UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

16/9/96

Preparação e Propriedades de Vidros Fotocrômicos Dopados com Cloreto de Prata

Urias Echterhoff Takatohi

Tese de Doutoramento submetida ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex. 1
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2506
INSTITUTO DE FÍSICA

Banca Examinadora:
Prof. Dr. Shigueo Watanabe
Prof. Dr. Colin Grahan Rouse
Prof. Dr. José Carlos Bressiani
Prof. Dr. José Roberto Martinelli
Prof. Dr. Walter M. Pontuschka

São Paulo - 1996

SBI-IFUSP
305M810T2506

Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

535
T136p
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Takatohi, Urias Echterhoff
Preparação e Propriedades de Vidros Fotocrômicos Dopados com Cloreto de Prata. São Paulo, 1996.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Nuclear.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.
Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe.

Unitermos: 1.Vidro; 2.Fotocromismo; 3.Absorção Óptica; 4. Saxs.
USP/IF/SBI - 19/96

À Elsa

Jônatas

e Filipe

Agradecimentos

Primeiro de tudo a Deus, criador do Universo, pela vida, saúde e capacitação concedidas.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe pela oportunidade concedida e pela orientação na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Diomar Bittencourt pelas medidas de SAXS efetuadas e pelas valiosas discussões.

Ao Dr. Norberto Aranha pelas medidas de dilatometria e pelo empenho nas tentativas de fusão de amostras em forno de indução.

Ao Prof. Dr. Amando Suiti Ito pela permissão do uso do espectrofotômetro HP.

Ao Prof. Dr. Juan Carlos Acquadro pelas medidas e cálculos de RBS.

Aos Srs. Uilson Folador e Marcos Gibim do Laboratório Central Industrial Técnico da Vidraria Santa Marina pelas orientações iniciais e fusão de uma amostra.

Ao Sr. Fransesc M. J. Escobet da Grace Produtos Químicos e Plásticos LTDA pelo fornecimento da Sílica Syloid ED 5.

Ao colega José Fernandes Diniz Chubaci pelo incentivo e ajuda na construção e reconstrução do forno onde as amostras foram preparadas. Ao Sr. Joel Graciádio da Carborundun, pela orientação no projeto do forno e aos Srs. Mário Cappelo e Miguel R. Silva pelo projeto e execução da parte mecânica do mesmo.

À FAPESP e FINEP pelo apoio financeiro para os materiais e equipamentos de pesquisa.

Ao INSTITUTO ADVENTISTA DE ENSINO pelo incentivo, provisão de tempo e recursos para a realização deste trabalho.

Resumo

Este trabalho teve por objetivo o preparo e estudo das propriedades de vidros fotocrômicos. Foram preparados vidros de aluminoborosilicatos de potássio ($40SiO_2.10Al_2O_3.(50-x)B_2O_3.xK_2O$ - $14,9 < x < 17,7$) dopados com AgCl e Cu^{2+}.

As amostras foram fundidas em cadinho de platina, em forno de elementos resistivos de SiC, a 1400°C por duas horas, sendo derramados sobre molde de aço inoxidável.

Uma tentativa de análise química quantitativa dos componentes após a fusão foi feita por Retroespalhamento de Rutherford. A proporção de prata retida no vidro foi determinada por este método.

Medidas de dilatometria e densidade foram feitas para amostras de composição base diferentes. As medidas de dilatometria permitem a obtenção do coeficiente de dilatação térmica, e os parâmetros típicos de vidros conhecidos como: temperatura de transição vítrea e temperatura de "softening dilatométrico".

Tratamentos térmicos em temperaturas próximas do ponto de amolecimento (softening point) provocam a precipitação de partículas coloidais de AgCl na matriz vítrea. Estas são responsáveis pelo comportamento fotocrômico dos vidros.

Fatias de uma amostra foram submetidas a programas de tratamento térmico de 0,5 h a várias temperaturas entre 480°C e 620°C e programas de vários intervalos de tempo entre 0,25 e 1,25h a 600°C. As propriedades de absorção óptica das várias fatias, antes e depois de exposição à luz UV, foram comparadas. As características morfológicas das partículas coloidais de AgCl produzidas pelos tratamentos térmicos foram investigadas por SAXS[1]. Os raios R das partículas mostraram uma relação linear com a temperatura para tratamentos de 0,5 h entre 550 e 620°C e uma relação linear de R^3 com o tempo de tratamento a 600°C.

Duas séries de amostras foram preparadas para estudar:

1. a influência da quantidade de cobre
2. a influência da proporção de K_2O em relação a B_2O_3.

As propriedades de absorção óptica (antes e depois de exposição à luz UV) das amostras das duas séries, submetidas a tratamentos térmicos a 600°C por diversos tempos entre 0,25 e 1,6 h foram comparadas.

[1] SAXS - Small Angle X-ray Scattering - Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo

Abstract

The purpose of the present work was to prepare and study the properties of photochromic glasses. Potassium aluminoborosilicate glasses ($40SiO_2.10Al_2O_3.(50-x)B_2O_3.xK_2O$ - $14,9 < x < 17,7$) doped with com AgCl e Cu^{2+} were prepared.

The samples were melted in platinum crucible, in electric furnace with silicon carbide resistences, at 1400°C for two hours, and poured on stainless steel mold.

An attempt to perform a quantitative chemical analisis of the components after melting was carried out by Rutherford Backscattering method. The amount of silver incorporated into the glass was determined by this method.

Measurements of dilatometry and density were performed for samples of different base composition. The dilatometric measurements give the thermal expansion coefficient, and the typical glass parameters such as glass transition point and dilatometric softening point.

Thermal treatments at temperatures near the softening point precipitate coloidal AgCl particles in the glass matrix. These particles are responsible for the photochromic characteristics of the glass.

Slices of a sample were submited to thermal treatments for 0.5 hours at temperatures between 480 and 620°C and treatments at 600°C for several time intervals between 0.25 and 1.25 hours. The optical absorption properties of these slices, before and after UV light exposure, were compared. The morphological aspects of the AgCl coloidal particles were investigated by SAXS[1]. The particle radii R presented a linear relation with the temperature for treatments for 0.5 hour at temperatures between 550 and 620°C and a linear relation of R^3 with time for treatments at 600°C.

Two sample series were prepared to investigate:

1. the influence of the amount of copper
2. the influence of the amount of K_2O in relation to the amout of B_2O_3.

The optical absorbances (before and after exposure to UV light) for samples of the two series, annealed at 600°C for different times between 0.25 and 1.6 hours were compared.

[1] SAXS - Small Angle X-ray Scattering

ÍNDICE

Resumo i

Abstract ii

Índice iii

Capítulo 1. **Introdução**

1.1 Histórico 01

1.2 O Vidro e o Estado Vítreo 04

1.3 Vidros Contendo Nano-agregados Dispersos na Matriz 06

1.4 Objetivos deste Trabalho 07

Capítulo 2. **Vidros Fotocrômicos com Halogenetos de Prata**

2.1 Fotocromismo 08

2.2 Vidros Fotocrômicos 08

2.3 Vidros Fotocrômicos Contendo Halogenetos de Prata 09

2.3.1 Introdução e Esboço 09

2.3.2 Métodos de Preparação 10

2.3.3 Influência da Composição e Estrutura na Formação e Propriedades 18

2.3.4 Mecanismo de Escurecimento e Clareamento 24

2.3.5 Natureza dos Centros de Cor Responsáveis pelo Escurecimento 29

2.3.6 Separação de Fase e Formação de Agregados de Halogeneto de Prata 33

2.3.7 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS - Small Angle X-Ray Scattering) 35

Capítulo 3. **Procedimento Experimental**

3.1 Amostras Preparadas 39

3.2 Reagentes e Preparo das Misturas 40

3.3 Fusão dos Vidros e Tratamento Térmico 42

3.4 Métodos de Caracterização Utilizados 43

3.4.1 Espectroscopia de Absorção Óptica 43

3.4.2 Dilatometria 44

3.4.3 Medidas de Densidade 45

3.4.4 Retroespalhamento de Rutherford (RBS - Rutherford Back Scattering) 45

3.4.5 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo - (SAXS) - Preparo das Amostras e Condições das Medidas 46

3.4.6 Fotos das Amostras 47

Capítulo 4. **Resultados e Discussão**

4.1 Dilatometria 48

4.2 Densidades 49

4.3 Retroespalhamento de Rutherford - RBS 51

4.4 Resultados Relativos à Amostra F 52

4.4.1 Espectro de Absorção Óptica 53

4.4.2 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo 60

4.4.3 Aspectos Qualitativos do Fotocromismo da Amostra F 71

4.5 Influência do Teor de Cu^{2+}; a Série L, K e M 73

4.5.1 Absorção Óptica das Amostras L, K e M 74

4.5.2 Aspectos Qualitativos do Fotocromismo das Amostras L, K e M 79

4.6 Efeito da Proporção de Óxido Alcalino; a Série N, K, O 82

4.6.1 Absorção Óptica das Amostras N, K e O 83

4.6.2 Aspectos Qualitativos do Fotocromismo das Amostras N, K e O 87

4.7 Propriedades das Amostras A, C, D e E 90

Capítulo 5. **Discussão de Aspectos Gerais, Conclusões e Perspectivas de Futuros Trabalhos**

5.1 Preparo dos Vidros 93

5.2 Dilatometria e Medidas de Densidade 93

5.3 Retroespalhamento Rutherford e a Análise Química do Produto Final 94

5.4 Influência do Tratamento Térmico - Amostra F 95

5.4.1 Espectros de Absorção Óptica 95

5.4.2 Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS) 96

5.5 Influência da Composição - Amostras K, L, M, N e O 97

5.6 Conclusões 98

5.7 Futuros Trabalhos 99

Referências Bibliográficas 100

Capítulo 1

Introdução

1.1 Histórico

Vidro é um material encontrado em sítios arqueológicos de muitas civilizações. Inicialmente na forma de obsidiana, usada para confecção de instrumentos cortantes e pontas de flechas. Obsidiana é uma rocha vulcânica vítrea formada por rápido resfriamento de lava viscosa, com alto conteúdo de sílica, alumina e outros óxidos que lhe conferem cor preta, vermelha ou verde. Suas características de dureza e forma conchoidal de fratura tornam este vidro natural um excelente material para fabrico de instrumentos. O valor deste material, é atestado pelo fato de ser utilizado pelos arqueólogos para reconstituir antigas rotas de comércio com extensão de até milhares de quilômetros. Posteriormente o vidro é encontrado como material fabricado pela fusão de areia com cinzas de plantas marinhas ou minerais ricos em carbonato de sódio, ou obtido como escória da metalurgia do cobre.

Os vidros manufaturados mais antigos, cujas idades foram determinadas com certa segurança, datam de 1600 a. C., e foram fabricados no Egito. A dificuldade de sua produção fez com que esses vidros fossem considerados objetos preciosos.

O método de sopro foi, provavelmente inventado por volta de 50 a. C., na Fenícia, revolucionando a técnica de produção de vasos de vidro. Os primeiros vasos eram ásperos por dentro pois eram feitos pela fusão de um bloco de areia revestido de cinzas por fora. A parte interna, que não se fundia era então retirada. Depois desenvolveu-se a trabalhosa técnica de se recobrir um molde com uma camada de vidro derretido. A técnica de sopro demonstrou-se mais simples, facilitou o fabrico de recipientes finos e transparentes e reduziu consideravelmente os preços, popularizando o uso de recipientes de vidro. Esta nova técnica foi divulgada na Europa e oriente médio. O Império Romano contribuiu muito para estabelecer centros de produção de vidros.

Por volta do século X, Veneza tornou-se um centro de produção de vidros, ficando conhecida pelo "cristal" de Murano. Novas composições, cores, técnicas de fabrico e

habilidades artísticas foram desenvolvidas. Os venezianos adicionaram manganês na forma de pirolusita, para oxidar impurezas de ferro no vidro, clareando-o por remover a coloração verde ou marrom causada pelo estado reduzido do ferro. Adicionando chumbo, borato e mais soda ao vidro aumentaram a faixa de temperatura de modelagem tornando-se capazes de produzir formas mais intricadas e finas. Também desenvolveram vidros coloridos com aditivos especiais. Para manter exclusividade de seu conhecimento chegaram a proibir a emigração de seus técnicos. Sua preeminência em vidros durou até o século XVIII.

Na França a produção de vidro passou a ser estatal no século XVI. A grande companhia Saint-Gobain nasceu nesta época e, ainda hoje, junto com as principais vidrarias européias e americanas é uma potência na área. No extremo oriente, há registros de que, independentemente dos vidros mesopotâmicos e egípcios, vidros contendo óxido de chumbo foram manufaturados.

Outro aspecto que contribuiu para o aumento da produção e utilização do vidro foi o desenvolvimento do vidro plano. Iniciando em 1665, Colbert, na França desenvolveu a técnica de produzir vidros planos a partir de cilíndricos. No fim do século XIX e início do século XX várias técnicas mecanizadas de produção de vidro plano foram introduzidas, culminando com método de flutuação desenvolvido por Pilkington em 1959. Este último método, onde a massa fundida corre sobre estanho fundido em forno de atmosfera neutra ou redutora, permite a produção contínua e rápida de vidros de grandes dimensões com alta qualidade óptica.

Desta forma durante muitos séculos o homem desenvolveu gradualmente o conhecimento de composições e técnicas de fabricação de vidros. O desenvolvimento foi feito de forma empírica, sendo a motivação para o mesmo apenas a beleza e utilidade em aplicações domésticas e arquitetônicas simples. Somente a partir do início do século XIX iniciou-se a busca de composições novas de vidro com propriedades físicas e químicas específicas para satisfazer os requerimentos particulares de uma aplicação técnica. Nesta época a motivação principal vinha dos fabricantes de instrumentos ópticos que necessitavam de vidros de boa durabilidade química, homogêneos, livres de bolhas e com índices de refração diferentes que facilitassem a construção de lentes de qualidade corrigidas para a aberração cromática. Na Inglaterra resultou em estudos por Faraday em colaboração com Dollond e Herschel. Guinand, na Suíça, em colaboração com Fraunhofer ampliou a

variedade de vidros crown e flint. Na Alemanha, trabalharam Shott com Abbe e Zeiss resultando na fundação, em 1884, da famosa fábrica de vidros e instrumentos ópticos de Jena.

No início do século XX a indústria elétrica e eletrônica estimulou a pesquisa de novos vidros para uso na construção de vários tipos de lâmpadas e válvulas. Finalmente o grande aumento da interação entre pesquisa científica e a tecnologia de vidros ocorrida após a Segunda Guerra Mundial levou ao desenvolvimento de uma variedade de novos materiais vítreos, com novos métodos de preparação e aplicações de alta sofisticação. Entre algumas destas aplicações podem ser citadas: vidros para laser, vidros fotocrômicos, fibras ópticas, vidros semicondutores, vidros com propriedades ópticas não lineares, vidros para solda, vidros porosos, vitrocerâmicas etc. Estes vidros são chamados de vidros especiais. No Japão são tratados como "new glasses".

Três tipos de vidros são principalmente produzidos e investigados para aplicações: vidros de óxido, halogeneto e calcogeneto. Os vidros de óxido envolvem principalmente o SiO_2, GeO_2, P_2O_5 e B_2O_3 misturados com uma variedade de outros óxidos tais como óxido de metais alcalinos e alcalinos terrosos, Al_2O_3, ZnO, CdO, PbO, TiO_2, ZrO_2 etc. Os vidros de halogeneto são em geral constituídos de misturas de fluoretos de zircônio, bário, alumínio etc. e são pesquisados principalmente devido a suas propriedades de transparência ao infravermelho. Os vidros de calcogeneto são baseados em elementos do grupo VI da tabela periódica (S, Se, Te) combinados com elementos do grupo IV e V. As características de transmissão de infravermelho destes vidros os tornam interessantes.

Inicialmente a formação de vidros foi sempre feita a partir da fusão dos materiais seguido de resfriamento rápido. Misturas facilmente vitrificáveis envolvem técnicas simples de resfriamento enquanto outras exigem altas taxas de resfriamento entre 10^5 e 10^9K/s. Com taxas de resfriamento desta magnitude pode-se vitrificar até ligas metálicas. Outras técnicas para formação de vidros foram recentemente desenvolvidas tais como hidrólise e condensação polimérica de substâncias que formam géis (métodos sol-gel), reações de polimerização, pulverização catódica (sputtering) com deposição das partículas ejetadas sobre um substrato no anodo, deposição química de vapor etc.

As informações deste resumido histórico introdutório foram principalmente obtidas de: Rawnson (1967) e Zarzycki (1991).

1.2 O Vidro e o Estado Vítreo

Um vidro é essencialmente um sólido não cristalino. O vidro tradicional, assim como muitos vidros especiais, são obtidos "congelando" um líquido super resfriado. Tammann (1933) considerou, por isso, o chamado estado vítreo, como um estado físico da matéria. Como será visto mais adiante, é um estado de maior desordem que o cristalino.

O resfriamento acima deve ser suficientemente rápido para que não haja tempo de cristalização. Para estudar esse processo, costuma-se considerar o comportamento de uma variável termodinâmica, que pode ser o volume específico, coeficiente de dilatação ou outra quantidade, em função da temperatura.

A figura 1.2.1 mostra como o volume específico V de uma substância vitrificável varia com a temperatura T. Partindo da temperatura alta em que a substância está no estado líquido ℓ, observa-se a diminuição de V com o resfriamento. Se a taxa de resfriamento U for suficientemente pequena ocorre a cristalização na temperatura de fusão T_f. Se porém, a taxa de resfriamento é superior a um certo valor crítico U_c, a retirada do calor aquém de T_f não altera o estado líquido da substância. Obtém-se então um líquido super resfriado ℓ_s. O coeficiente angular da curva de V em função de T praticamente não se altera. Continuando o resfriamento chega-se numa temperatura T_g, na qual a viscosidade aumenta rapidamente até cerca de 10^{13} dPa s[1]. O coeficiente angular da curva V em função de T diminui gradualmente em T_g, atingindo um valor constante para temperaturas menores, praticamente igual ao da curva de resfriamento do cristal do mesmo material. A temperatura T_g denomina-se temperatura de transição vítrea ou de transformação vítrea. T_g não é uma constante, pois, depende da taxa U de resfriamento. Maiores valores de U resultam em maiores valores de T_g. O vidro de SiO_2 puro tem T_g entre 1500 e 2000 K e o de SiO_2-CaO-Na_2O, entre 800 e 820 K.

Os sólidos não cristalinos se caracterizam por uma estrutura atômica sem ordem em longas distâncias. Não possuem a repetição regular de uma célula unitária. Quando muito possuem uma ordem a curta distância correspondente a uma determinada configuração de primeiros vizinhos a um tipo de átomo. Este fato é confirmado pelo espectro de difração de

[1] dPa s = deciPascal segundo; unidade de viscosidade igual ao Poise do sistema CGS

raio-X de vidros, que não apresenta as linhas discretas características dos materiais cristalinos. Deste ponto de vista um vidro se assemelha estruturalmente a um líquido em que os átomos perderam a capacidade de se deslocar a grandes distâncias. Seu movimento se restringe à vibração térmica em torno de uma posição fixa.

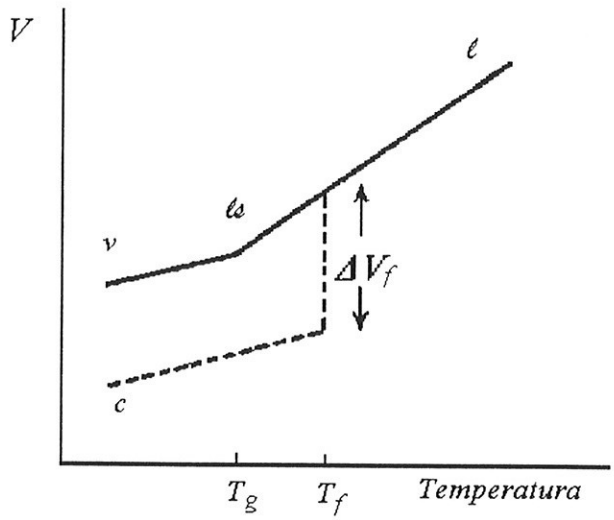

Figura 1.2.1. Comparação das curvas de volume específico V em função da temperatura T de uma substância que se torna vidro com uma que se cristaliza. T_g é a temperatura de transição vítrea e T_f a temperatura de fusão do cristal.

Os materiais não cristalinos têm um excesso de energia em relação a um material cristalino de mesma composição. A experiência mostra que se um material amorfo sofre cristalização o processo é sempre exotérmico. Desta forma constituem materiais em estado meta-estável. Zarzycki (1991) distingue um estado amorfo qualquer do estado vítreo "clássico" pelo modo como o material passa do estado sólido para um estado mais flúido. Enquanto alguns materiais amorfos ao serem gradualmente aquecidos sofrem rápida cristalização ou decomposição antes de atingir o ponto de fusão, os vidros são capazes de passar de forma gradual e reversível a um estado cada vez mais flúido. Durante este processo ocorre a modificação de propriedades (descrita acima para o volume específico)

denominada transição vítrea. Zarzycki (1991) define então "vidro como um sólido não cristalino que exibe o fenômeno da transição vítrea."

1.3 Vidros Contendo Nano-agregados Dispersos na Matriz

Das inúmeras aplicações das propriedades dos vidros uma classe delas é devida a agregados cristalinos dispersos na matriz vítrea. Podem ser citados inicialmente a obtenção de vidros coloridos pela absorção da luz por partículas coloidais de ouro, prata e cobre (Sigel (1977)). Trabalhos de S. Donald Stookey e outros cientistas da Corning Glass Works iniciados na década de 1940 levaram ao desenvolvimento de vários outros vidros contendo cristais na matriz: vidros fotosensíveis coloridos ou opala, vidros fotocrômicos e as vitrocerâmicas (Trotter (1991), Holloway (1973) p. 206).

Os vidros fotosensíveis ou fotocrômicos são em geral preparados pela fusão de misturas de óxido de silício, óxido de metais alcalinos e alcalinos terrosos, óxido de alumínio e de boro e outros para controlar suas propriedades de resistência química, mecânica e índice de refração. Outros elementos em pequenas quantidades (dopantes) são adicionados ao vidro base para conferir suas propriedades fotocrômicas ou fotosensíveis. Em resposta à exposição à luz e/ou a tratamentos térmicos, os dopantes reagem e/ou precipitam formando pequenos cristais que dependerão também da composição da matriz. Estes cristais quando diluídos na matriz e de tamanhos da ordem de poucos nanometros produzem efeitos marcantes com respeito às propriedades ópticas do material.

Em alguns casos a cristalização pode envolver praticamente todo material da matriz vítrea. Materiais inicialmente na forma vítrea depois cristalizados controladamente para formar um sistema policristalino fino são denominados vitrocerâmicas. Estes, como já mencionado, tiveram o início de sua pesquisa no estudo de vidros fotosensíveis. Pequenos cristais de metais tais como cobre, prata ou ouro, precipitados por irradiação com luz ultravioleta seguido de tratamento térmico, serviam de núcleo para completa opacificação do material pelo crescimento de uma fase cristalina adjacente aos cristais metálicos durante o tratamento a temperaturas mais altas que as necessárias para formar os núcleos. Posteriormente a pesquisa das vitrocerâmicas desenvolveu-se independentemente na busca de outros processos de catálise da nucleação e cristalização. (Zarzycki (1991) p. 442).

Outro tipo de vidros com cristalitos em sua matriz estão sendo muito investigados devido a suas propriedades ópticas não lineares. Tratam-se dos vidros contendo nanocristais de semicondutores tais como CdS, CdSe, CdTe, CdS_xSe_{1-x}. Estes vidros foram inicialmente feitos com a intenção de funcionar como filtros ópticos de corte (Woggon e Gaponenko (1995), Yoffe (1993), Ikushima (1994))

1.4 Objetivos deste Trabalho

Neste trabalho buscou-se um tema com aplicação prática que estivesse ao alcance de um grupo de pesquisa emergente na área de vidros e que ao mesmo tempo tivesse conexões com vários ramos atuais da pesquisa de vidros. O material deveria ser bastante complexo para estimular o uso de técnicas diferentes para sua análise. Para ser mais acessível deveria ser um tema com resultados práticos já bem estudados. Foi assim escolhido o tema dos vidros fotocrômicos com cristalitos de AgCl. As técnicas de preparo e análise dos vidros com agregados de AgCl estão de certa forma relacionados com as de vidros fotosensíveis, vitrocerâmicas, e os recentes materiais com nanocristais de semicondutores. As condições que favorecem a precipitação dos cristais de AgCl no interior do vidro estão relacionadas com a microestrutura local dos vidros base utilizados.

Procurou-se então obter vidros fotocrômicos à base de aluminoborosilicatos com AgCl. Foram estudadas diversas composições: diferentes quantidades do dopante Cu^{2+}, e diferentes proporções de óxido de metal alcalino. Foram também estudados vários programas de tratamento térmico. Em todos casos foram investigadas as propriedades de absorção óptica resultante. Para uma composição, o resultado dos vários programas de tratamento térmico foi analisado com espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS), para estudo da morfologia e evolução das dimensões médias dos agregados de AgCl formados. Os objetivos destes procedimentos foram tanto a obtenção de um vidro fotocrômico como iniciar o desenvolvimento de uma metodologia de trabalho para obtenção de vidros cujas propriedades dependem da formação de nanoagregados de fase diferente dispersos em sua matriz homogênea.

Capítulo 2

Vidros Fotocrômicos com Halogenetos de Prata

2.1 Fotocromismo

Fotocromismo é a mudança reversível de cor de um material devido à exposição à luz. Glimeroth e Mader (1970) usam a palavra fototropia para mudanças reversíveis entre estados com diferentes absorções induzidas por luz, e fotocromia para o caso específico em que pelo menos um dos estados absorva luz visível. Sendo um fenômeno fotoquímico deve obedecer a lei de Grothus-Draper - apenas luz absorvida pela substância fototrópica é efetiva. Muitas substâncias orgânicas e inorgânicas apresentam fotocromismo. Poucos porém são os sistemas que apresentam verdadeira reversibilidade sem apresentar fadiga.

2.2 Vidros Fotocrômicos

Muitos vidros são materiais transparentes, duráveis frente a ataques químicos e moldáveis. Pode-se ter aí uma idéia das vantagens de se conseguir obter a propriedade do fotocromismo num vidro.

Araújo (1977) menciona vários tipos de vidros fotocrômicos; alguns homogêneos e outros contendo cristalitos em suspensão na matriz vítrea.

Entre os homogêneos são mencionados:

a) vidros de silicato alcalino reduzidos - apresentam fadiga sob exposição continuada à luz ultravioleta.

b) vidros à base de $CdO-B_2O_3-SiO_2$ - tem melhor sensibilidade quando dopados com cobre e cloreto de prata.

c) vidros à base de $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2.1/2NaX$ - (X - halogênio) - escurecem sob luz de 254nm - são de coloração marrom e não apresentam contraste ao escurecer.

Entre os vidros com cristalitos em suspensão são destacados:

a) aluminoborosilicatos com cristais de molibdato de prata - muito enfumaçados e baixa eficiência em escurecimento.

b) aluminofosfatos de potássio e bário com halogenetos de tálio - melhoram o escurecimento quando dopados com cobre ou prata.

c) vidros com halogenetos de cobre e cádmio - escurecem com cor verde.

d) vidros com halogenetos de prata - os mais estudados - apresentados por Armistead e Stookey (1964)

Na próxima seção serão apresentados com mais detalhes os resultados publicados dos vidros fotocrômicos com halogenetos de prata.

2.3 Vidros Fotocrômicos Contendo Halogenetos de Prata

2.3.1 Introdução e Esboço

Como mencionado anteriormente, em 1964, Armistead e Stookey, pesquisadores da Corning, anunciaram, depois de vários anos de pesquisas, o desenvolvimento de vidros fotocrômicos à base de halogenetos de prata.

Neste primeiro artigo são mencionados principalmente:

1. algumas composições, incluindo a menção de agentes sensibilizadores
2. a necessidade de tratamento térmico para formação de microcristais de halogeneto de prata
3. os tamanhos mínimos dos microcristais para o surgimento do fotocromismo
4. a variabilidade de taxas de escurecimento e clareamento
5. a sensibilidade espectral (que faixa de energia de fótons induz o escurecimento)
6. o aumento da taxa de clareamento com a temperatura
7. a reversibilidade do processo e ausência de fadiga em sucessivos ciclos de escurecimento e clareamento (até dois anos ao ar livre ou milhares de ciclos em laboratório)
8. uma primeira hipótese sobre as reações fotolíticas envolvidas
9. aplicações potenciais, incluindo óculos de sol, janelas, memória óptica, dispositivos para apresentação de imagens e até "válvulas" de luz.

Megla (1966), também um pesquisador da Corning Glass Works, apresentou a faixa de variação de diversas propriedades de vidros fotocrômicos e indicou várias possibilidades

de aplicações. Entre estas podem ser citadas: lentes oftálmicas, vidros para construção, mostradores de imagem e até armazenamento e processamento de dados.

A partir deste início vários aspectos da formação e propriedades dos vidros fotocrômicos começaram a ser estudados. Podem-se considerar os seguintes:

1. Métodos de preparação
2. Influência da composição e estrutura na formação e propriedades
3. Mecanismos de escurecimento e clareamento
4. Natureza dos centros de cor responsáveis pelo escurecimento
5. Nucleação e crescimento dos cristalitos de halogeneto de prata

Nas próximas seções serão apresentados separadamente estes aspectos.

2.3.2 Métodos de Preparação

Em geral há pouca informação sobre os métodos de preparação dos vidros fotocrômicos. Nesta seção será relatado o que é encontrado em alguns trabalhos.

No trabalho de Armistead e Stookey (1964) é dada a composição em porcentagem em peso de alguns vidros obtida de análise química dos mesmos. Estas composições são mostradas na tabela 2.3.2.1. Nada é dito sobre as matérias primas. Sobre a fusão é dito que foram usadas as técnicas convencionais. Menciona-se que para a formação dos cristalitos de halogeneto de prata de cerca de 5nm é necessário um tratamento térmico entre o "annealing point" e o "softening point"* por um tempo adequado. Nada é dito sobre o valor da temperatura e do tempo utilizados no tratamento térmico.

É interessante observar que os vidros 1, 2, 3 e 4 tem todos a mesma proporção molar de 65% de SiO_2, 10,5% de Na_2O, 6% de Al_2O_3, e 18,5% de B_2O_3. O vidro 5 é um pouco diferente tendo 67,5% de SiO_2, 11,4% de Na_2O, 6,3% de Al_2O_3, e 14,8% de B_2O_3.

---

* Annealing point ou temperatura de recozimento - temperatura em que o vidro tem viscosidade de 10^{13} dPa s ou poise. Softnening point ou temperatura de amolecimento - temperatura em que o vidro tem a viscosidade de $10^{7,8}$ dPa s.

Tabela 2.3.2.1 - Composições em porcentagem em peso de vidros fotocrômicos mostradas em Armistead e Stookey (1964)

Componente	1	2	3	4	5
SiO_2	60,1	60,3	59,5	59,8	62,8
Na_2O	10,0	10,0	10,0	10,0	10,9
Al_2O_3	9,5	9,5	9,5	9,5	10,0
B_2O_3	20,0	20,0	20,0	20,0	15,9
Ag	0,40	0,24	0,58	0,70	0,38
Br	0,17	0,26		0,09	
Cl	0,10		0,31	0,16	1,7
F	0,84	0,80	0,94	0,85	2,5
CuO					0,016

Garfinkel (1968) descreve com algum detalhe a obtenção de vidro fotocrômico por troca iônica. A tabela 2.3.2.2 apresenta a composição de seus vidros em porcentagem molar. Observa-se que os componentes principais são mantidos constantes e numa proporção semelhante à dos vidros de Armistead e Stookey (1964), havendo variação apenas nos componentes minoritários.

Tabela 2.3.2.2 - Componentes dos vidros em Garfinkel (1968) em porcentagem molar.

Componente	A	B	C	D	E
SiO_2	60,7	61,4	61,4	62,9	62,5
Na_2O	11,1	11,1	11,1	11,3	11,3
Al_2O_3	5,75	5,75	5,75	5,87	5,84
B_2O_3	18.6	18.5	16.5	16.9	16.8
Br	-	1,02	0,51	0,52	1,04
Cl	0,45	1,85	1,85	-	-
F	2,35	2,35	2,35	2,40	2,38
CuO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
PbO	-	0,03	0,57	0.03	0,03

As misturas foram fundidas em cadinhos de platina em lotes de 1000g, a 1450°C por 6 horas, moldadas em placas de 1 cm de espessura e recozidas. Para introduzir o elemento prata nestes vidros foram colocados em banhos de sais fundidos com $AgNO_3$: $AgNO_3$ + $NaNO_3$, $AgNO_3$ +AgCl em temperaturas abaixo de 400°C, AgCl + KCl, AgCl + NaCl, ou Ag_2SO_4 + Na_2SO_4, em temperaturas entre 460°C e 1150°C. Amostras submetidas a troca iônica a 250°C em $AgNO_3$ por 24,0 horas tiveram uma camada de 0,180 mm com

propriedade fotocrômica. Banhos com duração de 192,0 horas produziram uma camada fotocrômica de 0,291 mm. Amostras submetidas a banhos de nitratos, em temperaturas abaixo de 400°C, tornam-se fotocrômicas após tratamentos térmicos para nucleação e crescimento da fase segregada de halogeneto de prata. Um exemplo de tratamento a 575°C por 8 horas seguido de outro a 600°C por uma hora é mencionado. As temperaturas para os banhos de cloretos e sulfatos é tão elevada que a difusão, nucleação e crescimento se superpõem, tornando difícil o controle dos processos e produzindo materiais de pior qualidade.

Moriya (1974) num trabalho para estudar fatores que influenciam o espectro de absorção de vidros fotocrômicos, apresenta dois vidros base utilizados. A tabela 2.3.2.3 mostra as composições calculadas destes vidros base em porcentagem em peso e em porcentagem molar.

Tabela 2.3.2.3 - Vidros base utilizados por Moriya (1974)

	% em peso - I	% em peso - II	% molar - I	% molar - II
SiO_2	59	60,5	63,5	65,1
Al_2O_3	9	9,5	5,7	6,0
B_2O_3	21	21	19,5	19,5
K_2O	8,5	6,8	5,8	4,7
Li_2O	2,5	2,2	5,4	4,7

Moriya (1974) informa a temperatura de fusão de 1430°C, mas não diz o tempo de fusão, nem o tratamento térmico utilizado para precipitar os cristais de halogeneto de prata.

