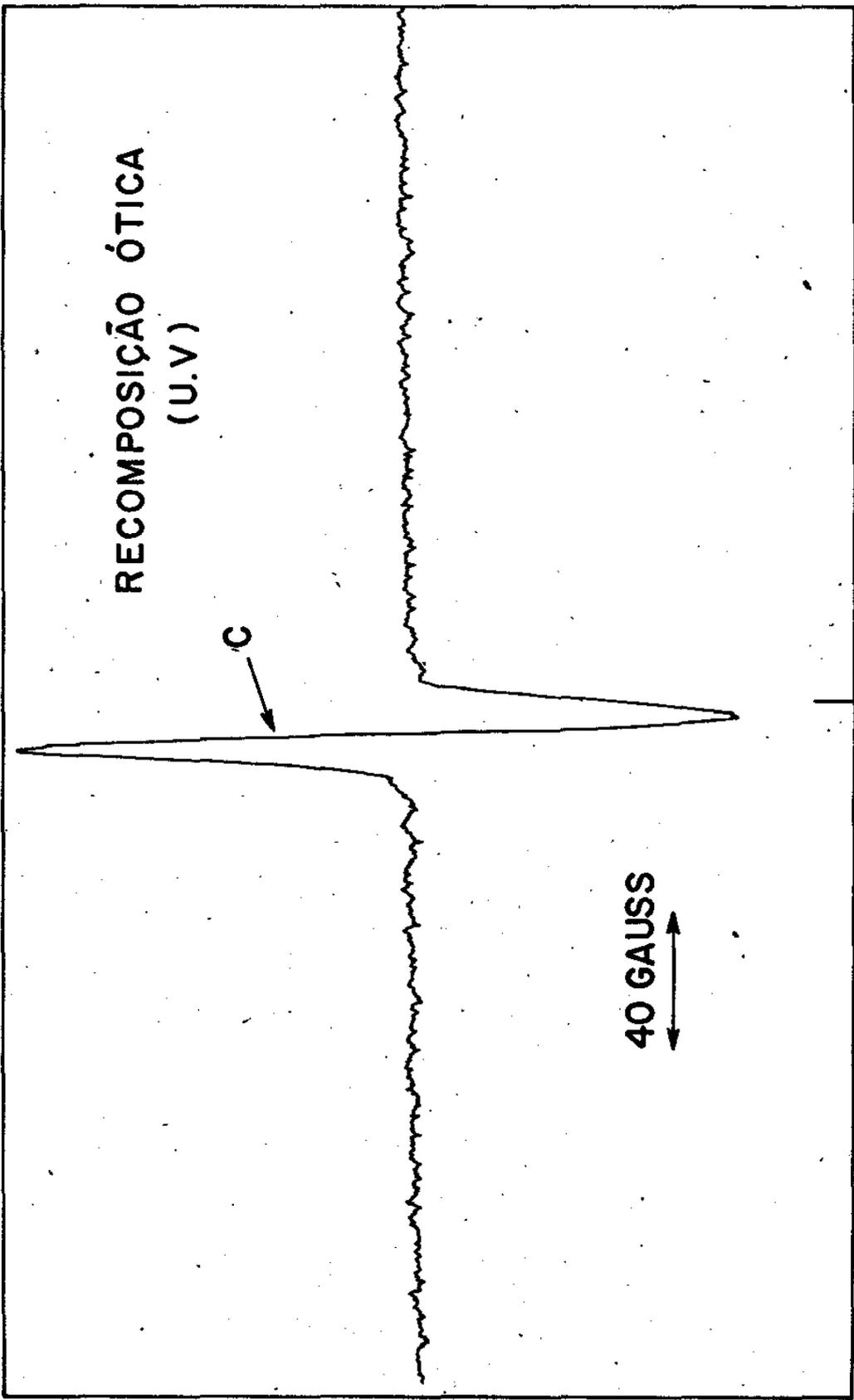
C

40 GAUSS

3375

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

FIGURA 5.2.3



### 5.3. - RECOZIMENTO TÉRMICO

Montamos um cristal de  $\text{AgClO}_3$ , irradiado a 3 Mrad - numa cavidade de banda X e realizamos um processo de tratamento - térmico isocrono como mostrado na secção 3.4. O campo magnético - foi orientado perpendicularmente ao eixo (001) e fazendo um ângulo de  $25^\circ$  com o eixo (010).

As figuras 5.3.1. e 5.3.2 mostram a variação da intensidade das linhas de RPE com a temperatura para os centros C - e (A,B) respectivamente. As intensidades estão normalizadas em relação àquelas obtidas à temperatura ambiente para cada um dos centros. Enquanto o comportamento do centro (A,B) mostra uma contínua diminuição da intensidade, o comportamento do centro C mostra que inicialmente, no intervalo da temperatura ambiente até aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ , a intensidade aumenta suavemente para em seguida diminuir. A  $140^\circ\text{C}$  as linhas (A,B) desaparecem por completo enquanto a linha C ainda apresenta cerca de 25% da intensidade inicial. Em  $140^\circ\text{C}$  os cristais  $\text{AgClO}_3$  irradiados sofrem uma transformação abrupta tornando-se opacos e quebradiços. Por esse motivo não fomos, no processo do recozimento, a temperaturas maiores que  $140^\circ\text{C}$ .

Os cristais de  $\text{AgClO}_3$ , quando irradiados, atingem uma coloração marron, tanto mais forte quanto maior a dose absorvida, em lugar da sua transparência. Com o aquecimento os cristais não voltam a sua coloração anterior pois vários centros também presentes não se recompõe.

A figura 5.3.3. mostra espectros RPE obtidos a temperatura ambiente para o cristal submetido a  $23^\circ\text{C}$  e a  $134^\circ\text{C}$  (figura inferior). A  $134^\circ\text{C}$  observa-se apenas a linha C; as linhas (A,B) já desapareceram.

