E R R A T A

<u>Localização</u>	<u>Onde se lê</u>	<u>Leia-se</u>
Agradecimentos	Nei Vugman	Ney Vernon Vugman
Resumo	2,715 Å	2,72 Å
Abstract	2.715 Å	2.72 Å
pág. 1, 3º§	O vidro é uma substância homogênea	O vidro é uma substância sólida homogênea
pág.25 (3ª linha sup.)	instantânea	instantânea
pág.26 (1ª fórmula)	$c_2 = \frac{45}{8} \frac{\dots}{\omega^2}$	$c_2 = \frac{45}{8} \frac{\dots}{e^2}$
pág.39 (fórmula 45)	$- D_4 e^{-d_4 t}$	$+ D_4 e^{-d_4 t}$
	$+ \dots + D_{(k+1)} e^{-d_1 t} + \dots$	$+ \dots + D_{(k+1)} e^{-d_1 t} + \dots$
pág.40 (3ª linha, 1º§)	duranee	durante
pág. 63 (no gráfico)	$i2H$	$2H$
pág. 98 (tabela)	2,715	2,72
pág. 101 (5ª linha inf.)	lembrando que $v=3533 \text{ cm}^{-1}$	lembrando que $\Delta v=3533 \text{ cm}^{-1}$
pág. 102 (2ª linha inf.)	C''	c''
pág. 103 (6ª linha inf.)	2,715 Å	2,72 Å
pág. 106 (2ª linha inf.)	avaliemos $\alpha_M=2,7 \text{ Å}^3$	avaliemos $\alpha_H=0,15 \text{ Å}^3$ e $\alpha_M=2,7 \text{ Å}^3$
pág. 108 (3ª linha sup.)	EV	eV
pág. 116	Coeficiente de determinação	Coeficiente de correlação

N.T. 447

WALTER MAIGON PONTUSCHKA

SBI-IFUSP

305M810T0447

**RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE CENTROS
DE HIDROGÊNIO EM VIDROS ALUMINO-BORATOS DE BÁRIO**

Walter Maigon Pontuschka
Angelica *Hechen*
Sadao Sasaki

Tese de doutoramento apresentada ao
Instituto de Física da Universidade de
São Paulo.

1979

À minha mãe

À Nêdia

Ao Maigon e Maurício

Aos meus amigos

AGRADECIMENTOS

Expressamos nossos agradecimentos:

- ao Prof. Angelo Piccini pela orientação durante a execução deste trabalho;
- ao Prof. Adli Bishay por ter iniciado, durante sua estada no nosso Laboratório, a linha de pesquisa em ví-dros.
- ao Prof. Sadao Isotani pelas importantes sugestões, discussões e apoio durante a realização da pesquisa;
- aos Professores Manuel Lopes Siqueira, Nei Vugman e José Roberto Leite pelas valiosas sugestões, conse-lhos e encorajamento em fases decisivas do trabalho;
- aos Professores Spero Morato, Osvaldo Sala e Paulo Sêr-gio Santos por cederem equipamento complementar e pe-las oportunas sugestões;
- ao Prof. Flávio Fontenelle e aos Senhores Oswald Cap-pello, Paulo Balbachan e Francisco de Paula Oliveira, pela assistência técnica;
- a Marli César Paternostro, pela dedicação ao datilogra-far esta tese;
- aos meus colegas, pelo apoio;
- às Instituições FAPESP, CNPq e FINEP pelo apoio finan-ceiro.

RESUMO

As diferentes formas com que o hidrogênio pode ocorrer nos vidros alumino-boratos de bário, ora na formação de ligações covalentes, ora ocupando posições intersticiais formando centros atômicos foram investigados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e por medidas complementares de absorção no infravermelho. O estudo de cinética do centro de hidrogênio intersticial H_i^O revelou a presença de três tipos de armadilhas, com energias de ativação de $(0,32 \pm 0,06) \text{ eV}$; $(0,15 \pm 0,02) \text{ eV}$ e $(0,10 \pm 0,02) \text{ eV}$. Um estudo experimental da cinética do centro de elétron do boro (BEC), descoberto por D.L. Griscom, também foi realizado, incluindo o decaimento do BEC por exposição à luz visível, o que produziu o aumento de centros H_i^O , observados por RPE, indicando a presença de centros H_i^+ , ou prótons. Por outro lado, medidas de absorção no infravermelho de vidro hidrogenado revelaram a presença de pontes O-H...O. As distâncias entre átomos de oxigênio que encontramos são 2,69; 2,71 e 2,715 Å. Sugerimos que a cada distância corresponde o lado de um polígono da cadeia de B-O, formadora do vidro. Propomos um modelo para o centro H_i^O , no qual os átomos de hidrogênio são capturados pelos polígonos por meio de forças atrativas de van der Waals. Avaliando a energia de van der Waals para polígonos de n lados e 2,70 Å de aresta, comparamos os resultados com as energias de ativação fornecidas por RPE, para determinar os números de lados dos polígonos ($n = 5, 6$ e 7). Acrescentamos a este trabalho um estudo de RPE de centros de prata em vidros alumino-boratos de bário irradiados com raios X a 77 K. Em contraste com o que acontece com o hidrogênio, a presença de prata nos vidros altera consideravelmente as dimensões dos anéis de B-O. A constatação da ausência de centros Ag_2^+ sugere que a prata encontra dificuldade para difundir nestes vidros.

ABSTRACT

The different ways in which hydrogen can occur in barium alumino-borate glasses, either forming covalent bonds, or occupying interstitial positions forming atomic centers, were investigated by electron paramagnetic resonance (EPR) and complementary infrared absorption measurements.

A study of the kinetics of interstitial hydrogen centers H_i^O revealed the presence of three kinds of traps, whose activation energies are $(.32 \pm .06)\text{eV}$; $(.15 \pm .02)\text{eV}$ and $(.10 \pm .02)\text{eV}$. An experimental study of the kinetics of boron electron centers (BEC) was also carried out, including the decay of BEC when exposed to visible light. This exposure produced an increase of H_i^O centers, as observed by EPR, indicating the presence of H_i^+ centers, or protons. On the other hand, I.R. absorption measurements of hydrogenated glass revealed the presence of O-H...O bonds. The distances between oxygen atoms were found to be 2.69; 2.71; and 2.715 Å. We suggest that each of these distances corresponds to a side of a polygon of the chain of B-O in the glass network. We propose a model for the H_i^O center where the hydrogen atoms are trapped by the polygons by means of attractive van der Waals forces. Evaluating the van der Waals energy for polygons of n sides, each side measuring 2.70 Å, we compared the results with activation energies given by EPR, to determine the number of sides of the polygons ($n = 5, 6$ and 7). We studied, in addition, the EPR spectra of silver centers in barium alumino-borate glasses irradiated with X-rays at 77 K. In contrast to the behavior of hydrogen, the presence of silver in the glasses produces considerable alterations in the dimensions of the rings of B-O. The absence of Ag_2^+ suggests that silver has difficulty in diffusing in these glasses.

Í N D I C E

	pág.
INTRODUÇÃO	1
 CAPÍTULO I - ESTRUTURA, INTERAÇÃO HIPERFINA E CINÉTICA DOS CENTROS DE COR EM VIDROS: TEORIA DA ES- TRUTURA DOS VIDROS E DA CINÉTICA DE CENTROS	5
1. Estrutura dos vidros	5
2. Identificação e análise das linhas de RPE de centros de cor nos vidros alumino-boratos de bário, irradia- dos com raios X	12
3. Centros paramagnéticos em vidros alumino-boratos de bário irradiados, contendo prata	26
4. Pontes de hidrogênio	31
5. Cinética de decaimento e crescimento dos centros de cor	33
 CAPÍTULO II- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	40
1. Procedência e preparo das amostras	40
2. Espectrômetro de RPE	40
3. Calibração do campo magnético externo	43
4. Controle de temperatura	45
5. Irradiação com raios X, luz visível e U.V. a 77 K ..	47
6. Estudo de RPE da cinética dos centros de cor	50
7. Crescimento e decaimento de centros de cor sob a ação de irradiação	52
8. Hidrogenação de vidros	54
9. Medidas de absorção no infra-vermelho de vidros hí- drogenados	55

CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	57
1. Bases experimentais do nosso modelo do mecanismo de formação de centros de hidrogênio em vidros alumino-boratos de bário	57
2. Cinética do H_i^0	77
3. Cinética do BEC	85
4. Estudo dos centros produzidos pela irradiação com raios X de vidros alumino-boratos de bário contendo prata	89
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES ...	97
1. Confirmação da ocorrência de hidrogênio nos vidros alumino-boratos de bário e a indicação de que formam hidroxilas e pontes de hidrogênio entre átomos de oxigênio	97
2. Efeito da irradiação com raios X ou U.V. sobre as ligações covalentes entre átomos de hidrogênio e oxigênio	99
3. Verificação indireta da presença de prótons livres (ou centros H_i^+) além de H_i^0 , induzidos por irradiação com raios X	100
4. Aplicação da ponte de hidrogênio na determinação das dimensões das arestas dos polígonos de oxigênio nos vidros alumino-boratos de bário hidrogenados	103
5. Modelo para os centros H_i^0	104
6. Contribuição dos centros de cor para o estudo estrutural dos vidros	108
7. Dados sobre outros centros de cor: efeito da irradiação de raios X sobre o centro de Fe^{+++}	109
BIBLIOGRAFIA	111
APÊNDICE - Cálculo numérico das constantes de ajuste das curvas teóricas de decaimento isotérmico do BEC	115

INTRODUÇÃO

O estudo da estrutura das substâncias amorfas não apresenta as mesmas facilidades que o das substâncias cristalinas devido à inaplicabilidade das poderosas técnicas de difração de raios X e de nêutrons lentos. No sentido de se obter informações detalhadas sobre a acomodação das unidades estruturais que constituem os materiais amorfos como os vidros, muitas técnicas têm sido utilizadas, com maior ou menor êxito. A absorção óptica e a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) figuram com destaque como as mais eficazes nas últimas décadas.

Um bom artifício, utilizado com sucesso, é a comparação da estrutura das unidades que integram os vidros, com o posicionamento geométrico dos átomos nos compostos cristalinos possuindo composição análoga. Assim, pode-se aplicar as técnicas usualmente adotadas para estudar as estruturas cristalinas e estabelecer um paralelo com a estrutura dos vidros de composição semelhante. A validade dessa comparação é testada comparando os resultados de RPE e ressonância magnética nuclear.

O vidro é uma substância homogênea que resulta do super-esfriamento de um líquido, de modo que os átomos constituintes não têm a possibilidade de se ordenarem para formar estrutura cristalina. Os vidros são formados com maior facilidade a partir de líquidos de alta viscosidade, nos quais a mobilidade dos átomos é menor. A transição da fase líquida para a fase sólida durante a formação do vidro não é definida, como no caso da solidificação de uma substância que se cristaliza e que tem ponto de solidificação bem determinado. O aquecimento de um vidro torna-o

gradualmente maleável e fluído, passando por uma faixa de temperaturas na qual reúne simultaneamente propriedades de líquido e de sólido.

Os vidros do tipo que nos ocupamos pertencem à categoria dos isolantes e são preparados pela fusão de uma mistura homogeneizada de óxidos. Um desses óxidos forma uma estrutura enca-deada em que cada átomo, elemento formador, está coordenado com um número definido de átomos de oxigênio, que estabelecem pontes com outros átomos do elemento formador. Estes átomos de oxigênio serão denominados, no decorrer deste trabalho, por átomos de oxigênio intermediário ("bridging oxygen"). Os átomos de oxigênio que não estabelecem pontes serão designados por átomos de oxigênio não intermediário ("non-bridging oxygen").

Os óxidos formadores mais importantes são os de silício, boro e fósforo. O óxido de alumínio também figura como formador da cadeia, mas não tem a capacidade, por si só, de vitrificar. Os demais óxidos que entram na composição do vidro são os óxidos modificadores, como os alcalinos e alcalino-terrosos, que são adicionados para controlar as propriedades físicas, como o coeficiente de dilatação térmica, resistência à corrosão e umidade e temperatura de fusão, para citar algumas. Os óxidos modificadores fornecem o oxigênio à cadeia, enquanto o íon metálico é atraído pelo oxigênio não intermediário, na vizinhança do qual passa a desempenhar o papel de compensador de carga. Esta posição também é ocupada por íons de impurezas metálicas e costuma ser denominada posição intersticial, em analogia com posição semelhante ocupada por impurezas em estruturas cristalinas. Da mesma forma, se um átomo de impureza substituir um átomo formador, irá ocupar posição substitucional.

A primeira vez que se teve notícia da aplicação da res

sonância paramagnética eletrônica ao estudo de vidros foi em 1953, quando Yasaitis e Smaller⁽¹⁾ obtiveram espectros de variadas com posições de vidros, irradiados com raios γ . Obviamente, qualquer tentativa de explicação mais detalhada era impraticável devido à ausência de teoria específica.

Em 1955 surgiu o primeiro modelo teórico, desenvolvido por R.H. Sands⁽²⁾, que estudou íons de Cu^{++} em vidros ternários, compostos pelo óxidos de silício, sódio e cálcio. Esta teo ria, que se aplica tanto a vidros como a sólidos policristalinos, foi posteriormente desenvolvida por Neiman e Kivelson⁽³⁾ ao estu darem as formas de linha de RPE em um complexo de cobre vitrificado a 77 K.

O objetivo deste trabalho prende-se à investigação dos produtos dos danos de irradiação com raios X e U.V. em vidros alu mino-boratos contendo 30% de óxido de bário, com ênfase ao estudo do hidrogênio que ocorre como impureza. Estes vidros apresentam grande resistência à penetração de raios X devido à presença de bário, o que sugere a viabilidade de sua aplicação na blindagem contra radiações. É evidente o interesse de investigações so bre centros induzidos por irradiação que ainda não foram estudados sistematicamente. Dentro desta categoria encontram-se o centro de hidrogênio intersticial H_i^0 (análogo ao centro U^2 nos com postos cristalinos) e o centro de elétron do boro ("boron electron center" ou BEC), que estudamos em detalhe. Vamos mostrar tam bém que nos vidros em estudo, quando irradiados com raios X a 77 K, além da produção de centros H_i^0 , são formados também centros H_i^+ ou prótons. Como os prótons não podem ser detectados por RPE, a demonstração da sua existência é feita por via indireta.

Um outro centro importante que se obtém pela irradia-

ção dos vidros boratos é o centro de buraco do boro e oxigênio ("boron-oxygen hole center" ou BOHC), que tem recebido a maior atenção dos pesquisadores, sendo por isso o mais conhecido.

Acrescentamos a este trabalho um estudo de vidros com a mesma constituição básica, contendo impureza de prata, investigando o efeito da variação da quantidade relativa dos óxidos componentes sobre as constantes hiperfinas e fatores espectroscópi-cos de cada centro observado.

Tendo realizado um estudo sobre a cinética dos centros H_i^O e do BEC por meio de RPE e efetuado um estudo de absorção no infravermelho de vidros não irradiados para observar o espectro de pontes de hidrogênio e da hidroxila, vamos mostrar como estas informações podem trazer ao nosso conhecimento mais detalhes sobre a estrutura dos vidros.

CAPÍTULO I

ESTRUTURA, INTERAÇÃO HIPERFINA E CINÉTICA DOS CENTROS DE COR EM VIDROS: TEORIA DA ESTRUTURA DOS VIDROS E DA CINÉTICA DE CENTROS

1. Estrutura dos Vidros

Em 1932, Zachariasen⁽⁴⁾ desenvolveu um estudo pioneiro para explicar o arranjo atômico dos vidros. Quatro condições básicas para a fácil formação dos vidros foram estabelecidas: (1) um átomo de oxigênio é coordenado com átomos A em número não maior do que 2; (2) o número de átomos de oxigênio, coordenados com um átomo A, deve ser pequeno (3 ou 4); (3) os poliedros de átomos de oxigênio compartilham os vértices entre si, o que não acontece com as arestas e com as faces; (4) pelo menos três vértices em cada poliedro de átomos de oxigênio devem ser compartilhados. Assim, os óxidos SiO_2 e GeO_2 , por exemplo, formam vidros com menor facilidade do que B_2O_3 , devido ao número de coordenação maior do Si e Ge. Os raios iônicos dos cátions dos óxidos modificadores devem ser grandes para evitar devitrificação e a carga deve ser pequena para evitar que as forças de repulsão entre os cátions sejam grandes. Cátions típicos que satisfazem a essas exigências são Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} e Pb^{++} .

O que distingue propriamente os vidros dos sólidos cristalinos ou policristalinos é a ausência de simetria e periodicidade estrutural nos primeiros (V. Fig. 1). Esta diferença é marcante na análise por raios X: o diagrama de um pó cristalino fornece anéis finos e nítidos, em contraste com o diagrama de um vidro, no qual os anéis são difusos. Mesmo nos casos em que as uni

dades estruturais dos vidros apresentam simetria local, a orientação das mesmas se dá inteiramente ao acaso.