Sakka et al. (1974) apresentam vidros de composição muito semelhante aos de Moriya (um dos quais preparado pelo próprio Moriya) e diz que foram submetidos a tratamento entre 540 e 480°C, mas não menciona os tempos do tratamento. O objetivo principal do trabalho era investigar o efeito de um reaquecimento do vidro fotocrômico em temperaturas inferiores às usadas para precipitação dos cristais de halogeneto alcalino.

Kawamoto et.al. (1976) fizeram uma série de vidros com as seguintes proporções em peso: 58% de SiO_2, 5% de Al_2O_3, 22% de B_2O_3, e quantidades variáveis de óxido de metal alcalino e misturas de óxido de metal alcalino com alcalino terroso. Os vidros foram dopados com 0,1% de Ag_2O, 0,01% de CuO e 2% de cloreto alcalino. Porções de 150g foram fundidas em cadinho de platina por 2 horas, e depois moldadas sobre metal. O

tratamento térmico para a precipitação do cloreto de prata consistiu em um aquecimento por 1 hora a uma temperatura 50°C acima do ponto de amolecimento de cada vidro.

Araujo (1977) apresenta de modo não sistemático algumas questões relativas à formação do vidro fotocrômico. Algumas colocações deste trabalho são:

1. a composição do vidro não é determinada somente pela composição da mistura a ser fundida,
2. as condições de fusão podem influenciar nos níveis de retenção dos materiais e seus estados de oxidação,
3. a retenção da prata diminui com o aumento de halogênio na mistura,
4. a própria retenção do halogênio diminui com o aumento de halogenetos na mistura,
5. ocorre uma maior perda de cloreto em atmosferas oxidantes,
6. a taxa de aquecimento inicial durante a fusão também pode influenciar na diminuição da quantidade de prata.

Marquardt, Giuliani e Glimeroth (1977) prepararam vidros com a composição mostrada na tabela 2.3.2.4, e quantidades variáveis de CuO e Ag_2O. A fusão foi feita em cadinhos de liga Pt-Rh por 3 horas a 1520°C, e depois agitada por meia hora a 1495°C. O fundido foi resfriado em molde de aço até 200°C, sendo em seguida aquecidas por 4 horas em uma temperatura entre 610 e 650°C para precipitar a fase de halogeneto de prata. A quantidade de cada lote consistia em porções de 1 litro. Apesar de todos cuidados mencionados acima, afirmam que o vidro não tinha a qualidade óptica de vidros oftálmicos comerciais.

Borrelli, Chodak e Hares (1979) produziram vidros fotocrômicos com alta sensibilidade para clareamento óptico (optical bleaching) usando uma composição típica dada na Tabela 2.3.2.5. A mistura foi fundida em cadinhos de platina entre 1300 e 1400°C com ajuda de um agitador para melhorar a homogeneidade. A separação da fase de halogeneto de prata foi feita com tratamentos térmicos entre 0,5 e 1 hora numa temperatura próxima do ponto de amolecimento, entre 550 e 650°C.

Tick et al. (1979) usam em experimentos de propriedades ópticas de vidros fotocrômicos em temperaturas entre a ambiente e 450°C, o vidro comercial Photogray® e um vidro produzido em laboratório. A composição dos vidros é dada na tabela 2.3.2.6. O vidro de laboratório foi fundido por 3h em cadinho de platina coberto e recebeu um

tratamento térmico de 15 minutos a 550°C seguido de 15 minutos a 610°C para desenvolver as propriedades fotocrômicas.

Tabela 2.3.2.4 - Composição dos vidros de Marquardt e Giuliani (1977) em porcentagem em peso e porcentagem molar.

Componentes	% peso	Mol %
SiO_2	53,4	59,4
Al_2O_3	8,6	5,6
B_2O_3	15,5	14,9
ZrO_2	0,9	0,5
MgO	2,3	3,8
BaO	7,2	3,1
PbO	5,8	1,7
Li_2O	2,3	5,1
Na_2O	0,7	0,8
K_2O	1	0,7
Cl	1,2	2,3
Br	2,5	2,1

Tabela 2.3.2.5 - Composição dos vidros de Borrelli et al. (1979) em porcentagem em peso e porcentagem molar.

	% peso	Mol %
SiO_2	61	65,3
Al_2O_3	9,6	6,1
B_2O_3	17,1	15,8
Li_2O	1,9	4,1
Na_2O	4,5	4,7
K_2O	5,9	4,0
CuO	0,0016	
Ag	0,5	
Cl	0,5	

Hares e Seward III (1980) num estudo detalhado de efeitos da composição e tratamentos térmicos em vidros fotocrômicos prepararam 5 composições dadas na Tabela 2.3.2.7. Os autores afirmam que as proporções dadas são em cátion %, mas uma comparação com valores de outros trabalhos sugere que se refere a porcentagem molar. O tratamento térmico inicial para produzir as propriedades fotocrômicas consistiu em dois tratamentos térmicos: 30 minutos a 550°C seguido de 30 minutos a 650°C. As proporções

de álcali e óxido de boro parecem ter sido escolhidas de modo que a transmitância do vidro escurecido por exposição à luz passe por um ponto de mínimo em função desta proporção.

Tabela 2.3.2.6 - Composição dos vidros de Tick et al. (1979) em porcentagem em peso e porcentagem molar.

	Photogray®		Laboratório	
	% peso	Mol %	% peso	Mol %
SiO_2	55,90	63,98	48,5	52,26
Al_2O_3	9,00	6,07	14	8,89
B_2O_3	16,20	16,00	22,4	20,83
Li_2O	2,60	5,98		
Na_2O	1,90	2,11	2,9	3,03
PbO	5,10	1,57		
MgO			9	14,46
BaO	6,70	3,00		
ZrO_2	2,30	1,28		
La_2O_3			2,7	0,54
F	<2,00		1,3	
Ag	<0,20		0,28	
Cl	<0,50		0,66	
Br	<0,20		0,2	
CuO	<0,05		0,08	

Morimoto e Mishima (1980), num trabalho para investigar a estabilidade do íon Ag^+ em função da fração de álcali, produziram vários vidros. Alguns deles, que apresentaram fotocromismo, são mostrados na tabela 2.3.2.8. Na tabela também estão indicadas as condições de fusão e as condições de tratamento térmico.

Tabela 2.3.2.7 - Composição dos vidros de Hares e Seward III (1980) em porcentagem molar dos óxidos componentes e porcentagem em peso dos dopantes obtido por análise.

Amostra	R	S	T	U	V
SiO_2	50,5	50,5	50,5	50,5	50,5
Al_2O_3	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
B_2O_3	22,5	23	23,5	24	24,5
Li_2O	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Na_2O	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0
K_2O	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
CuO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ag	0,19	0,19	0,19	0,18	0,18
Cl	0,12	0,13	0,11	0,12	0,11
Br	0,12	0,11	0,10	0,10	0,10

Tabela 2.3.2.8 - Vidros fotocrômicos de Morimoto e Mishima (1980). Composição dos vidros base em porcentagem molar, temperatura de fusão e tratamento térmico.

Amostra	B-1	BS-1	LB-1	P-1
SiO_2		63,7		
Al_2O_3	15	6,4	14,4	14,4
B_2O_3	55	19,5	70,3	70,3
Na_2O	6	10,4		6,0
CaO	24			
PbO			15,3	
Fusão °C	1300	1400	1200	1300
Tempo (h)	2	2	1,5	1,5
Tratamento °C	595	600	510	510
Tempo (h)	2	2	2	2

Vidros da série B e BS com teor maior de óxido de sódio não retiveram o óxido de prata acrescentado, ocorrendo inclusive a precipitação de prata metálica no fundo do cadinho.

Em dois trabalhos de Araujo (1980b) e Araujo e Smith (1980) foi desenvolvido um modelo mecânico estatístico para o estado de coordenação do boro em vidros aluminoborosilicato alcalino. Relacionado com o estado de coordenação do boro foi elaborado um modelo para a solubilidade dos halogênios em função da temperatura. A solubilidade dos halogênios em vidros fotocrômicos regula a formação dos cristalitos de halogeneto de prata. Para verificar a teoria foram obtidas algumas famílias de vidros base, sendo alguns deles fotocrômicos. A composição das famílias de aluminoborosilicatos alcalinos foram:

1. $50SiO_2.(50-x)B_2O_3.xK_2O$ com x entre 10,5 e 16
2. $45SiO_2.5Al_2O_3.(50-x)B_2O_3.xK_2O$ com x igual a 5, 12,5 e 15,4
3. $40SiO_2.10Al_2O_3.(50-x)B_2O_3.xK_2O$ com x entre 13 e 20.

Nenhum detalhe sobre o processo de fusão e tratamento térmico é dado. Curiosamente as composições dadas nestes dois trabalhos são numericamente as mesmas, mas no primeiro usa-se a unidade (C/O - ?) e no segundo usa-se (wt % - porcentagem em peso). Um exame cuidadoso dos trabalhos leva a concluir que em ambos as quantidades de óxido estão dadas em porcentagem molar.

Num outro trabalho Araujo (1984) apresenta várias outras famílias de vidros fotocrômicos. Mencionam-se as seguintes:

1. $39SiO_2.2,5Al_2O_3.3,5ZrO_2.40,7B_2O_3.0,8Li_2O.7,5K_2O.3CaO.3SrO$ com teores diferentes de prata, tratamento térmico de 30 minutos a 550°C seguido de 30 min a 720°C
2. $38SiO_2.7ZrO_2.36,9B_2O_3.7,5K_2O$ com teores diferentes de prata, tratamento térmico de 30 minutos a 530°C seguido de 30 min a 660°C
3. $37SiO_2.3Al_2O_3.6ZrO_2.(54-2x)B_2O_3.xLi_2O.xK_2O$ com x entre 9,7 e 11,3, tratamento térmico de 30 minutos a 530°C seguido de 30 min a 660°C
4. $40SiO_2.3Al_2O_3.6ZrO_2.(51-2x)B_2O_3.xLi_2O.xK_2O$ com x entre 9,7 e 10,2, tratamento térmico de 30 minutos a 530°C seguido de 30 min a 660°C

Feng e Gao (1989) prepararam dois vidros fotocrômicos com a composição dos óxidos componentes dada na tabela 2.3.2.9. Não indicam a quantidade dos dopantes. A mistura foi fundida em porções de 300 g de vidro em cadinhos de platina a 1400°C por 4 horas e 3 horas de agitação. Dois tratamentos térmicos diferentes foram feitos: um de 570°C e outro de 600°C por 2 horas.

Tabela 2.3.2.9 - Composição dos vidros de Feng e Gao (1989) em porcentagem em peso e porcentagem molar.

	% peso - 1	% peso - 2	Mol % - 1	Mol % - 2
SiO_2	53	53	57,2	60,3
Al_2O_3	9	9	5,7	6,0
B_2O_3	24	24	22,4	23,6
Na_2O	14		14,7	
K_2O		14		10,2

Rincon, Marquez e Rivera (1991) descrevem o preparo de dois vidros fotocrômicos. A composição é dada na tabela 2.3.2.10. Os óxidos foram misturados em moinho de bola de porcelana, por 30 minutos, e fundidos em cadinhos de platina a 1450°C por duas horas com agitação. A prata foi introduzida na forma de $AgNO_3$ e os halogenetos na forma de criolita (Na_3AlF_6), NaBr e NaCl. Os tratamentos térmicos para precipitação dos cristais de AgCl foram de 650°C por duas horas para o vidro 1 e 6,5 horas para o vidro 2.

Tabela 2.3.2.10 - Composição dos vidros de Rincon, Marquez e Rivera (1991) em porcentagem em peso e porcentagem molar.

	% em peso - 1	% em peso - 2	Mol % - 1	Mol % - 2
SiO_2	50,5	64,85	58,7	64,5
Al_2O_3	6,73	0,97	4,6	0,57
B_2O_3	19,32	2,47	19,4	2,12
Li_2O	2,51		5,9	
Na_2O	1,68	13,63	1,89	13,1
K_2O		2,32		5,3
CaO		8,35		8,9
BaO	7,92		3,6	
CdO		3,82		1,78
ZrO_2	4,46		2,53	
PbO	4,65		1,45	
Ag	0,32	0,43	0,21	0,24
F^-		0,33		1,04
Cl^-	0,69	1,15	1,36	1,94
Br^-	0,11	0,33	0,096	0,25
As_2O_3	0,29	0,18	0,10	0,054
Sb_2O_3	0,81	1,11	0,19	0,23
Cu_2O	0,01		0,0049	
CuO		0,01		0,0075

Do exposto nesta seção verifica-se que praticamente todos vidros fotocrômicos apresentados, à base de halogeneto de prata contêm óxido de boro. A maioria contém ainda óxido de silício, óxido de alumínio e um óxido alcalino. A temperatura de fusão das misturas é sempre em torno de 1400°C, e todos passam por um tratamento entre 500 e 700°C. A razão para esta predominância de vidros com óxido de boro será dada na seção seguinte.

2.3.3 Influência da Composição e Estrutura na Formação e Propriedades

Araujo (1980a) destaca que o fotocromismo baseado em halogeneto de prata pode ocorrer em uma variedade de vidros base, porém restrita. Um fator necessário para a obtenção do fotocromismo é uma "grande" solubilidade dos halogenetos de prata na temperatura de fusão e também uma "pequena" solubilidade em uma temperatura intermediária em que os átomos têm mobilidade razoável de forma a favorecer a precipitação dos halogenetos. Um aumento da entropia de mistura em altas temperaturas

não é suficiente para explicar por que muitos vidros não apresentam estas características. Em dois artigos muito semelhantes Araujo e Smith (1980) e Araujo (1980b) desenvolvem um modelo para predizer a variação da solubilidade do cloro em diferentes temperaturas em vidros de borato alcalino, borosilicato alcalino ou aluminoborosilicato alcalino.

Araujo inspirou-se nas indicações de um trabalho de revisão de Weyl[1], sobre aspectos de vidros que contêm B_2O_3. Weyl sugeria que o número de coordenação do boro em vidros pode ser 3 ou 4, dependendo da proporção de óxido alcalino no vidro e da temperatura. A relação da estrutura do boro com a solubilidade do cloro vem da argumentação de que o halogênio pode facilmente substituir um oxigênio não intermediário (nonbridging) ligado a um boro mas não pode se ligar a um boro tetraédrico com 4 primeiros vizinhos ânions ou ser estável numa configuração intermediária (bridging).

Um vidro de B_2O_3 puro tem apenas boros trigonais na forma de anéis boroxol B ou $BO_{3/2}$ soltos, b. O acréscimo de óxido alcalino a este vidro provoca o aparecimento de boros tetraédricos na forma de tetraboratos TB e $BO_{4/2}$ soltos, b'. Em concentrações maiores de óxido alcalino todos os grupos boroxol B são transformados permanecendo apenas os grupos TB com unidades b e b'. Concentrações ainda maiores de óxido alcalino convertem os grupos tetraborato TB em grupos diborato DB (Prabakar et al. (1990). (ver na figura 2.3.3.1 um esquema das unidades e grupos mencionados)

Araujo e Smith (1980) não entra nestes detalhes e considera apenas o número de coordenação do boro e as unidades B2, B3 e B4 mostradas na figura 2.3.3.2. Em B2 há um oxigênio "nonbridging" ligado a um boro, B3 é um boro trigonal e B4 um boro tetraédrico. Em seu modelo levam em conta os primeiros dois postulados de Abe[2] que podem ser assim enunciados:

1. Dois boros tetraédricos não podem se ligar entre si.
2. Nenhum boro pode ser ligado a mais do que um oxigênio "nonbridging".

Outras condições do modelo são:

- o número de íons de metal alcalino é maior do que o de íons de alumínio de forma que todo alumínio esteja associado a um íon M^+ e assim coordenados tetraedricamente substituindo um silício na rede vítrea.

---

[1]W. A. Weyl The Glass Industry, **29**:200 (1948)

[2] Abe, T. J. Am. Ceram. Soc. **35**:284 (1952)

- os silícios aparecem apenas em coordenação tetraédrica ligados sempre a átomos de oxigênio "bridging".

Desta forma o número de íons de metal alcalino (íons M^+) disponível para forçar um átomo de boro na forma B2 ou B4 é dada por (M_2O-Al_2O_3)/2 e a razão,

$R = \dfrac{M_2O - Al_2O_3}{B_2O_3}$, (onde os símbolos químicos dos óxidos representam as proporções molares na amostra), (2.3.3.1),

é a proporção de íons M^+ em relação a átomos de boro. Esta razão é usada como o parâmetro variável para os testes do modelo com vidros experimentais.

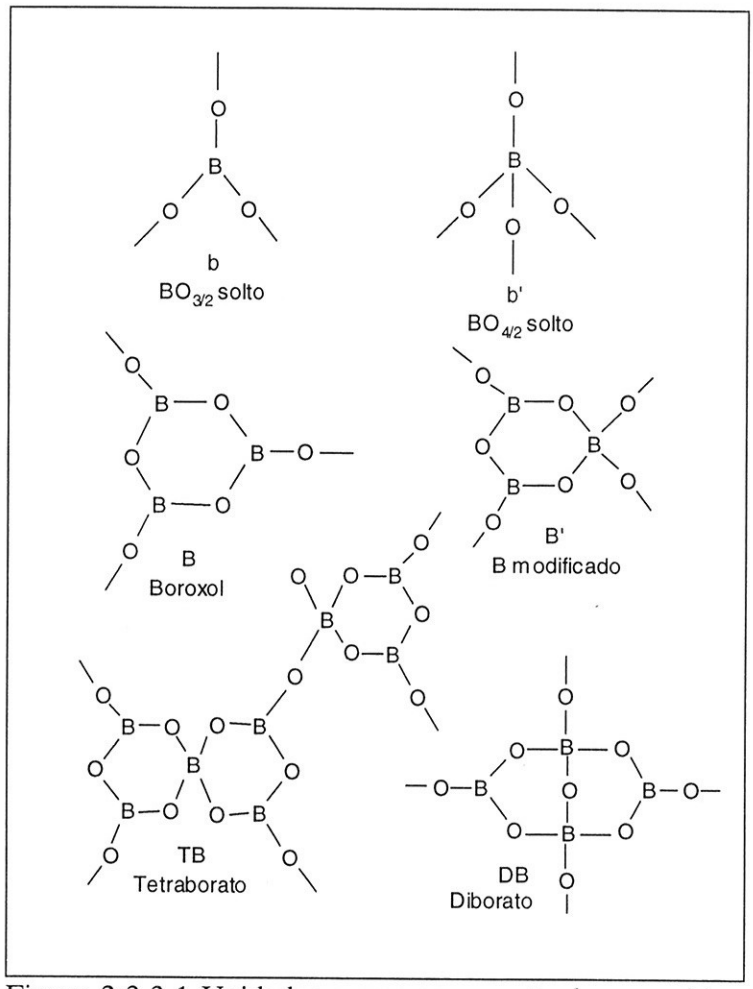

Figura 2.3.3.1 Unidades e grupos encontrados em vidros de borato alcalino.

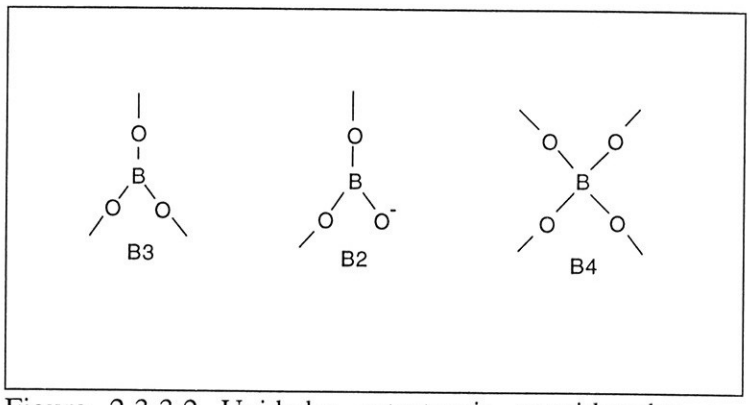

Figura 2.3.3.2 Unidades estruturais consideradas em Araujo e Smith (1980)

A solubilidade do halogênio é obtida supondo que os halogênios não podem ser associados com boros tetraédricos. Apenas uma ligação "nonbridging" pode ser formada entre qualquer cátion formador de rede (vítrea) e um halogeneto.

O modelo termodinâmico desenvolvido fica dependente de dois parâmetros: a energia dos átomos de boro tipo B2 e a energia de ligação boro-halogeneto. Estes parâmetros foram determinados a partir de um experimento onde uma série de vidros de borato de potássio com R variando entre 0,01 e 0,50 foram preparados contendo 1% de Cl. O vidro com $R = 0,2$ ao ser aquecido a 500°C inchou até duplicar seu volume e liberou gás cloro. Vidros com $R = 0,1$ ou $R \geq 0,3$ não incharam. Um vidro com $R = 0,2$ mas sem cloro também não inchou. Estes fatos mostram que para esta composição a solubilidade do cloro é grande na temperatura de fusão (1200°C) e muito pequena a 500°C. Para ajustar o modelo de solubilidade do cloro com este experimento, o valor da energia dos átomos de boro tipo B2 foi fixada em 0,17 eV e a energia da ligação boro-cloreto foi fixada em 0,26 eV. O modelo mostrou que borosilicatos alcalinos tem uma faixa larga de valores de R em que a diferença de solubilidade do halogeneto é grande entre a temperatura de fusão e a temperatura de recozimento. Já os aluminoborosilicatos alcalinos têm uma faixa mais estreita de valores de R em que a variação de solubilidade do halogeneto com a temperatura é apreciável.

Vidros preparados com $50SiO_2.(50-x)B_2O_3.xK_2O$ com $10.5<x<16$, isto é $0,266<R<0,471$, e $40SiO_2.10Al_2O_3.(50-x)B_2O_3.xK_2O$ com $13<x<20$, ou $0,081<R<0,333$,

dopados com Ag^+, Cl^- e CuO, comprovaram que quando a teoria prediz que nenhum cloro vai estar disponível na temperatura de recozimento o vidro não se torna fotocrômico. Por outro lado, quando a teoria prediz uma quantidade muito grande de cloro disponível na temperatura de recozimento, o vidro escurece pouco em temperaturas altas e muito em temperaturas baixas. Neste caso a absorção óptica em 365nm é usada para comprovar que houve precipitação de AgCl. É feita então a hipótese de que a supersaturação excessiva de halogeneto de prata produz taxas de nucleação muito altas produzindo um número muito grande de partículas de halogeneto de prata. Uma taxa de clareamento muito rápida associada com estas partículas muito pequenas dificulta o escurecimento do vidro.

Morimoto e Mishima (1980), preocuparam-se inicialmente com a estabilidade do íon Ag^+ na matriz vítrea. Afirmam que em vidros com sílica, óxido de metal alcalino e óxido de metal alcalino terroso, íons Ag^+ são facilmente reduzidos a Ag^o se estiverem ligados a oxigênio "nonbridging". Apesar de afirmarem que em vidros de fosfato os íons de prata são estáveis mesmo ligados a oxigênio "nonbridging" colocam que uma condição necessária para a estabilidade do Ag^+ nos vidros aluminoboratos e aluminoborosilicatos é a não existência de oxigênio "nonbridging". Baseados em trabalhos sobre a estrutura do B_2O_3 em vidros, afirmam que a fração AF dada por:

$$AF = \frac{M_2O + MO}{M_2O + MO + M_2O_3} \quad \text{(onde } M \text{ representa um cátion)} \quad (2.3.3.1)$$

deve ser menor que 0,33 em aluminoboratos e menor que 0,43 em aluminoborosilicatos para que o íon Ag^+ seja estável.

Na seqüência de seu trabalho Morimoto e Mishima estudam as propriedades fotocrômicas de várias famílias de vidros, variando a quantidade de metais alcalinos. Os resultados indicam sempre um valor máximo de escurecimento de saturação para um determinado valor de *AF* e o desaparecimento do fotocromismo quando *AF* excede um limite. Seus resultados não são discutidos em função da estrutura dos vidros.

Deve-se notar que para melhor entendimento das proporções dos óxidos constituintes Morimoto e Mishima deveriam ter representado suas séries de vidro como mostrado a seguir:

1. $(85\text{-}X)B_2O_3.15Al_2O_3.X(0{,}8CaO+0{,}2Na_2O)$ em vez de
   $(85\text{-}X)B_2O_3.15Al_2O_3.X(4CaO+Na_2O)$

2. $60SiO_2.(40-X)(0,2Al_2O_3+0,8B_2O_3).X(0,5Li_2O+0,5Na_2O)$ em vez de $60SiO_2.(40-X)(Al_2O_3+4B_2O_3).X(Li_2O+Na_2O)$ e
3. $XSiO_2.(100-X)\{0,65(0,2Al_2O_3+0,8B_2O_3)+0,35(0,5Li_2O+0,5Na_2O)\}$ em vez de $XSiO_2.(100-X)\{13(Al_2O_3+4B_2O_3)+7(Li_2O+Na_2O)\}$

Uma comparação entre os resultados de Araujo com os de Morimoto e Mishima é difícil devido às grandes diferenças entre os vidros base utilizados. Entretando o fato de o escurecimento passar por um máximo em função do teor de álcali é semelhante nos dois trabalhos. No caso dos vidros da série 2 (acima) de Morimoto e Mishima, o máximo ocorre para $AF = 0,4$ que corresponde a $R = 0,58$. Este valor de R é muito grande. Pelos exemplos de Araujo corresponderia a uma situação onde não haveria nenhum cloro disponível para a precipitação do AgCl na temperatura de tratamento térmico. A dependência do escurecimento com a quantidade de SiO_2 mostrada pelos vidros da série 3 sugere que talvez o modelo de Araujo seja simplificado demais.

Aqui é interessante fazer um comentário sobre o trabalho de Kawamoto et.al. (1976) mencionado na seção 2.3.2. A intenção deste trabalho era investigar o efeito da composição química nas propriedades de vidros fotocrômicos. Entretanto como suas misturas são feitas com quantidades fixas, medidas em porcentagem em peso, de diferentes cátions, acabam misturando dois efeitos: a espécie de cátion e a quantidade deles. Se tivessem medido as misturas em Mol % suas conclusões poderiam ser melhor analisadas.

Num outro trabalho Araujo (1984) procura investigar influência da composição na sensibilidade das propriedades fotocrômicas com a temperatura. Após argumentação baseada em trabalhos anteriores do grupo sobre os mecanismos de clareamento, a influência da estrutura do vidro sobre o cloro disponível na temperatura de recozimento, e testes realizados com vidros feitos com SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, B_2O_3, Li_2O e K_2O, conclui:

- baixa sensibilidade de comportamento à temperatura é devido a baixa concentração de cobre nas gotículas de halogeneto de prata
- baixa concentração de cobre nas gotículas de halogeneto de prata podem ser devido a pouco cobre na mistura do vidro, ou pouco cloro na mistura ou vidro com R grande. (neste caso $R = (M_2O - Al_2O_3 - ZrO_2)/B_2O_3$)

2.3.4 Mecanismo de Escurecimento e Clareamento

A primeira tentativa de explicar o escurecimento e clareamento dos vidros fotocrômicos é dada já em Armistead e Stookey (1964). Comparando o processo de escurecimento com o processo da formação da imagem latente na fotografia é dada a seguinte reação fotolítica:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \xleftrightarrow{h\nu} Ag^{o} + Cl^{o} \quad (2.3.4.1)$$

O argumento para a reversibilidade das reações envolvia a impermeabilidade da matriz vítrea e o fato de que os componentes do vidro não reagem com o halogênio como no caso da emulsão fotográfica.

Vários óxidos tais como de arsênico, antimônio, estanho e cobre foram testados para melhorar as características de escurecimento. Destes o que se mostrou mais eficaz foi o cobre. Acreditando que o cobre entrasse na fase de halogeneto de prata na forma de Cu^{+}, a reação fotolítica para vidros com cobre seria:

$$Ag^{+} + Cu^{+} \xleftrightarrow{h\nu} Ag^{o} + Cu^{2+} \quad (2.3.4.2)$$

Observaram que vidros com AgCl são sensíveis à luz de 300 a 400nm, com AgBr são sensíveis à luz de 300 a 550nm e com AgCl e AgI são sensíveis à luz entre 300 e 650nm. Observaram também que no caso de vidros com AgCl, a exposição do vidro escurecido com luz visível, acelera o clareamento.

Glimeroth e Mader (1970) detalharam as reações fototrópicas como segue:

$X^{-} + h\nu \rightarrow X^{o} + e$ (2.3.4.3)

$Ag^{+} + e \rightarrow Ag^{o}$ (2.3.4.4)

$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^{+}$ (2.2.3.7)

$Cu^{+} + Ag^{+} \rightarrow Ag^{o} + Cu^{2+}$ (2.3.4.6)

$Cu^{+} + X^{o} \rightarrow Cu^{2+} + X^{-}$ (2.3.4.7)

$Ag^{o} \rightarrow Ag^{\Diamond}$ onde $Ag^{\Diamond}$ representa um agregado cristalino de prata. (2.3.4.8)

Marquardt et al. (1976) usando ressonância paramagnética de spin (ESR) identificaram a formação de complexos [Cu^{2+}-vacância catiônica] em AgCl em vidros fotocrômicos após irradiação com luz UV. Apesar de terem procurado, não encontraram

outros tipos de buracos armadilhados. Não encontraram no espectro de ESR evidências de formação de X_2^- nem X^o. Este resultado favorece a reação fototrópica da equação (2.3.4.2) em contraste com o esquema de Glimeroth e Mader (1970). Analisando o espectro de absorção óptica do vidro escurecido por UV até atingir o equilíbrio e também espectros do vidro escurecido por pulsos de laser concluíram que o íon Cu^{2+} tem uma contribuição significativa na absorção óptica fotoinduzida. Fazem a hipótese de que a fase fotocrômica segregada no vidro tem três regiões: a região interior cristalina, uma interface não cristalina tendo uma composição de halogeneto de prata enriquecida de cobre e um envelope vítreo com escassez de íons metálicos em relação à matriz do vidro. Segundo eles as propriedades fotocrômicas são determinadas primariamente pela região da interface não cristalina.

No mesmo trabalho, experimentos medindo a dependência temporal do escurecimento com pulsos de laser mostraram que os buracos produzidos pela excitação óptica são capturados rapidamente (em menos de 20 ns) junto a Cu^+, formando Cu^{2+} (a componente rápida do escurecimento). Os elétrons movem-se para dentro e para fora de armadilhas rasas até combinar com Ag^+ móveis para formar partículas coloidais de prata metálica. O crescimento das partículas coloidais ocorre em tempo da ordem de vários μs. Em baixas temperaturas verificou-se que a energia de ativação da formação do colóide era da ordem de 0,06 eV, que é o valor típico de migração de Ag^+ intersticial em halogenetos de prata.

Num trabalho seguinte Marquardt et al. (1977) obtiveram evidências mais conclusivas de que o armadilhamento de buracos ocorre apenas em sítios de cobre. Outros resultados que obtiveram relativo ao cobre são:

- o cobre entra na fase de halogeneto de prata exclusivamente como íon cuproso (Cu^+)
- a fração Cu^{2+}/Cu_{total} na matriz vítrea cresce com o cobre adicionado à mistura e se aproxima de um máximo de 30%. Entretanto, em outros trabalhos chegou-se a obter 100%. A razão pode depender de detalhes da composição ou condições de fusão.
- apesar da imprecisão dos dados, estimaram que a razão Cu/Ag na fase de halogeneto de prata é da ordem de 3 a 17%.

Na continuação de suas pesquisas Marquardt e Glimeroth (1979) analisam quantitativamente a dependência do escurecimento com o tempo após um pulso de laser. Ajustando o início da curva experimental de escurecimento com uma função do tempo t do

tipo $\alpha(t) = A(1 - \exp(-t/\tau'))$, onde α é o coeficiente de absorção óptica, verificaram que $\tau' \propto \bar{d}^{0,52}$ onde $\bar{d}$ é diâmetro médio dos agregados de halogeneto de prata (quanto maior o agregado de AgX, mais lento o escurecimento). Verificaram também que a saturação A do coeficiente de absorção óptica após um pulso de laser deve ser devida ao esgotamento dos fotoelétrons gerados. Estes dados se mostraram coerentes com um modelo de crescimento de uma partícula coloidal de prata na superfície do agregado de halogeneto de prata a partir de um movimento de difusão superficial de íons Ag^+ que são repostos na superfície a uma taxa finita.

Caurant et al. (1992) obtiveram o espectro de EPR (electron paramagnetic ressonance) em função do tempo durante a irradiação do vidro Photogray-extra da Corning-Europe. Destes experimentos puderam concluir que:

1. Apenas um tipo de centro de cobre divalente estável ocorre na fase de halogeneto de prata durante iluminação com UV. Este centro, denominado $(Cu^{2+}V_{Ag})_A$ (ou resumidamente $Cu^{2+}(A)$) consiste de um íon Cu^{2+} em um sítio octaedral de prata, adjacente a uma vacância de prata ao longo da direção [110].
2. A evolução do espectro de EPR durante a irradiação é apenas devido a ligeiras modificações nos parâmetros do campo cristalino.
3. A energia de ativação para a formação de centros de cobre é de 0,06 eV, que corresponde à energia de ativação para a migração de íons de prata intersticial por um mecanismo de salto colinear intersticial (colinear intersticialcy jump - um Ag^+ intersticial empurra um vizinho para uma posição intersticial colinear e toma o lugar dele).

A partir destes fatos foi proposto que a captura de um buraco pelo Cu^+ gera um íon ativado $(Cu^{2+})^*$ que ao relaxar provoca a formação de pares de Frenkel que se dissociam em centros $(Cu^{2+}V_{Ag})_A$ e os íons de prata intersticial responsáveis pela formação das partículas coloidais de prata. Esquematicamente tem-se:

a) $UV_{irrad.} \longrightarrow h^+ + e^-$ (2.3.4.9)

b) $Cu^+ + h^+ \longrightarrow (Cu^{2+})^*$ (2.3.4.10)

c) $(Cu^{2+})^* \longrightarrow (Cu^{2+} + V_{Ag}Ag_i^+)$ (2.3.4.11)

d) $\left(Cu^{2+} + V_{Ag}Ag_i^+\right) \longrightarrow \left(Cu^{2+}V_{Ag}\right)_A + Ag_i^+$ (2.3.4.12)

e) $Ag_i^+ + e^- \longrightarrow Ag^o$ (2.3.4.13)

O mecanismo de clareamento térmico é estudado em Caurant et al. (1993) e um esquema mais resumido de todo processo apresentado em Gourier e Caurant (1993). Foi observado pelo espectro de EPR que os processos de escurecimento e clareamento térmico não são simétricos. Ao ser interrompida a irradiação UV, a concentração dos centros Cu^{2+}(A) diminui e um novo centro Cu^{2+}(B) aparece (a figura 2.3.4.1 mostra os centros Cu^{2+}(A) e Cu^{2+}(B)). Desenvolvem então um modelo cinético envolvendo dois canais paralelos esquematizados por:

1. $Cu^{2+}(A) \xrightarrow{k_1,E_1} Cu^{2+}(B) \xrightarrow{k_2,E_2} Cu^+$ (2.3.4.14)
2. $Cu^{2+}(A) \xrightarrow{k_3,E_3} Cu^+$ (2.3.4.15)

onde k_i são as taxas de reação dadas por

$$k_i = k_i^o \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2.3.4.16)$$

e E_i as energias de ativação.