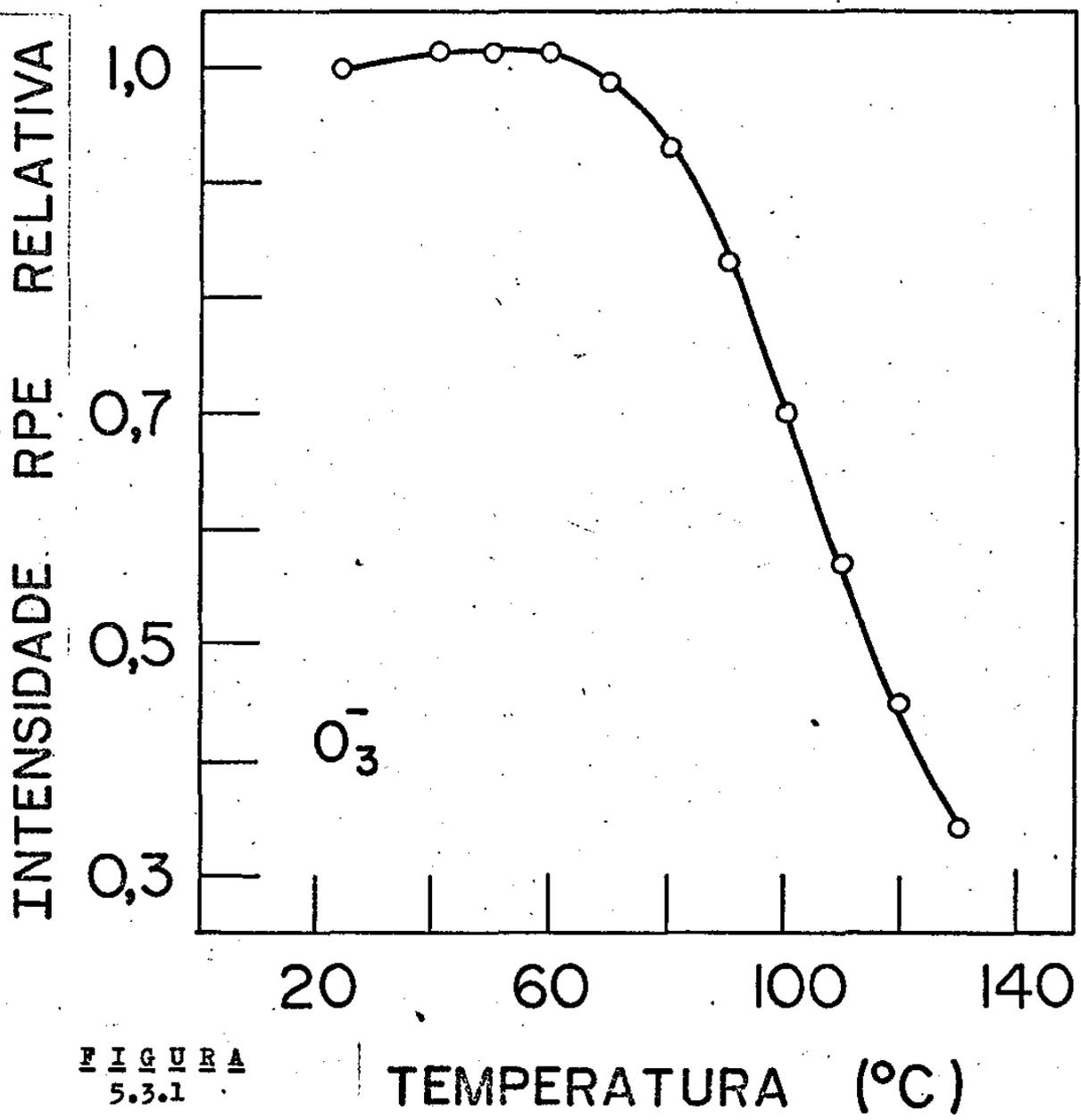


FIGURA  
5.3.1

TEMPERATURA (°C)