Fig. 1 - Representação bi-dimensional da estrutura de um cristal e de um vidro (Zachariasen).
 (a) Cristal.
 (b) Vidro.

As forças que atuam entre os átomos dos vidros são de natureza semelhante às existentes nos cristais, de modo que a energia da estrutura dos vidros é apenas um pouco maior do que a dos cristais dos óxidos correspondentes. O estudo de raios X confirma a natureza amorfa, tanto dos vidros, como dos líquidos. Entretanto, nos vidros, a vizinhança de cada átomo é constante, o que permite caracterizá-los como sólidos cuja célula unitária tem dimensão ilimitada. Nos líquidos, a vizinhança de cada átomo, ou grupo de átomos, muda a cada instante.

Em 1937, Warren⁽⁵⁾ investigou a estrutura dos vidros e dos líquidos analisando o padrão de raios X pelo método de Fourier, que fornece diretamente o número de átomos que se deve encontrar a uma dada distância de um átomo considerado. Estudando o SiO_2 vítreo, o método permitiu determinar a distância entre o átomo de silício e os vizinhos de oxigênio mais próximos ($1,62 \text{ \AA}$) e confirmou que o número de coordenação do silício é 4. A orientação de cada tetraedro de átomos de oxigênio contendo um átomo de silício no centro se dá completamente ao acaso e o esquema das ligações é homogêneo e se propaga por todo o material sem solução de continuidade. A hipótese de que os vidros poderiam ser formados de uma infinidade de cristais extremamente pequenos é inaceitável, uma vez que não se observou a existência de espalhamento de raios X de baixo ângulo.

Para se chegar a uma compreensão sobre a estrutura dos vidros estudados neste trabalho (30% mol de BaO ; concentrações de 5, 10 e 20% mol de Al_2O_3 e respectivas concentrações complementares de B_2O_3), é necessário fazer antes um comentário sobre a estrutura dos vidros binários, contendo apenas um óxido alcalino em adição ao B_2O_3 .

Em estudo de difração de raios X em vidros boratos contendo concentrações variadas de Na_2O , Biscoe e Warren⁽⁶⁾ demonstraram que a adição de um óxido alcalino ao vidro de B_2O_3 acarreta o aparecimento de unidades estruturais contendo átomos de boro tetra-coordenados com átomos de oxigênio, em adição aos átomos de boro tri-coordenados. As distâncias entre átomos de oxigênio mais próximos são de $2,4 \text{ \AA}$ no caso da coordenação tri-angular e $2,5 \text{ \AA}$ na coordenação tetraédrica. No triângulo de BO_3 a distância B-O é $1,39 \text{ \AA}$, menor do que se espera somando os raios iônicos de Pauli ($1,40 \text{ \AA}$ do oxigênio e $0,20 \text{ \AA}$ do boro)⁽⁷⁾.

As propriedades físicas, como densidade e coeficiente de expansão apresentam máximos e mínimos, que são explicados em termos da capacidade de um átomo de boro mudar a sua coordenação de 3 para 4, em função do aumento de óxido alcalino na composição do vidro. Os íons de sódio ocupam os espaços da cadeia de B-O, distribuídos ao acaso. O aumento de boro tetra-coordenado acarreta o aumento de oxigênio ligado apenas a um átomo de boro, o qual atrai o íon alcalino para efeito de compensação de carga. Quando a concentração de Na_2O ultrapassa 13% em peso, desaparece a tendência de aumento do número de átomos de boro tetra-coordenado, uma vez que a quantidade de íons Na^+ e de oxigênio não saturado é suficiente para fornecer vizinhança adequada para ambos, de modo que a energia da estrutura seja mínima. Este comportamento é conhecido como a anomalia do óxido de boro.

Dados experimentais abrangendo elongação de fibras de vidro, viscosidade e expansão térmica, permitiram Abe⁽⁸⁾ formular dois postulados sobre a estrutura dos vidros alcalino-boratos e borosilicatos:

1) os tetraedros de BO_4 não formam ligações diretas entre si;

2) um triângulo de BO_3 pode formar no máximo, uma única ligação com o tetraedro BO_4 .

Outra conclusão que pode ser extraída do mesmo trabalho, podemos enumerar como 3º postulado de Abe:

3) os átomos de oxigênio não intermediários somente aparecem ligados aos triângulos de BO_3 , estando ausentes nos tetraedros BO_4 .

Discutindo as possíveis unidades estruturais dos vidros alcalino-boratos, Beekenkamp⁽⁹⁾ confirmou o 1º e o 3º postu

lado de Abe. O 2º postulado não resistiu à análise relativa a condições de equilíbrio termodinâmico.

As três unidades estruturais predominantes nos vidros alcalinos-boratos, segundo Beekenkamp, estão representadas na Fig. 2.

Fig. 2 - Unidades estruturais em vidro alcalino-borato.

- a. Triângulo de BO_3 .
- b. Oxigênio não intermediário com a carga compensada pela proximidade de um íon alcalino M^+ .
- c. Tetraedro de BO_4 com carga compensada.

Nos vidros boratos alcalino-terrosos cada íon metálico, por ser divalente, atua como compensador de carga para duas unidades estruturais. Entretanto, a compensação da carga de um par de tetraedros BO_4 com o íon metálico M^{++} situado entre ambos é desfavorável energeticamente em comparação com um par de tetraedros ligados entre si, além da necessária compensação de carga. Com base nestes fatos, Beekenkamp enunciou duas regras sobre a estrutura dos vidros boratos alcalino-terrosos:

- 1) cada tetraedro de BO_4 é ligado a outro tetraedro, formando duplo tetraedro B_2O_7 .

2) os oxigênios não intermediários ocorrem somente nos triângulos de BO_3 , estando ausentes nos tetraedros de BO_4 .

Assim, há duas unidades estruturais que ocorrem nos vidros boratos alcalino-terrosos com maior probabilidade, as quais estão representadas na Fig. 3.

Fig. 3 - Unidades estruturais em vidro borato alcalino-terroso

- a. Triângulo de BO_3 .
- b'. Par de oxigênios não intermediários, com ion alcalino-terroso intermediário compensando a carga.
- c''. Duplo tetraedro B_2O_7 com carga compensada.

Em trabalho recente, Cooper⁽¹⁰⁾ sugeriu que o esquema

bi-dimensional de Zachariasen (Fig. 1) indica que as primeiras três das suas regras para a formação de vidros são antes topológicas ao invés de energéticas. Essas regras permitem a formação de estruturas contendo poliedros regulares sem a quebra da ordem da estrutura global, que é amorfa e com energia comparável à correspondente estrutura cristalina. Assim, Cooper definiu um "par de conectividade", $[CN_C, CN_O]$ onde CN_C é o número de coordenação em torno do cátion, que ocupa o centro de um polígono regular e CN_O é o número de coordenação em torno do oxigênio, que ocupa os vértices dos polígonos (igual ao nº de polígonos que compartilham um vértice comum).

A fig. 4 é uma representação bi-dimensional de vidro borato alcalino-terroso, baseada nas regras de Beekenkamp. A pre

Fig. 4 - Esquema bi-dimensional dos vidros boratos alcalino-terrosos. As unidades estruturais a , b' e c'' são as mesmas da Fig. 3. A unidade a' é um triângulo de boro e oxigênio contendo um átomo de oxigênio não intermediário.

sença dos triângulos de BO_3 (unidades do tipo a) permite a formação de polígonos com número variado de vértices, que fazem parte de cadeia formadora do vidro. A região interna dos polígonos fornece espaço para abrigar átomos neutros de impurezas, como o H_i^0 e o Ag^0 , por exemplo. O par de conectividade de Cooper para esta estrutura, assim como para todos os vidros boratos, é $[3,2]$, perturbado pela presença dos duplos tetraedros de B_2O_7 (unidades c). Os pares de oxigênio de extremidade, unidos por um íon alcalino-terroso (unidades b) unem dois triângulos de BO_3 , de modo que geometricamente a unidade b não altera o caráter $[3,2]$ do par de conectividade.

2. Identificação e Análise das Linhas de RPE de Centros de Cor nos Vidros Alumino-Boratos de Bário Irrradiados com Raios X a 77 K

Após a irradiação dos vidros com raios X a 77 K, juntamente com as linhas de RPE do hidrogênio, aparecem outras linhas, revelando a presença de outros centros que, como veremos a diante, influem no comportamento dinâmico dos centros H_i^0 (V. Fig. 5), a saber, o centro de elétron do boro (BEC) e o centro de buraco do boro e oxigênio (BOHC).