Os valores encontrados para os parâmetros foram:

$k_1^o = 3.1\text{x}10^5\ s^{-1}$, $k_2^o = 4.6s^{-1}$ e $k_3^o = 3.4\text{x}10^5 s^{-1}$ e $E_1 = E_3 = 0.44$eV e $E_2 = 0{,}22$eV.

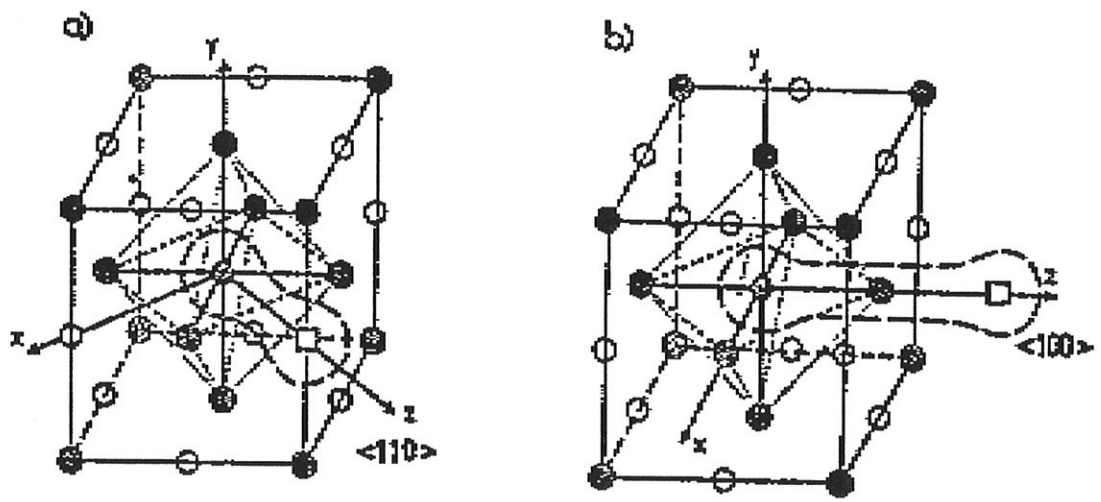

Figura 2.3.4.1 a) centro $(Cu^{2+}V_{Ag})A$ e b) centro $(Cu^{2+}Cl^-V_{Ag})B$. (círculos pretos - Cl^-; círculos brancos Ag^+); segundo Gourier e Caurant (1993)

A figura 2.3.4.2 mostra esquematicamente os dois processos de decaimento do centro Cu^{2+}(A).

Como o processo k_2 é muito lento o segundo caminho (k_3) é responsável pela componente rápida do decaimento enquanto primeiro (k_1, k_2) é responsável pela componente lenta do decaimento.

Detalhando um pouco mais tem-se o seguinte:

a) Quando cessa a irradiação UV, a vacância V_{Ag} do centro Cu^{2+}(A) pode saltar ao longo da direção [110] ou [1$\underline{1}$0]. No segundo caso o centro Cu^{2+}(A) é transformado num centro Cu^{2+}(B) pela seguinte reação

$$\left(Cu^{2+}V_{Ag}\right)A \xrightarrow{E_1,k_1} \left(Cu^{2+}Cl^{-}V_{Ag}\right)B \quad (2.3.4.17)$$

(onde o íon Cu^{2+} e a vacância de prata ficam separados por um íon Cl^{-}.

b) A outra alternativa (salto da vacância na direção [110]) envolve a separação do íon Cu^{2+} e da vacância V_{Ag} por um íon Ag^{+} que desestabilizado pela vacância vizinha

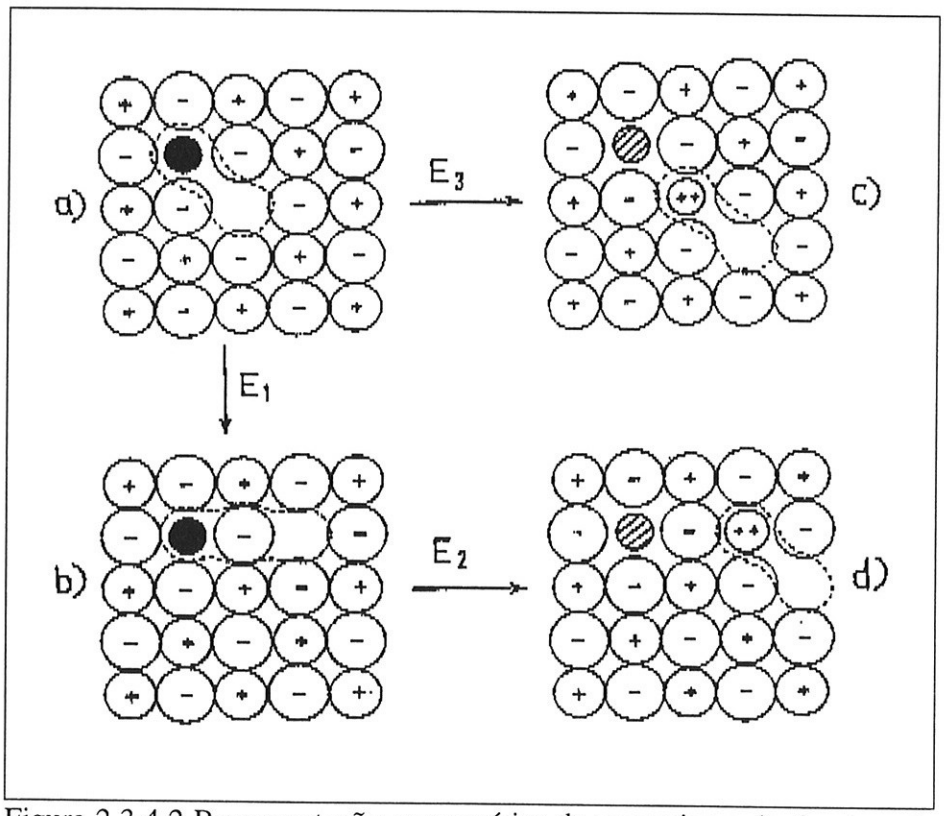

Figura 2.3.4.2 Representação esquemática do mecanismo de decaimento do centro $(Cu^{2+}V_{Ag})A$ descrito acima. (segundo Gourier e Caurant (1993)). ● Cu^{2+} ⊕ Ag^{2+} ▨ Cu^{+}

captura o buraco armadilhado no íon Cu^{2+} formando um complexo $(Ag^{2+}V_{Ag})A$.

$$(Cu^{2+}V_{Ag})A \xrightarrow{E_3,k_3} (Cu^{2+}Ag^{2+}V_{Ag}) \longrightarrow Cu^{+} + (Ag^{2+}V_{Ag})A \quad (2.3.4.18)$$

c) O complexo Cu^{2+}(B) pode também se dissociar por salto da vacância na direção [110] com o buraco seguindo a migração da vacância segundo o esquema:

$$(Cu^{2+}Cl^{-}V_{Ag})B \xrightarrow{E_2,k_2} (Cu^{2+}Cl^{-}Ag^{+}V_{Ag}) \longrightarrow Cu^{+} + (Ag^{2+}V_{Ag})A \quad (2.3.4.19)$$

d) o centro neutro $(Ag^{2+}V_{Ag})A$, equivalente ao centro Cu^{2+}(A), é móvel pelo salto da vacância ao longo de uma direção [110] combinado com a migração do buraco para um novo íon de prata adjacente à vacância de acordo com o esquema:

$$(Ag^{2+}V_{Ag})A + Ag^{+} \longrightarrow (Ag^{2+}Ag^{+}V_{Ag}) \longrightarrow Ag^{+} + (Ag^{2+}V_{Ag})A \quad (2.3.4.20).$$

Desta forma os buracos podem chegar à superfície do cristal de AgX para recombinar com elétrons da prata coloidal.

Gourier e Caurant (1993) salientam que o modelo deles difere do modelo ABN (Araujo, Borrelli e Nolan (1979)) que postulava a migração dos íons Cu^{2+} para a superfície do cristal para capturar os elétrons da partícula de prata por tunelamento.

2.3.5 Natureza dos Centros de Cor Responsáveis pelo Escurecimento

No primeiro artigo sobre vidro fotocrômico à base de halogeneto de prata Armistead e Stookey (1964) não apresentam nenhum espectro de absorção óptica e mencionam apenas que os átomos de prata Ag^{o} poderiam formar agregados coloidais.

Glimeroth e Mader (1970) atribuem a larga banda de absorção dos vidros fotocrômicos (no caso deles com máximo em 580nm) à prata formada pela exposição à luz. Referindo-se aos trabalhos teóricos de Mie (1908)[3] e outros que trataram do estudo de suspensões coloidais de metais, salientam que aqueles resultados não podem ser livremente aplicados à prata no vidro fototrópico devido em parte às diferenças nas constantes ópticas dos materiais mas observam concordância qualitativa. O grande alargamento das bandas de absorção observados é atribuída à distribuição de tamanho das partículas coloidais.

[3] Mie, G. (1908) Ann. Physik **25**:377.

Moriya (1974) encontra em seus vidros fotocrômicos 3 bandas de absorção. Seus máximos se encontram em torno de 360 nm (banda I), 500 nm (banda II) e 650 nm (banda III). Usando a teoria de Mie obtida em trabalho de Doremus (1965), Moryia mostra que o comportamento da banda II é coerente com a absorção de partículas coloidais de prata. O máximo desta banda desloca-se para comprimentos de onda maiores quando o vidro é submetido a maiores irradiações com UV e também em vidros que contém cristais de halogeneto de prata maiores.

O grupo de pesquisadores da Corning partindo dos trabalhos de Seitz (1951), Brown e Wainfan (1957), Moser et al. (1959) e Doyle (1960) sobre escurecimento fotolítico de

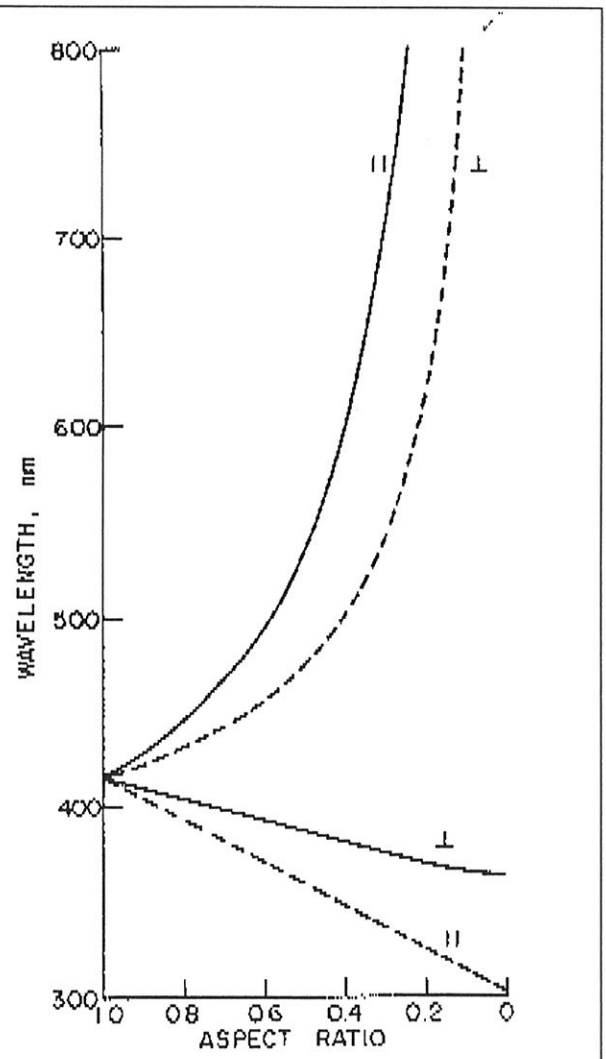

Figura 2.3.5.1 Posição dos picos de absorção óptica para partículas coloidais de prata de forma elipsoidal (oblata - linha pontilhada e prolata - linha contínua) em função da razão *c/a* para luz polarizada. (segundo Seward III (1980))

cristais de AgX por formação de pequenos agregados de prata esféricos e elipsoidais investigaram o comportamento de vidros contendo partículas coloidais de prata (Stookey e Araujo (1968), Borrelli e Seward III (1979)) e vidros fotocrômicos (Borrelli et al. (1979) e Seward III (1980)). De seus estudos destaca-se o seguinte:

- A absorção induzida por irradiação UV em vidros fotocrômicos é causada principalmente pela formação de partículas coloidais de prata sobre os cristalitos de AgX na matriz vítrea. Estas partículas coloidais devem ter formato aproximado de elipsóides oblatos.
- Elipsóides oblatos produzem dois picos de absorção dependendo da orientação do campo elétrico da luz incidente. O pico de absorção em comprimentos de onda maiores é devido à luz com o campo elétrico perpendicular ao eixo de simetria da partícula e o pico de absorção em comprimentos de onda menores é devido à luz com o campo elétrico paralelo ao eixo de simetria da partícula. Estes picos de absorção são mais afastados para elipsóides mais elongados (Figura 2.3.5.1). Desta forma o espectro de absorção total será a soma dos efeitos de todos tipos de partículas de prata formadas orientadas aleatoriamente. Se as partículas forem orientadas de alguma forma efeitos anisotrópicos aparecerão.
- Iluminação do vidro fotocrômico com luz de comprimento de onda menor que 780 nm (energia maior que 1,6 eV) e maior que os comprimentos de onda que causam o escurecimento, causam o clareamento óptico (optical bleaching). Este clareamento é maior se a luz incidente tem o comprimento de onda que é mais fortemente absorvido pela partícula coloidal (chamado efeito de foto-adaptação). Como a absorção da prata na região do visível é devida à oscilação de plasma dos elétrons livres e como a freqüência desta oscilação depende da geometria da partícula de prata, cada comprimento de onda de luz incidente irá destruir um tipo de partícula coloidal produzindo um clareamento na região do espectro correspondente a este comprimento de onda. Se a luz causadora do clareamento for polarizada, a transmitância resultante terá valores diferentes para diferentes orientações de luz polarizada (o vidro irá adquirir propriedades de dicroismo). A destruição da partícula coloidal se dá pelo decaimento das oscilações de plasma dos elétrons livres em excitação de um elétron que escapa na banda de condução do halogeneto de prata.

Para restaurar a neutralidade elétrica local um íon Ag^+ é liberado em seguida.

Anikin e Malinovsky (1979) realizaram cálculos da absorção devida a uma distribuição de partículas coloidais elipsoidais com a razão a/c centrada em 2,5 e uma distribuição normal proporcional a $\exp\left[-(a/c-1)^2/2\sigma^2\right]$. Em cada cálculo fixou o raio médio das partículas R e o valor de σ. Os resultados dos cálculos para elipsóides oblatos com R < 2 nm produziram espectros de absorção em boa concordância com dados experimentais (Figura 2.3.5.2).

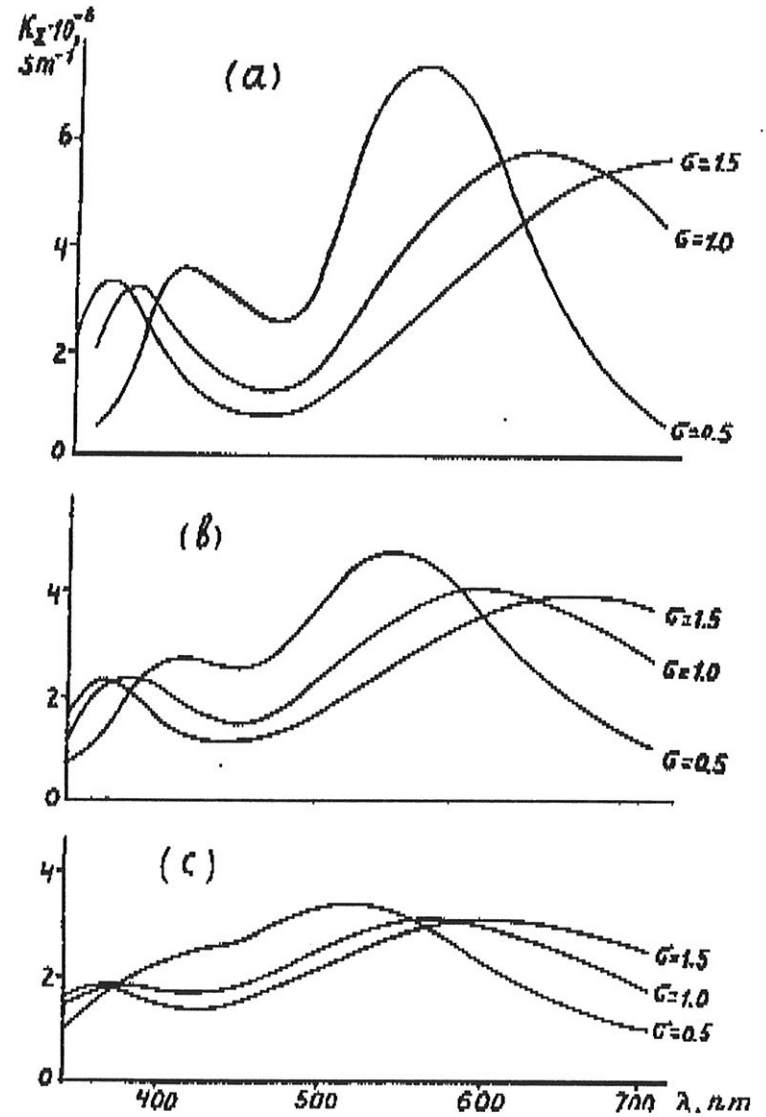

Figura 2.3.5.2 - Espectro de absorção óptica adicional para uma distribuição de partículas de prata elipsoidais oblatas.
(a) R=100Å; (b) R=20Å; (c) R=10Å (segundo Anikin e Malinovsky (1979))

Como já mencionado na seção 2.3.4 além da absorção pelas partículas coloidais Marquardt et al. (1976) consideraram necessário levar em conta a absorção devida aos íons Cu^{2+} criados dentro dos cristais de AgX por ocasião da irradiação por UV. Esta absorção seria uma larga banda em torno de 400 nm estendendo-se por todo espectro visível.

2.3.6 Separação de Fase e Formação de Agregados de Halogeneto de Prata

A separação de uma fase de AgX nos vidros fotocrômicos é feita por um tratamento térmico do vidro numa temperatura próxima da temperatura de amolecimento (viscosidade entre 10^{11} e 10^{13} dPa s). Esta temperatura é em geral maior que o ponto de fusão do AgCl (456°C) de forma que tem-se um problema de formação de gotículas da fase segregada numa matriz viscoelástica (Pascova et al. (1990)).

Em alguns sistemas a separação das fases envolve a formação de um embrião com interface definida. A formação deste embrião deve ser acompanhada por uma variação negativa da energia livre por unidade de volume. Mas a formação da interface envolve o gasto de uma energia proporcional à sua área. Numa partícula de raio r, o volume é proporcional a r^3 e a área proporcional a r^2. Assim a variação da energia livre será positiva para r menor que um determinado raio crítico r^* do agregado. A partir deste tamanho, o embrião é denominado núcleo, e tem grande possibilidade de crescer pois sua energia passará a diminuir com o tamanho. O número I de núcleos formados por unidade de tempo é denominada taxa de nucleação, e a velocidade u com que estes núcleos crescem é chamada de taxa de crescimento. I e u são função da temperatura que podem se sobrepor ou não. O máximo de u normalmente ocorre para uma temperatura maior do que o máximo de I.

Alguns sistemas são instáveis de forma que flutuações infinitamente pequenas na composição, no sentido de concentrar uma determinada fase, são acompanhadas de uma variação negativa da energia livre. Este processo é denominado decomposição spinodal e é controlado somente pela difusão.

Na nucleação e crescimento as fases segregadas tem uma distribuição aleatória de tamanhos e posições, com partículas de superfície definida durante todo processo, formato aproximadamente esférico e baixa conectividade. Na decomposição spinodal as interfaces

inicialmente difusas tendem a se tornar mais nítidas à medida que o processo evolui. As fases formadas têm estrutura semelhante a de uma esponja e alta conectividade.

Um outro estágio do processo de separação de fase pode ser observado após a nucleação e crescimento ou após a separação spinodal. Trata-se de um rearranjo da geometria das fases que o sistema busca para reduzir sua energia interfacial. Este estágio é denominado coalescência (ripening). Neste ponto as partículas ou domínios atingiram dimensões apreciáveis e o grau de supersaturação da matriz caiu para um nível bem baixo. As partículas menores tendem a se redissolver e as maiores crescem às custas daquelas. O efeito disto é reduzir a área interfacial reduzindo a energia de superfície das fases presentes. O processo, chamado de "coalescência de Ostwald", requer a difusão do soluto das regiões próximas das partículas pequenas para regiões em torno das maiores; isto implica que a concentração do soluto em equilíbrio em torno das partículas menores é maior que a concentração em equilíbrio junto às partículas maiores. Alguns resultados da teoria da evolução da distribuição de tamanho de uma população de partículas na coalescência de Ostwald, desenvolvida por Lifshitz e Slyozov (1961) e Wagner (1961), para o caso de nucleação e crescimento de partículas esféricas, são:

- o raio médio, $\bar{r}$, da população cresce com o tempo, t, seguindo uma lei cúbica; $\bar{r}^3 - \bar{r}_o^3 = K(t - t_o)$ (2.3.6.1)
- Como a quantidade de material precipitado permanece constante, a evolução do número de partículas N segue a lei; $\frac{1}{N} - \frac{1}{N_o} = K'(t - t_o)$ (2.3.6.2)

Estas leis servem para identificar na prática se um processo de crescimento é por coalescência de Ostwald.

Uma técnica de caracterização dos agregados formados por separação de fase como a que ocorre em vidros fotocrômicos dopados com AgX é o Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (Small Angle X-ray Scattering - SAXS). Como a técnica foi usada neste trabalho em algumas amostras, na próxima seção são apresentados alguns aspectos essenciais da sua teoria.

2.3.7 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS - Small Angle X-Ray Scattering)

Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo é uma técnica usada para estudo de sistemas de dimensões coloidais. Mede o espalhamento dos raios-X, que é uma função da distribuição da densidade eletrônica do sistema. A teoria aqui mencionada é desenvolvida para partículas dispersas aleatoriamente em um meio homogêneo de forma diluída, isto é, a distância entre partículas é muito maior que as dimensões da mesma. Nestas condições não ocorre interferência entre partículas e as intensidades difratadas por partícula simplesmente adicionam. A intensidade espalhada será proporcional ao quadrado de $\rho = \rho_1 - \rho_o$ onde ρ_1 é a densidade eletrônica da partícula e ρ_o a densidade eletrônica do meio homogêneo. Serão destacados 3 tipos de análises feitas com os dados de espalhamento a baixo ângulo: obtenção do raio de giração ou raio de Guinier, R_g, pela análise da região central da curva de espalhamento; obtenção do raio de Porod, R_p, pela análise da região de grandes ângulos e obtenção da curva de distribuição de distâncias, $p(r)$, com o uso do programa GNOM de Svergun (1992).

Sendo $q = \dfrac{4\pi \operatorname{sen}(\theta)}{\lambda}$ o módulo do vetor de espalhamento onde 2θ é o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda, mostra-se que nas vizinhanças de $q = 0$ a intensidade espalhada $I(q)$ por uma partícula pode ser aproximada por:

$$I(q) = I(0)\exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) \qquad (2.3.7.1)$$

$$\text{onde} \quad I(0) = \left|\int_V \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}\right|^2 \qquad (2.3.7.2)$$

$$\text{e} \quad R_g^2 = \frac{\iint_V \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\iint_V \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2} \qquad (2.3.7.3)$$

A aproximação dada por (2.3.7.1) acima é válida somente se $qR_g < 1$ (Svergun 1991). O

parâmetro R_g é denominado raio de giração ou raio de Guinier. Para partículas homogêneas a equação (2.3.7.2) fica $I(0)=n^2$ onde n é o número em excesso de elétrons na partícula e a equação (2.3.7.3) fica: $R_g^2 = \frac{\int_V r^2 d\mathbf{r}}{\int_V d\mathbf{r}}$. Para uma esfera homogênea de raio a pode-se mostrar que: $R_g^2 = \frac{3}{5}a^2$ ou $a = \sqrt{\frac{5}{3}}R_g$. Para obter o valor de R_g é construído o chamado gráfico de Guinier com o ln(I) em função de q^2, cuja inclinação é $-\frac{R_g^2}{3}$. Uma vez obtido o valor de R_g deve-se conferir se a condição $qR_g < 1$ é satisfeita.

Mostra-se que para valores de q grandes, a tendência assintótica de $I(q)$ é proporcional a q^{-4} (Svergun (1991)). Para partículas homogêneas a constante de proporcionalidade é $2\pi\rho^2 S$ onde S é a área da superfície da partícula. Assim tem-se:

$$K_p = \lim_{q\to\infty} I(q)q^4 = 2\pi\rho^2 S \qquad (2.3.7.4)$$

Esta é a chamada lei de Porod e K_p é a constante de Porod.

Mostra-se também que:

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq = 2\pi^2 \int_V \rho^2(\mathbf{r})d\mathbf{r} \qquad (2.3.7.5)$$

é invariante com respeito à forma da partícula (Glatter (1991)) e mostra quão claramente a partícula é "vista" com respeito à matriz. Q é denominada invariante de Porod. Para partículas homogêneas $Q = 2\pi^2\rho^2 V$ (2.3.7.6) onde V é o volume da partícula. De (2.3.7.4) e (2.3.7.6) pode-se obter a superfície específica:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi K_p}{Q} \qquad (2.3.7.7)$$

que é igual a $3/a$ se a partícula for esférica de raio a. O raio obtido por:

$$R_p = \frac{3Q}{\pi K_p} \qquad (2.3.7.8)$$

é denominado raio de Porod.

Para obter o parâmetro K_p, é feito o gráfico de Iq^4 em função de q^4. Para valores suficientemente grandes de q, o gráfico mostra uma tendência linear. A inclinação da reta corresponde ao espalhamento de fundo (background). Subtrai-se a inclinação da reta dos dados de $I(q)$ obtendo-se $K_p = Iq^4$ constante. Para obter-se Q a integral da equação (2.3.7.5) é feita numericamente até $q_{máx}$ que é o maior valor medido. A integral no intervalo de ($q_{máx}$, ∞) é avaliada por $\int_{q_{max}}^{\infty} \frac{K_p}{q^2} dq = \frac{K_p}{q_{max}}$. (2.3.7.9)

O programa GNOM, de Svergun (1992) e Svergun et. al. (1988), procura relacionar por um método numérico o conjunto de intensidades medidas $\mathbf{I} = I(q_i),\ i = 1,\ldots,N$ com uma função de distribuição no espaço real $\mathbf{p} = p(r)$ por meio de alguma transformada integral **K**. Admite-se que $p(r)$ seja diferente de zero no intervalo $D_{min} < r < D_{max}$. A forma geral da transformada é $\mathbf{I} = \mathbf{Kp}$ ou

$$I(q) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} K(q,r)p(r)dr \quad (2.3.7.10).$$

Nesta equação $p(r)$ é chamada de função de distribuição de pares de distância, e o operador **K** contém a transformada de Fourier correspondente. A solução da equação (2.3.7.10) é complicada pelo fato de que pequenos erros em $I(q_i)$ podem levar a grandes erros em $p(r)$. O algoritmo do programa GNOM usa o método da regularização de Tikhonov para contornar o problema. Para partículas homogêneas a função $p(r)$ pode ser entendida da seguinte forma. Divide-se a partícula em um grande número de pequenos elementos de volume. A função $p(r)$ é proporcional ao número de linhas com comprimento entre r e $r + dr$ ligando qualquer elemento de volume i com qualquer outro k. Então para r próximo de zero $p(r)$ é proporcional a r^2, pois o número de possíveis elementos de volume a uma distância r de um ponto é proporcional à superfície da esfera de raio r. Entretanto, como existe uma certa probabilidade de se alcançar a superfície da partícula dentro da distância r, a curva $p(r)$ ficará abaixo de r^2 e finalmente será nula para qualquer $r > D_{max}$. Para partículas não homogêneas é necessário multiplicar cada linha com o produto ρdV dos elementos de volume. Lembrando que $\rho = \rho_1 - \rho_o$ pode-se ver que isto pode levar a contribuições negativas para $p(r)$. A figura 2.3.7.1 mostra a comparação da função $p(r)$ para esferas,

elipsóides prolatos e elipsóides oblatos (segundo Glater (1991))

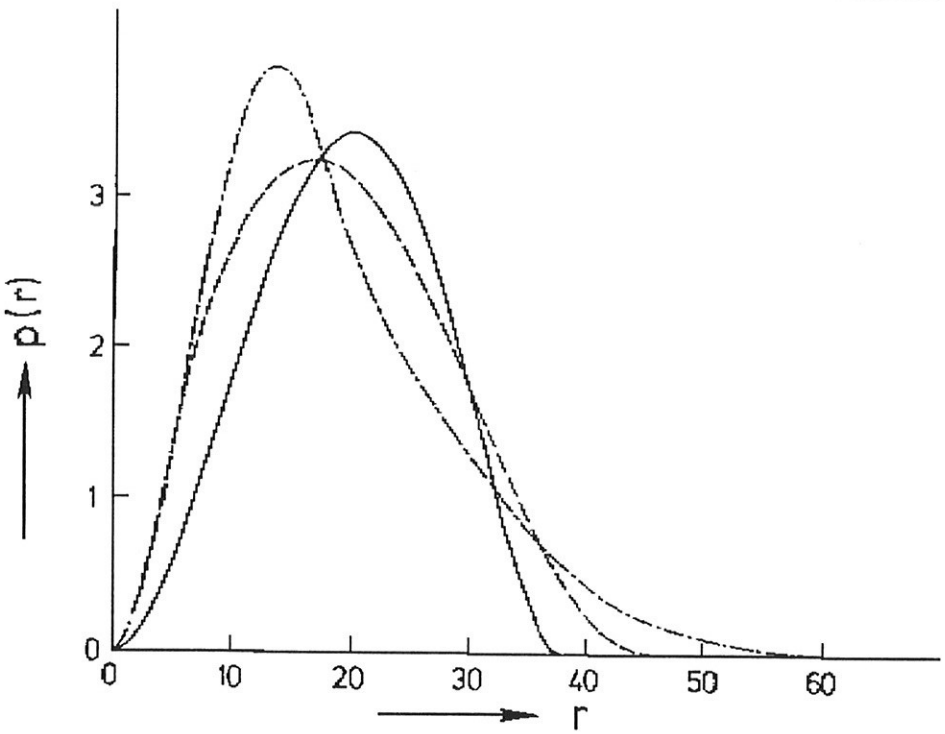

Figura 2.3.7.1 - Comparação da função $p(r)$ de uma esfera (——), elipsóide prolato (-·-·-·-) e elipsóide oblato (-----)

Capítulo 3

Procedimento Experimental

São aqui descritos com detalhes os procedimentos de obtenção das amostras de vidro fotocrômico do presente trabalho e os procedimentos de preparação para os experimentos de caracterização realizados. Alguns problemas que levaram a resultados negativos serão mencionados. São ainda mencionadas as técnicas de caracterização e os instrumentos utilizados para realizá-las.

3.1 Amostras Preparadas

Várias amostras foram preparadas. Algumas exploratórias, de composição e métodos, e outras com objetivo de verificar a influência da variação de um determinado componente. Apenas as amostras preparadas em cadinho de platina serão listadas. Algumas amostras foram preparadas em cadinho de alumina, mas devido à dissolução do mesmo pela mistura fundida os vidros resultantes se tornavam tão viscosos que não podiam ser vertidos. Além disto, a composição devia ficar significativamente diferente da intencionada. Cada amostra foi identificada por uma letra de A até O. Algumas não foram sistematicamente estudadas. Uma observação qualitativa foi suficiente para verificar que não tinham as propriedades desejadas.

A tabela 3.1.1 apresenta as porcentagens molares dos componentes básicos dos vidros e as porcentagens em peso em excesso dos elementos dopantes. Além destes foi feito também um vidro sem os elementos dopantes, com as proporções iguais às dos vidros F, K, L e M. Este vidro denominado vidro base (VB), foi usado para algumas comparações.

Tabela 3.1.1: Porcentagens molares dos componentes básicos das amostras preparadas e porcentagens em peso em excesso dos elementos dopantes.

Amostra	A	C	D	E	F	K	L	M	N	O
SiO_2	60,9	45,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Al_2O_3	7,9	5,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
B_2O_3	17,9	34,6	33,9	33,9	33,9	33,9	33,9	33,9	35,1	32,3
K_2O	13,2	15,4	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	14,9	17,7
Ag^+	0,656	0,600	0,307	0,437	0,454	0,607	0,605	0,602	0,608	0,606
Cl^-	0,235	0,360	0,184	0,378	0,369	0,689	0,689	0,689	0,689	0,689
Cu^{2+}	0,0177	0,0196	0,0128	0,0192	0,0192	0,0153	0,0038	0,0307	0,0153	0,0153

3.2 Reagentes e Preparo das Misturas

O óxido de silício utilizado foi uma sílica muito fina e porosa fornecida por Grace Produtos Químicos e Plásticos LTDA sob o nome comercial de SYLOID® ED5, com 99% de pureza. Todas as pesagens foram feitas com um excesso de 10% em massa devido à perda correspondente, a 900°C, mencionada pelo fabricante. O óxido de alumínio foi fornecido por Carlo Erba com título mínimo de 98,0% grau RPE. O óxido de boro foi introduzido indiretamente na forma de ácido bórico (H_3BO_3) PA - ACS, marca Synth. De forma semelhante o óxido de potássio foi introduzido indiretamente na forma de carbonato de potássio anidro (K_2CO_3) PA - ACS marca Nuclear.