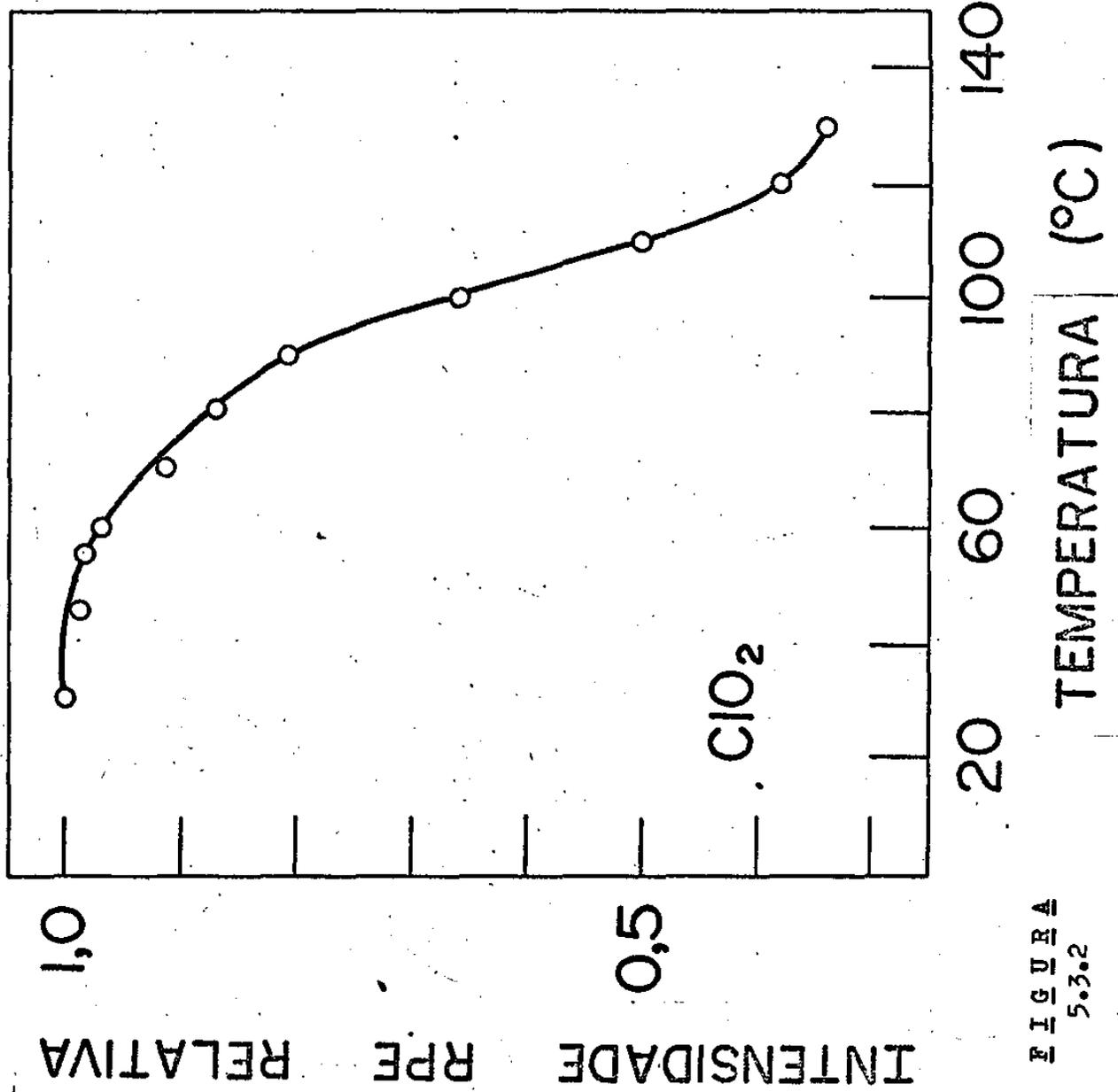


FIGURA 5.3.2

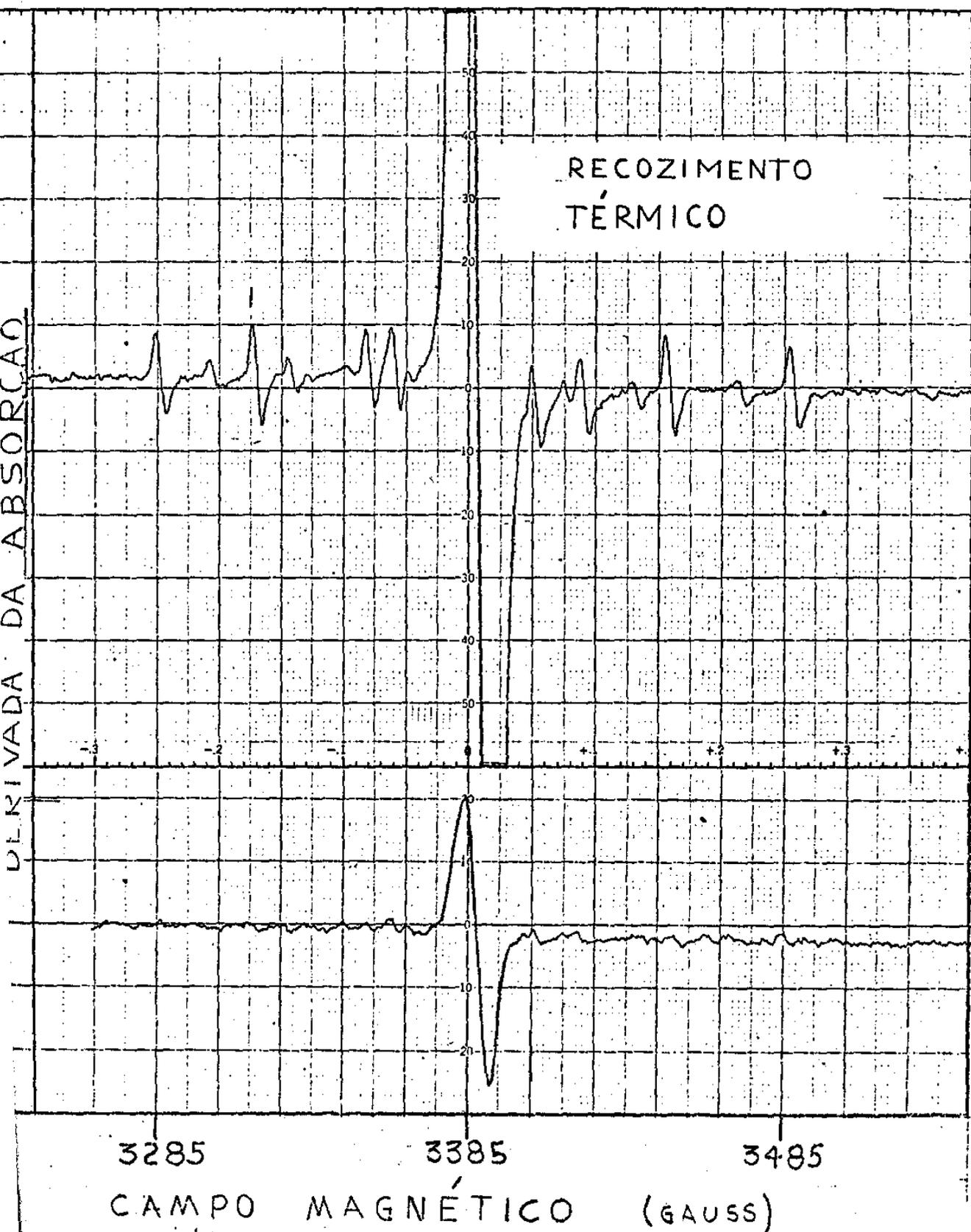


FIGURA 5.3.3

### 5.3.1. ENERGIAS DE ATIVAÇÃO E FATORES DE FREQUÊNCIA

A energia de ativação e o fator de frequência para os centros (A,B) e C foi calculada segundo o descrito na secção 3.4.1.

A figura 5.3.4 corresponde a equação (3.4.5). Com os coeficientes angular e linear da reta obtida e mais o auxílio da equação (3.4.6) e considerando-se os valores:

$$\beta = 0,08 \text{ } ^\circ\text{K/s}$$

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

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

$$k = 8,629 \times 10^{-5} \text{ ev. } ^\circ\text{K}^{-1}$$

obtivemos os seguintes resultados:

C E N T R O	E (e.v.)	$\nu_0 (\text{s}^{-1})$
(A,B)	$0,57 \pm 0,10$	$\sim 10^7$
C	$0,93 \pm 0,10$	$\sim 10^{12}$

### 5.4. ABSORÇÃO ÓTICA

Espectros de absorção ótica do  $\text{AgClO}_3$ , puro e irradiado - foram obtidos com um espectrômetro KARY 17 a temperatura ambiente e a temperatura de Hélio líquido.

Espectros foram tomados com ou sem polarização . Utilizamos polarização perpendicular e paralela ao eixo  $\vec{c}$  cristalográfico.

Em todos espectros são nítidas duas linhas, uma a 360  $\mu\text{m}$  e outra a 520  $\mu\text{m}$ .\*