2.1. Centro de elétron do boro (BEC)

O primeiro a estudar o BEC foi Griscom⁽¹¹⁾, em trabalho recente, empregando RPE em vidros boratos com óxido de potássio. As 3 linhas por ele observadas fazem parte de 4 transições correspondentes à interação hiperfina de contato entre o núcleo ^{11}B , cuja abundância relativa é de 80,2%, e o elétron capturado.

Fig. 5 - Espectro de RPE de vidro 30%BaO; 50%B₂O₃; 20Al₂O₃ ir radiado com raios X a 77 K, revelando as linhas características dos centros H_i⁰, BEC e BOHC.

O núcleo ^{11}B tem o spin nuclear $I = \frac{3}{2}$, responsável pela estrutura de 4 linhas igualmente separadas.

Griscom também constatou a presença desse centro em vidros boratos de sódio e de lítio, não tendo observado, porém, o BEC em vidro de B_2O_3 e considerou como incerta a sua presença no borato de lítio policristalino.

E provável que o BEC seja um centro que se originou da captura de um elétron por um orbital flutuante ("dangling orbital") do boro, localizado na vacância do oxigênio não intermediário. Entretanto, outras hipóteses também são possíveis.

Desprezando os efeitos das componentes anisotrópicas, pode-se assumir a condição de ressonância⁽¹²⁾

$$H_{(m_I)} = (h\nu_0/g_{\text{iso}}\beta) - (A_{\text{iso}}/g_{\text{iso}}\beta)m_I - (A_{\text{iso}}^2/2g_{\text{iso}}\beta h\nu_0)[I(I+1) - m_I^2] \quad (1)$$

onde os símbolos têm os seguintes significados:

- I = spin nuclear do ^{11}B ;
- m_I = nº quântico magnético do spin nuclear do ^{11}B ;
- $H_{(m_I)}$ = valor do campo magnético externo, correspondente à ressonância paramagnética eletrônica para um valor particular de m_I ;
- h = constante de Planck;
- ν_0 = frequência do klystron;
- β = magneton de Bohr;
- $A_{\text{iso}} = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$;
- $g_{\text{iso}} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$;
- $A_{\parallel}$ e $A_{\perp}$ são os valores principais do tensor de interação hiperfina na presença de simetria axial;

$g_{||}$ e $g_{\perp}$ são os valores principais do tensor de estrutura $\underline{f_i}$ na g na presença de simetria axial.

O orbital flutuante, ocupado pelo elétron capturado, é descrito pelas combinações lineares normalizadas dos orbitais atômicos do boro ψ_B e de um oxigênio vizinho, pertencente à cadeia formadora do vidro, ψ_O (11):

$$\psi = \eta\psi_B + \zeta\psi_O \quad (2)$$

onde

$$\psi_B = \alpha|2s\rangle_B + \beta|2p\rangle_B \quad (3)$$

e ψ_O , por sua vez, é combinação linear de orbitais atômicos de oxigênio, em analogia com ψ_B . Os coeficientes relativos ao boro obedecem às relações:

$$\eta^2\alpha^2 = A_{iso}/A_s \quad (4)$$

$$\eta^2\beta^2 = A_{aniso}/A_p \quad (5)$$

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (6)$$

$$A_{aniso} = (A_{||} - A_{\perp})/3 \quad ;$$

A_s e A_p são as constantes de acoplamento do átomo de boro livre, respectivamente nos estados s e p , cujos valores médios, adotados por Griscom, são:

$$A_s(\text{atômico}) = 835 \text{ gauss}$$

$$A_p(\text{atômico}) = 19,6 \text{ gauss} .$$

Os valores de $\eta^2\alpha^2$, $\eta^2\beta^2$ e de η^2 variam de um vidro para outro e ficam compreendidos nos intervalos (11)

$$0,11 \leq \eta^2 \alpha^2 \leq 0,15$$

$$0 \leq \eta^2 \beta^2 \leq 0,51$$

$$e \quad 0,13 \leq \eta^2 \leq 0,64 \quad .$$

Com este limite superior de η^2 a fração complementar, $\approx 0,3$ da densidade do elétron capturado, encontra-se deslocada para longe do átomo de boro, o que torna o BEC sensível a mudanças da dimensão média das cavidades que permeiam a cadeia de B-O formadora do vidro. Griscom sugeriu alguns modelos prováveis para o BEC e discutiu a viabilidade de cada um, acabando por optar pelo modelo já mencionado do orbital flutuante situado na vacância de um átomo de oxigênio não intermediário na periferia de uma estrutura de anel de boro e oxigênio.

A constante hiperfina média $\langle A \rangle$ do BEC, facilmente determinável por RPE, apresenta grande sensibilidade a variações dimensionais das lacunas da estrutura do vidro, tornando, assim, o BEC um elemento de prova para distâncias da ordem de $5 \text{ \AA}$.

2.2. Centro de buraco do boro e oxigênio (BOHC)

A maior parte dos vidros boratos, quando irradiada com raios X, apresenta no espectro de RPE uma linha característica (V. fig. 5 e 6) que foi atribuída, depois de algumas controvérsias (9,13 e 14), ao centro de buraco associado a orbitais do boro e do oxigênio (BOHC).

Este espectro é constituído por uma linha de 40 Oe de largura, contendo uma estrutura de 5 linhas. O modelo de buracos capturados foi confirmado através de um estudo mais detalhado por

Fig. 6 - Espectro de RPE do BOHC do vidro 30%BaO; 50%B₂O₃ ; 20%Al₂O₃ irradiado com raios X a 77 K.

Griscom et al. ⁽¹⁵⁾, bem como pelo fato de que o espectro de RPE do referido centro é suprimido quando estão presentes impurezas como o Ce⁺⁺⁺ e o Ag⁺, conforme veremos adiante, ou halogênios ⁽¹⁵⁾.

A Hamiltoniana de spin proposta por Griscom et al. é da forma

$$H = \beta(g_1 S_1 H_1 + g_2 S_2 H_2 + g_3 S_3 H_3) + (A_1 S_1 I_1 + A_2 S_2 I_2 + A_3 S_3 I_3) \quad (7)$$

onde g_1 e g_2 são valores discretos e g_3 é uma função de dis

tribuição determinada por ensaio e erro na tentativa de fazer o espectro simulado por computador aproximar-se o melhor possível do espectro experimental.

A interação de um buraco com o núcleo de boro em uma cadeia de boro e oxigênio pode ser descrita por uma função de onda ψ do mesmo tipo descrito na equação (2). Neste caso, a parte da função de onda correspondente ao boro é

$$\psi_B = \alpha |2p_y\rangle + \beta |2p_z\rangle + \gamma |2s\rangle \quad (8)$$

onde os vetores ket representam os orbitais $2s$, $2p_y$ e $2p_z$ do átomo de boro (o orbital $2p_x$ do boro contribui de modo insignificante para a densidade eletrônica e por isso não aparece na equação (8)). As condições de normalização são dadas pelas expressões

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1 \quad (9)$$

$$e \quad \eta^2 + \zeta^2 + 2\eta\zeta S = 1 \quad (10)$$

onde $S = \int \psi_O \psi_B d\tau$ é a integral de superposição.

O modelo do BOHC proposto por Griscom et al. consiste de buracos capturados nos níveis π_z dos oxigênios que ligam átomos de boro tri-coordenados e tetra-coordenados, respectivamente, com deslocalização substancial no orbital p_z do boro trigonal. O que mantém o buraco capturado é supostamente a proximidade da unidade tetra-coordenada do boro negativamente carregada.

A distribuição estatística de g_3 foi atribuída a variações ao acaso dos ângulos B-O-B.

O presente modelo do BOHC proporcionou um progresso adicional no estudo da estrutura dos vidros boratos. A comparação entre os espectros de RPE do BOHC nos compostos cristalinos, com

tendo óxido alcalino e óxido de boro nas proporções 1:4 ; 1:3 ; 1:2 e 1:1, e nos vidros contendo respectivamente as mesmas proporções dos óxidos componentes, deu condições a Griscom et al. de confirmar a presença de alguns tipos de unidades estruturais contendo oxigênio intermediário entre boro tri-coordenado e boro tetra-coordenado. Estas unidades estão esquematizadas na Fig. 7.

No composto cristalino 1:1 irradiado o espectro de RPE do BOHC apresenta estrutura de 4 linhas sobre a linha base do BOHC, acreditando-se que o buraco capturado no oxigênio intermediário entre um boro tri-coordenado e um boro tetra-coordenado em vidros com composição de metaborato não envolve estruturas de anéis conhecidos (unidade estrutural tipo 6).