A prata em todos os casos foi proveniente de nitrato de prata ($AgNO_3$) PA - ACS marca Synth. Nas amostras A, C, D, E e F o cloro foi introduzido na forma de cloreto de sódio (NaCl) PA - ACS marca Synth. Nas amostras K, L, M, N e O o cloro foi adicionado por meio de uma solução 1,41 molar de ácido clorídrico preparada a partir de solução concentrada de HCl e concentração conferida por titulação com solução padronizada de Na_2CO_3. O cobre, nas amostras A e C foi adicionado na forma de óxido de cobre em pó PA - ACS fornecido por Nuclear. Como a quantidade necessária é muito pequena, a margem de erro na pesagem e/ou manipulação da pequena quantidade de pó torna-se muito grande. Devido a isto, para as outras amostras, uma solução de sulfato de cobre ($CuSO_4.5H_2O$) com 20g por litro foi preparada a partir de sulfato de cobre II PA 99% da Merck. Para a adição destes componentes na forma de solução, um volume foi medido em cada caso com uma pipeta graduada.

Os componentes sólidos foram sempre pesados em balança analítica. Os primeiros componentes a serem misturados foram sempre o ácido bórico e o carbonato de potássio. A mistura foi feita em água provocando a reação de neutralização do sal de caráter básico, com liberação de gás carbônico. Nesta solução saturada eram então acrescentados o óxido de alumínio e de silício. Este último, devido a sua natureza porosa absorvia todo o líquido, formando-se finalmente uma pasta homogênea. A esta pasta eram então acrescentadas as soluções de sulfato de cobre e de cloreto de sódio ou ácido clorídrico e finalmente o nitrato de prata também dissolvido em água. A adição dos íons de prata provoca imediatamente a precipitação de cloreto de prata (AgCl). Devido à facilidade de decomposição destes sais de prata quando expostos à luz, toda manipulação a partir deste ponto foi feita com o mínimo de exposição, principalmente a fontes luminosas com composição espectral ultravioleta ou próxima. A pasta homogeneizada era então secada em estufa com temperaturas entre 100 e 120°C, durante alguns dias resultando num pó fracamente aglutinado.

As tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 mostram a quantidade de matéria prima pesada para a confecção das amostras da tabela 3.1.

Tabela 3.2 - Massas em gramas das matérias primas pesadas para a confecção das amostras A e C.

Mat\Amostra	A	C
Syloid	54,40	42,85
Al_2O_3	10,98	7,46
H_3BO_3	42,08	60,89
K_2CO_3	24,73	30,53
$AgNO_3$	1,044	0,944
NaCl	0,604	0,594
CuO	0,0224	0,0245

Tabela 3.3 - Massas em gramas das matérias primas pesadas para a confecção das amostras D, E e F. A quantidade de sulfato de cobre é o volume em mililitros da solução utilizada.

Mat\Amostra	D	E	F
Syloid	39,91	41,04	40,19
Al_2O_3	15,40	15,41	15,47
H_3BO_3	63,19	63,41	63,19
K_2CO_3	34,90	33,86	33,78
$AgNO_3$	0,531	0,757	0,787
NaCl	0,335	0,686	0,669
$CuSO_4.5H_2O$	2,76 ml	4,14ml	4,14ml

Tabela 3.3 - Massas em gramas das matérias primas pesadas para a confecção das amostras K, L, M, N e O. A quantidade de sulfato de cobre e HCl é o volume em mililitros da solução utilizada.

Mat\Amostra	K	L	M	N	O
Syloid	40,15	40,03	40,12	40,29	39,95
Al_2O_3	15,45	15,36	15,41	15,50	15,34
H_3BO_3	63,24	63,16	63,20	65,85	59,91
K_2CO_3	34,08	34,07	34,24	31,43	37,04
$AgNO_3$	1,051	1,048	1,043	1,053	1,049
HCl	15,16 ml	15,16 ml	15,16 ml	15,16 ml	15,16 ml
$CuSO_4.5H_2O$	3,31 ml	0,83 ml	6,63 ml	3,31 ml	3,31 ml

3.3 Fusão dos Vidros e Tratamento Térmico

A fusão dos vidros foi feita em cadinho de Pt/Rh/Au - 87/10/3% de 100cm^3 em forno de aquecimento elétrico (resistências de SiC) fabricado nas oficinas do IFUSP e montado no próprio laboratório. O cadinho preenchido até cerca de ¾ de sua altura é colocado no forno aquecido entre 1000 e 1200°C. Com intervalos de cerca de 15 minutos o forno é aberto e o cadinho é retirado para receber outra carga do material a ser fundido. Nesta temperatura, a fusão parcial do material, resulta numa compactação que permite mais espaço para a colocação do resto do material. Com uma ou duas destas reaberturas do forno uma carga de aproximadamente 100g de vidro é colocada para fundir. Em tentativas de compactar a temperaturas menores (cerca de 800°C) observou-se que a grande viscosidade do material mantém bolhas aprisionadas, provocando uma expansão do material, havendo assim o perigo de derramar no interior do forno. Depois de completada a carga do material, o controlador de temperatura do forno é programado para aquecê-lo até 1450°C em 30 minutos. Após 2 horas com o forno em temperatura acima de 1400°C, o fundido é vertido sobre molde de aço inoxidável com paredes móveis pré-aquecido a temperaturas entre 300 e 500°C produzindo pequenos blocos de cerca de 10x20x80mm. A prática comum de submeter o vidro formado a um tratamento térmico (recozimento) para aliviar as tensões resultantes de um resfriamento irregular, não foi praticada neste caso pois causaria a formação de agregados de AgCl de uma forma não controlada. Programas de tratamento térmico para este fim foram realizados em amostras cortadas dos blocos e polidas.

A abertura do forno pela parte de baixo, a partir de sua base, demonstrou-se muito vantajosa. Torna fácil a manipulação dos materiais aquecidos. Não ocorre grande emissão de radiação de calor na direção do operador, permitindo sua operação sem necessidade de máscaras e outros aparatos de proteção além de tenaz e simples luvas tecidas de amianto ou couro grosso.

A falta de uma abertura por cima e equipamento para agitação da mistura durante a fusão foi a principal deficiência do sistema de fusão. Os vidros obtidos mostram alguns aspectos característicos de falta de homogeneidade.

Os tratamentos térmicos para a formação dos agregados de AgCl no interior da matriz vítrea foram feitos em amostras cortadas e polidas para os experimentos de absorção óptica e de espalhamento de raio X a baixo ângulo. Estes tratamentos térmicos foram feitos em forno de Kanthal A1, fabricado no laboratório, com controle de temperatura feito por termopar tipo K , ligado em controlador da marca ECIL modelo Jr/C. As amostras eram colocadas no forno, aquecido e estabilizado na temperatura desejada, sobre suporte de fibra de alumina de baixa capacidade térmica. Decorrido o tempo de tratamento as amostras eram retiradas com o suporte e resfriadas ao ambiente.

3.4 Métodos de Caracterização Utilizados

3.4.1 Espectroscopia de Absorção Óptica

O principal interesse do presente trabalho é o estudo das propriedades ópticas dos vidros fotocrômicos preparados. Estas propriedades variam com a composição, história de tratamento térmico do material, e exposição dos mesmos à luz. A espectroscopia de absorção óptica foi feita utilizando um espectrofotômetro Hewlett-Packard Modelo HP-8452A. Este aparelho permite espectros na faixa de 190 a 820nm a intervalos de 2 em 2 nm. A luz proveniente de uma lâmpada de deutério atravessa a amostra por tempos escolhidos pelo operador, entre 0,1 e 25,5s, passa a seguir por uma rede de difração, sendo a intensidade transmitida integrada em função do comprimento de onda por uma série de fotodiodos. Vários ensaios da variação da absorção com a exposição à luz foram feitos, utilizando a própria lâmpada do espectrofotômetro como fonte luminosa, em períodos de

25s de duração. O porta amostra do espectrofotômetro contém um sistema de circulação de água ligado a um dispositivo de bombeamento, aquecimento e refrigeração permitindo experimentos a temperaturas constantes com valores pré-determinados.

Nas medidas de absorção óptica, deve-se observar que para uma intensidade de luz incidente no material I_o e uma intensidade transmitida I, a transmitância T é definida como:

$$T = \frac{I}{I_o} \quad (3.4.1.1)$$

A densidade óptica ou absorbância D, é definida por:

$$D = \log_{10}\left(\frac{I_o}{I}\right) = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) = -\log_{10} T \quad (3.4.1.2)$$

A relação inversa é portanto:

$$T = \frac{1}{10^D} = 10^{-D} \quad (3.4.1.3)$$

Para um material homogêneo de espessura x tem-se:

$$T = \frac{I}{I_o} = \exp(-\alpha x) \quad (3.4.1.4)$$

onde α é o coeficiente de absorção do material

Para os experimentos de espectroscopia de absorção foram preparadas lâminas de faces polidas. Fatias de cerca de 10x20x0,9mm foram cortadas dos blocos com serra de diamante. O polimento inicial foi feito com lixas (lixas d'água nº 400 e 600) e o polimento final com pó de alumina com partículas de 5μm, 1μm e 0,1μm sobre suporte de fibra vazada. Os diferentes tratamentos térmicos feitos nas amostras foram realizados após o polimento.

3.4.2 Dilatometria

As medidas de dilatometria foram realizadas num analisador termomecânico, modelo TMA-50, marca Shimadzu, usando uma taxa de aquecimento de 8 K/s.[1]

Fatias de cerca de 1 mm de espessura das amostras F, N, K e O foram preparadas para as medidas de dilatometria. Se a taxa de aquecimento para a medida de dilatação

[1] Medidas realizadas pelo Dr. Norberto Aranha no Instituto de Física da UNICAMP

térmica é menor que a taxa de resfriamento da amostra em seu preparo, a curva de dilatação passa por um mínimo (Zarzycki (1991) p. 29 e Rawnson (1980) p. 69). Para evitar isto as fatias foram aquecidas até 530°C e resfriadas a uma taxa inferior a 0,07 K/s. O comprimento das amostras ensaiadas foi sempre de cerca de 1mm de comprimento.

3.4.3 Medidas de Densidade

As densidades das amostras F, N, K e O foram medidas usando simplesmente o princípio de Arquimedes para obter o volume das amostras. As massas foram pesadas em balança eletrônica com sensibilidade de 0,001g.

3.4.4 Retroespalhamento de Rutherford (RBS - Rutherford Back Scattering)

Durante o preparo do vidro, principalmente na etapa da fusão, alguns componentes da mistura podem se decompor e volatilizar, de forma que a composição final no vidro pode ser diferente da esperada. Uma pequena alteração na quantidade dos elementos dopantes que são introduzidos em quantidades pequenas pode resultar numa grande diferença no comportamento do vidro. Seria ideal então que em estudos de preparação de qualquer vidro fosse feita a análise química quantitativa do vidro.

Várias técnicas têm sido desenvolvidas nos anos 70 para análise de materiais, mediante o estudo da emissão de fótons, elétrons, ou íons da região superficial do material sob a ação de um fluxo de partículas sobre a amostra. Entre estes métodos podem ser citados:

- Fluorescência de raios-X - XRF - exige amostras padrão para calibração
- Espectroscopia de massa do íon secundário - SIMS - difícil utilização em materiais com muitos elementos.
- Retroespalhamento de Rutherford - RBS.

Algumas amostras foram analisadas por RBS no LAMFI do IFUSP (Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos)[2].

[2] Medidas realizadas pelo Prof. Dr. Juan Carlos Acquadro

O método, descrito em Chu et. al. (1978), permite a determinação da distribuição de espécies atômicas até profundidades da ordem de 500 nm com resolução em profundidade da ordem de 10 a 20 nm.

As amostras deste trabalho contêm: B, O, Na, Al, Si, Cl, K, Cu e Ag. Uma simulação feita com as proporções atômicas esperadas mostrou que o boro não pode ser detectado pelo método por ser muito leve, o cobre não seria detectado por estar em quantidade muito pequena, o cloro não seria distinguível do potássio e os resultados do alumínio e silício não seriam seguros por aparecerem misturados. Assim, dos elementos de interesse a quantidade de prata seria a que se poderia obter pelo método.

Para esta experiência as amostras cortadas foram polidas e limpas pois arranhões, cavidades e partículas de pó e outras não uniformidades da superfície podem alterar o espectro.

3.4.5 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo - (SAXS) - Preparo das Amostras e Condições das Medidas

No espalhamento de raios X a baixo ângulo, as amostras são atravessadas pelo feixe. Como a transparência do vidro aos raios X utilizados (9,0 x 10^3eV) não é muito grande, é necessário que as amostras sejam bem delgadas. Para isto foram preparadas lâminas polidas de cerca de 0,25mm, da amostra F. As lâminas foram submetidas a diversos tratamentos térmicos, junto com amostras de cerca de 0,9 mm preparadas para experimentos de absorção óptica.

As medidas de SAXS foram efetuadas no LURE-DCI, Orsay, na linha D-22[3] com um feixe de raios X monocromático de 9,00 keV e seção transversal pontual obtido por um duplo monocromador de Ge 111. Os experimentos foram realizados sob vácuo, com uma distância de 1625 mm entre a amostra e o detetor. A intensidade espalhada foi registrada por meio de um detetor unidimensional. A intensidade relativa em função do módulo do vetor de espalhamento q, foi corrigida para o decaimento do feixe, tempo morto do detetor, e distância da amostra ao detetor.

[3] Medidas e tratamento inicial dos dados realizados pelo Prof. Dr. Diomar Bittencourt.

3.4.6 Fotos das Amostras

As amostras da série F, e as séries L, K, M e N, K, O foram fotografadas nas condições descritas a seguir evidenciando de forma qualitativa seu comportamento fotocrômico. Primeiramente as amostras guardadas por longo tempo no escuro foram fotografadas sob claridade apenas de uma lâmpada incandescente num ambiente interior. Fotos tiradas nestas condições mostram o estado do vidro antes de qualquer exposição à luz. A seguir, as amostras foram expostas ao Sol, sendo fotografadas poucos minutos após a exposição. Normalmente o tempo deixado era suficiente para os vidros fotocrômicos atingirem o máximo de escurecimento. As amostras foram então colocadas num freezer doméstico (aproximadamente -18°C) por cerca de 15 minutos. Novamente levadas ao Sol, foram fotografadas, mostrando em geral um escurecimento maior devido à baixa temperatura em que se encontravam. Uma última fotografia mostra as amostras depois de terem sido guardadas sob claridade fraca do interior por 30 minutos.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados e comentadas as propriedades dos vidros fotocrômicos produzidos. São primeiro apresentados os resultados gerais de dilatometria, e RBS. A seguir são apresentados os resultados da amostra F, observando o efeito dos tratamentos térmicos, comparando suas propriedades ópticas com os resultados de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS). Em seguida são mostrados os resultados da série de vidros L, K e M e da série N, K e O. As outras amostras são mencionadas rapidamente nas discussões.

4.1 Dilatometria

As amostras F, N, K e O foram analisadas por dilatometria. O vidro base de F e K é o mesmo, diferindo apenas na quantidade de dopantes. Os vidros N, K e O têm nesta ordem quantidades crescentes de óxido de potássio e decrescentes de óxido de boro.

A figura 4.1.1 mostra as curvas de dilatação das amostras. O gancho no final das curvas ocorre devido à compressão à que a amostra é submetida no aparato experimental. Corresponde ao chamado ponto de "softening dilatométrico" do vidro T_d. Este ponto corresponde a uma viscosidade de cerca de $10^{11,3}$ dPa s (Zarzycki (1991) p. 266). O trecho mais reto das curvas, entre 200 e 300°C fornece o coeficiente de expansão térmica α dado por:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_o \Delta T} \qquad (4.1.1)$$

onde ΔT é a variação de temperatura, ΔL é a variação do comprimento e L_o o comprimento inicial da amostra. Muitos vidros apresentam um crescimento da taxa de expansão térmica

num dado intervalo de temperatura. Esta mudança é atribuída ao ponto de transição vítrea T_g que ocorre quando a viscosidade é aproximadamente 10^{13} dPa s. Nas amostras aqui estudadas observa-se apenas uma sutil mudança bem próximo do ponto de máximo das curvas. A Tabela 4.1.1 dá os valores de α, T_d e T_g calculados a partir das curvas de dilatação. Para caracterizar as diferentes proporções de óxido de metal alcalino para óxido de boro das amostras é usado a razão R dada por:

$$R = \frac{K_2O - Al_2O_3}{B_2O_3} \quad \text{equação (2.3.3.1)}$$

onde os símbolos químicos dos óxidos representam as proporções molares na amostra. Os valore de R são colocados juntos na Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1 - Valores da razão (R) da proporção de álcali comparados com os valores do coeficiente de expansão térmica α, temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de softening dilatométrico (T_d)

Amostra	R	α (10^{-5} K^{-1})	T_g (°C)	T_d (°C)
F	0,18	4,28	461	512
N	0,14	3,99	479	511
K	0,18	3,38	477	512
O	0,24	4,53	456	501

4.2 Densidades

A tabela 4.2.1 compara as densidades das amostras F, N, K e O com a proporção R, (equação (2.3.3.1)), de óxido de metal alcalino. Observa-se um crescimento da densidade com o aumento de óxido de potássio no vidro base no intervalo investigado. Este aumento é observado também em vidros de borato alcalino (Doweidar (1990)) e borosilicatos de sódio (Feil e Feller (1990)).

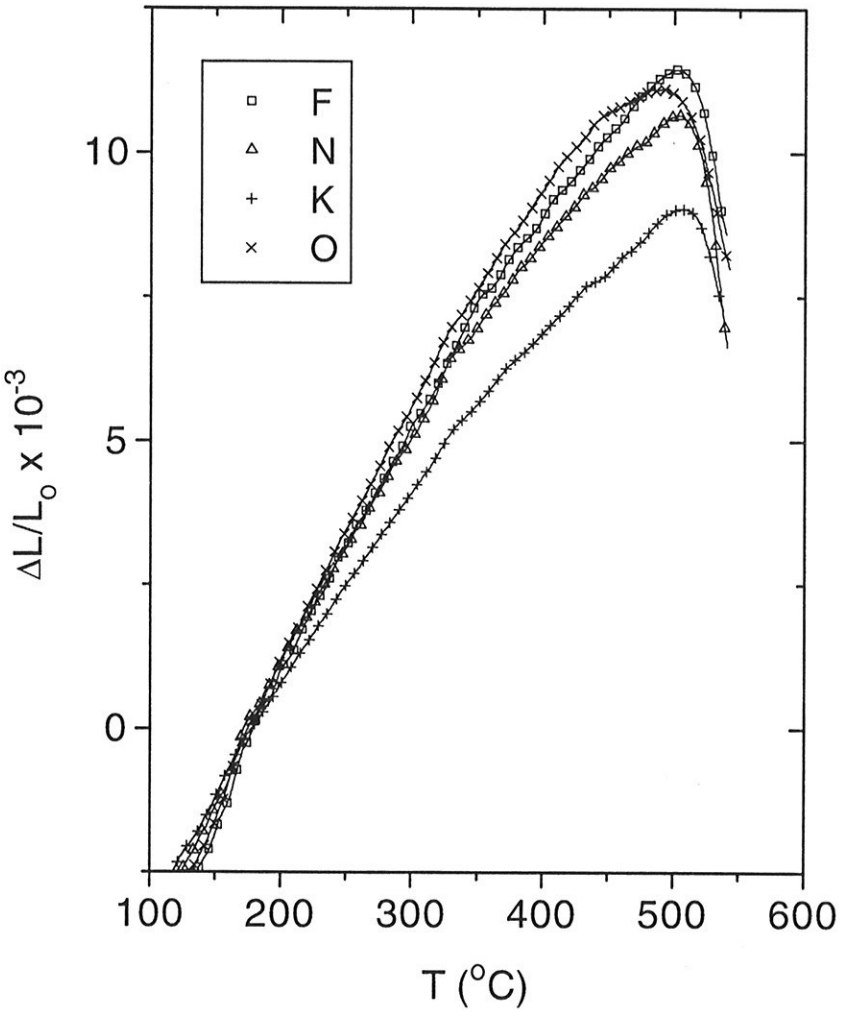

Figura 4.1.1 - Curvas de dilatação térmica das amostras F, N, K e O.

Tabela 4.2.1 - Densidades das amostras F, N, K e O comparadas com a proporção *R* de álcali.

Amostra	R	Densidade (g/cm^3)
F	0,18	2,247
N	0,14	2,219
K	0,18	2,241
O	0,24	2,269

4.3 Retroespalhamento de Rutherford - RBS

Conforme previsto na seção 3.4.4, os resultados das medidas de RBS permitiram a determinação da proporção de prata no vidro formado. A tabela 4.3.1 mostra as porcentagens atômicas pesadas e obtidas por RBS e a porcentagem de retenção da prata em alguns vidros. As quantidades foram obtidas pelo ajuste do espectro de RBS com um programa simulador.*

Tabela 4.3.1 - Porcentagens atômicas da prata e porcentagem retida após preparo e fusão do vidro.

Amostra	Pesado	Obtido	% Retido
A	0,1169	0,0808	69
F	0,0785	0,0617	79
K	0,1048	0,0771	74
M	0,1040	0,0773	74
N	0,1040	0,0770	74
O	0,106	0,0778	73

Como os sais de prata são sensíveis à luz, pode haver perda da mesma durante a preparação da mistura. Apesar dos cuidados de se manipular a mistura em ambientes relativamente escuros, houve casos em que a tampa do recipiente ficou com uma película preta, provavelmente de prata. O motivo para maior perda no caso da amostra A pode ser este. As amostra K, M, N e O que foram preparadas da mesma forma, com mesma quantidade de prata e cloro acrescentadas e com o cloro adicionado na forma de ácido clorídrico apresentou bastante regularidade na retenção da prata. Um trabalho de Marquardt et al. (1977) em que os vidros foram fundidos a 1520°C por 3 horas mais meia hora a 1495°C com agitação relata retenções de prata da ordem de 60%.

Um aspecto curioso que não ficou esclarecido no espectro de energia das partículas α retroespalhadas foram os picos no início de alguns patamares indicando uma concentração maior do elemento correspondente na superfície da amostra. Isto é mostrado na figura 4.3.1 que apresenta o espectro da amostra K.

* Cálulos realizados pelo Prof. Dr. Juan Carlos Acquadro

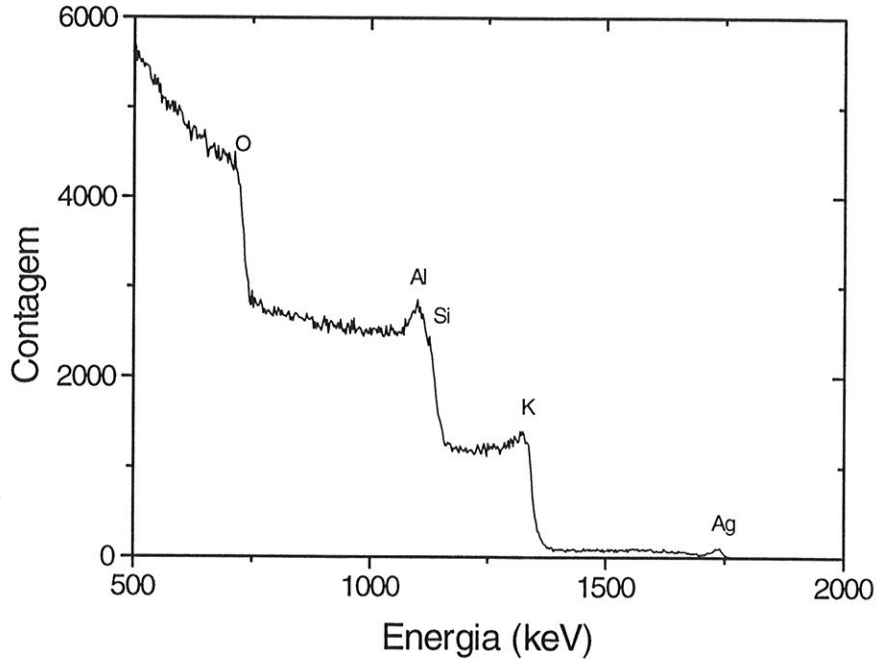

Figura 4.3.1 - Espectro de energia das partículas α retroespalhadas da amostra K.

4.4 Resultados Relativos à Amostra F

A amostra F foi submetida a duas séries de tratamento térmico. Uma de 0,5h a temperaturas diferentes entre 480 e 620°C e outra a 600°C por diferentes tempos entre 0,25 e 1,25 horas. Para cada programa de tratamento haviam duas amostras: uma com espessura de cerca de 0,25 mm para medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e outra com espessura de cerca de 0,9 mm para medidas de absorção óptica. A tabela 4.4.1 apresenta as designações, espessuras e programas de tratamento térmico das amostras.

Tabela 4.4.1 - Designação e espessura das amostras e programa de tratamento térmico.

Amostra	Espessura (mm)	Espessura (mm)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
F	0,25	0,88	-	-
F1	0,31	0,87	480	0,5
F7	0,31	1,07	500	0,5
F11	0,24	0,92	525	0,5
F10	0,24	0,86	550	0,5
F4	0,28	0,86	572	0,5
F8	0,25	0,93	600	0,5
F9	0,28	0,93	620	0,5
F12	0,28	0,86	600	0,25
F14	0,21	0,96	600	0,75
F15	0,22	0,88	600	1,0
F13	0,26	0,86	600	1,25

4.4.1 Espectro de Absorção Óptica

A figura 4.4.1.1 apresenta o espectro de absorção óptica das amostras F, F8 e F15. Destaca-se a variação da absorção óptica em torno de 300 nm devido ao tratamento térmico. Para melhor observar esta variação é feita a diferença entre a absorção óptica da amostra tratada e a amostra F, não tratada. A figura 4.4.1.2 mostra esta diferença.

Observa-se um pico em torno de 280 nm. No caso das outras amostras observa-se o mesmo comportamento. A altura deste pico depende do programa de tratamento térmico da amostra.

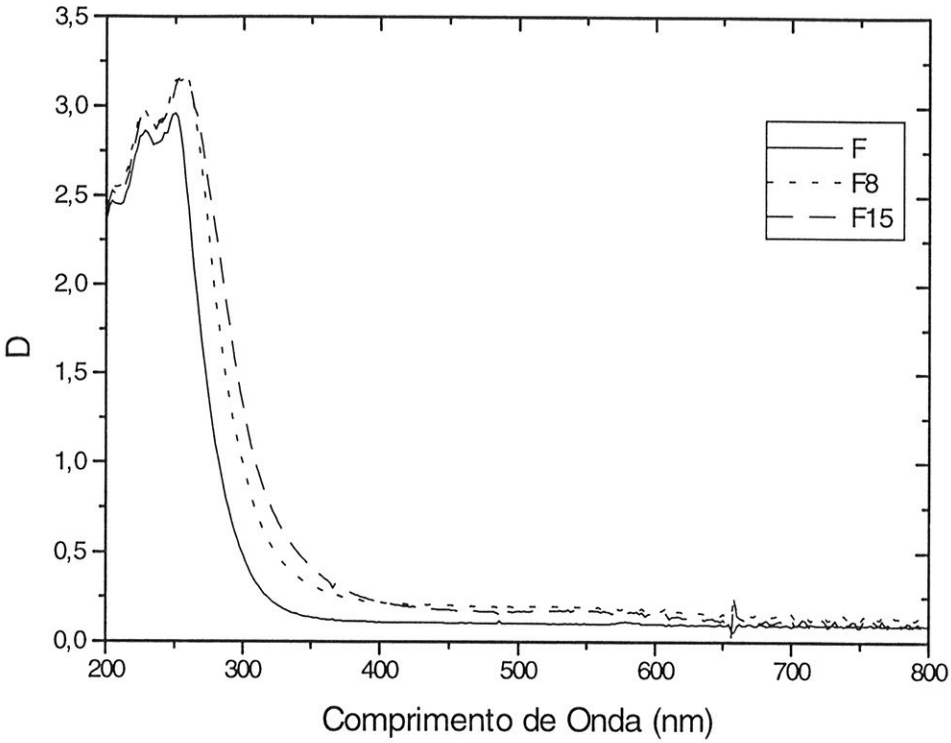

Figura 4.4.1.1 - Espectro de absorção óptica das amostras F, F8 e F15.

Glimeroth e Mader (1970) observaram esta variação e a atribuiram à absorção dos agregados de cloreto de prata formados no recozimento. A absorção nos halogenetos de prata são explicados por transições de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Além disso ocorrem níveis de exciton do sal (pico em 260 nm no AgCl - Seitz (1951)).

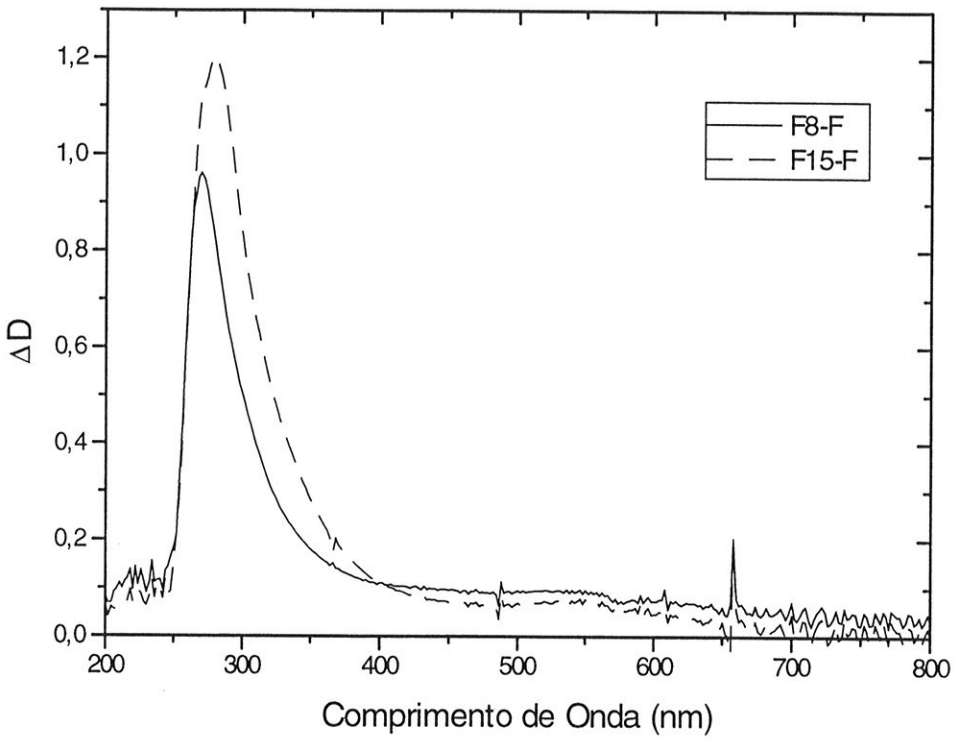

Figura 4.4.1.2 - Diferenças entre absorção óptica de amostras recozidas e a amostras não recozidas.

Para visualizar a variação da altura deste pico de diferença de absorção com o tempo e/ou a temperatura de tratamento, as figuras 4.4.1.3 e 4.4.1.4 apresentam respectivamente a altura deste pico em função da temperatura para amostras tratadas por 0,5 hora e em função do tempo para amostras tratadas a 600°C.

Araujo (1980b) e Araujo e Smith (1984) usaram a absorção óptica em 365 nm como medida da quantidade de halogeneto de prata precipitada. No caso deles uma mistura de AgCl e AgBr foi utilizada(o AgBr tem uma cauda de absorção maior na direção do visível).

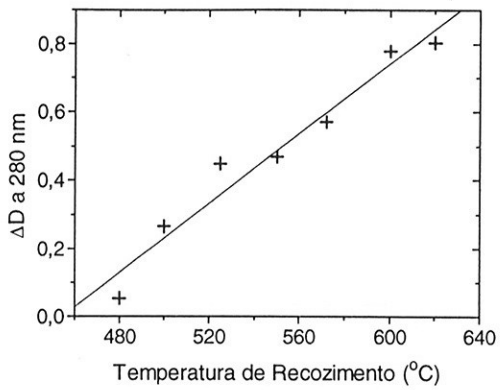

Figura 4.4.1.3 Intensidade da variação do espectro da absorção óptica a 280 nm para amostras recozidas por 0,5 hora a várias temperaturas.

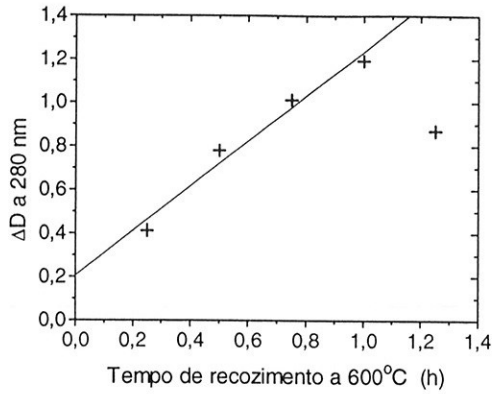

Figura 4.4.1.4 Intensidade da variação do espectro da absorção óptica a 280 nm para amostras recozidas a 600°C por diferentes tempos.

Todas as amostras submetidas a tratamento térmico mostraram comportamento fotocrômico quando expostas à luz ultravioleta. O fenômeno entretanto torna-se facilmente perceptível para amostras tratadas acima de 550°C. A figura 4.4.1.5 mostra o espectro de absorção óptica adicional para as amostras tratadas por 0,5 hora a várias temperaturas. O espectro de absorção óptica adicional é a diferença entre o espectro de absorção após exposição à luz de deutério do espectrofotômetro e o espectro antes de exposição à luz. A exposição utilizada aqui consistiu em 17 pulsos de 25s de duração. Observa-se que a absorção óptica só cresce na região do visível para tratamentos acima de 550°C. Um pico em torno de 600 nm aumenta para temperaturas de tratamento maiores deslocando-se para comprimentos de onda maiores.