A figura 5.4.1. mostra esses dois picos de absorção para-

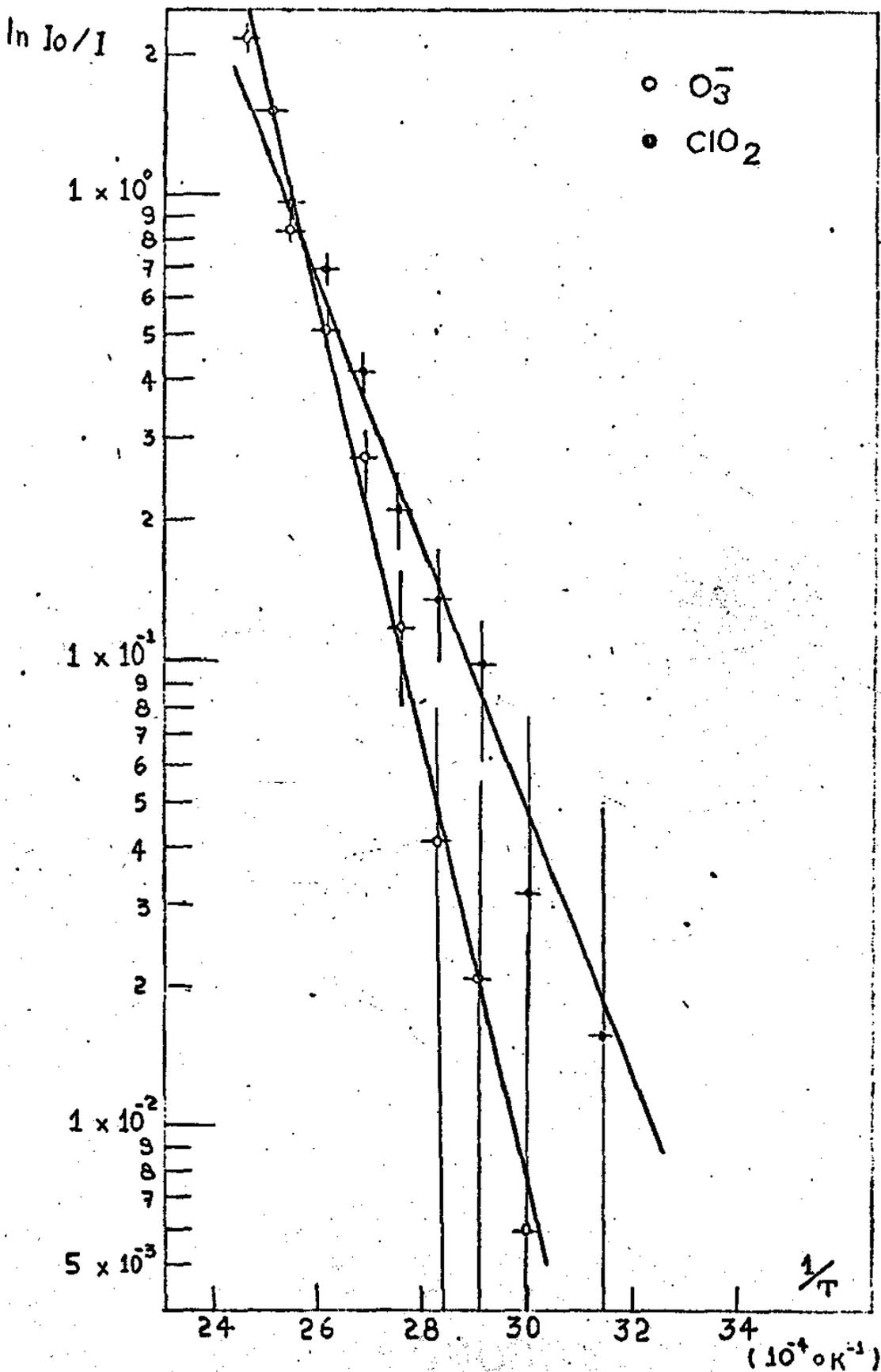


FIGURA 5.3.4.

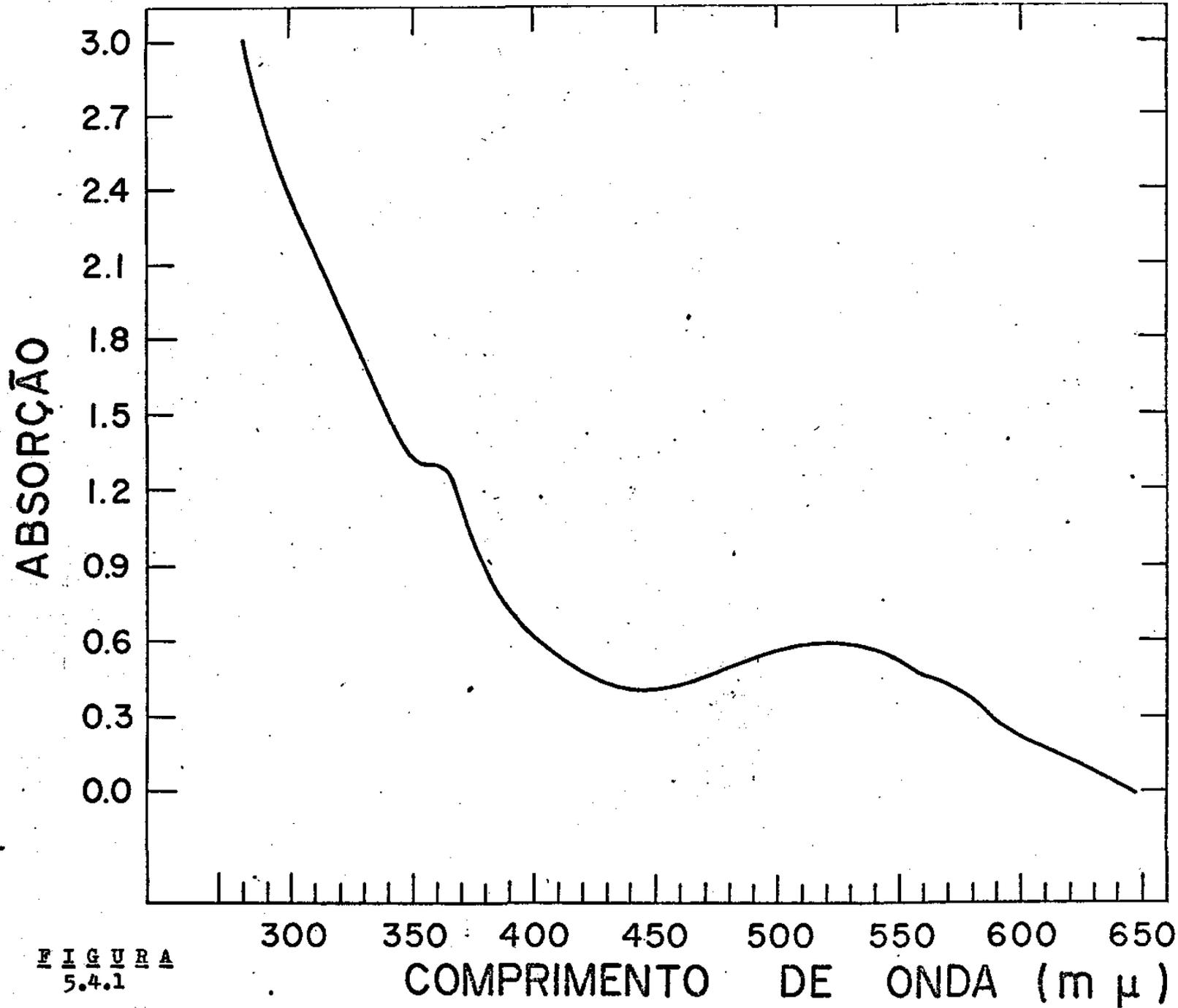


FIGURA  
5.4.1

o  $\text{AgClO}_3$ , irradiado com 10 Mrad, à temperatura de  $4,2^\circ\text{K}$  e com polarização perpendicular ao eixo  $\vec{c}$ .