Nos vidros boratos contendo 20% de óxido alcalino existe a tendência de formação de pares pentaborato-triborato. Com o aumento adicional do teor de óxido alcalino, as unidades de triborato começam a aparecer desacompanhadas de pentaborato. Nos vidros contendo proporção 1:2 de óxido alcalino para óxido de boro, ou nos vidros contendo óxido alcalino-terroso, aparece a unidade estrutural do diborato (V. Fig. 7). Os espectros de RPE de BOHC desprovidos de estrutura são atribuídos a buraco capturado em oxigênio não intermediário.

Como nos vidros alumino-boratos de bário, contendo 30% mol de BaO, a estrutura de 5 linhas é bem nítida (V. Fig. 6), podemos inferir que os oxigênios não intermediários não capturaram número considerável de buracos, provavelmente devido à proximidade dos íons Ba^{++} que os repelem. A alta porcentagem de óxido alcalino e a presença da estrutura de duplo tetraedro B_2O_7 , conforme vimos anteriormente, favorece a probabilidade de se encontrar grupos diboratos nos vidros estudados neste trabalho.

1
Pentaborato

1:4

2
Triborato

1:4 e 1:3

3
Triborato

1:4 e 1:3

4
Diborato

1:2

5
Diborato

1:2

6
Metaborato

1:1

Fig. 7 - Unidades estruturais que ocorrem nos vidros boratos con-
tendo óxido alcalino (Griscom et al.). As proporções
correspondem às concentrações molares (óxido alcalino):
(óxido de boro). O centro de buraco está localizado no
oxigênio que conecta átomo de boro tetra-coordenado com
átomo de boro tri-coordenado.

A captura de um buraco pelo oxigênio que liga dois átomos de boro tetra-coordenado na unidade de duplo tetraedro de B_2O_7 (buraco capturado no oxigênio central do diborato) foi estudada por Taylor e Griscom⁽¹⁶⁾ em pó cristalino de $SrO \cdot 2B_2O_3$. O espectro de RPE é diferente do que obtivemos para os vidros alumino-boratos de bário (V. Fig. 6), o que nos leva a considerar as unidades estruturais dos tipos (4) e (5) da Fig. 7 como o modelo mais provável do BOHC nestes vidros.

2.3. Centro de hidrogênio H_i^0

Este centro é análogo ao centro U_2 , que corresponde à presença de átomos de hidrogênio ocupando posições intersticiais de uma rede cristalina. No caso do vidro que contém impureza de hidrogênio, quando irradiado com raios X ou U.V. a 77 K, é liberado hidrogênio atômico que passa a ocupar os espaços vazios da estrutura do vidro, permeando a estrutura da cadeia de átomos de boro e oxigênio. Assim, podemos considerar que o átomo de hidrogênio ocupa posição intersticial e podemos, portanto, designá-lo por H_i^0 , de acordo com a notação usual⁽¹⁷⁾.

As três interações que predominam, a saber: a do spin do elétron ls com o campo magnético externo; a do spin nuclear $I = \frac{1}{2}$ do hidrogênio com o campo magnético externo e a interação hiperfina de contato entre o elétron ls e o núcleo, podem ser expressas pela Hamiltoniana de spin

$$H = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} - g_N \beta_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (11)$$

onde $\mathbf{S}$ e $\mathbf{I}$ são respectivamente os vetores de spin eletrônico e nuclear; $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$ são os tensores de estrutura fina e hiper-

finas; β e β_N correspondem ao magneton de Bohr do elétron e do núcleo e H é o campo magnético aplicado.

A resolução da equação secular conduz à fórmula de Breit-Rabi⁽¹⁸⁾ que fornece os níveis de energia para $S = \frac{1}{2}$.

$$W_{(F,m)} = -\Delta W/4 - \mu_I(\beta_N) \beta_N H m \pm (\Delta W/2) \sqrt{1 - 2mx - x^2} \quad (12)$$

onde

$$x = \left(g_J - \frac{\mu_I(\beta_N)}{I} \cdot \frac{\beta_N}{\beta} \right) \cdot \frac{\beta H}{\Delta W} ;$$

$$\Delta W = A = h\Delta\nu = \frac{ha}{2} \cdot (2I + 1) ;$$

$$ha = \frac{16\pi}{3} \beta \frac{\mu_I}{I} \left| \psi(0) \right|^2 ;$$

$\mu_I(\beta_N)$ = momento magnético nuclear em magnetons nucleares;

μ_J = momento magnético atômico em magnetons de Bohr;

$F = 1,0$; $m=0$ para $F=0$ e $m=-1,0+1$ para $F=1$;

$g_J = -\frac{\mu_J}{J\beta}$; β = magneton de Bohr ; β_N = magneton nuclear;

$\left| \psi(0) \right|^2$ = densidade eletrônica no núcleo de hidrogênio.

As constantes $\mu_I(\beta_N)$, g_J , β e β_N são obtidas em tabelas⁽¹⁹⁾. Na Fig. 8 estão representados os níveis de energia do átomo de hidrogênio, calculados por nós com o uso da fórmula de Breit-Rabi.

As transições que dão origem ao duplete no espectro de RPE do H_1^O (V. Fig. 8) são respectivamente $(F=0, m=0) \rightarrow$

Fig. 8 - Níveis de energia do átomo de hidrogênio, calculados com o uso da fórmula de Breit-Rabi.

→ (F=1, m=1) e (F=1, m=-1) → (F=1, m=0). Para estas transições, o uso da fórmula de Breit-Rabi conduz às expressões

$$\nu = \Delta\nu \left\{ \frac{1}{2} (1+x_1^2)^{1/2} + \frac{1}{2} (1+x_1) - \frac{2\mu_I(\mu_N) \cdot \mu_N H_1}{h\Delta\nu} \right\} \quad (13)$$

$$\nu = \Delta\nu \left\{ \frac{1}{2} (1+x_2^2)^{1/2} - \frac{1}{2} (1-x_2) - \frac{2\mu_I(\mu_N) \cdot \mu_N H_1}{h\Delta\nu} \right\} \quad (14)$$

onde ν é a frequência de microondas.

Ajustando os valores experimentais das posições de H_1 e H_2 no espectro de RPE do H_i^O (V. Fig. 5) com os calculados pelas expressões (13) e (14) são obtidos os valores experimentais de g_J e $\Delta\nu$, que se apresentam ligeiramente diferentes dos pertinentes ao átomo de hidrogênio livre.

Os desvios dos valores de g_J e $\Delta\nu$ que se observam para o centro H_i^O nos vidros boratos irradiados, em relação ao átomo de hidrogênio livre, são resultados da interação entre o H_i^O e a sua vizinhança, constituída pela matriz vítrea.

O efeito de matrizes não polares sobre átomos de hidrogênio foi estudado por Adrian⁽²⁰⁾, que levou em conta apenas interações de van der Waals e forças devidas ao princípio de exclusão de Pauli. A interação de van der Waals tende a reduzir a constante hiperfina, acontecendo o contrário em relação às forças devidas ao princípio de Pauli, resultando daí a competição entre ambos os efeitos. A variação do fator espectroscópico g_J resulta da interação de spin-órbita do elétron não emparelhado no campo dos átomos da matriz. Por outro lado as forças de repulsão de Pauli tendem a diminuir o raio do orbital $1s$ do hidrogênio aumentando consequentemente a densidade eletrônica na região do nú

cleo. Isto explica o aumento da constante de interação hiperfina.

A interação de van der Waals consiste na ação instantânea entre os momentos de dipolo elétrico gerados pela correlação dos movimentos dos elétrons do átomo estabilizado e dos átomos da matriz, de modo a produzir energia média atrativa. Isto ocasiona a expansão das núvens eletrônicas, fazendo com que o raio atômico seja ligeiramente aumentado. Esta expansão da núvem eletrônica do orbital $1s$ do hidrogênio diminui a densidade de carga no núcleo, diminuindo a interação hiperfina de contato, o que é observado na diminuição da separação entre as linhas do duplete no espectro de RPE do hidrogênio.