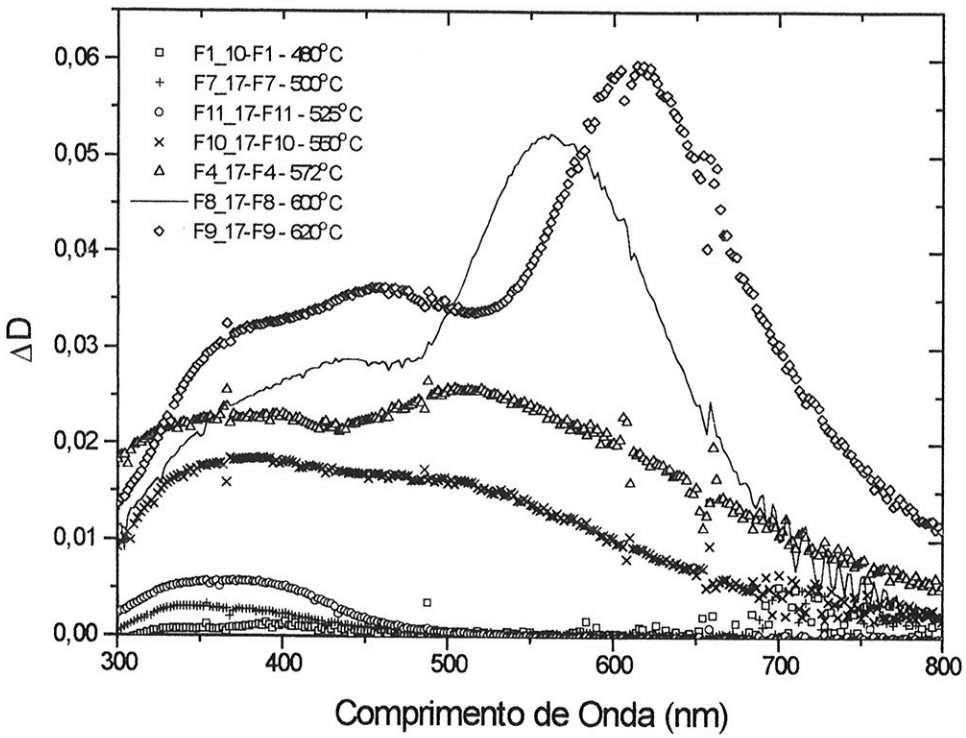

Figura 4.4.1.5 - Espectro de absorção óptica adicional para amostras tratadas por 0,5 hora a diferentes temperaturas. Diferença entre o espectro depois de exposição à luz e o espectro antes da exposição à luz.

A figura 4.4.1.6 mostra o espectro de absorção óptica adicional para as amostras tratadas a 600°C por tempos entre 0,25 e 1,25 horas. Como no caso anterior observa-se um pico em torno de 600 nm deslocando-se para comprimentos de onda maiores à medida que prossegue o tratamento térmico.

Para uma dada iluminação numa determinada temperatura o escurecimento cresce até chegar à saturação. A figura 4.4.1.7 mostra o espectro de absorção óptica adicional da amostra F15 para diferentes tempos de iluminação.

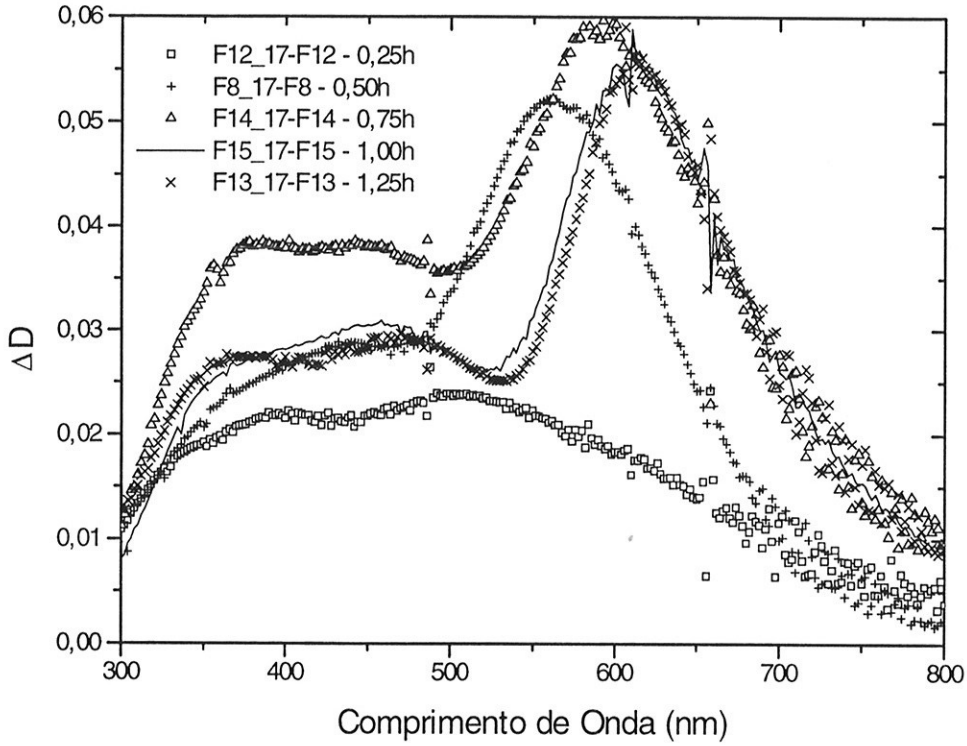

Figura 4.4.1.6 - Espectro de Absorção Óptica Adicional para amostras tratadas a 600°C por diferentes tempos.

A figura 4.4.1.8 mostra o crescimento da altura do pico do espectro de absorção óptica adicional a 608 nm em intervalos de 25 s para a amostra a 10, 15, 20 e 25°C. Observa-se como o escurecimento de saturação é maior em temperaturas mais baixas no intervalo investigado. Esta é uma evidência de que a temperaturas mais altas a taxa de clareamento térmico é maior.

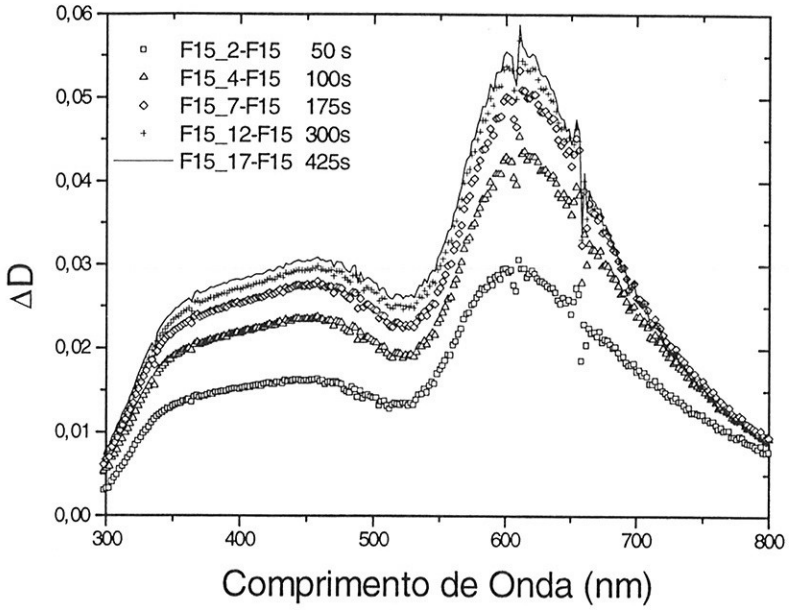

Figura 4.4.1.7 - Espectro da absorção óptica adicional para diferentes tempos de iluminação a 20°C. Iluminação com a luz do espectrofotômetro.

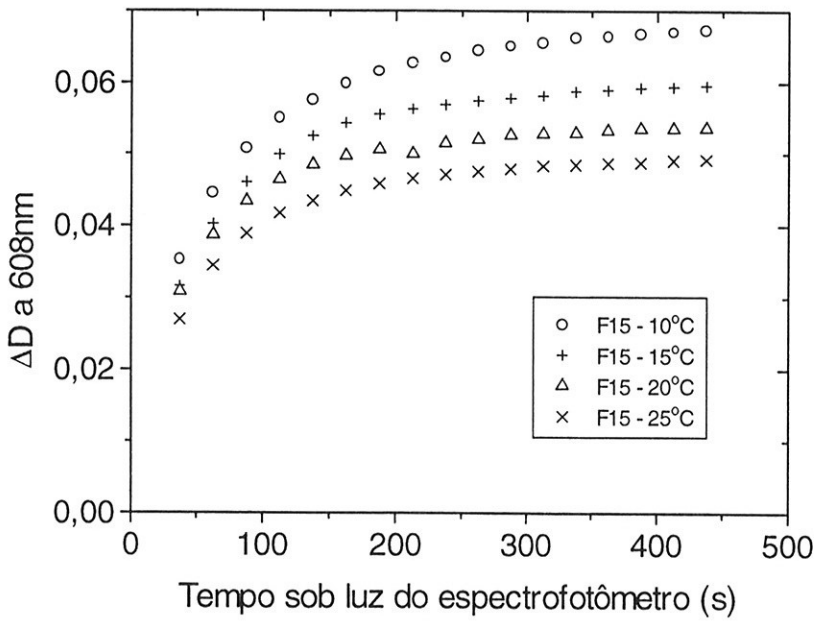

Figura 4.4.1.8 - Crescimento do pico a 608 nm do espectro de absorção óptica adicional com o tempo de exposição à luz.

4.4.2 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo

Os dados de intensidade I espalhada em função do módulo do vetor de espalhamento q, dado por $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)\text{sen}(\theta)$, onde λ é o comprimento de onda e 2θ é o ângulo de espalhamento, foram inicialmente normalizados para uma espessura de amostra igual a 0,26mm. Para fazer isto considerou-se o seguinte:

$\frac{I}{I_o} = T = k\exp(-\mu d)$ (4.4.2.1) onde T é a transmitância, d a espessura da amostra e k e μ são constantes.

Os valores da transmitância e espessura são obtidos experimentalmente. Os valores das espessuras foram medidos inicialmente com um micrômetro. Um gráfico do logaritmo da transmitância em função da espessura foi ajustado a uma reta obtendo-se para μ o valor 6,784 e para ln(k) o valor 0,04341 (Figura 4.4.2.1). Com a equação da reta foram calculadas as espessuras usando:

$$d_m = \frac{\ln(k) - \ln(T)}{\mu} \quad (4.4.2.2)$$

Sendo I_m a intensidade medida, I_n a intensidade normalizada e d_n = 0,26 mm, a espessura para normalização temos:

$$\frac{I_n}{I_m} = \frac{kI_o\exp(-\mu d_n)}{kI_o\exp(-\mu d_m)} = \exp(-\mu(d_n - d_m)) \quad (4.4.2.3)$$

A tabela 4.4.2.1 dá os valores da transmitância medida T_m, a espessura d medida com micrômetro, a espessura d_m calculada por (4.4.2.2) e as razões I_n/I_m.

As figuras 4.4.2.2 até 4.4.2.9 mostram em escala logarítmica a intensidade espalhada em função de q dado em $Å^{-1}$. Alguns aspectos enfatizados por estes gráficos serão comentados. A figura 4.4.2.2 mostra a curva de espalhamento para a amostra F não tratada, e as amostras F1, F7, e F11 tratadas por meia hora a 480, 500, e 525°C respectivamente. Observa-se que as curvas são muito semelhantes. São características de espalhamento de fundo de uma amostra homogênea.

A figura 4.4.2.3 mostra a curva de espalhamento para a amostra F10, tratada por meia hora a 550°C. Observa-se nesta curva que $I \propto q^{-4}$ para valores maiores de q, ou seja ,

a curva segue a lei de Porod. As figuras 4.4.2.4 e 4.4.2.5 mostram a mesma característica para as amostras F4, F8 e F9 tratadas por meia hora a 572, 600 e 620°C respectivamente.

Tabela 4.4.2.1 - Transmitância para raios-X de 9000eV, espessuras e fator de normalização para espessura de 0,26 mm.

Amostra	T_m	d (mm)	d_m (mm)	I_n/I_m
F	0,1857	0,25	0,254	0,963
F1	0,1283	0,31	0,309	1,395
F7	0,1254	0,31	0,312	1,428
F11	0,2148	0,24	0,233	0,833
F10	0,2069	0,24	0,239	0,865
F4	0,1524	0,28	0,284	1,175
F8	0,1997	0,25	0,244	0,896
F9	0,1689	0,28	0,268	1,060
F12	0,1506	0,28	0,285	1,189
F14	0,2500	0,21	0,211	0,716
F15	0,2295	0,22	0,233	0,780
F13	0,1765	0,26	0,262	1,014

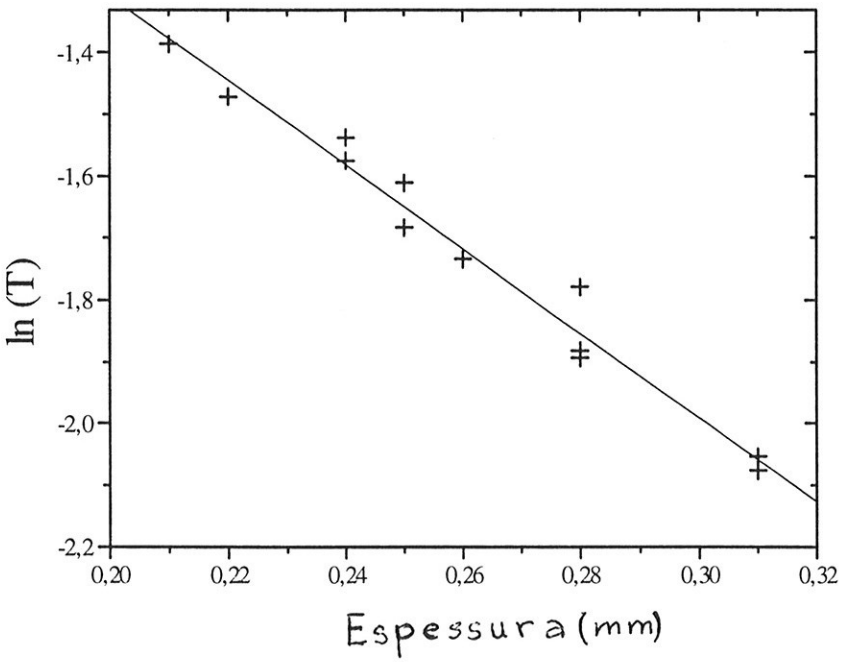

Figura 4.4.2.1 - Logaritmo da transmitância de raio-X (9000eV) em função da espessura da amostra.

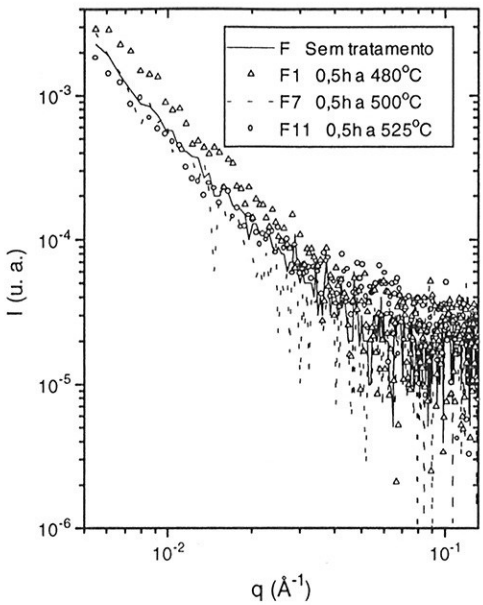

Figura 4.4.2.2 Curva de espalhamento da amostra F não tratada, e as amostras F1, F7, e F11 tratadas por meia hora a 480, 500, e 525°C respectivamente.

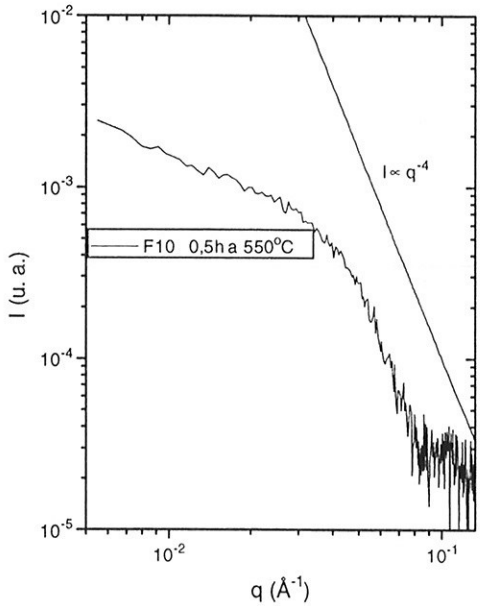

Figura 4.4.2.3 Curva de espalhamento da amostra F10 tratada por meia hora a 550 °C

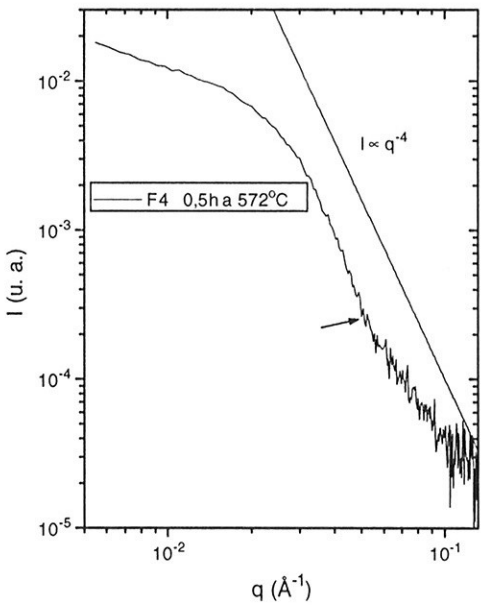

Figura 4.4.2.4 Curva de espalhamento da amostra F4 tratada por meia hora a 572 °C.

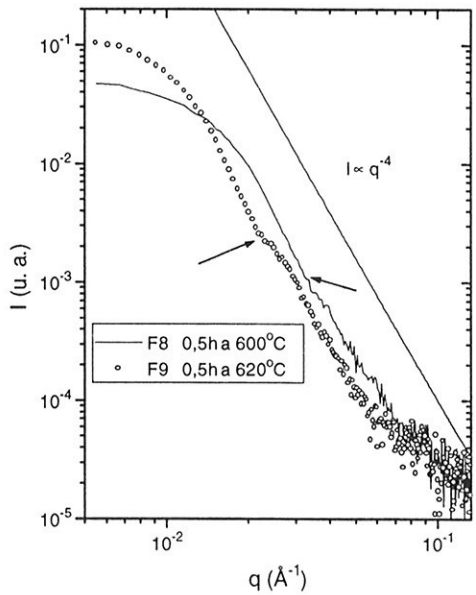

Figura 4.4.2.5 Curvas de espalhamento das amostras F8 e F9 tratadas por meia hora a 600 e 620°C respectivamente.

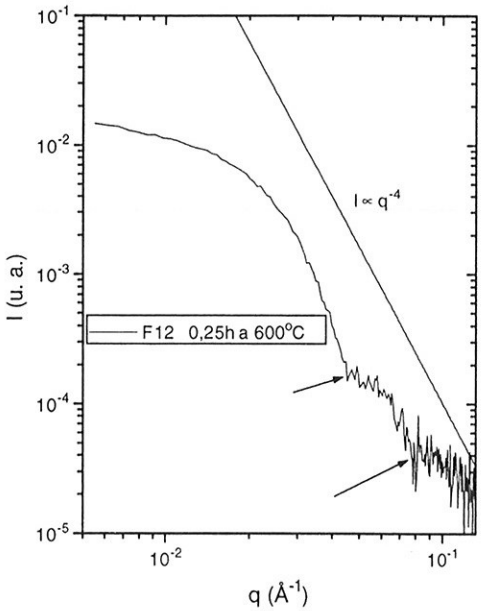

Figura 4.4.2.6 Curva de espalhamento da amostra F12 tratada por 0,25 hora a 600°C.

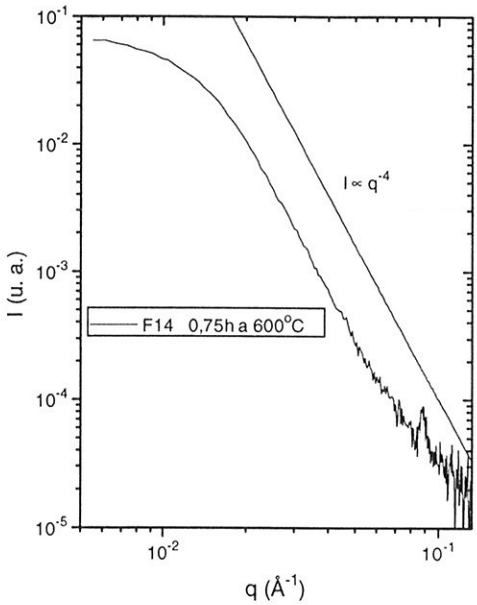

Figura 4.4.2.7 Curva de espalhamento da amostra F14 tratada por 0,75 hora a 600°C.

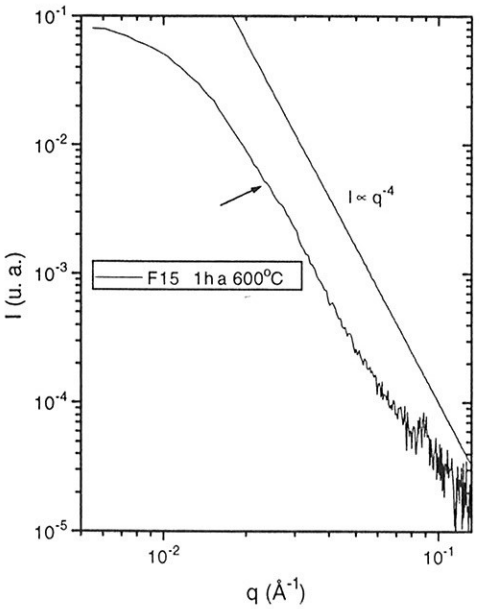

Figura 4.4.2.8 Curva de espalhamento da amostra F15 tratada por 1,0 hora a 600°C.

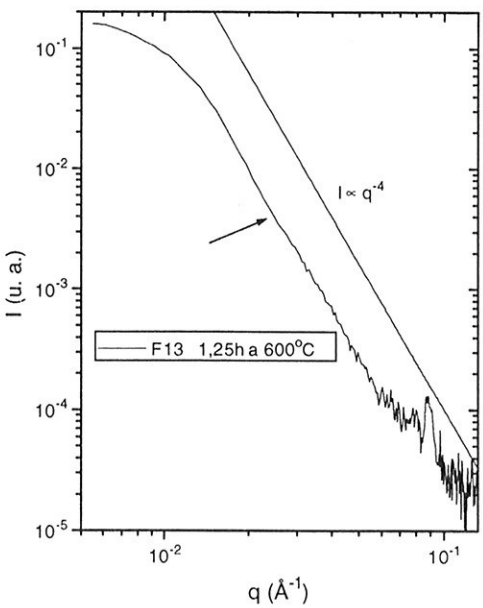

Figura 4.4.2.9 Curva de espalhamento da amostra F13 tratada por 1,25 hora a 600°C.

As figuras 4.4.2.6 a 4.4.2.9 mostram as curvas de espalhamento das amostras F12, F14, F15 e F13 tratadas a 600°C por 0,25, 0,75, 1,00 e 1,25h respectivamente. Nestes casos ainda se vê que seguem a lei de Porod.

Para verificar se as curvas de espalhamento têm uma região de acordo com a aproximação de Guinier (equação 2.3.7.1), foram feitos os gráficos do ln(I) em função de q^2, denominados gráficos de Guinier. Para as amostras F10, F4, F8, F9, F12, F14, F15 e F13 os gráficos de Guinier (figuras 4.4.2.10 a 4.4.2.17) apresentaram uma região inicial satisfazendo a aproximação de Guinier. Os raios de giro obtidos da inclinação da reta ajustada são dados na Tabela 4.4.2.2 junto com os raios dos agregados, supostos esféricos, e a condição de validade qR_g para q do início do intervalo de ajuste.

Observando cuidadosamente os gráficos das figuras 4.4.2.3 a 4.4.2.9 verifica-se que algumas possuem um ombro mais ou menos nítido. Estes ombros estão assinalados nas figuras por uma seta. Uma possível causa deste ombro pode ser vista com a superposição do gráfico da figura 4.4.2.6, da amostra F12, que possui dois ombros, com a curva de espalhamento de uma esfera de raio a = 106Å. Este novo gráfico é mostrado na figura 4.4.2.18. Esta é uma boa indicação de que as partículas espalhadoras tem um formato aproximadamente esférico e não apresentam uma grande dispersão de tamanhos.

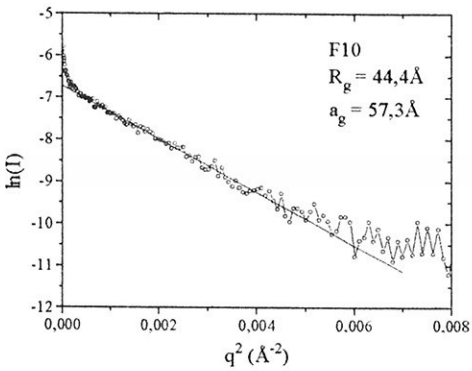

Figura 4.4.2.10 Gráfico de Guinier, amostra F10.

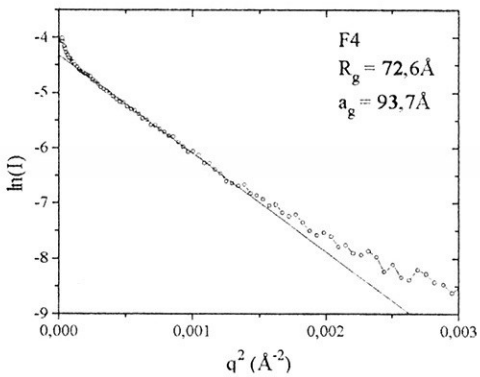

Figura 4.4.2.11 Gráfico de Guinier, amostra F4.

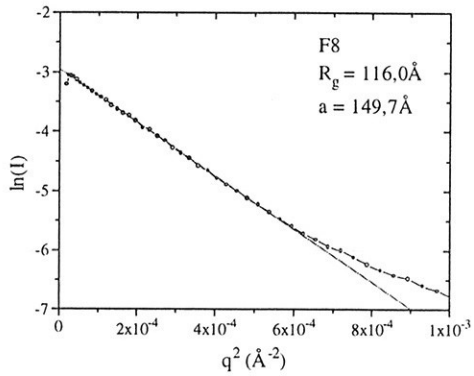

Figura 4.4.2.12 Gráfico de Guinier, amostra F8.

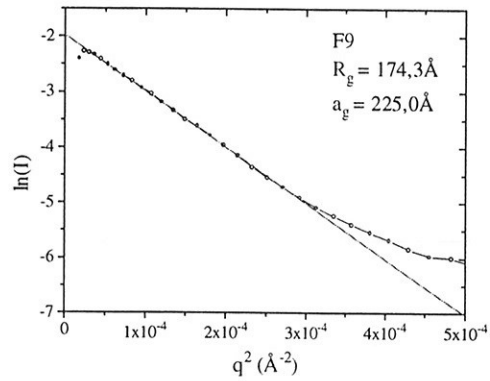

Figura 4.4.2.13 Gráfico de Guinier, amostra F9.

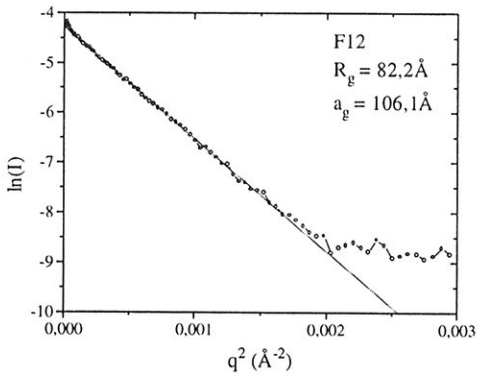

Figura 4.4.2.14 Gráfico de Guinier, amostra F12.

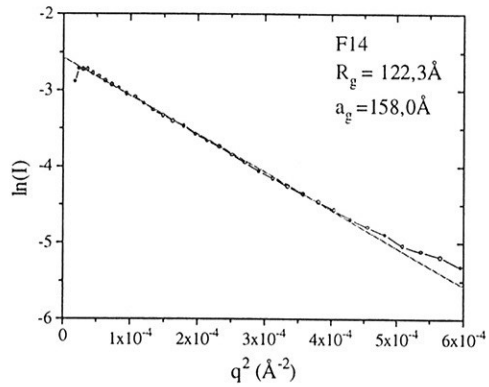

Figura 4.4.2.15 Gráfico de Guinier, amostra F14.

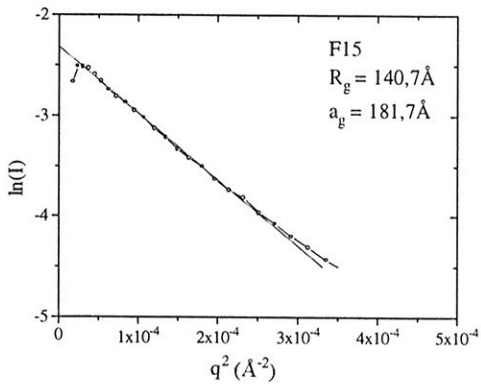

Figura 4.4.2.16 Gráfico de Guinier, amostra F15.

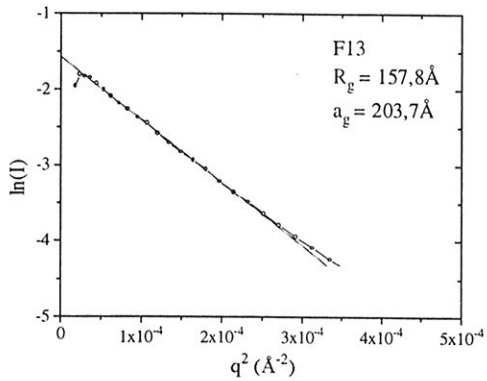

Figura 4.4.2.17 Gráfico de Guinier, amostra F13.

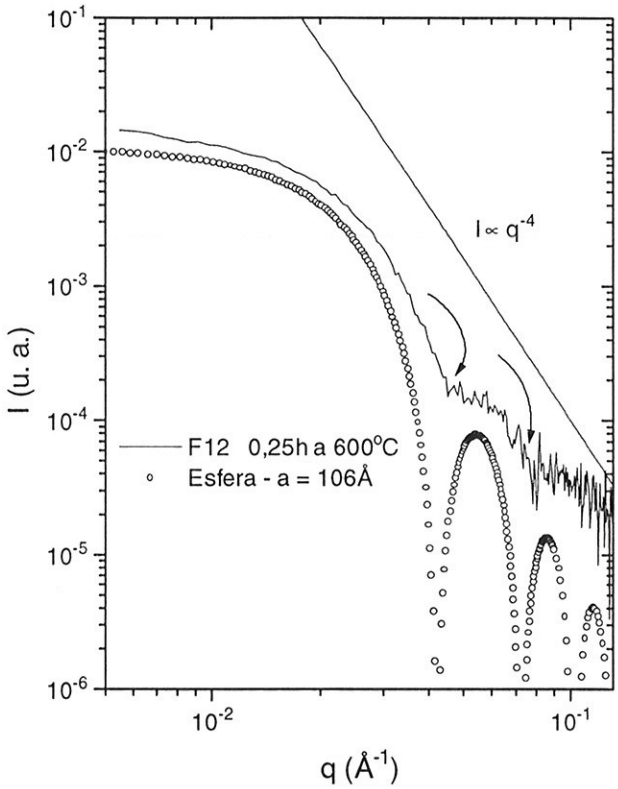

Figura 4.4.2.18 - Curva de espalhamento da amostra F12 comparada com a curva de espalhamento teórica de uma esfera de 106Å de raio.

Segundo Guinier (1963) a curva de espalhamento de uma esfera de raio a tem o primeiro zero em $q = 0{,}72 \times 2\pi / a$. Assim a partir do valor de q nos ombros dos gráficos mencionados pode-se avaliar o raio dos agregados. Os valores assim obtidos encontram-se na Tabela 4.4.2.2. Observa-se que a maioria destes valores é cerca de 0,9 vezes o raio obtido pela aproximação de Guinier.

O programa GNOM foi usado para a análise dos dados de espalhamento, usando a opção de sistema monodisperso e impondo a condição de a função de distribuição de distâncias $p(r)$ ser nula quando $r = 0$ e $r = r_{máx}$. O valor de $r_{máx}$ deve ser escolhido como parâmetro de entrada de forma a se obter o melhor ajuste. O programa fornece como resultado os valores de raio de giro R_g, que neste caso serão referidos como R_{GN} para distingir do raio de giro obtido a partir dos gráficos de Guinier. Fornece também valores

ajustados para a intensidade espalhada $I(q)$ e a função de distribuição de distâncias $p(r)$. Os valores de R_{GN} estão na tabela 4.4.2.2 juntamente com os valores de $r_{máx}$ utilizados para o ajuste.

Tabela 4.4.2.2 - Dimensões dos agregados de AgCl obtidos: raio de giro, R_g, dado pela inclinação dos gráficos de Guinier, raio a_g, obtido de R_g supondo agregados esféricos, condição de validade da aproximação de Guinier, raio, a, inferido dos ombros das curvas de espalhamento, raio de .giro, R_{GN}, obtido pelo GNOM, raio a_{GN} obtido de R_{GN} supondo agregados esféricos, $r_{máx}$ usado para o ajuste do GNOM e raio de Porod, R_p.

	Guinier			ombros	GNOM			Porod
Amostra	R_g (Å)	a_g (Å)	qR_g	a (Å)	R_{GN} (Å)	a_{GN} (Å)	$r_{máx}$ (Å)	R_p (Å)
F10	44,4	57,3	0,63	54	48,7	62,9	140	39,2
F4	73,1	94,3	0,80	87	85,4	110,3	270	57,8
F8	116, 0	149,7	0,73	134	114,8	148,2	320	86,8
F9	174,3	225,0	0,95	200	170,2	219,8	510	99,7
F12	82,2	106,1	0,45	100	84,2	108,6	250	67,7
F14	122,4	158,0	0,77		125,0	161,3	365	87,7
F15	140,7	181,7	0,77	190	144,2	186,2	430	92,3
F13	157,8	203,7	0,86	185	158,4	204,5	485	108,9

As figuras 4.4.2.19 e 4.4.2.20 mostram a função $p(r)$ da série de tratamentos por 0,5 hora a diversas temperaturas e da série a 600°C por diversos tempos respectivamente. Em cada gráfico é mostrada, para comparação, uma função $p(r)$ para uma esfera. Observa-se que o perfil de $p(r)$ se aproxima mais do perfil de uma esfera para os casos em que R_g tem um valor maior.

A figura 4.4.2.21 mostra a curva de espalhamento da amostra F12 superposta com o ajuste obtido pelo programa GNOM. Apesar do aparente sucesso do programa em ajustar os dados experimentais, o resultado deve ser considerado com reservas. Segundo o manual do programa o cálculo está sendo feito com base num sistema monodisperso de esferas. O espectro esperado para um sistema de esferas de mesmo raio é a curva mostrada com (x) na figura. Se for utilizada a opção de cálculo usando uma distribuição de esferas com um estreito intervalo de raios em torno do raio esperado (neste caso 109 Å), o espectro calculado pelo programa é mais próximo do da esfera.