Os cristais  $\text{AgClO}_3$ , são grandemente absorptivos. Por isso os espectros a temperatura ambiente não mostram nitidamente as duas regiões de absorção (as quais associaremos aos centros (A,B) e C). Foi necessário utilizar o cristal mais irradiado para realçar as absorções. Os cristais submetidos ao processo de absorção óptica eram os produzidos mais recentemente por nós a fim de evitar a "blindagem" que o depósito de prata atômica produz na superfície do cristal quando este é exposto à luz mesmo num tempo curto.

Os espectros tirados para o cristal puro (não irradiado) mostram que não há absorções na região medida ( $650\text{ m}\mu$  a  $200\text{ m}\mu$ ).

Espectros foram tirados somente com os polarizadores - com o que pudemos calibrar (zerar) a linha de base para os espectros com o cristal.

## - CAPÍTULO 6 -

IDENTIFICAÇÃO E FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES. DISCUSSÕES.6.1. INTRODUÇÃO

O objetivo d'este capítulo é a identificação das espécies paramagnéticas que detectamos nas medidas de RPE e a absorção ótica. Discutimos ainda os processos de formação e destruição das espécies paramagnéticas.

Pudemos identificar os centros (A,B) como dióxido de Cloro ( $\text{ClO}_2$ ), o centro C como o radical  $\text{O}_3^-$ , o centro D como  $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$  e o centro E como uma espécie que contém Cloro.

6.2. IDENTIFICAÇÃO6.2.1. ESPÉCIE  $\text{ClO}_2$ 

Mostramos no capítulo 5 que a espécie (A,B) ocupa dois sítios magneticamente não equivalentes por célula unitária e que A e B correspondem à mesma espécie química. Vimos ainda que essas espécies contêm os isótopos 35 e 37 do Cloro.

Identificamos a espécie (A,B) como dióxido de Cloro ( $\text{ClO}_2$ ) por vários motivos:

a) os espectros RPE bem como os valores que medimos para os tensores  $g$  e  $A$  são típicos dessa molécula. O radical  $\text{ClO}_2$  foi identificado em outras malhas e os valores de  $g$  e  $A$  estão em concordância com o que medimos. (13,22,23,24). As pequenas discrepâncias observadas podem ser atribuídas às diferentes malhas onde se localiza o  $\text{ClO}_2$ , em particular, a presença dos íons  $\text{Ag}^+$  ao invés dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{++}$  pode ser a razão das diferenças.

b) Uma das bandas do espectro de absorção ótica que obtemos (360 mμ) é uma característica bem conhecida da molécula - ClO<sub>2</sub> (13,23,25,26).

A molécula ClO<sub>2</sub> possui 19 elétrons de valência e a configuração eletrônica do estado fundamental é esperada ter simetria 2<sub>B<sub>1</sub></sub> (30):

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

Foi constatado um estado excitado para a molécula - ClO<sub>2</sub> com configuração eletrônica:

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

A banda de absorção apresentada pelo radical ClO<sub>2</sub> é atribuída a transições  ${}^2B_1 \leftrightarrow {}^2A_2$ . (28).

O comportamento do radical ClO<sub>2</sub> ante irradiação ultravioleta é de grande instabilidade. Como mostra a figura 5.2.1. após 30 min de irradiação o centro desaparece completamente.

Neste ponto, com os resultados do capítulo 5, podemos discutir a orientação assumida pela molécula ClO<sub>2</sub> no Clorato de Prata. Usualmente, a direção X é tomada como aquela onde ocorre o menor valor de g e o maior de A, correspondendo à direção perpendicular ao plano da molécula; a direção y corresponde a da linha ao longo dos dois átomos de oxigênio (máximo g) e a direção z (eixo C<sub>2v</sub>) corresponde ao valor intermediário de g. Em nosso caso uma discussão sobre a orientação do ClO<sub>2</sub> deve ser procedida dado que as direções de g<sub>xx</sub> e A<sub>xx</sub> não são coincidentes, fazem entre si um ângulo de 70°, como mostram as figuras 5.1.A e 5.1.B. O que justifica essa não coincidência entre as direções principais dos tensões g e hiperfino está sendo estudado. A presença de campos cristalinos pode estar quebrando a si

metria  $C_{2v}$  da molécula dando em consequência um desalinhamento entre os tensões (27).

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 acima 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). A diferença entre os valores de  $g$  medidas sobre o plano (001) é pequena em relação à diferença entre os valores de  $A$  medidas sobre o mesmo plano. Por esse motivo podemos esperar que os efeitos de campo cristalino citados perturbem mais fortemente os valores de  $g$ . Dentro desse raciocínio assumimos ser o plano da molécula  $ClO_2$  perpendicular à direção  $A_{xx}$ .

Com as informações que obtivemos e as considerações que assumimos podemos concluir que, em essência, o efeito final da radiação  $\gamma$  sobre o íon  $ClO_3^-$  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, portanto, substitucionalmente orientando-se perpendicularmente ao plano cristalográfico (001) e, fazendo seu plano, um ângulo de  $7^\circ$  com a direção cristalográfica (100). A direção que une os dois oxigênios (16i) é perpendicular ao plano (001).

### 6.2.2. ESPÉCIE $O_3^-$

Mostramos no capítulo 5 que a espécie  $C$  ocupa dois -  
sítios magnéticamente não equivalentes por célula unitária, porém,  
quimicamente equivalentes.

Identificamos a espécie C como o radical  $O_3^-$  por vários motivos:

a) os espectros RPE, bem como os valores que medimos para o tensor g, são típicos desse radical o qual já foi detectado em outras malhas (22, 35, 36, 37).

b) Uma das bandas do espectro de absorção ótica que obtivemos (520  $\mu$ )<sup>\*</sup> é característica do radical  $O_3^-$  (28).

O radical  $O_3^-$  possui 19 elétrons de valência. A exemplo da molécula  $ClO_2$ , a banda de absorção observada para o radical  $O_3^-$  é atribuída a transições  ${}^2B_1 \leftrightarrow {}^2A_2$ . (28, 29).

O comportamento do radical  $O_3^-$  ante irradiação ultra violeta é de maior estabilidade que a da molécula  $ClO_2$ . A figura 5.2.1. mostra que após 2h 30 min de irradiação o radical permanece com 10% de sua concentração inicial.

Podemos agora discutir a orientação assumida pelo radical  $O_3^-$  no Clorato de Prata irradiado.