O cálculo da variação de energia produzida pela interação de van der Waals foi efetuado por Adrian, determinando o termo de perturbação de terceira ordem. A variação equivalente da densidade do spin não emparelhado no próton é ⁽²⁰⁾

$$\Delta |\psi(H)|^2 = - |\psi_{\text{livre}}(H)|^2 \left\{ (2/E_H) + \left[1/(E_H + E_M) \right] \right\} E_V \quad (15)$$

onde

$$|\psi(H)|^2 = \text{densidade eletrônica no núcleo do átomo de hidrogênio};$$

$$E_V = \text{energia de interação de van der Waals} \approx -c_1/R^6 - c_2/R^8 ;$$

$$E_H = \text{energia média dos estados excitados de hidrogênio};$$

$$E_M = \text{energia média dos estados excitados do átomo vizinho (oxigênio, no caso dos vidros)};$$

$$c_1 = \frac{3}{2} \left[E_H E_M / (E_H + E_M) \right] \alpha_H \alpha_M ;$$

$$c_2 = \frac{45}{8} \frac{E_H E_M \alpha_H \alpha_M}{\omega^2} \left[\frac{\alpha_H E_H}{2E_H + E_M} + \frac{\alpha_M E_M}{E_H + 2E_M} \right] ;$$

α_H e α_M são as polarizabilidades do átomo de hidrogênio e da matriz, respectivamente.

O cálculo do efeito de exclusão de Pauli sobre a variação do fator espectroscópico, realizado por Adrian⁽²²⁾, forneceu o resultado

$$\Delta g = (8N/9E_H) (\psi | \psi_{p\sigma})^2 \lambda_{p\sigma} \quad (16)$$

onde

N = nº de vizinhos mais próximos da matriz;

ψ = função de onda do hidrogênio ;

$\psi_{p\sigma}$ = orbital externo do átomo da matriz;

$\lambda_{p\sigma}$ = constante de interação de spin-órbita.

3. Centros Paramagnéticos em Vidros Alumino-Boratos de Bário Irradiados, contendo prata

3.1. Centro de Ag^0

Outro átomo neutro que, à semelhança do hidrogênio, possui um elétron não emparelhado e spin nuclear $I = \frac{1}{2}$ é o átomo de prata. Existem dois isótopos da prata, no estado natural, ^{107}Ag e ^{109}Ag cuja abundância relativa é, respectivamente, de 48,1% e 51,9%. Cada isótopo contribui com um duplete no espectro de RPE, irradiado com raios X a 77 K (V. Fig. 9), sendo vá

lidas todas as considerações feitas sobre o átomo de hidrogênio, exceto que o sinal do momento magnético nuclear da prata é negativo, invertendo as posições dos níveis de energia calculados pela fórmula de Breit-Rabi (V. Fig. 10).

Fig. 9 - Espectro de RPE de vidro 30%BaO; 50%B₂O₃; 20%Al₂O₃ contendo 5% mol de impureza de prata, irradiado com raios X a 77 K.

Ag.103

NÍVEIS DE ENERGIA DO ÁTOMO DE PRATA - 103 (LIVRE)

$\frac{W}{\Delta W}$

FÓRMULA DE BREIT-RABI

$$W_{m_l}(F_{m_l}) = \frac{\Delta W}{2(2I+1)} \left[\mu_I H_{m_l} + \frac{\Delta W}{2} \sqrt{1 + \frac{4\mu_I^2 x^2}{(2I+1)^2}} \right]$$

$$\begin{cases} +\Delta E F = I + \frac{1}{2} \\ -\Delta E F = I - \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$\Delta W = \frac{h_a}{2} (2I+1)$$

$$x = \frac{(-\frac{\mu_I}{2} + \frac{\mu_I}{2})}{\Delta W} H_0$$

(Como $\mu_I < 0$, temos que $A, \Delta W, \Delta \nu \propto \frac{1}{\Delta a_0^3}$)

$$F=0 \quad m_l=0 \quad (m_I = -\frac{1}{2}; m_J = +\frac{1}{2})$$

$$F=1 \quad m_l=1 \quad (m_I = +\frac{1}{2}; m_J = +\frac{1}{2})$$

$$|\Delta W| = 1,30977 \times 10^{-17} \text{ erg}$$

$$\nu_0 = 9,07 \times 10^9 \text{ seg}^{-1}$$

$$h\nu_0 = 6,00 \times 10^{-17} \text{ erg}$$

$$\frac{h\nu_0}{|\Delta W|} = 4,58$$

Regras de Seleção:
Condição de Paschen-Back

$$\begin{cases} \Delta M_J = \pm 1 \\ \Delta M = 0 \end{cases}$$

$h\nu_0$

$$F=1 \quad m_l=0 \quad (m_I = +\frac{1}{2}; m_J = -\frac{1}{2})$$

$$F=1 \quad m_l=1 \quad (m_I = -\frac{1}{2}; m_J = -\frac{1}{2})$$

$H_0 (K O_2)$

Fig. 10 - Níveis de energia do átomo de prata, calculados com o uso da fórmula de Breit-Rabi.

Para cada isótopo da prata, as transições são $(F=1, m=-1) \rightarrow (F=0, m=0)$ e $(F=1, m=0) \rightarrow (F=1, m=+1)$. As expressões análogas a (13) e (14) para o centro Ag^0 são

$$\nu = -\Delta\nu \left[\frac{1}{2} (1+x_1^2)^{1/2} + \frac{1}{2} (1-x_1) + \frac{2\mu_I (\beta_N) \beta_{NH_1}}{h\Delta\nu} \right] \quad (17)$$

$$\nu = -\Delta\nu \left[\frac{1}{2} (1+x_2^2)^{1/2} - \frac{1}{2} (1+x_2) + \frac{2\mu_I (\beta_N) \beta_{NH_1}}{h\Delta\nu} \right] \quad (18)$$

Muitas matrizes irradiadas contendo impureza de prata, assim como vidros boratos contendo baixo índice de óxido alcalino, dão espectro de RPE de 4 linhas resolvidas correspondentes aos dupletos de ambos os isótopos da prata⁽²¹⁻³⁵⁾. Com o aumento da concentração de óxido alcalino no vidro a largura das linhas de RPE da prata tende a aumentar⁽³⁵⁾.

3.2. Centro de Ag^{++}

A impureza de prata integra o vidro originalmente sob a forma de Ag^+ , que se localiza nas posições intersticiais da estrutura. Este íon é apto para capturar tanto um elétron, para formar Ag^0 , como um buraco, para formar Ag^{++} .

As interações dos íons Ag^{++} são estudadas em primeira aproximação através da Hamiltoniana de spin com simetria axial^(25,28,37 e 38)

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A I_z S_z + B (I_x S_x + I_y S_y) \quad (19)$$

onde A e B são constantes hiperfinas, $g_x = g_y = g_{\perp}$ e $g_z = g_{\parallel}$.

Sendo θ o ângulo entre o eixo de simetria local e a direção do campo magnético aplicado e $g = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$, segue-se que

$$H_{(\theta=0)} = (gH_0/g_{\parallel}) - (m_I A/\beta g_{\perp}) \quad (20)$$

$$H_{(\theta=\pi/2)} = (gH_0/g_{\perp}) - (m_I B/\beta g_{\perp}) \quad (21)$$

onde $H_0 = h\nu/g\beta$.

As linhas de RPE do centro Ag^{++} em vidros alumino-boratos de bário não aparecem resolvidas (V. Fig. 9). Entretanto, pela localização média dos dupletos de Ag^{++} e utilizando as equações (20) e (21) na forma reduzida

$$H_{\parallel} = \frac{h\nu}{g_{\parallel}\beta} \quad (22)$$

$$H_{\perp} = \frac{h\nu}{g_{\perp}\beta} \quad (23)$$

onde $H_{\parallel}$ e $H_{\perp}$ correspondem ao campo magnético das posições médias dos dupletos, é possível avaliar os respectivos valores de $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$.

3.3. Centro de Ag_2^+

Em diversos vidros e outras matrizes contendo prata, os centros Ag^0 , induzidos por irradiação, apresentam mobilidade suficiente para encontrar íons Ag^+ para formar os centros $^{107}Ag_2^+$, $^{109}Ag_2^+$, $(^{107}Ag^0 \ ^{109}Ag^+)$ e $(^{109}Ag^0 \ ^{107}Ag^+)$. Este é um íon formado pela ligação covalente entre dois íons metálicos com a participação de um elétron s.

A Hamiltoniana de spin do centro Ag_2^+ é (34,37)

$$H = g\beta HS - AIS \quad (24)$$

onde $I=1$ ou 0 e $S=\frac{1}{2}$. A condição de ressonância é obtida da transição $(I, m_I, m_S) \rightarrow (I, m_I, m_{S-1})$, usando perturbação de 2ª ordem⁽¹²⁾

$$h\nu = g\beta H - Am_I + \frac{A^2}{2g\beta H} [I(I-1) - m_I^2] \quad (25)$$

Em trabalho recente⁽³⁸⁾, tivemos a oportunidade de mostrar a ausência do Ag_2^+ em vidros alumino-boratos de bário contendo prata, irradiados com raios X a 77 K e tratados termicamente, o que pode ser interpretado como baixa difusibilidade dos íons Ag^0 nestes vidros, tornando improvável a reação formadora de Ag_2^+ .