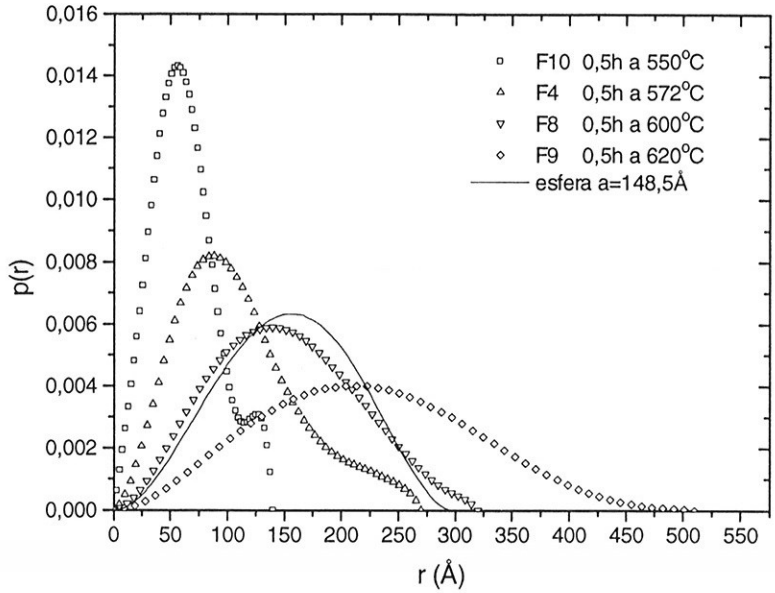

Figura 4.4.2.19 - Gráfico da função de distribuição de distâncias $p(r)$ para as amostras F10, F4, F8 e F9.

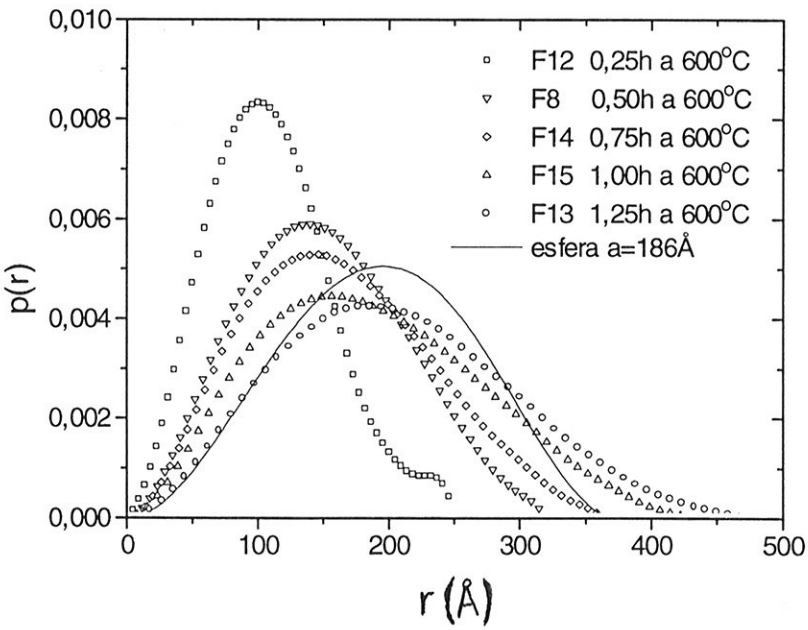

Figura 4.4.2.20 - Gráfico da função de distribuição de distâncias $p(r)$ para as amostras F12, F8, F14, F15 e F13.

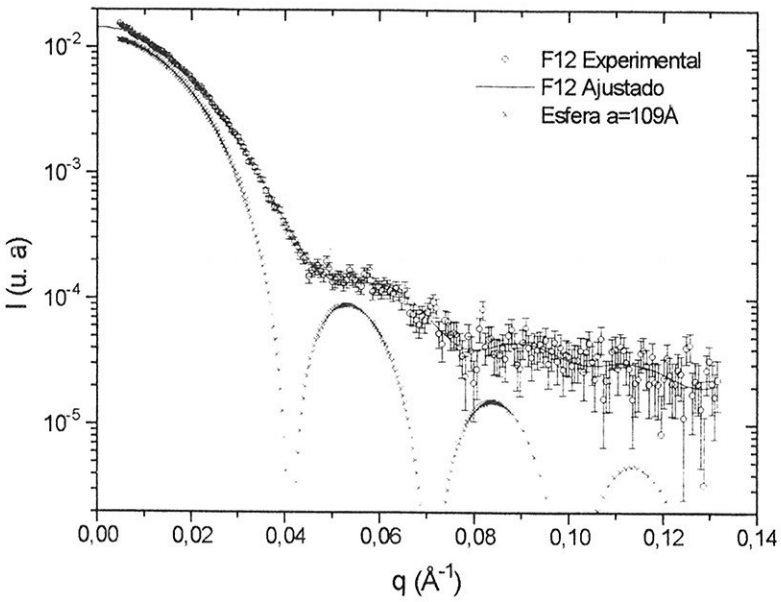

Figura 4.4.2.21 - Intensidade espalhada em função de q. Amostra F12, valores ajustados pelo GNOM e esfera de 109Å de raio.

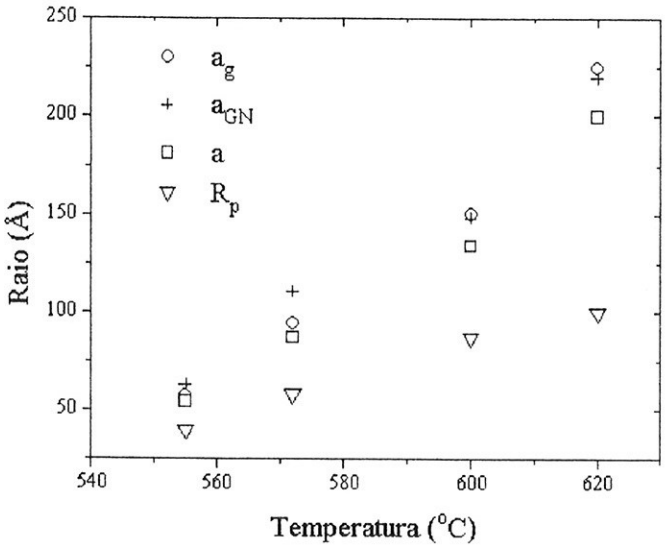

Figura 4.4.2.22 - Dimensões dos agregados de AgCl em função da temperatura de tratamento. Tempo de tratamento 0,5h.
a_g - Gráfico de Guinier
a_{GN} - GNOM
a - ombros nas curvas de espalhamento
R_p - Raio de Porod

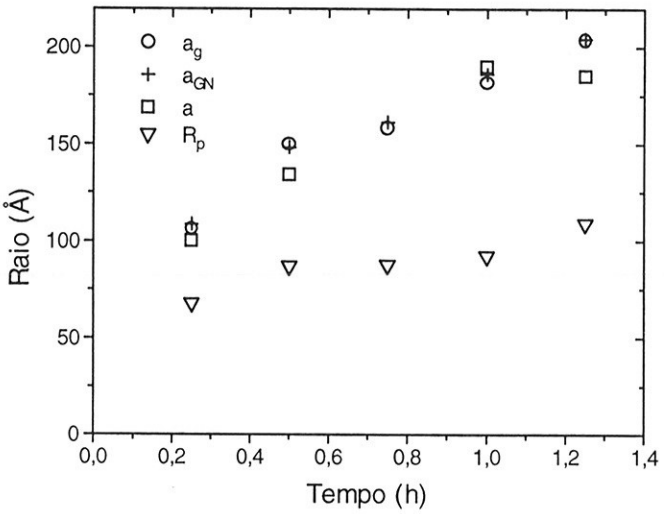

Figura 4.4.2.23 - Dimensões dos agregados de AgCl em função do tempo de tratamento. Temperatura de tratamento - 600°C
a_g - Gráfico de Guinier
a_{GN} - GNOM
a - ombros nas curvas de espalhamento
R_p - Raio de Porod

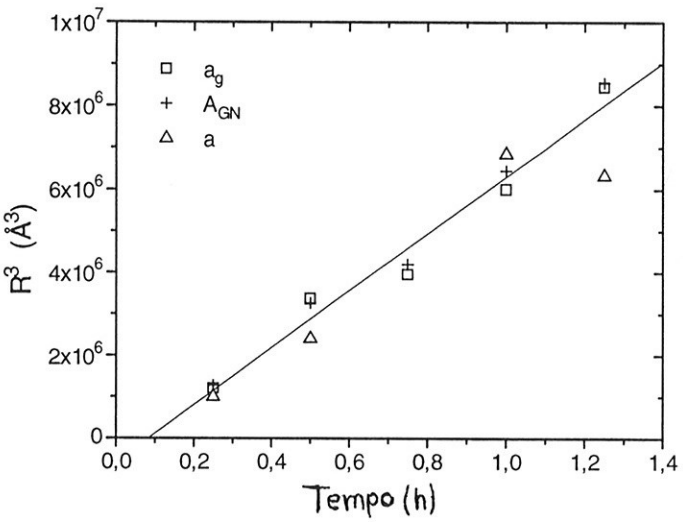

Figura 4.4.2.24 - Gráfico do cubo do raio dos agregados de AgCl em função do tempo de tratamento térmico a 600°C, mostrando que obedecem a uma lei do tipo $R^3 = Kt + c$.

Usando os procedimentos descritos na seção 2.3.7 e as equações 2.3.7. 4 a 2.3.7. 9, obtém-se os raios de Porod R_p. Estes estão também dados na tabela 4.4.2.2.

As figuras 4.4.2.22 e 4.4.2.23 ilustram graficamente o crescimento dos agregados em função da temperatura de recozimento e em função do tempo de recozimento a 600°C respectivamente.

A figura 4.4.2.24 evidencia que há uma relação linerar entre o cubo dos raios e o tempo. Este é o comportamento esperado no processo de crescimento chamado "Ostwald ripening".

4.4.3 Aspectos Qualitativos do Fotocromismo da Amostra F

As figuras 4.4.3.1 a 4.4.3.3 mostram o aspecto e comportamento das amostras F quando expostas ao sol. Estes vidros mostram uma coloração lilás que se intensifica com a temperatura e tempo de tratamento térmico. A falta de homogeneidade do vidro produzido

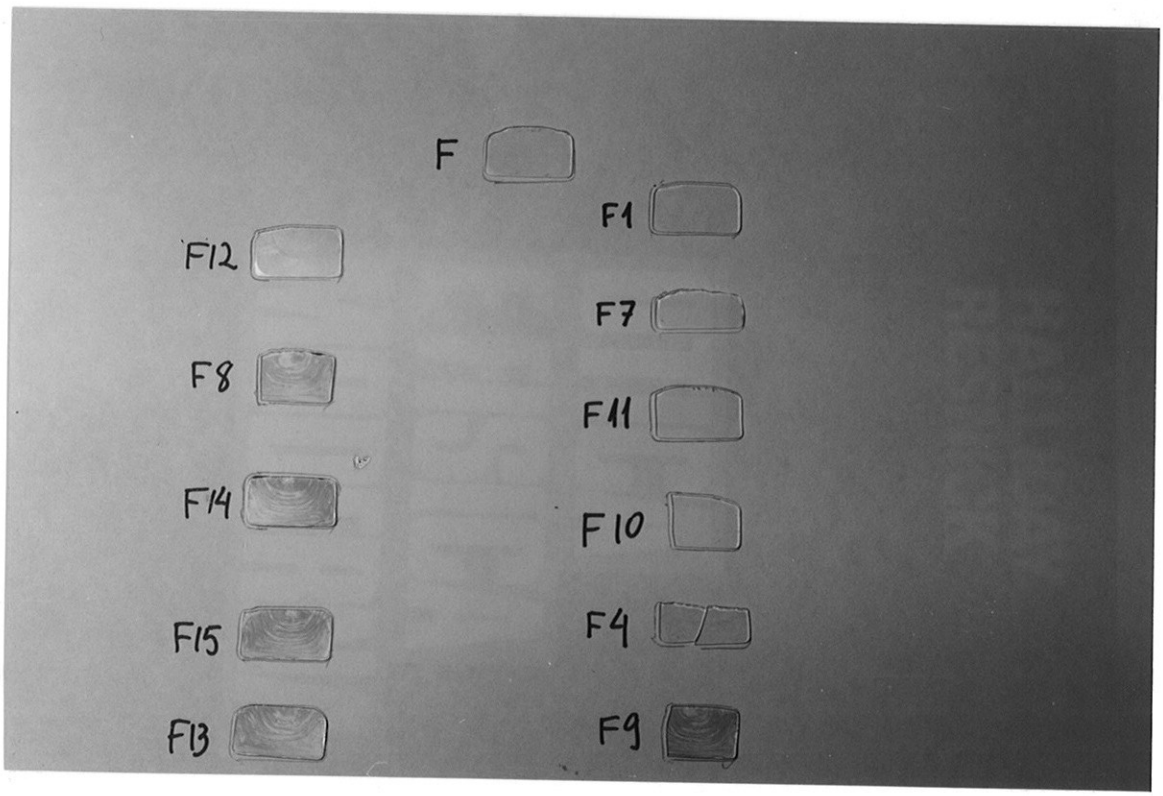

Figura 4.4.3.1 - Amostras F antes de exposição à luz do Sol.

em laboratório em pequena quantidade e sem recursos de agitação torna-se evidente. As regiões mais coloridas tornam-se cinza ao serem expostas à luz do Sol. Moriya (1976) atribui a coloração rosada de alguns vidros fotocrômicos a colóides de prata combinados com halogenetos de prata (o espectro de absorção da partícula coloidal depende do índice de refração do meio em que está embebido - enquanto o índice de refração do vidro fica em torno de 1,5 o dos halogenetos de prata ficam em torno de 2,0). A coloração cinza é devido à absorção de partículas de prata coloidal que crescem com a exposição à luz. Uma outra foto, não mostrada aqui, foi feita com a amostra esfriada num freezer antes de ser colocada ao sol. O maior escurecimento das amostras esfriadas é pouco perceptível. Outra foto feita 30 minutos após o recolhimento das amostras para ambiente interno tem aspecto indistinguível das amostras guardadas no escuro por muito tempo.

Observa-se como as amostras tratadas a temperaturas acima de 570°C mostram coloração lilás (amostras F4, F9, F8, F14, F15 e F13)

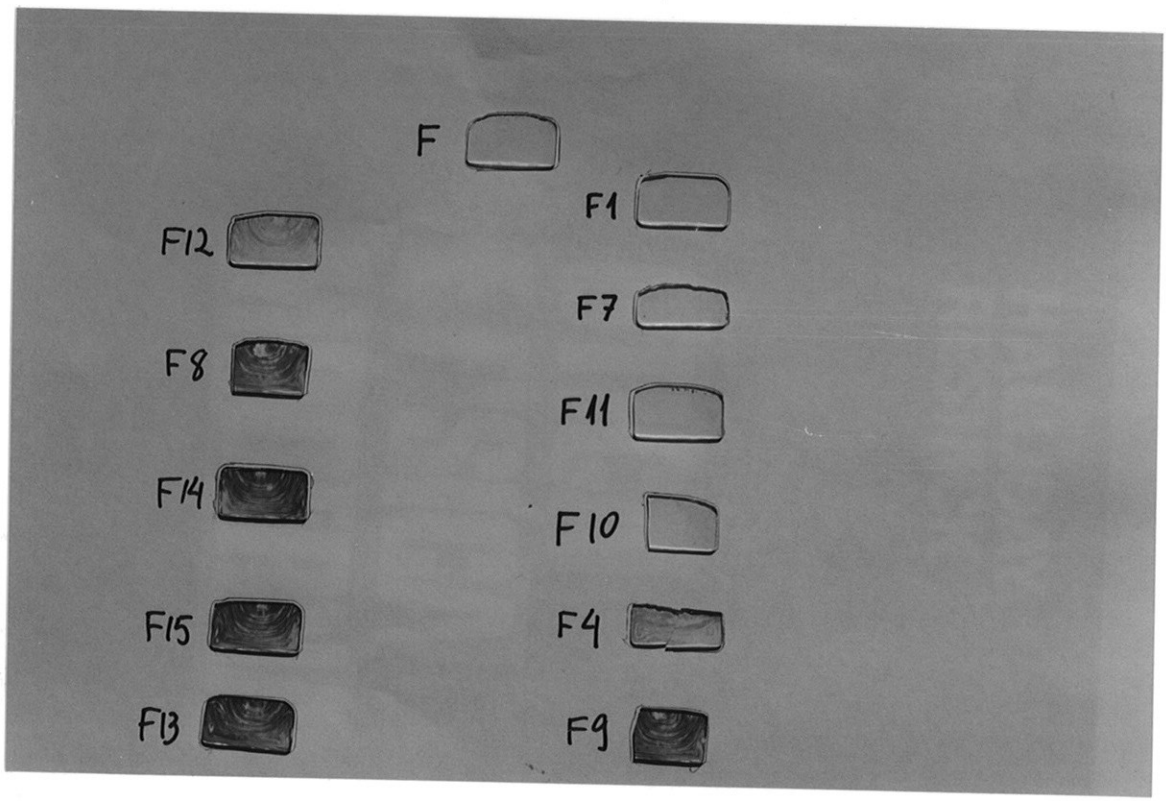

Figura 4.4.3.2 Amostras F expostas ao do Sol em temperatura ambiente em torno de 25°C.

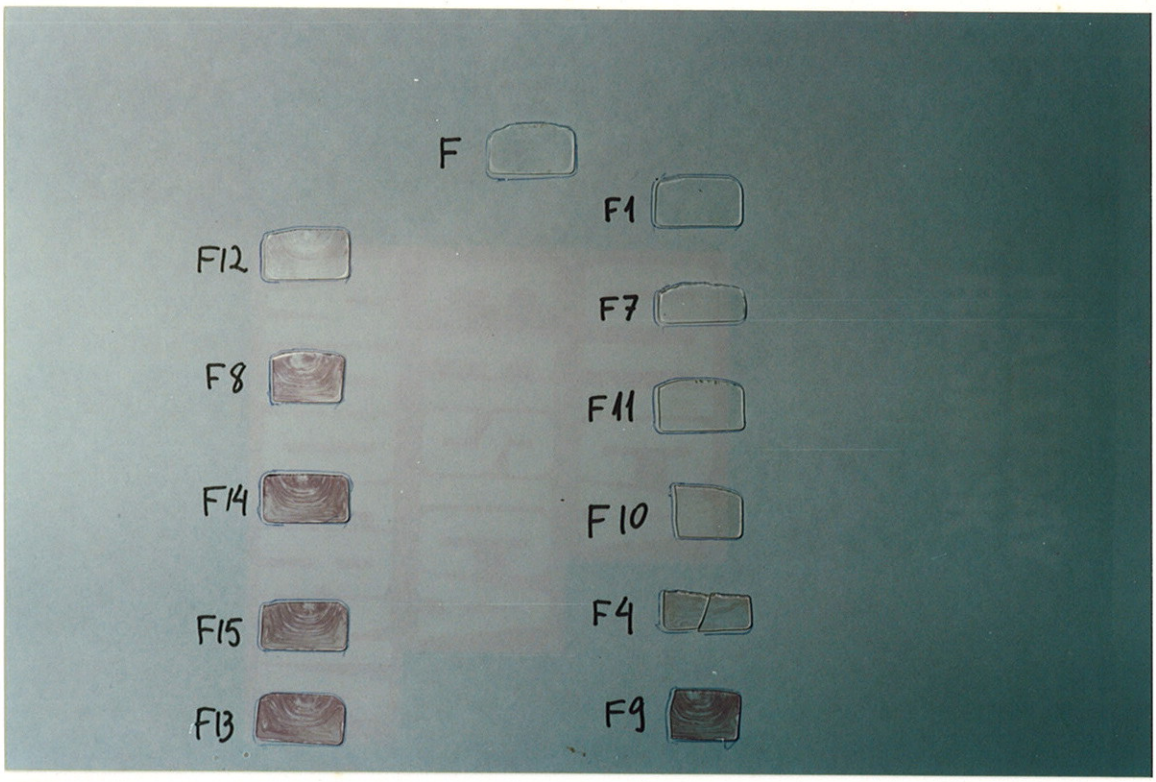

Figura 4.4.3.3 - Amostras F poucos minutos após serem retiradas do sol mantidas em ambiente com claridade fraca.

Percebe-se facilmente, na figura 4.4.3.2 o fraco escurecimento das amostras F12 e F4, o escurecimento intermediário da amostra F8 e o forte escurecimento das amostras F14, F15, F13 e F9. Pelo gráfico da figura 4.4.1.5 as amostras F7, F11 e F10 também escurecem um pouco, mas a diminuição de sua transmitância ocorre mais na região próxima da luz ultravioleta.

O clareamento das amostras após saírem da iluminação do sol é rápida. A figura 4.4.3.3 dificilmente se distingue da figura 4.4.3.1.

4.5 Influência do Teor de Cu^{2+}; a série L, K e M.

As amostras L, K e M tem composição básica igual à do vidro F. Apenas as quantidades de Cl^- e Ag^+ colocadas na mistura foram aumentadas. Os teores de Cu^{2+} são diferentes. A amostra L tem pouco cobre, a amostra M tem muito e a amostra K tem uma

quantidade intermediária de cobre (ver seção 3.1). Nestes vidro o cloro é introduzido mediante adição de ácido clorídrico em vez de cloreto de sódio (ver seção 3.2). O objetivo desta série é investigar o efeito de diferentes quantidades de cobre nas propriedades ópticas do vidro.

Estas amostras foram submetidas a uma série de tratamentos térmicos a 600°C por diferentes tempos. A tabela 4.5.1 mostra as designações, espessuras e programas de tratamento térmico das amostras.

Tabela 4.5.1 - Designação das amostras, espessura e tempo de tratamento térmico a 600°C.

Amostra	Espessura (mm)	Tempo (h)
L	0,92	-
L1	0.91	0,25
L2	0.94	0,53
L3	0.93	1.0
L4	0.91	1,6
K	0.86	-
K1	0.82	0,3
K2	0.81	0,6
K3	0.93	1.0
K4	0.865	1,6
M	0,94	-
M1	0.97	0,25
M2	0.91	0,53
M3	0.93	1.0
M4	0.94	1,6

4.5.1 Absorção óptica das amostras L, K e M.

A diferença na quantidade de cobre nas amostras L, K e M é evidenciada pela figura 4.5.1.1 que mostra a diferença entre a absorvância destes vidros com a absorvância do vidro base na região em torno de 260 nm.

O efeito dos tratamentos térmicos sobre as amostras é visto nas figuras 4.5.1.2, 4.5.1.3 e 4.5.1.4 que mostram a diferença entre o espectro de absorção óptica dos vidros tratados L, K e M, respectivamente, e o vidro base. Neste caso observa-se um aumento na absorção óptica próximo de 290 nm mas não se observa o crescimento desta absorção com

o tempo de recozimento, como no caso da amostra F (ver seção 4.4.1 figura 4.4.1.4). Este crescimento pode estar ocorrendo nos primeiros 15 minutos do tratamento térmico.

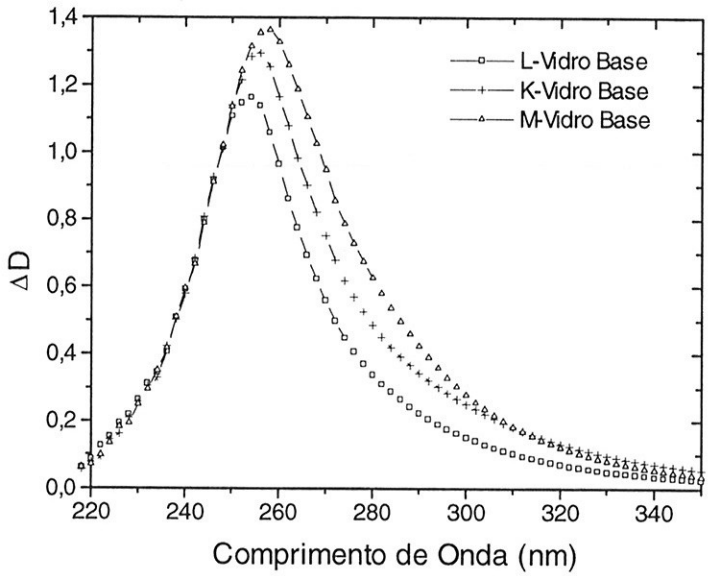

Figura 4.5.1.1 - Diferença entre a absorvância dos vidros L, K e M e o Vidro Base.

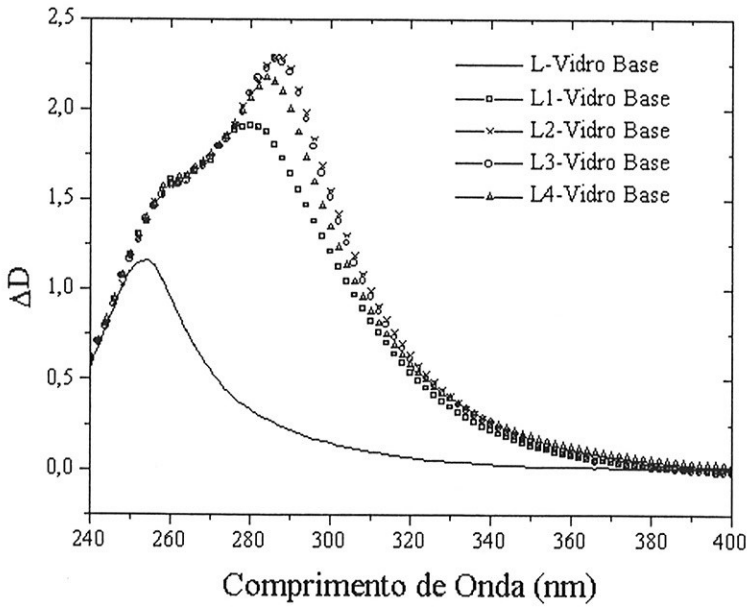

Figura 4.5.1.2 Diferença entre a absorvância dos vidros L, L1, L2, L3 e L4 e o Vidro Base.

As figuras 4.5.1.5 a 4.5.1.7 mostram a influência do tratamento térmico dos vidros

L, K e M sobre seu comportamento ao ser exposto à lâmpada de deutério do espectrofotômetro. São gráficos do espectro de absorção óptica adicional, isto é, a diferença entre a absorvância depois de uma exposição à luz e a absorvância antes da exposição à luz.

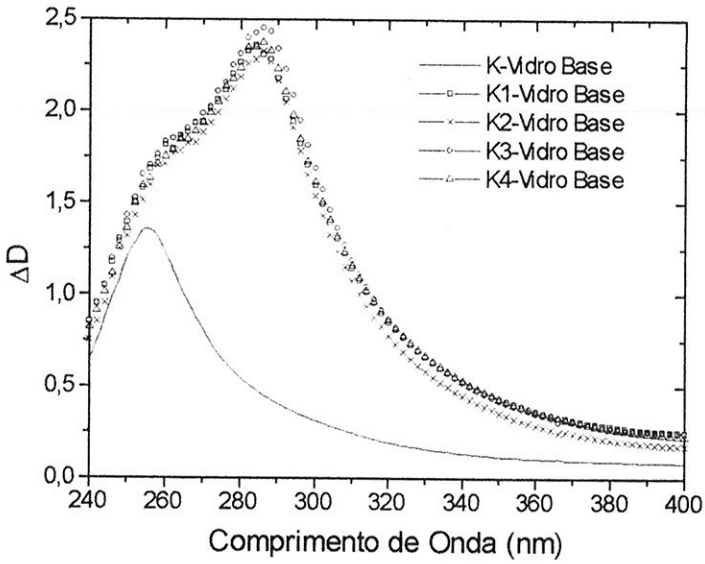

Figura 4.5.1.3 Diferença entre a absorvância dos vidros K, K1, K2, K3 e K4 e o Vidro Base.

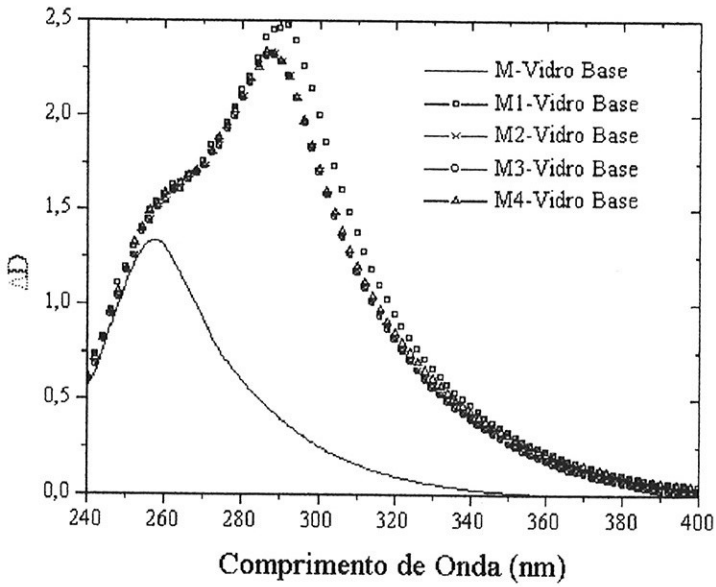

Figura 4.5.1.4 - Diferença entre a absorvância dos vidros M, M1, M2, M3 e M4 e o Vidro Base.

Examinando as figuras 4.5.1.5 a 4.5.1.7 observa-se que a variação da absorção óptica na região do visível é maior para as amostras recozidas por mais tempo.

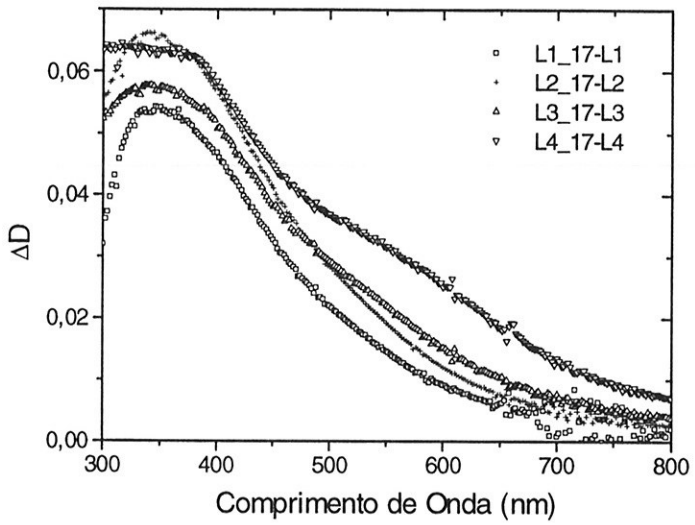

Figura 4.5.1.5 Espectro de absorção óptica adicional do vidro L. Amostras submetidas a 17 vezes 25 s de exposição à luz de deutério do espectrofotômetro.

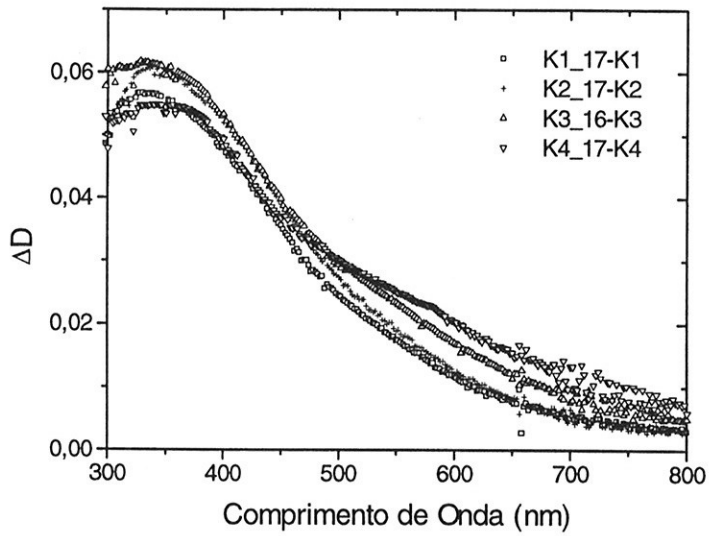

Figura 4.5.1.6 Espectro de absorção óptica adicional do vidro K. Amostras submetidas a 17 vezes 25 s de exposição à luz de deutério do espectrofotômetro.

Para uma comparação entre as amostras de diferentes teores de cobre a figura 4.5.1.8 mostra o espectro de absorção óptica adicional das três amostras recozidas por 1,6 hora (L4, K4, e M4).

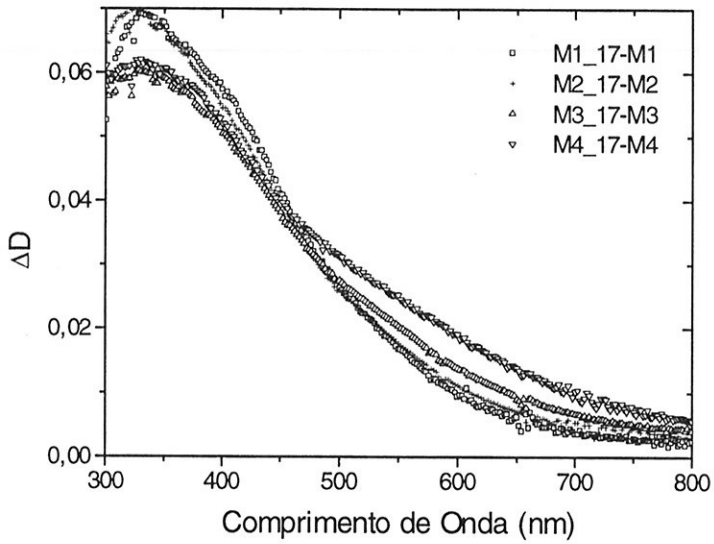

Figura 4.5.1.7 - Espectro de absorção óptica adicional do vidro M. Amostras submetidas a 17 vezes 25 s de exposição à luz de deutério do espectrofotômetro.

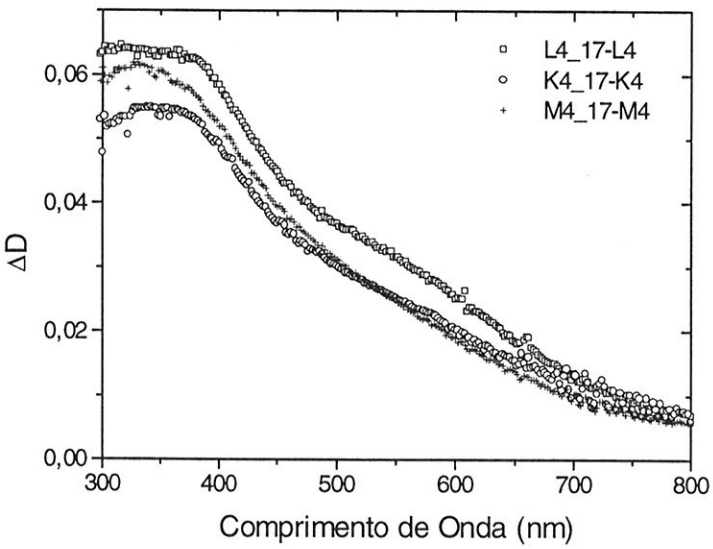

Figura 4.5.1.8 - Espectro de absorção óptica adicional após 17 vezes 25 s de exposição à luz de deutério do espectrofotômetro. Amostras L4, K4 e M4.