O valor principal  $g_{xx}$  corresponde, em princípio, à direção perpendicular ao plano que contém os três átomos de oxigênio e foi observado (capítulo 5) paralelo ao plano (001) fazendo um ângulo de  $10^\circ$  com a direção (100). O valor maior de g, isto é,  $g_{xx}$  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 (8h) completa o íon  $O_3^-$  de tal forma a constituir um triângulo equilátero. O eixo de simetria  $C_{2v}$  que, em princípio deve ser paralelo à direção do valor principal intermediário de g encontra-se sobre o plano (001) e fazendo um ângulo de aproximadamente  $80^\circ$  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 são perpendiculares entre si e girados de aproximadamente  $55^\circ$  em relação ao plano dos três oxigênios no íon  $ClO_3^-$  do cris

tal não irradiado.

### 6.2.3. ESPÉCIE (ClO<sub>2</sub> - Cl<sup>-</sup>)

Vimos no capítulo 5 que a espécie D consiste em um conjunto de 16 linhas dispostas em 4 grupos de 4 linhas cada, e que esses grupos acompanham as variações angulares das linhas do ClO<sub>2</sub>. O que observamos é uma interação entre spins nucleares iguais a 3/2 comportando-se como uma interação superhiperfina entre dois cloros, Cl<sup>35</sup> - Cl<sup>35</sup> ou Cl<sup>35</sup> - Cl<sup>37</sup>. Assumimos que o maior espaçamento (entre grupos de 4 linhas) se deve a espécies ClO<sub>2</sub> e o menor espaçamento (entre linhas) se deve a interações com íons Cl<sup>-</sup> dadas as similaridades observadas, nas regiões onde pudemos detectar as linhas D, entre as linhas D e aquelas da espécie ClO<sub>2</sub>. Assim é que identificamos o centro D como um radical do tipo (ClO<sub>2</sub> - Cl<sup>-</sup>). Dada a pobreza na resolução dos espectros devido a pequena intensidade das linhas D não pudemos medir os tensões g e A, mas em termos qualitativos podemos referendar nossa interpretação comparando-a com a de EACHUS e outros (12,13).

### 6.2.4. ESPÉCIE E

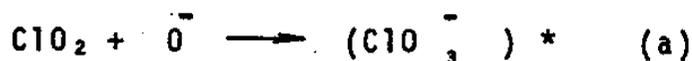
Embora tenhamos medido os valores g e A para essa espécie não pudemos identificá-la completamente. Sabemos no entanto que contém os isótopos Cl<sup>35</sup> e Cl<sup>37</sup> e que os tensores g e parâmetro hiperfino são isotrópicos, como vimos no capítulo 5.

### 6.3. MECANISMOS DE FORMAÇÃO E DESTRUIÇÃO

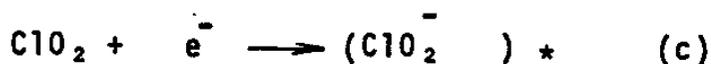
O tratamento térmico dos produtos da irradiação mostra um ligeiro aumento da concentração do radical  $O_3^-$  entre  $25^{\circ}C$  e  $60^{\circ}C$ . Esse aumento que, em princípio, parece ser específico das matrizes cúbicas (34) pode ser interpretado como resultante da destruição simultânea do isoeletrônico  $ClO_2$ .

A figura 6.1 mostra a estabilidade relativa dos radicais  $ClO_2$  e  $O_3^-$  para uma amostra de  $AgClO_3$  em pó irradiada a 3Mrad. Como se observa, imediatamente após a irradiação, a intensidade do sinal do radical  $ClO_2$  é nitidamente maior que aquela do radical  $O_3^-$ . Cerca de 30 a 40 dias após, o radical  $O_3^-$  emerge, atinge o seu valor máximo e depois decresce. Paralelamente, a intensidade do  $ClO_2$  diminui e cerca de 4 meses após a irradiação desaparece completamente. Após esse tempo o radical  $O_3^-$ , permanece estável. Os outros radicais,  $(ClO_2 - Cl)^-$  e E não são visíveis no espectro em pó.

A figura 6.1. nos sugere que o aumento da concentração do radical  $O_3^-$  com a simultânea diminuição na concentração da molécula  $ClO_2$ , no caso do  $AgClO_3$ , resulta, ao menos parcialmente, das seguintes reações:



ou



Nas reações acima, a captura de um íon ou elétron, conduz à formação de íons fortemente excitados e instáveis (7,25,38).