4. Pontes de Hidrogênio

Apesar da abundante literatura existente, a teoria sobre as ligações de hidrogênio ainda não possui um poder satisfatório de previsão quantitativa e a interpretação qualitativa ainda é limitada. O tratamento teórico tem se baseado em propriedades tais como calor de formação, perturbações vibracionais, ressonância nuclear magnética e efeitos dielétricos.

A exposição dos modelos propostos para a ponte de hidrogênio transcende os objetivos deste trabalho. Neste sentido, podemos mencionar as referências (39) e (40) para uma ótima cobertura sobre o assunto.

Sob o ponto de vista de aplicação, é de grande utilidade o uso da correlação empírica das distâncias entre os átomos de oxigênio, ligados por uma ponte de hidrogênio, e às bandas de absorção no infravermelho, atribuídas às vibrações longitudinais das ligações O-H⁽⁴¹⁻⁴³⁾. Nas substâncias cristalinas, as distâncias entre os átomos de oxigênio são obtidas por difração de raios X. Lord e Merrifield⁽⁴²⁾ mostraram que os desvios de frequência longitudinal $\Delta\nu$ em relação ao valor ν_0 , correspondente à ausência de ligação, dependem linearmente das distâncias $R_{(A)}^O$ entre os átomos ligados pela ponte de hidrogênio.

Pimentel e Sederholm⁽⁴³⁾ elaboraram um gráfico mais detalhado de $\Delta\nu \times R_{(A)}^O$ para as ligações de hidrogênio (V. Fig. 11), que vamos utilizar para avaliar as distâncias entre átomos de oxigênio, com ligação de hidrogênio, nos vidros alumino-boratos de bário.

Fig. 11 - Gráfico de $\Delta\nu \times R_{(A)}^O$ das ligações de hidrogênio, elaborado por Pimentel e Sederholm⁽⁴³⁾.

O desvio de frequência $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$ é obtido em relação à frequência $\nu=3533 \text{ cm}^{-1}$ correspondente às vibrações longitudinais da hidroxila não associada (monomérica) do ácido acético⁽⁴⁴⁾:

5. Cinética de Decaimento e Crescimento dos Centros de Cor

O crescimento dos centros durante a irradiação do espécime e o decaimento dos mesmos, sob a ação de tratamento térmico, vem sendo estudado do ponto de vista quantitativo, com base em diferentes modelos, propostos no sentido de se poder avaliar os tipos de reações que ocorrem no sistema e as energias envolvidas.

5.1. Decaimento do número de centros de cor

Em 1945, Randall e Wilkins⁽⁴⁵⁾ desenvolveram uma teoria para estudar os picos de termoluminescência em substâncias fosforescentes. O modelo consiste em um número discreto de níveis de energia (armadilhas) situados entre a banda de valência e a banda de condução devidos à presença de impurezas ou de lacunas no material. Estes níveis constituem armadilhas para elétrons (nas proximidades da banda de condução) e buracos (nas proximidades da banda de valência), que são capturados para formar centros de cor, que são geralmente paramagnéticos. A equação diferencial que caracteriza a ocupação dos níveis de energia é⁽⁴⁵⁾

$$\frac{dn}{dt} = -n s e^{-E/kT} \quad (26)$$

onde n é o número de elétrons nas armadilhas no instante t ; E

é a "profundidade" da armadilha, ou energia de ativação; s é o fator de frequência de escape ou fator pre-exponencial.

Os modelos mais simples para a análise dos resultados de decaimento térmico são: o linear ou de 1ª ordem e o bi-linear ou de 2ª ordem. A equação diferencial do modelo linear é (46)

$$\frac{dn(t)}{dt} = -W(T) n(t) \quad (27)$$

cuja solução é

$$n(t) = n_0 e^{-W(T)t} \quad (28)$$

Por sua vez, a equação diferencial do modelo bi-linear é

$$\frac{dn(t)}{dt} = -W(T) n^2(t) \quad (29)$$

cuja solução é

$$\frac{1}{n(t)} = \frac{1}{n_0} + W(T)t \quad (30)$$

O comportamento da ativação térmica de $W(T)$ é expresso sob a forma (46)

$$W(T) = s e^{-E/kT} \quad (31)$$

sendo que as constantes são obtidas graficamente pelo método de Arrhenius

$$\log W \propto \frac{1}{T}$$

O decaimento bi-linear depende fortemente da concentração inicial dos centros enquanto que no processo linear o tempo de vida independe da concentração inicial.

É frequente o caso em que a taxa de decaimento depende do número de espécies armadilhas no sistema. Este é o caso do decaimento acoplado, cujas equações diferenciais são ⁽⁴⁶⁾

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -W_1 n_1(t) \quad (32)$$

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = -W_2 n_2(t) - \frac{dn_1(t)}{dt} \quad (33)$$

onde

$n_1(t)$ = nº de elétrons ocupando as armadilhas (tipo 1);

$n_2(t)$ = nº de armadilhas de recombinação (tipo 2);

$n(t) = n_1(t) + n_2(t)$.

As soluções para o mecanismo de decaimento acoplado são:

$$n_1(t) = n_{10} e^{-W_1 t} \quad (34)$$

$$n_2(t) = n_{20} e^{-W_2 t} + \frac{W_1}{W_2 - W_1} n_{10} (e^{-W_1 t} - e^{-W_2 t}) \quad (35)$$

$$n(t) = \left[n_{20} - \frac{W_1}{W_2 - W_1} n_{10} \right] e^{-W_2 t} + \frac{W_2}{W_2 - W_1} n_{10} e^{-W_1 t} \quad (36)$$

$$\frac{dn}{dt} = -W_2 n_{20} e^{-W_2 t} - \frac{W_1 W_2}{W_2 - W_1} n_{10} (e^{-W_1 t} - e^{-W_2 t}) \quad (37)$$

Se $W_2 \gg W_1$ e $W_2 t \gg 1$, então

$$n_2(t) = \frac{W_1}{W_2 - W_1} n_1(t \rightarrow \infty) \quad (38)$$

Se $n_{2_0} < \frac{W_1 n_{1_0}}{W_2 - W_1}$, a razão de decaimento inicial deve aumentar, antes de se estabilizar em W_1 . Por outro lado, se $n_{2_0} > \frac{W_1 n_{1_0}}{W_2 - W_1}$, a razão de decaimento deve sofrer um rápido declínio.

Uma expansão para a análise do decaimento isotérmico foi sugerida por Takeuchi, Inabe e Nanto⁽⁴⁷⁾, que estabeleceram para a intensidade I do pico de luminescência a equação diferencial:

$$I = -\alpha \frac{dn}{dt} = \alpha \beta n^m \quad (39)$$

onde $\beta = \gamma e^{-E/kT}$ e m é um número que representa a ordem da cinética, sendo α e γ constantes. A solução para $m \neq 1$ é dada por

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)^{1 - \frac{1}{m}} = 1 + (m-1) n_0^{m-1} \gamma t e^{-E/kT} \quad (40)$$

Para qualquer ordem diferente de 1, $\left(\frac{I}{I_0}\right)^{1 - \frac{1}{m}}$ deve ser linear em função do tempo.

5.2. Crescimento do número de centros induzidos por irradiação

Quando o vidro é submetido à irradiação, o processo de coloração passa por duas fases bem distintas: a fase inicial, onde a coloração é rápida, e a fase final, onde a coloração é lenta, podendo mesmo ser estacionária ou até decrescente.

A fase inicial, de crescimento rápido tem sido objeto de diversos tratamentos teóricos, entre os quais podemos destacar, inicialmente, os modelos de Paige⁽⁴⁸⁾, um para o caso de armadilhas de elétrons e outro que vale para a presença simultânea de armadilhas de elétrons e de buracos. No primeiro a fração y de ocupação das armadilhas é do tipo exponencial

$$y = (1 - e^{-Xt/N_c}) \quad (41)$$

onde X = taxa de formação de pares elétron-buraco

e N_c = concentração de armadilhas de elétrons.

O segundo modelo, no caso mais simples, dá a expressão

$$n = p = \frac{1}{2} N_c (1 - e^{-2Xt/N_c}) \quad (42)$$

onde n e p são respectivamente as frações de elétrons e de buracos capturados. Um terceiro modelo de Paige é o do quartzo cristalino, no qual aparece um estado adicional de captura de elétrons.