Estes vidros tem praticamente o mesmo comportamento. Provavelmente a proporção de Cu^{2+} dentro dos agregados de cloreto de prata é a mesma para as amostras L, K e M apesar de a matriz do vidro ter quantidades diferentes de cobre.

4.5.2 Aspectos Qualitativos do Fotocromismo das Amostras L, K e M.

As figuras 4.5.2.1 a 4.5.2.4 mostram o aspecto e comportamento das amostras L, K e M quando expostas ao sol.

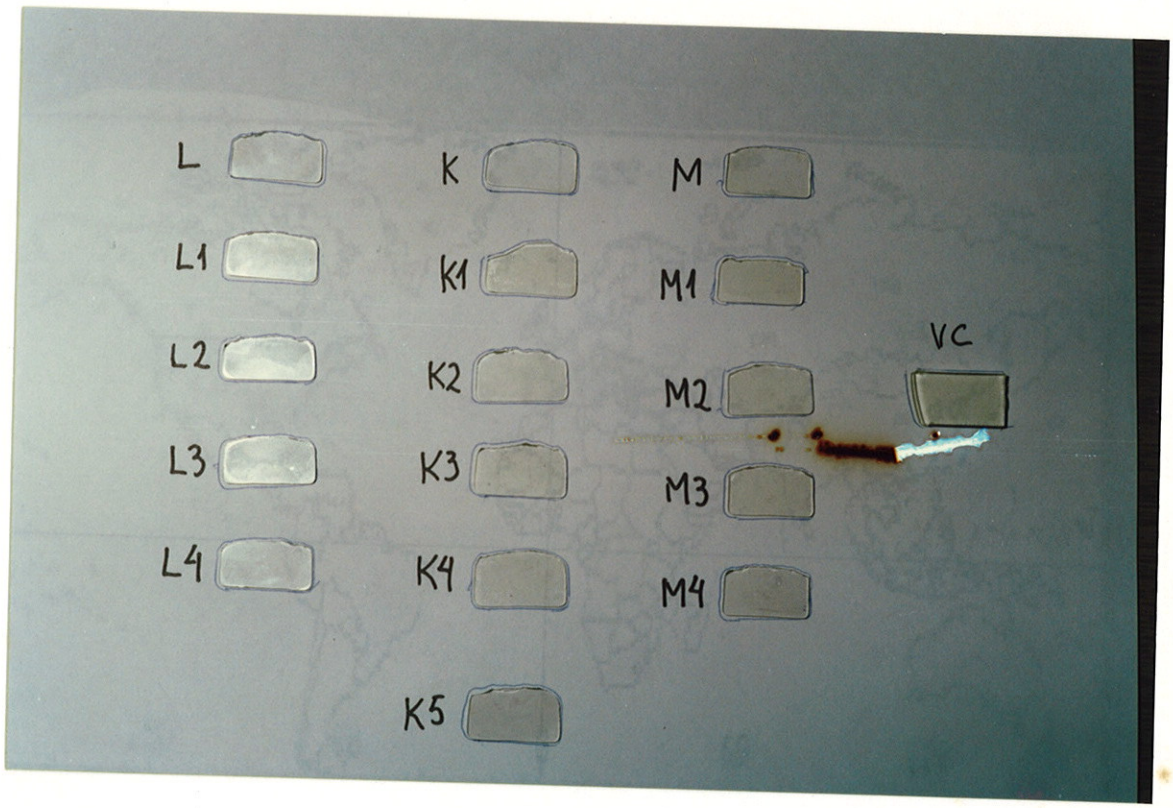

Figura 4.5.2.1 - Amostras L, K e M antes de exposição à luz do Sol.

Estas amostras não apresentam destacada coloração antes de exposição ao Sol. A amostra marcada com VC é um vidro de óculos fotocrômico com mais de 2 mm de espessura, usada como referência. A amostra K5 foi tratada por duas horas a 600°C e não

foi usada para medidas de absorção óptica. A mancha na foto é devida a um defeito introduzido no negativo por ocasião da revelação.

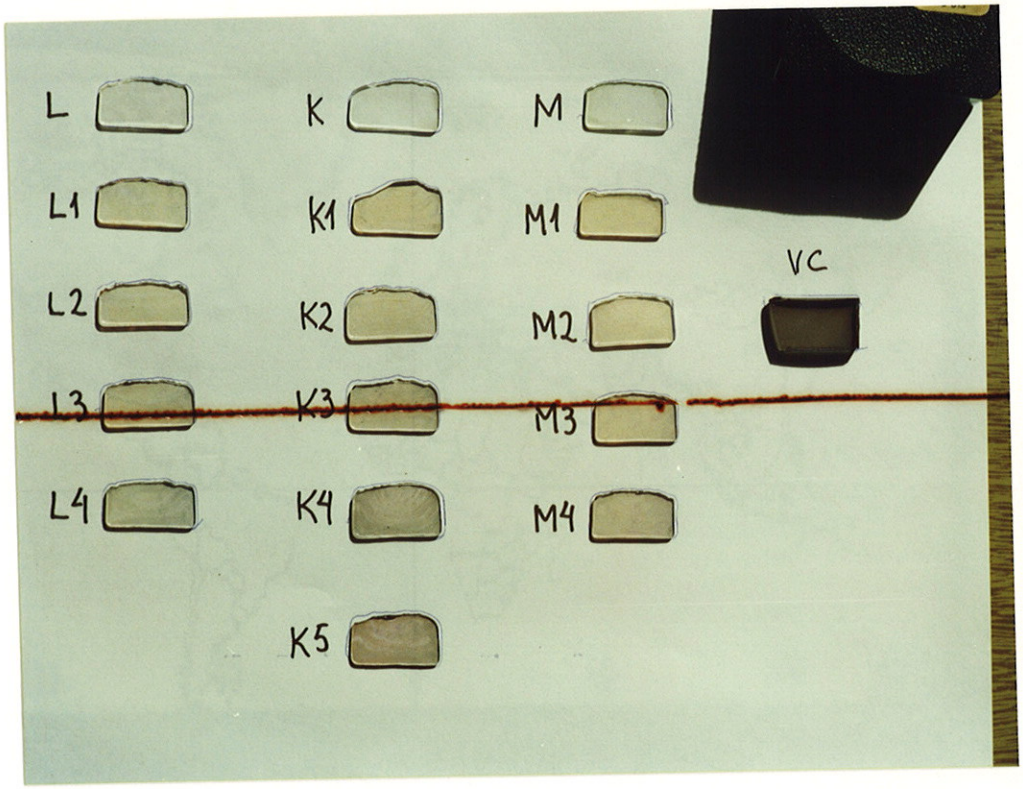

Figura 4.5.2.2 - Amostras L, K e M expostas ao do sol em temperatura ambiente em torno de 25°C.

Observa-se o fraco escurecimento destas amostras. Apesar de a figura 4.5.2.2 mostrar uma absorção quase igual para as três amostras, na foto a amostra K4 escurece mais. Pela sombra feita pela trena pode-se ver que o sol estava ainda baixo, próximo do horizonte. O risco no meio da foto é devido a um defeito no negativo.

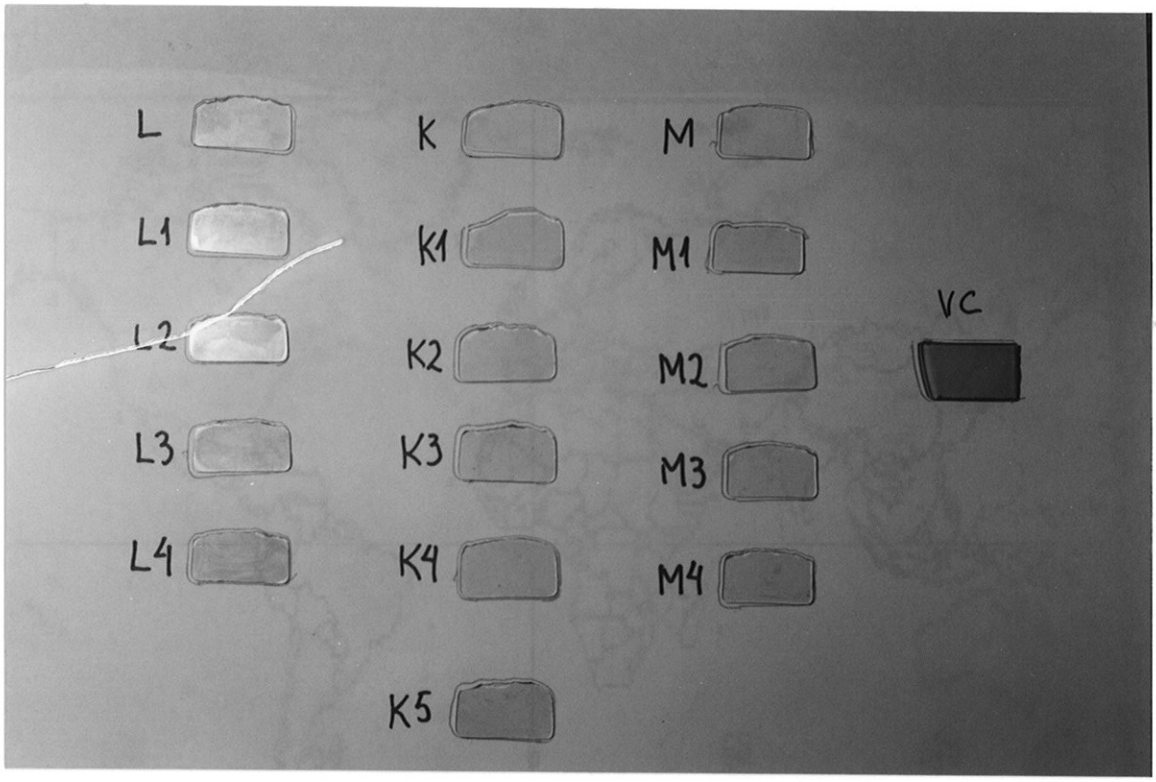

Figura 4.5.2.3 - Amostras L, K e M poucos minutos após serem retiradas do sol e mantidas em ambiente com claridade fraca.

A figura 4.5.2.3 mostra como os vidros feitos no laboratório clareiam muito mais rápido que o vidro comercial de óculos.

A comparação da figura 4.5.2.2 com a figura 4.5.2.4 mostra como as amostras (principalmente K e M) são sensíveis à temperatura. As amostras resfriadas antes da exposição ao sol nitidamente sofrem um clareamento térmico mais lento, permitindo um escurecimento maior.

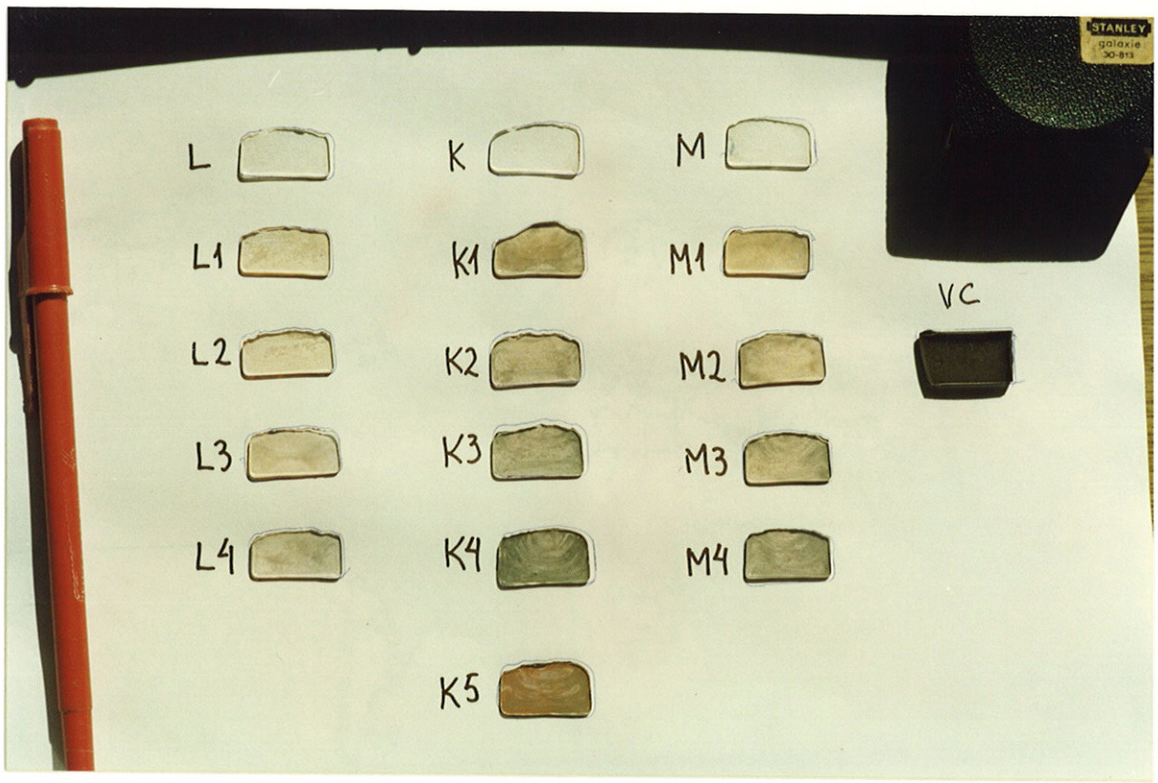

Figura 4.5.2.4 - Amostras L, K e M expostas ao do sol previamente resfriadas a -18°C.

4.6 Efeito da Proporção de Óxido Alcalino; a série N, K e O.

Nas amostras N, K e O os conteúdos de sílica e óxido de alumínio e dos dopantes são mantidos constantes. É feita uma variação na proporção do óxido de boro e óxido de potássio. A razão $R = \frac{K_2O - Al_2O_3}{B_2O_3}$ (equação 2.3.3.1) vale 0,14 para o vidro N, 0,18 para o vidro K e 0,24 para o vidro O. Os outros detalhes da preparação desta série foram mantidos iguais aos da série L, K e M. O objetivo desta série é investigar o efeito de diferentes proporções de óxido alcalino nas propriedades do vidro.

Estas amostras foram submetidas a uma série de tratamentos térmicos a 600°C por diferentes tempos. A tabela 4.6.1 mostra as designações, espessuras e tempos de tratamento térmico das amostras.

Tabela 4.6.1 - Designações das amostras, espessura e tempo de tratamento térmico a 600°C.

Amostra	Espessura (mm)	Tempo (h)
N	0,88	-
N1	0.89	0,3
N2	0.89	0,6
N3	0.91	1.0
N4	0.95	1,6
K	0.86	-
K1	0.82	0,3
K2	0.81	0,6
K3	0.93	1.0
K4	0.865	1,6
O	1,00	-
O1	0.94	0,3
O2	0.88	0,6
O3	0.94	1.0
O4	0.91	1,6

4.6.1 Absorção óptica das amostras N, K e O.

As características da absorção óptica das amostras N, K e O são mostradas na figura 4.6.1.1 que apresenta a diferença entre a absorvância destes vidros com a absorvância do vidro base na região em torno de 260 nm.

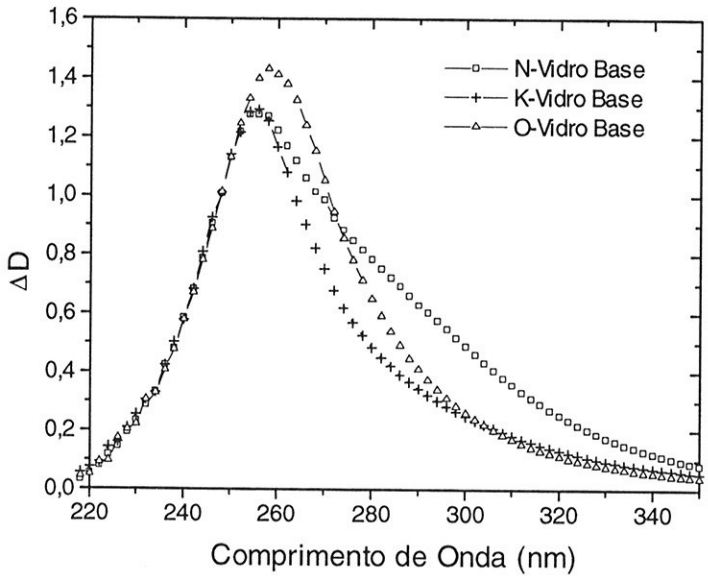

Figura 4.6.1.1 - Diferença entre a absorvância dos vidros N, K e O e o Vidro Base.

Chama a atenção na figura 4.6.1.1 a maior absorção da amostra N em torno de 290 nm. Esta amostra apresentou regiões leitosas logo que solidificou, antes de qualquer tratamento térmico. Estas regiões se mostraram fotocrômicas. Devem se constituir de cristalitos de AgCl precipitados durante a solidificação do vidro. Esta característica aparece nesta banda de absorção mais alargada em torno de 290 nm.

O efeito dos tratamentos térmicos sobre as amostras é apresentado nas figuras 4.6.1.2 e 4.6.1.3 que mostram a diferença entre o espectro de absorção óptica dos vidros tratados N e O, respectivamente, e o vidro base. Neste caso observa-se um aumento na absorção óptica próximo de 290 nm mas não se observa o crescimento desta absorção com o tempo de recozimento, como no caso da amostra F (ver seção 4.4.1 figura 4.4.1.4). Este crescimento pode estar ocorrendo no intervalo de tempo de recozimento de 0 a 0,25 hora.

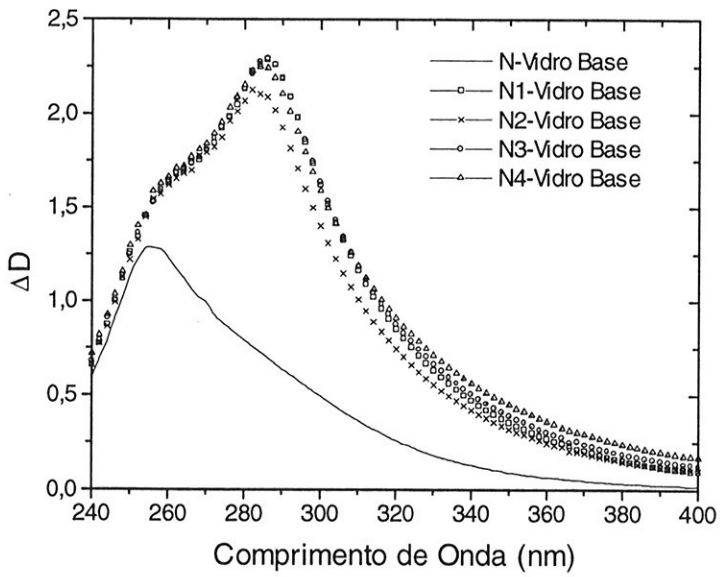

Figura 4.6.1.2 - Diferença entre a absorvância dos vidros N, N1, N2, N3 e N4 e o Vidro Base.

As figuras 4.6.1.4 a 4.6.1.5 mostram a influência do recozimento dos vidros N e O sobre seu comportamento ao ser exposto à lâmpada de deutério do espectrofotômetro. São gráficos do espectro de absorção óptica adicional, isto é, a diferença entre a absorvância depois de uma exposição à luz e a absorvância antes da exposição à luz.

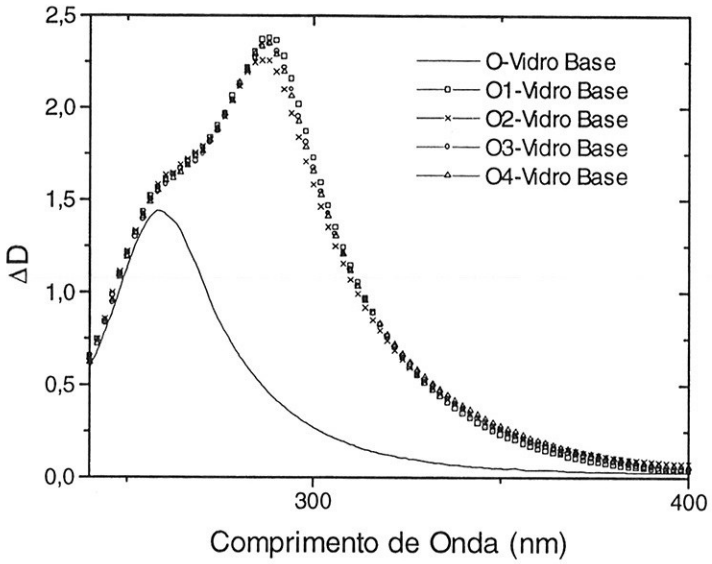

Figura 4.6.1.3 - Diferença entre a absorvância dos vidros O, O1, O2, O3 e O4 e o Vidro Base.

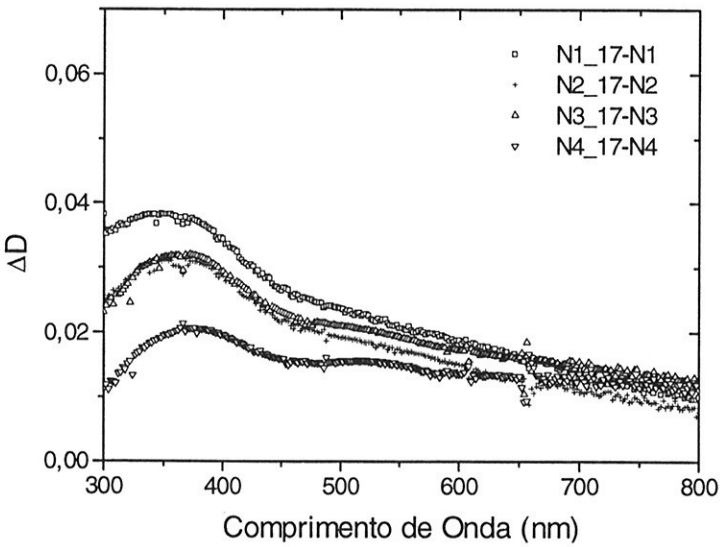

Figura 4.6.1.4 - Espectro de absorção óptica adicional do vidro N. Amostras submetidas a 17 vezes 25 s de exposição à luz de deutério do espectrofotômetro.

A variação da absorção óptica do vidro N na região do visível é muito pequena e apresenta pouca mudança com os diferentes tempos de recozimento da amostra.

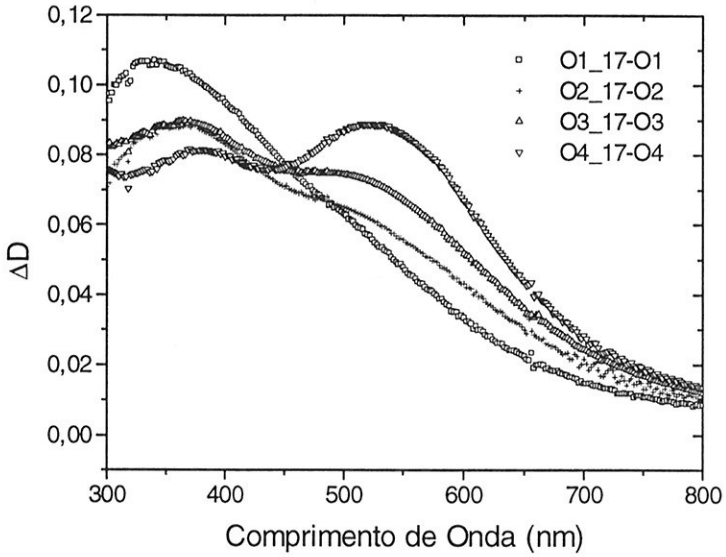

Figura 4.6.1.5 - Espectro de absorção óptica adicional do vidro O. Amostras submetidas a 17 vezes 25 s de exposição à luz de deutério do espectrofotômetro.

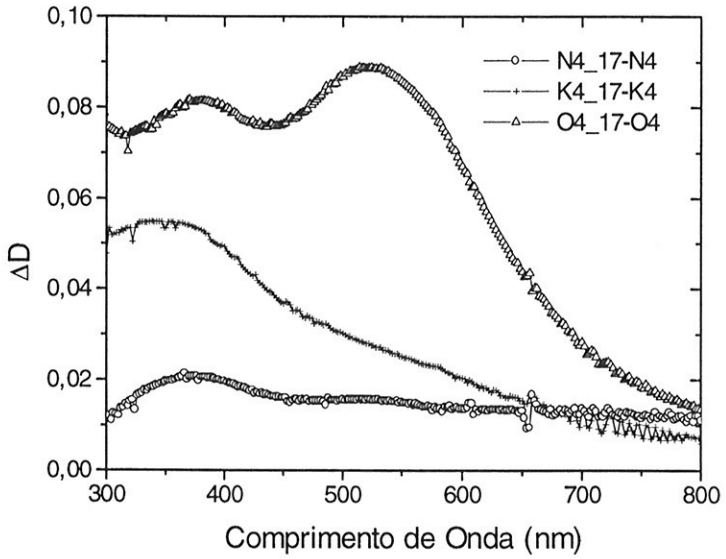

Figura 4.6.1.6 - Espectro de absorção óptica adicional dos vidros N4, K4 e O4. Amostras submetidas a 17 vezes 25 s de exposição à luz de deutério do espectrofotômetro.

A variação da absorção óptica do vidro O é muito sensível ao tratamento a 600°C. Uma banda de absorção em torno de 350 nm diminui enquanto uma banda em torno de 550

nm aumenta consideravelmente. O vidro O é também o que apresenta maior escurecimento.

A figura 4.6.1.6 compara o comportamento das amostras N4, K4 e O4 mostrando a marcante diferença provocada pelas diferentes proporções de óxido alcalino no vidro base.

4.6.2 Aspectos Qualitativos do Fotocromismo das Amostras N, K e O.

As figuras 4.6.2.1 a 4.6.2.4 apresentam o aspecto e comportamento das amostras N, K e O quando expostas ao sol.

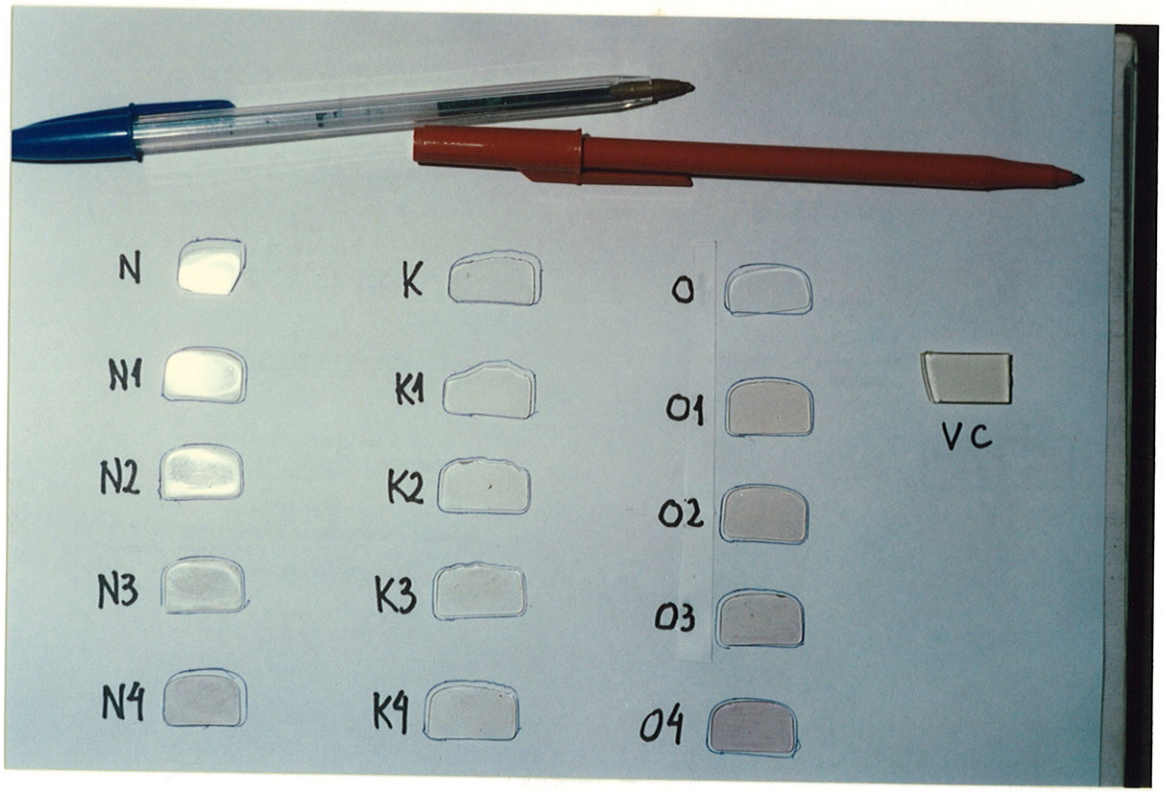

Figura 4.6.2.1 - Amostras N, K e O antes de exposição à luz do sol.

A figura 4.6.2.1 mostra a coloração lilás, crescente com o tempo de tratamento térmico, na amostra O. Os detalhes ligeiramente leitosos, visíveis no bloco da amostra N, não são perceptíveis na foto das lâminas finas.

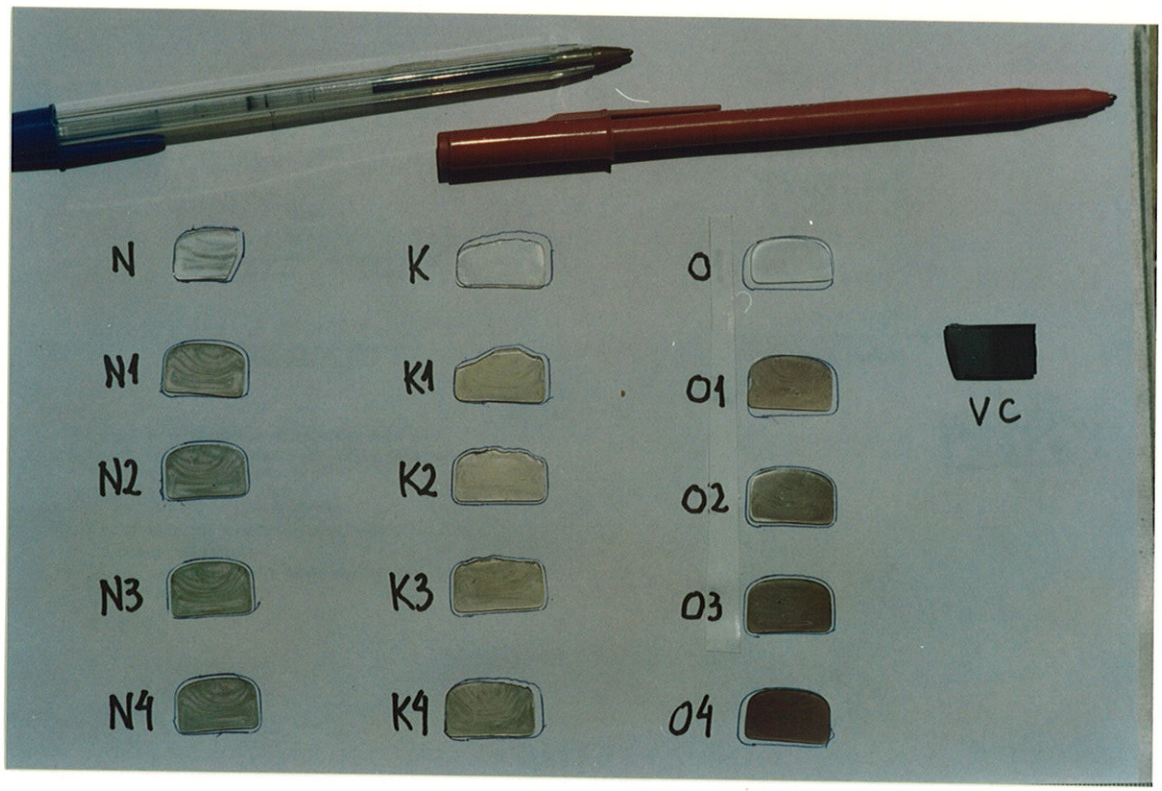

Figura 4.6.2.2 - Amostras N, K e O expostas ao sol em temperatura ambiente em torno de 25°C.

Destacam-se na figura 4.6.2.2 o fato de que a amostra N, que não recebeu tratamento térmico, apresenta regiões fotocrômicas. N1, N2, N3 e N4 quase não mostram variação de aspecto devido aos diferentes tempos de tratamento térmico. Como contraste observa-se o destacado escurecimento das amostras O. Neste caso o escurecimento é crescente com o tempo de tratamento térmico.