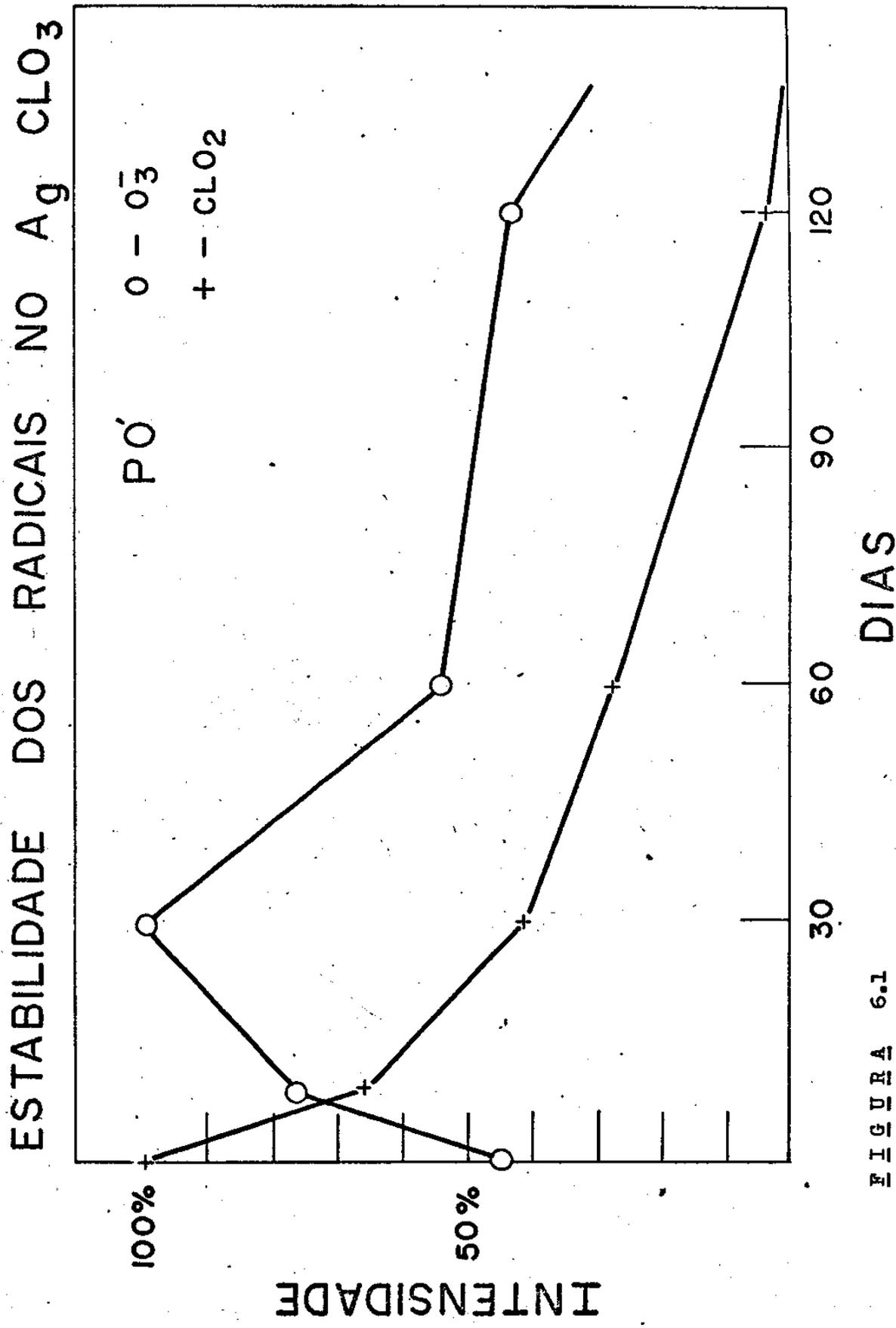


FIGURA 6.1

Nas etapas b e c, o aquecimento do cristal libera elétrons armadilhados os quais interagem com  $(\text{ClO}_3^-)^*$  e  $\text{ClO}_2$ .

Para a destruição do radical  $\text{O}_3^-$  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 do radical  $\text{O}_3^-$ , bem como naquelas propostas para o radical  $\text{ClO}_2$ , a rede inicial da matriz  $\text{AgClO}_3$  não é recomposta. Mesmo quando observamos por RPE o desaparecimento de centros por tratamento térmico, modificações na rede podem ainda ser detectadas por Ressonância Quadrupolar.

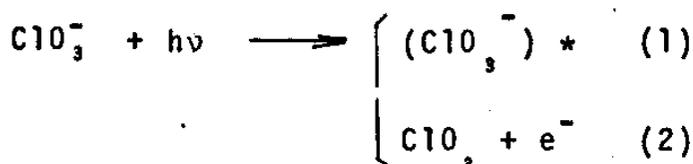
Esse fato mostra a presença de outros defeitos não paramagnéticos que contribuem a modificações no gradiente do campo elétrico do cristal. (32,33). Esse efeito foi observado na matriz amorfa  $\text{NaClO}_3$  por H.VARGAS e co-autores (34).

No recozimento térmico por nós procedido também foi possível observar, para os mono cristais, a anomalia que detectamos no  $\text{AgClO}_3$  em pó, isto é, aumento da concentração do radical  $\text{O}_3^-$  (durante o primeiro mes após irradiação) e simultânea diminuição do  $\text{ClO}_2$ . Todavia essa anomalia observamos bem menos pronunciada no recozimento térmico dos mono cristais como mostram as figuras 5.3.1. e 5.3.2. Esses dados do recozimento térmico reforçam as reações (a) a (d) que propusemos.

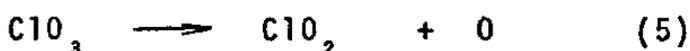
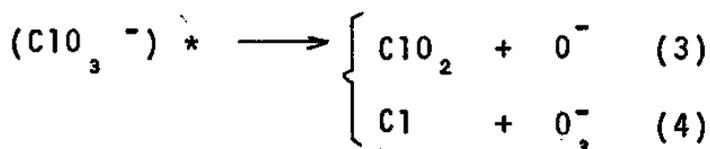
Supuzemos que os defeitos obedecem a uma cinética de 1ª ordem e com isso calculamos as energias de ativação e os fatores de frequência para as espécies  $\text{ClO}_2$  e  $\text{O}_3^-$ . Os resultados estão apresentados no capítulo 5 e devem ser comparados com medidas feitas

por ANDERSEN e outros (39) em  $\text{KBrO}_3$  e  $\text{NaBrO}_3$ , a partir de experimentos de termoluminescência.

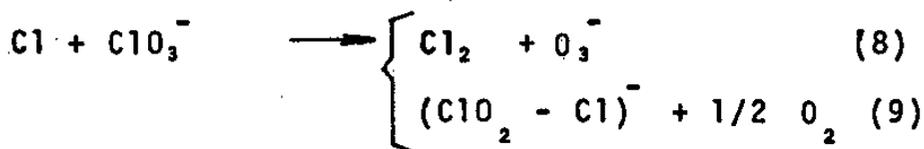
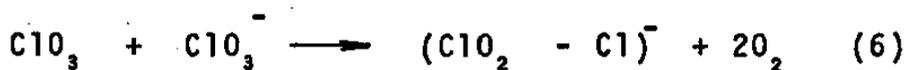
A formação das espécies paramagnéticas pode-se explicar com um esquema radiolítico que comporte reações primárias de excitação e de ionização:



As espécies excitadas e ionizadas podem apresentar reações de decomposição:



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



As reações (3),(5) podem justificar a formação do  $\text{ClO}_2$  enquanto as reações (4),(8) a do  $\text{O}_3^-$ . Embora não tenhamos informações de recozimento térmico para o centro  $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$  sugerimos as reações (6),(7) e (9) com as prováveis responsáveis pela formação dessa espécie. As reações de recozimento térmico que sugerimos para o radical  $\text{ClO}_2$  propõe a reação (3) como a mais provável para a formação dessa espécie.

## - Capítulo 7 -

7.1. Conclusões

O método da RPE foi aplicado ao estudo dos radicais-livres introduzidos por irradiação  $\gamma$  no clorato de prata.

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente - nas bandas X e Q.

Identificamos completamente os radicais  $\text{ClO}_2$  e  $\text{O}_3^-$ .

Cada um ocupa duas posições de rede magneticamente não equivalentes. O centro  $\text{ClO}_2$  forma-se substitucionalmente enquanto o  $\text{O}_3^-$  não.

As componentes dos tensores g e A, bem como a orientação desses centros foram determinadas. Essas determinações foram feitas a partir do método de SCHONLAND e os resultados experimentais mostraram ótima concordância com os valores teóricos que calculamos. Para a espécie  $\text{ClO}_2$  os tensores g e A não coincidem em suas direções principais.

As medidas de absorção ótica mostram duas bandas, uma a 360 nm, que associamos ao  $\text{ClO}_2$ , outra a 520 nm que associamos ao  $\text{O}_3^-$ .

As medidas de recozimento térmico indicam que a evolução das espécies  $\text{ClO}_2$  e  $\text{O}_3^-$  segue uma cinética de 1ª ordem com energias de ativação 0,57 e.v e 0,93 e.v e fatores de frequência  $\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$  e  $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

O tratamento térmico do  $\text{AgClO}_3$  irradiado revelou um aumento da concentração do radical  $\text{O}_3^-$ . Esta "anomalia" foi interpretada como sendo resultante da destruição simultânea do radical  $\text{ClO}_2$ .

Devido a pequena intensidade dos sinais RPE e ausência das bandas de absorção ótica características, os centros E e  $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$  só puderam ser parcialmente identificados.

Para a espécie  $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$  a estrutura das linhas que detectamos em direções preferenciais concordam, qualitativamente, com os resultados encontrados na literatura.

A espécie E observamos conter cloro e apresentar os tensores g e A isotrópicos.

## 7.2. PERSPECTIVAS

No sentido de avaliar de um modo mais preciso a identificação e a evolução das espécies realizaremos processos seletivos de irradiação ("optical bleaching") com a simultânea observação de deslocamentos nas bandas de absorção ótica dos fragmentos.

Procederemos a novas análises dos espectros RPE no sentido da identificação de espécies detectadas mas não estudadas.

Uma determinação mais precisa dos parâmetros e do comportamento dos centros E e  $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})^-$  será tentada às custas de novas medidas.

O problema da ambiguidade na determinação da orientação da molécula  $\text{ClO}_2$  está sendo tratado através de estudos teóricos sobre a não colinearidade dos tensores g e A dessa espécie.

R E F E R Ê N C I A S

1. J.E.WERTZ and J.R.BOLTON , Electron Spin Resonance : Elementary Theory and Practical Applications , Mc Graw Hill (1972).
2. A.ABRAGAM and B.BLEANNEY , Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions , Clarendon Press (1970).
3. C.P.POOLE and H.A.FARACH , The Theory of Magnetic Resonance , John Wiley (1972).
4. A.CARRINGTON and A.D.Mc LAUCHLAN , Introduction to Magnetic Resonance , Harper & Row (1969).
5. C.P.POOLE , Electron Spin Resonance , Interscience (1967).
6. P.W.ATKINS and M.C.R.SYMONS , The Structure of Inorganic Radicals , Elsevier (1967).
7. C.DIMITROPOULOS , Tese de Doutorado , L'Université Scientifique e Medicale de Grenoble, França (1971).
8. E.R.JOHNSON , The Radiation Induced Decomposition of Inorganic Molecular Ions , Gordon and Breach (1970).
9. B.YAVORSKY , Handbook of Physics , pag. 869.
10. C.E.HENNIES , Tese de Doutorado , USP (1969).
11. VARIAN , E-Line EPR System , publicação nº 87-125-012.
12. R.S.EACHUS and M.C.R.SYMONS , J.Chem.Soc. (A) , 2433(1968).
13. R.S.Eachus , P.R.EDWARDS , S.SUBRAMANIAN and M.C.R.SYMONS , J.Chem.Soc. (A) , 1704 , (1968).
14. D.S.SCHONLAND , Proc.Phys.Soc. 73 , 788 (1959).
15. J.A.WEIL and J.H.ANDERSON , J.Chem.Phys. 28 , 864 (1958).

16. EMSLEY, FEENEY and SUTCLIFFE , High Resolution NMR Spectroscopy , vol. 1 , pag.15 , Pergamon (1965).
17. ST.VON NÁRAY-SZABÓ and J.PÓCZA , Z. Kristallogr. 104 , 28 (1942).
18. Structure Reports for (1942-1944) , vol.9, pag.225.
19. R.W.G.WYCKOFF , Crystal Structure, vol.2, pag.386 (1964).
20. T.ANDERSEN and K.OLESEN , Trans.Faraday Soc. 61 , 781 (1965).
21. VARIAN , E-257/WL-257 Variable temperature accessory , publicação nº 87-125-514 B671 .
22. BYBERG, JENSEN and MUNS , J.Chem.Phys., 46 (1967).
23. D.SURYANARAYANA and J. SOBHANADRI , J.Mag.Res. 16 , 274 (1974).
24. P.W.ATKINS, J.A.BRIVATI, N.KEEN, M.C.R.SYMONS and P.A.TREVALION J.Chem.Soc., 4785 (1962).
25. C.RAMASASTRY and S.B.S.SASTRY , J.Phys.Chem.Solids , 29 , 399 (1968).
26. C.RAMASASTRY, S.B.S.SASTRY, Y.V.G.S.MURTHY and J.SOBHANADRI, J.Phys.Soc.Japan , 19 , 770 (1964).
27. E.C.da SILVA, G.M.GUALBERTO, C.RETTORI, H.VARGAS, M.E.FOGLIO and G.E.BARBERIS , ( UNICAMP ) , a ser publicado.
28. M.E.JACOX and D.E.MILLIGAN , J.Mol.Spectroscopy , 43, 148 (1972).
29. J.B.BATES and J.C.PIGG , J.Chem.Phys. 62 , nº 10 , 4227 (1975).
30. A.D.WALSH , J.Chem.Soc. , 2266 (1953).

31. R.S.ALGER , Electron Paramagnetic Resonance : Techniques and Applications , Interscience (1968).
32. H.VARGAS , Tese de Doutoramento , Universidade de Grenoble, França (1973).
33. J.PELZL,H.VARGAS,D.DAUTREPPE and H.SCHULZ , Phys.St.Solidi.
34. H.VARGAS,C.DIMITROPOULOS,O.CONSTANTINESCU and D.DAUTREPPE , Radiation Effects,vol. 18,9 (1973).
35. M.M.COSGROVE and M.A.COLLINS , J.Chem.Phys. 52 ,2,989(1970).
36. T.ANDERSEN,J.R.BYBERG and K.OLESEN , Far.Soc. 71 , 12 , 4129 (1967).
37. K.TAGAYA and T.NOGAITO , J.Phys.Soc. Japan , 23 , 1,70(1967).
38. G.E.BOYD and L.C.BROWN , J.Phys.Chem. , 74,3490 (1970).
39. T.ANDERSEN,H.E.LUNDAGER MADSEN and K.OLESEN , Far. Soc. , 2409 (1966).
40. I.KAPLAN , Nuclear Physics , Addison-Wesley (1958).

## A D E N D O

Para efeito de comparação com a literatura (29,A1,A2), a banda de absorção do radical  $O_3^-$  deve ser tomada como a que obtivemos a  $4^{\circ}K$ , sem polarização da luz. A figura A-1 mostra a banda do  $O_3^-$  em 480 nm. Medidas efetuadas a temperatura ambiente, em clorato de prata irradiado, mostra a banda de absorção em 440 nm (A-2).

A-1 : D.SURYANARAYANA and J.SOBHANADRI , Sol.State Comm. , 11 ,  
1467 (1972).

A-2 : E.C.da SILVA , G.M.GUALBERTO , H.VARGAS and C.RETTORI,  
Chem.Phys.Letters , 37,1,138 (1976).

FIGURA A-1