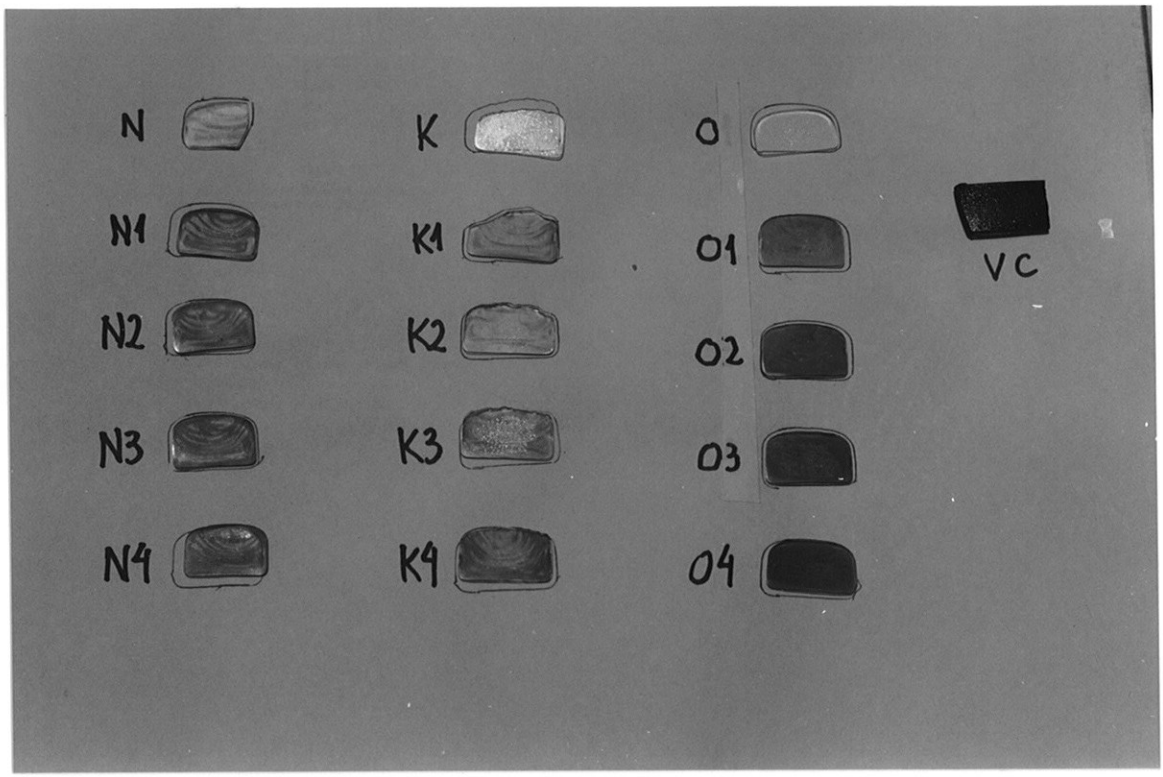

Figura 4.6.2.3 - Amostras N, K e O expostas ao sol previamente resfriadas a -18°C.

A figura 4.6.2.3 destaca novamente o maior grau de escurecimento das amostras quando frias. Apesar de não ficar claro na fotografia, o vidro comercial de óculos também fica mais escuro quando esfriado antes de ser exposto ao sol.

A foto da figura 4.6.2.4 mostra principalmente que as amostras O que mais escurecem também são mais lentas para clarear depois de terminada a exposição ao sol. Mesmo 30 minutos após estarem à sombra ainda não voltaram à coloração original da figura 4.6.2.1.

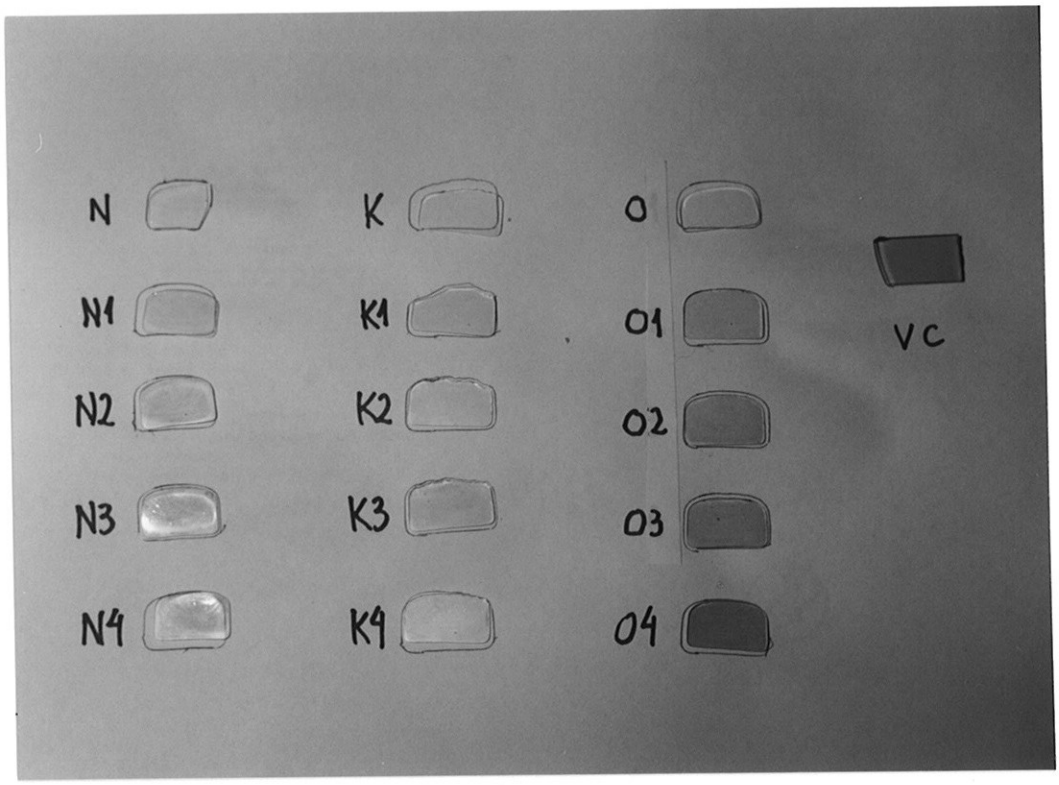

Figura 4.6.2.4 - Amostras N, K e O mantidas em ambiente com claridade fraca por 30 minutos após serem retiradas do sol.

4.7 Propriedades das Amostras A, C, D e E

A amostra A foi a primeira fundida num cadinho de platina. Sua composição básica é bem diferente das outras. O valor de R (equação 2.3.3.1) é 0,29. A concentração de cloro na mistura foi menor que nas outras amostras. Uma descrição dos programas de tratamento térmico destas amostras e dos espectros de absorção óptica foram dados em Takatohi e Watanabe (1995). Os tratamentos térmicos foram feitos em duas etapas como mostrado na tabela 4.7.1.

O espectro de absorção óptica adicional para amostras expostas à luz de uma lâmpada de mercúrio por 10 minutos é mostrada na figura 4.7.1. A forma deste espectro é semelhante à das amostras F e O. A amostra que mais escurece é a tratada a 620°C por duas horas. Uma comparação das amostras submetidas a tratamentos térmicos para nucleação a

diferentes temperaturas mostrou espectros de absorção óptica muito semelhantes aos da amostra A3. Entretanto, as amostras A6 e A8 (menor e maior temperatura de nucleação), mostraram maior escurecimento. Provavelmente a 460°C o processo de nucleação é muito lento e a 550°C já começa o processo de crescimento dos agregados. Estas amostras devem ter cristais de AgCl maiores.

Tabela 4.7.1 - Programas de tratamento térmico do vidro A.

	Nucleação		Crescimento		
Amostra	Tempo (h)	temper. (°C)	Tempo (h)	temper. (°C)	Espessura (mm)
A1	1,0	520	2,0	560	2.14
A2	1,0	520	2,0	590	2.08
A3	1,0	520	2,0	620	2.12
A4	1,0	520	2,0	650	2.10
A5	1,0	520	2,0	680	2.72
A6	1,0	460	2,0	620	2.71
A7	1,0	490	2,0	620	2.72
A8	1,0	550	2,0	620	2.71

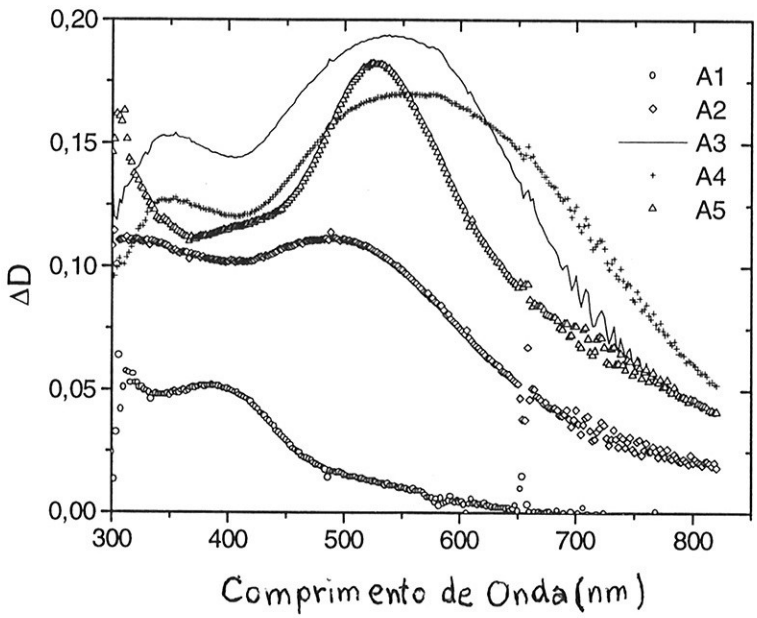

Figura 4.7.1 - Espectro de absorção óptica adicional para amostras tratadas a 520°C por 1,0 hora e a diferentes temperaturas entre 560 e 680°C por 2,0 horas.

De qualquer forma, este vidro com maior teor de sílica e pouco cloro adicionado na mistura, precisou ser recozido a temperaturas maiores e por mais tempo.

Outra característica deste vidro foi que as amostras escurecidas por exposição à luz UV, se guardadas ao abrigo da luz ambiente, mantinham-se escurecidas por longo tempo. Para voltarem a clarear deviam ser submetidas à iluminação de luz incandescente (optical bleaching).

A amostra C não ficou fotocrômica. Quando submetida a tratamento térmico adquiria uma coloração marron-laranja, (para tratamentos em torno de 560°C), e marrom-vermelho (para tratamentos em torno de 600°C). Esta coloração é atribuída a partículas coloidais de prata. Uma diferença no método de preparação deste vidro foi a tentativa de compactar o pó no cadinho por aquecimento a uma temperatura entre 800 e 900°C. Durante a permanência nesta temperatura intermediária é possível que uma grande parte do cloro tenha escapado da mistura, portanto, não estando disponível para a formação dos agregados de AgCl.

A amostra D, que também não ficou fotocrômica, foi feita num período em que o forno do laboratório esteve avariado. Por isto toda mistura foi compactada nas mesmas condições da amostra C e assim guardada por vários dias até ser possível fundir em outro forno. Neste forno a mistura foi aquecidada lentamente desde 1200°C até 1450°C em 3 horas. Este forno tinha as paredes cobertas de CuO (devido ao uso anterior). Quanto óxido de cobre pode ter entrado involuntariamente nesta amostra não foi investigado.

Em contraste com as amostras C e D, todas as outras foram colocadas no forno aquecido entre 1100 e 1200°C. Nesta temperatura a solubilidade do cloro na mistura é boa e as perdas devem ser pequenas.

A amostra E é igual a F. Observações qualitativas, de cor e comportamento durante exposição ao sol, mostraram que o processo de produção tinha uma boa reprodutibilidade.

Capítulo 5

Discussão de Aspectos Gerais, Conclusões e Futuros Trabalhos

5.1 Preparo dos Vidros

As técnicas de preparação mostraram-se satisfatórias para finalidade de produção de amostras para pesquisa de algumas propriedades. Alguns poucos testes de reprodutibilidade mostraram bons resultados (amostras E e F e a semelhança das amostras K, L e M). A comparação das fotos das amostras F com as amostras K, L, M, N e O mostram que as últimas apresentavam melhor homogeneidade na distribuição dos dopantes. A necessidade de um forno com capacidade para cadinhos maiores e mecanismo de agitação já foi mencionada para o caso de se desejar vidros bem homogêneos e boa qualidade óptica. Entretanto mesmo pesquisadores de laboratórios de ricas industrias reconhecem que seus ensaios não têm a qualidade dos vidros ópticos comerciais (ver seção 2.3.2 - Marquardt e Giuliani (1977)).

5.2 Dilatometria e Medidas de Densidade

As medidas de dilatometria são um meio muito prático para determinar a temperatura de amolecimento dilatométrico (viscosidade $10^{11,3}$ dPa·s) que ocorre para uma temperatura um pouco inferior à temperatura de amolecimento (viscosidade $10^{7,8}$ dPa·s). Para vidros fotocrômicos é a temperatura acima da qual deve ser feito o tratamento térmico para se obter a separação da fase de AgCl.

Além deste aspecto, a medida da viscosidade de um vidro pode dar alguma indicação de sua estrutura. Um grande número de átomos de oxigênio "non-bridging" diminui a viscosidade. Observações da viscosidade em função da temperatura para vidros de borosilicato alcalino foram a primeira indicação de que o número de coordenação do boro é dependente da composição e da temperatura (Araujo 1980b). Neste trabalho os resultados não são conclusivos pois só temos medidas para três composições (amostras N, K e O). Os

valores de T_g e T_d destas amostras (Tabela 4.1.1) parecem indicar que próximo de 500°C a viscosidade cresce para os vidros de menor teor de óxido alcalino. Uma observação qualitativa no momento em que estes vidros foram vertidos do cadinho (temperatura entre 1200 e 1400°C) indica que nesta faixa de temperatura os valores de viscosidade estão invertidos. O vidro N estava bem fluido e livre de bolhas, enquanto o vidro O estava menos fluido e com bolhas aprisionadas. Este fato é compatível com a proposta de Araujo (1980b) e Araujo e Smith(1980) e a observação de que a precipitação de AgCl foi crescente na ordem dos vidros O < K < N. A seqüência de idéias é:

- O íon Cl^- não pode se ligar a átomos de boro tetraédricos. Para estar dissolvido na matriz vítrea ou no fundido, o cloro deve estar ligado a um cátion da rede por uma ligação "nonbridging".
- ligações "nonbridging" diminuem a viscosidade do material. O vidro O, na temperatura de fusão, tinha maior viscosidade que o vidro N. Isto talvez implique que o vidro N pode dissolver maior quantidade de cloro durante a fusão. O vidro O tem menor viscosidade que o vidro N na temperatura de tratamento térmico. Isto implica que nesta temperatura o vidro N tem mais tendência a estar supersaturado de cloro.

Naturalmente para um resultado mais conclusivo seria necessária uma seqüência maior de amostras e outras medidas de análise estrutural. Entre estas medidas encontra-se o estudo da densidade em função da composição (Doweidar (1990) e Feil e Feller (1990) por exemplo).

5.3 Retroespalhamento Rutherford e a Análise Química do Produto Final

A preparação dos vidros fotocrômicos deste trabalho envolve uma fusão a alta temperatura. Nestas condições muitos componentes originais da mistura sofrem decomposição e volatilização em proporções nem sempre previsíveis. Além disto suas propriedades dependem de forma acentuada das proporções de alguns componentes, e das pequenas quantidades dos dopantes. Por isso é sempre conveniente ter a possibilidade de se obter a análise química do produto final. Em nosso caso seria conveniente ter as proporções finais de metais alcalinos e boro, as quantidades remanescentes dos dopantes: prata, cloro e

cobre; e eventualmente a quantidade de elementos não esperados (não sabemos que efeito pode resultar do enxofre colocado por meio do sulfato de cobre; volatiliza-se todo ou permanece em parte?).

O método de análise por RBS mostrou-se prático mas limitado. A vantagem principal é o fato de não necessitar de uma amostra padrão para a calibração da medida. A limitação principal foi de só ter podido determinar a quantidade da prata

5.4 Influência do Tratamento Térmico - Amostra F

5.4.1 Espectros de Absorção Óptica

Considerando os resultados de Anikin e Malinovsky (1979) e Seward III (1980) resumidos graficamente nas figuras 2.3.5.1 e 2.3.5.2 na seção 2.3.5, os espectros de absorção óptica adicional mostrados nas figuras 4.4.1.5 mostram de forma geral que os tratamentos térmicos acima de 550°C resultaram em vidros fotocrômicos em que a exposição à luz UV produz colóides de prata de formato próximo de elipsóides oblatos (bandas de absorção em torno de 400 e 500 nm. O deslocamento da banda de absorção inicialmente em torno de 500 nm para comprimentos de onda maiores em função de maiores temperaturas de tratamento térmico é coerente com o fato de que os agregados de AgCl formados serem maiores pois:

1. sobre agregados de AgCl de maior raio haverá uma tendência de se formar um colóide de Ag mais achatado
2. o tamanho das partículas coloidais formadas pode ser maior sobre agregados de AgCl maiores.

Os espectros das figuras 4.4.1.6, para amostras recozidas a 600°C por tempos diferentes, mostram um comportamento semelhante. O estreitamento da banda que se desloca entre 500 e 600nm à medida que aumenta o tempo de tratamento térmico pode sugerir que os agregados de AgCl adquirem uma distribuição de tamanhos mais estreita à medida que o tratamento prossegue.

A evolução da absorção com o tempo de exposição à luz para a amostra F15 na (figura 4.4.1.7) não apresenta um acentuado deslocamento da banda em 600 nm. Isto sugere que para a intensidade de iluminação utilizada o tamanho das partículas de prata coloidal

formadas não varia apreciavelmente. A figura 4.4.1.8 mostra o efeito da competição entre o escurecimento causado pela iluminação com luz UV e o clareamento térmico. Entretanto, estes dados não são suficientes para uma análise mais acurada da cinética dos processos.

5.4.2 Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS)

Os resultados do SAXS podem ser assim sumariados:

1. Tratamentos térmicos a partir de 550°C resultam em formação de partículas de superfície definida - os espectros de espalhamento seguem a lei de Porod.

   Seria necessário experimentar tratamentos térmicos mais longos, com temperaturas mais baixas, para ver se acabam por desenvolver espectros que seguem a lei de Porod.

2. Tratamentos térmicos de 0,5h no intervalo de temperatura de 550 a 620°C resultam em taxas de crescimento de agregados com variação linear com a temperatura (Figura 4.4.2.22).

3. Tratamentos térmicos a 600°C na faixa de tempo de 0,25 a 1,25h resultam em crescimento em que o cubo dos raios dos agregados tem variação linear com o tempo.

   Isto pode ser uma indicação de que o crescimento se dá por um processo de "coalescência de Ostwald" (ver seção 2.3.6). Entretanto se o crescimento da absorção em torno de 280 nm (Figura 4.4.1.3) for uma indicação do aumento da quantidade de AgCl precipitado a segunda condição para identificar o processo de "coalescência de Ostwald" não se verifica.

4. Os agregados têm formato aproximadamente esférico. Entretanto os valores de R_p sistematicamente menores que R_g indicam valores de S/V (equação 2.3.7.7) maiores que o esperado para superfícies esféricas.

5.5 Influência da Composição - Amostras K, L, M, N e O

Uma característica geral que chama a atenção nestas amostras é o fato de que o aumento de absorção óptica em torno de 290 nm, devido ao tratamento térmico a 600°C não varia com o tempo de tratamento no intervalo de 0,25 até 1,6 h. Atribuindo este aumento à quantidade de AgCl precipitado isto implica que a separação das fases se deu num tempo menor que 15 minutos. Durante o tempo subseqüente somente estariam em ação os processos de coalescência dos agregados. Para uma confirmação da hipótese, seria necessário a análise destas amostras por SAXS e microscopia eletrônica. A determinação dos tamanhos dos agregados formados também pode dar uma indicação da razão pela qual estes vidros, com exceção da amostra O, escurecem fracamente e clareiam muito rapidamente.

A rapidez e facilidade com que se obtém, por meio do tratamento térmico, a formação da fase fotocrômica nestes vidros contrasta com os dados em trabalhos similares (nos trabalhos da bibliografia os tempos e/ou as temperaturas de tratamento térmico são em geral maiores). Testes com a mesma base e concentrações diferentes de prata e cloro deverão ser feitos para verificar se um excesso de dopantes pode ser a causa deste fato.

Para tentar elucidar o motivo da pequena diferença de comportamento nos vidros L, K e M com diferentes teores de cobre será necessário um estudo com uso de fluorescência de Raio-X junto com EPR como o de Marquardt et al. (1977) para verificar como as diferenças de cobre na matriz se refletem no interior dos agregados de AgCl.

A influência da variação das proporções entre o óxido de metal alcalino e óxido de boro foi claramente evidenciada na série de vidros N, K e O. Parece evidente que o AgCl precipita mais facilmente na ordem: O < K < N. Isto é coerente com o resultado de Araújo e Smith (1980).

Entretanto um estudo com uma série mais completa em uma faixa de variação maior de R é desejável como proposta de futuros trabalhos. Ainda mais à frente, se houver interesse de desenvolvimento de um material com aplicação prática, é também importante investigar o efeito de se acrescentar outros óxidos que são comumente usados em vidro para manipular suas características de resistência química e propriedades ópticas.

Os espectros de absorção óptica adicional dos vidros desta série são bem diferentes dos das amostras F. A única exceção são as amostras O tratadas a 600°C por mais de 0,5h, que mostram espectro característico já discutido para a amostra F.

5.6 Conclusões

1. Foram preparados vários vidros com a propriedade do fotocrômismo. As diferentes amostras foram preparadas com variação na quantidade de íons Cu^{2+} introduzidos e na proporção de óxido alcalino dada pela relação $R = \frac{M_2O - Al_2O_3}{B_2O_3}$ (2.3.3.1). Diferentes porções de cada composição foram submetidos a diferentes programas de tratamento térmico. Os fatores mais importantes na determinação das propriedades fotocrômicas são o programa de tratamento térmico e a proporção de óxido alcalino.
2. Medidas de dilatometria resultaram em temperaturas de amolecimento dilatométrico, T_d, cerca de 100°C abaixo da temperatura ideal de tratamento térmico para formação dos agregados de AgCl.
3. Medidas de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) mostraram que em todos vidros preparados ficou retido cerca de 74% do elemento prata introduzido na mistura inicial.
4. Os espectros de absorção óptica adicional das amostras denominadas F e O foram característicos de partículas coloidais de prata de formato oblato formados sobre partículas de AgCl.
5. As análises por espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS) foram essenciais para estudar a evolução das dimensões dos agregados de AgCl formados durante os tratamentos térmicos. Mostraram também que os espectros de absorção óptica adicional característicos de partículas coloidais de prata sobre partículas de AgCl aparecem em amostras que tem espectro de espalhamento de raio-X característicos de partículas com superfície definida (que seguem a lei de Porod).

5.7 Futuros Trabalhos

1. Explorar a possibilidade de introduzir o íon Ag^+ por meio de troca iônica Garfinkel (1968) combinado com o uso de difusão estimulada por campo elétrico (Koizumi (1995)).
2. Usar a técnica de preparo de vidros fotocrômicos pelo processo sol-gel (Sakka (1982)) para obter objetos monolíticos ou para filmes finos.
3. Estudar aspectos estruturais destes vidros por meio de: espectroscopia infravermelha, espectroscopia Raman e ressonância nuclear magnética (NMR - neste caso usando o ^{11}B - Prabakar et al. (1990) por exemplo).
4. Buscar outras técnicas de análise química quantitativa do vidro (fluorescência de raio-X por exemplo).
5. Estender o uso da técnica de SAXS para a caracterização dos cristalitos de AgCl das outras amostras (K, L, M, N e O).
6. Com a entrada em operação (prevista para o 2º Semestre de 1996) do Laboratório Nacional de Luz Synchroton, estudar a possibilidade de monitorar o desenvolvimento da separação de fase durante o tratamento térmico (Craievich et al. (1993)).
7. Complementar a caracterização morfológica e de tamanho dos agregados com o uso de técnicas de microscopia eletrônica.
8. Estudar a possibilidade de se usar espectroscopia Raman de baixa freqüência para o estudo estrutural dos agregados na matriz vítrea (ver Malinovskii et al. (1989)). O método tem a vantagem de ser efetivo em regiões de irregularidade de pequeno tamanho e de não ser destrutivo para os espécimes a serem caracterizados.
9. Ampliar a série de amostras com variação da proporção de álcali e variação da concentração de prata e cloro.
10. Usar a experiência adquirida com a obtenção dos vidros fotocrômicos para o estudo de vidros fotosensíveis, vitrocerâmicas e vidros com nanocristais de semicondutores.

Referências Bibliográficas

ANIKIN, A. A. and MALINOVSKY, V. K. (1979) The Structure of Colour Centres in Photochromic Glass. Journal of Non-Crystalline Solids **34**:393-403.

ARAUJO, R. J. (1977) Photochromic Glass. In Treatise on Materials Science and Technology Vol. **12**. Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation Ed. Tomozawa, M., Doremus, R. H. pp. 91-122. Academic Press - New York.

ARAUJO, R. J. (1980a) Photochromism in Glasses containing Silver Halides. Contemporary Physics **21**(1):77-84.

ARAUJO, R. J. (1980b) Statistical Mechanical Model of Boron Coordination. Journal of Non-Crystalline Solids **42**:209-230.

ARAUJO, R. J. (1984) The effect of base glass on the temperature dependence of the darkeneing of photochromic glasses. Physics and Chemistry of Glasses **25**(3):91-94.

ARAUJO, R. J., BORRELLI, N. F. and NOLAN, D. A. (1979) The influence of electron-hole separation on the recombination probability in photochromic glasses. Philosophical Magazine B **40**(4):279-289.

ARAUJO, R. J. and SMITH, D. W. (1980) The effect of boron coordination on halogen solubility, nickel colour, and photochromism in potassium aluminoborosilicate glasses. Physics and Chemistry of Glasses **21**(3):114-119.

ARMISTEAD, W. H. and STOOKEY, S. D. (1964) Photochromic Silicate Glasses Sensitized by Silver Halides. Science 144:150-154.

BORRELLI, N. F., CHODAK, J. B. and HARES, G. B. (1979) Optically induced anisotropy in photochromic glasses. Journal of Applied Physics **50**(9):5978-5987.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex. 1
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2506
INSTITUTO DE FÍSICA

BORRELLI, N. F. and SEWARD III, T. P. (1979) Photoinduced optical anisotropy and color adaptation in silver containing glasses. Appl. Physics Letters **34**(6):395-397.

BROWN, F. C. and WAINFAN, N (1957) Photolytic Darkening and Eletronic Range in AgCl. Physical Review **105**(1):93-102.

CAURANT, D.; GOURIER, D.; PRASSAS, M. (1992) Electron-paramagnetic-resonance study of silver halide photochromic glasses: Darkening mechanism. Journal of Applied Physics **71**(3):1081-90

CAURANT, D.; GOURIER, D.; VIVIEN, D.; PRASSAS, M. (1993) Bleaching mechanism of silver halide photochromic glasses. Journal of Applied Physics 73(4):1657-68.

CHU, W. K., MAYER, J. W. and NICOLET, W. (1978) Backscattering Spectrometry. Academic Press, Boston, 384 p.

CRAIEVICH, A. F., ALVES, O. L. and BARBOSA, L. C. (1993) SAXS study of nucleation and growth of $CdTe_{(1-x)}S_x$ semiconductor nanocrystals in borosilicate glass. Journal de Physique IV Coloque C8, suppl Journal de Physique I, **3**:373-376.

DOREMUS, R. H. (1964) Optical Properties of Small Gold Particles. J. Chem. Phys. **40**:2389-2396.

DOREMUS, R. H. (1964) Optical Properties of Small Silver Particles. J. Chem. Phys. **42**:414-417.

DOWEIDAR, R. (1990) Consideration of the boron oxide anomaly. Journal of Materials Science **25**:253-258.

DOYLE, W. T. (1960) Coagulation, Optical Absorption and Photoconductivity of Colloid Centres in Alkali Halides. Proc. Physical Society (London) **75**:649-663.

FEIL, D and FELLER, S. (1990) The Density of Sodium Borosilicate Glasses Related to Atomic Arrangements. Journal of Non-Crystalline Solids **119**:103-111.

FENG XIULING; GAO WENHUA (1989) Effect of phase separation on the optical properties of photochromic glasses containing silver halides. Journal of Non-Crystalline Solids **112**(1-3):302-5.

GARFINKEL, H. M. (1968) Photochromic Glass by Silver Ion Exchange. Applied Optics **7**(5):789-794.

GLATTER, O. (1991) Small-angle scattering and light scattering. In Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introdution to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems Ed. P. Lindner and Th. Zemb pp. 33-82.

GLIEMEROTH, G. and MADER, K. H. (1970) Phototropic Glass. Angew. Chem. internat. Edit. **9**(6):434-445.

GOURIER, D.; CAURANT, D. (1993) Mechanism of photochromism in nanometer size silver halide particles. Annales de Chimie [Science des Materiaux] **18**(5-6):319-28

GUINIER, A. (1963) X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. p. 323 W. H. Freeman and Company - San Fransisco.

HARES, G. B. and SEWARD III, T. P. (1980) Thermo-Chemical Effects in Photochromic Glasses. Journal of Non-Crystalline Solids **38&39**:205-210.

HOLLOWAY, D. G. (1973) The Physical Properties of Glass. Wykeham Publications (London) LTD - London.

IKUSHIMA, A. J. (1994) Recent topics of optoelectronic materials in Japan: a review. Journal of Non-Crystalline Solids **178:**1-8.

KAWAMOTO, T., KIKUCHI, R., KIMURA, Y. (1976) Photochromic glasses containing silver chloride. Part 1. Effects of glass composition on photosensitivity. Physics and Chemistry of Glasses **17**(2):23-26.

KOIZUMI, K. (1995) Prospective Views on New Glasses for Optoeletronics Applications. in Primeiro Simpósio Nacional de Vidros - Publicação ACIESP nº 94(1):29-45.

LIFSCHITZ, I. M. and SLYOZOW, V. V. (1961) J. Phys. Chem. Solids **19**:35

MALINOVSKII, V. K., NOVIKOV, V. N., SOKOLOV, A. P., DODONOV, V.G. (1989) Inelastic scatter of light on the surface vibrational modes of microcrystals in a photochromic glass. Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry **15**(2):84-89

MARQUARDT, C. L., GIULIANI, J. F. and WILLIAMS, R. T. (1976) Darkening mechanisms in silver-halide photochromic glasses: Flash photolysis and ESR studies. Journal of Applied Physics **47**(11):4915-4925.

MARQUARDT, C. L., GIULIANI, J. F. and GLIMEROTH, G. (1977) A study of copper ions in silver-halide photochromic glasses. Journal of Applied Physics **48**(9):3669-3679.

MARQUARDT, C. L and GLIMEROTH, G. (1979) Formation of metallic silver on silver-halide surfaces: Flash-photolysis experiments on silver-halide photochromic glasses. Journal of Applied Physics **50**(7):4584-4590.

MEGLA, G. K. (1966) Optical Properties and Applications of Photochromic Glass. Applied Optics **5**(6):945-960.

MIE, G. (1908) Beiträge zur Optik trüber Medien speziell Kolloidaler Metallösungen. Ann. Phys. **25**:377-445.

MORIMOTO, S. and MISHIMA, M. (1980) Effect of Composition on Darkening and Fading Characteristics of Silver Halide Photochromic Glass. Journal of Non-Crystalline Solids **42**:231-238.

MORIYA, Y. (1974) Some Factors Influencing the Absorption Spectra Induced by Irradiation with UV Rays in Photochromic Glasses Containing Silver Halide Crystals. in Tenth International Congress on Glass, Kyoto Japan, The Ceramic Society of Japan. Edited by M. Kunugi, M. Tashiro, N. Saga. pp. (5-53) - (5-60).

MORIYA, Y. (1976) Absorption Bands due to Silver Particles in the Glasses Containing Halogen Ions. Journal of Non-Crystalline Solids **21**:233-241.

MOSER, F., NAIL, N. R. and URBACH (1959) Optical Absorption Studies of the Volume Photolysis of Large Silver Chloride Crystals. J. Phys. Chem. Solids **9**:217-234.

PASCOVA, R., GUTZOW, I., SCHMELZER, J. (1990) A model investigation of the process of phase formation in photochromic glasses. II. Theory of phase formation and Ostwald ripening in viscoelastic media. Journal of Materials Science **25**(2A):921-31.

PRABAKAR, S.; RAO, K.J.; RAO, C.N.R. (1990) ^{11}B NMR spectra and structure of boric oxide and alkali borate glasses. Proceedings of the Royal Society of London, Series A [Mathematical and Physical Sciences] **429**(1876):1-15.

RAWSON, H. (1967) Inorganic Glass-Forming Systems. Academic Press, London.

RAWSON, H. (1980) Properties and Applications of Glass. Elsevier Scientific Publishing Company, Amterdam.

RINCON, J.M.; MARQUEZ, H.; RIVERA, E. (1991) Electron microscopy and EDX-microanalysis of photochromic silver halide glasses of the composition systems Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 and Na_2O-CaO-SiO_2 Journal of Materials Science **26**(5):1192-8

SAKKA, S. (1982) Gel Method for Making Glass. In Treatise on Materials Science and Technology Vol. **22**. pp. 129-167. Academic Press - New York.

SAKKA, S., MATUSITA, K., KAMIYA, K., (1974) Properties of Silver Halide Photochromic Glasses. in Tenth International Congress on Glass, Kyoto Japan, The Ceramic Society of Japan. Edited by M. Kunugi, M. Tashiro, N. Saga. pp. (5-61) - (5-67).

SEITZ, F. (1951) Speculation on the Properties of the Silver Halide Crystals. Reviews of Modern Physics **23**(4):328-352.

SIGEL Jr., G. H. (1977) Optical Absorbtion of Glasses. In Treatise on Materials Science and Technology Vol. 12. Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation Ed. Tomozawa, M., Doremus, R. H. pp. 5-89. Academic Press - New York.

STOOKEY, S. D. and ARAUJO, R. J. (1968) Selective Polarization of Light Due to Absorption by Small Elongated Silver Particles in Glass. Applied Optics **7**(5):777-779.

SVERGUN, D. I. (1991) General Theorems of Small-Angle Scattering by Disperse Systems. In Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introdution to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems Ed. P. Lindner and Th. Zemb pp. 83-98.

SVERGUN, D. I. (1992) Determination of the Regularization Parameter in Indirect-Transform Methods Using Perceptual Criteria. Journal of Applied Crystalography **25**:495-503.

SVERGUN, D. I., SEMENYUK, A. V. and FEIGIN, L. A. (1988) Small-Angle-Scattering-Data Treatment by Regularization Method. Acta Cryst. **A44**:244-250.

SEWARD, III, T. P. (1980) Coloration and Optical Anisotropy in Silver-Containing Glasses. Journal of Non-Crystalline Solids **40**:499-513.

TAMMANN, G. (1933) Der Glaszustand, Voos, Leipzig.

TAKATOHI, U. E. and WATANABE, S. (1995) Photochromic Glass with Silver Halides. in Primeiro Simpósio Nacional de Vidros - Publicação ACIESP nº 94(2):177-184.

TICK, P. A., SEWARD III, T. P. and BUTLER, B. L. (1979) Optically detected transitions in photochromic glass. Physics and Chemistry of Glasses **20**(6):142-147.

TROTTER, D. M., JR. (1991) Photochromic and photosensitive glass. Scientific American **264**(4):56-61.

WAGNER, C. (1961) Zs. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **65**:581

WOGGON, U. and GAPONENKO, S.V. (1995) Excitons in quantum dots. Physica Status Solidi B **189**(2):285-343

YOFFE, A. D. (1993) Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. Advances in Physics **42**(2):173-266.

ZARZYCKI, J. (1991) Glasses and the vitreous state. Cambridge University Press, Cambridge.