Outro tratamento apoia-se em ponto de vista diferente, considerando a competição entre os vários tipos de centros para capturar os portadores de carga e levando em conta as secções de choque de captura. O método foi desenvolvido por P.W. Levy⁽⁴⁹⁾.

5.3. Crescimento de centros em vidros alumino-boratos de bário

Recentemente, Levy et al.⁽⁵⁰⁾ descreveram a curva de crescimento de centros em vidros alumino-boratos de bário contendo cério, irradiados com raios γ , interpretando-a como uma su-

perposição de um número inteiro K de exponenciais de saturação, mais uma parte linear

$$\alpha(t) = \sum_{i=1}^k \alpha_{oi} (1 - e^{-a_i t}) + \alpha_L t \quad (43)$$

onde $\alpha(t)$ é a absorção no instante t ; α_L é o coeficiente angular da componente linear; α_{oi} e a_i são, respectivamente, a amplitude e a constante de crescimento da i -ésima componente exponencial da curva de saturação.

No caso geral, como a absorção $\alpha(t)$ é proporcional ao número de centros de cor, é válido estabelecer uma expressão análoga a (43) para as variações temporais das concentrações dos centros, cuja solução, admitindo os valores iniciais iguais a zero, é dada pela expressão (50)

$$N = \sum_{i=1}^k \left(P_{oi} - \frac{K_i}{f_i} \right) (1 - e^{-f_i t}) + (K_1 + K_2 + \dots + K_k) t \quad (44)$$

onde N é a concentração total dos centros de todos os tipos; f_i é a fração dos precursores não coloridos (armadilhas desocupadas) que são convertidas, por unidade de tempo, em centros de cor sob o efeito da irradiação; P_{oi} é a concentração inicial de centros de cor e K_i é a razão com que o precursor do tipo i é introduzido ou removido durante a irradiação.

Após a saturação, a existência de um processo de coloração lenta, estacionária ou decrescente depende da existência ou não de processos de foto-decaimento desses centros, induzidos pela irradiação, cujo efeito corresponde à parte linear $\alpha < t$ da equação (43).

5.4. Dcaimento de centros em vidros alumino-boratos de bário

A cinética de decaimento térmico de centros de cor induzidos por irradiação em vidros alumino-boratos de bário⁽⁵⁰⁾ é dividida em uma parte instável contendo de 1 a 4 componentes, mais uma parte estável ou de longa vida. Para o decaimento térmico, Levy et al. obtiveram a equação

$$N = \left[N_0 - (D_2 + D_3 + D_4 + \dots + D_{(k+1)}) \right] e^{-d_1 t} + D_2 e^{-d_2 t} + D_3 e^{-d_3 t} - \\ - D_4 e^{-d_4 t} + \dots + D_{(k+1)} e^{-d_{(k+1)} t} \quad (45)$$

onde $D_i = \sigma_i Q_{oi} / (d_1 - d_i)$; σ_i é a fração de cargas liberadas que continuam a migrar até que se recombinaem com o centro observado; Q_{o2} , Q_{o3} , ..., $Q_{o(k+1)}$ são os números de cargas contidas no k-ésimo tipo de armadilha e d_i é uma constante relacionada com a energia de ativação da armadilha do tipo i .

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

1. Procedência e Preparo das Amostras

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo Prof. A. Bishay da Universidade Americana do Cairo, durante a sua permanência no Instituto de Física da USP.

O processo adotado no preparo das amostras foi o seguinte⁽⁵¹⁾: uma mistura estequiométrica homogeneizada, quimicamente pura, de carbonato de bário, ácido bórico e hidróxido de alumínio, foi colocada em cadinho de alumina e aquecida a 1340°C durante $2\frac{1}{2}$ horas em forno elétrico. Em seguida, o vidro fundido, de cuja composição foram eliminados os gases CO₂ e H₂O através da formação de bolhas, foi depositado em moldes, onde se solidificou assumindo a forma de barras de aproximadamente 1 × 2 × 10 cm. Imediatamente após a solidificação, as barras foram colocadas em um forno a 450° e lentamente esfriadas, para minimizar as tensões internas.

Para o estudo de RPE, cortamos peças de 0,3 × 0,4 × 1,0 cm, utilizando uma serra circular de diamante.

2. Espectrômetro de RPE

Todas as medidas de RPE foram obtidas com espectrômetro montado no Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperatu-

ras, do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IFUSP. A parte eletrônica é composta por unidades da Micro-Now Instrument CO., Inc. e da Varian, cujo diagrama de bloco está esquematizada na Fig. 12.

Um klystron da Varian, modelo V-153 C fornece microondas de ~ 60 mW de potência com frequência da ordem de 9 GHz (banda X). Um atenuador de microondas Mod. X382 A da Varian permite regular a fração de potência necessária para que seja encaminhada à cavidade de ressonância. Quando a condição de ressonância é satisfeita mediante a aplicação de um campo magnético externo de um valor determinado, parte da potência das ondas eletromagnéticas é absorvida pela amostra contida na cavidade de ressonância e parte é refletida.

A função do circulador Mod. 810-1 da Micro-Now consiste em dirigir a progressão das microondas incidentes no sentido 1-2, do atenuador para a cavidade de ressonância, e a das microondas refletidas no sentido 2-3, da cavidade para o detetor. Entre o circulador e a cavidade de ressonância foi instalado um dispositivo que permite controlar o ajuste de impedância de microondas de modo que seja fornecida ao diodo detetor uma corrente de polarização adequada, otimizando a relação sinal-ruído e que experimentalmente corresponde ao valor de 60 μ A.

O detetor separa a componente de microondas do sinal de RPE, que é encaminhado a um "lock-in". O sinal resultante é reproduzido por um registrador X-Y da Varian, modelo F-80A.

A cavidade de ressonância utilizada Mod. E 231 da Varian é retangular TE e opera do modo H_{102} . A modulação de campo

Fig. 12 - Diagrama de bloco do espectrômetro de RPE do Laboratório de Baixas Temperaturas do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IFUSP.

magnético é produzida por um oscilador de 100 KHz da Varian, modelo E-201 A.

A frequência do klystron é amarrada à cavidade ressonante através do controle automático de frequência (CAF) da Micro-Now.

Como o espectrômetro é do tipo de reflexão, homodino, com a frequência amarrada à cavidade ressonante e que opera na banda X, pela classificação de Alger⁽⁵²⁾, é identificado pela sigla RHL-X.

O campo magnético externo é fornecido pelo conjunto fonte V-7800 e eletroímã V-7300 da Varian, com peças polares de 6 polegada e com separação ("gap") de 2 polegadas. O campo disponível cobre um intervalo de 0 a 20 kOe. A varredura e controle do campo magnético externo são efetuados pela unidade Fieldial Mark II da Varian.

3. Calibração do Campo Magnético Externo

A determinação dos parâmetros experimentais exige que se conheça com precisão o valor da frequência de microondas do Klystron e do campo magnético externo. Na determinação da frequência foi utilizado o conversor de microondas HP-2590B associado ao contador eletrônico digital HP-5245L. O valor absoluto do campo magnético foi obtido com a determinação do erro sistemático mediante a comparação do valor H' da leitura do dial da unidade de controle do campo magnético, correspondente ao campo magnético do eletroímã, com o valor calculado $H = \frac{h\nu}{g\beta}$, tomando como base o valor $g = 2,0036$ já conhecido⁽⁵³⁾ do DPPH. Os outros va

lores são: $h=6,6252 \cdot 10^{-27}$ seg-seg; $\beta=9,2733 \cdot 10^{-21}$ erg/gauss e ν = frequência do klystron.

Os valores experimentais de H' foram obtidos em nove medidas, sendo as seis primeiras realizadas à temperatura ambiente e as três últimas, à temperatura do nitrogênio líquido (V. Tabela 1).

TABELA 1: Medidas do Campo Magnético da Ressonância Paramagnética Eletrônica do DPPH.

ν (klystron) (10^9 Hz)	H' (Oe) (valor experimental)	H (Oe) ($h\nu/g\beta$)	$\Delta H = H - H'$
9,074	3231,0	3235,6	-4,6
9,076	3231,2	3235,1	-3,9
9,073	3231,4	3235,1	-3,7
9,075	3232,6	3235,7	-3,1
9,075	3232,8	3235,7	-2,9
9,077	3232,0	3235,9	-3,9
9,077	3233,0	3236,6	-3,6
9,077	3233,0	3236,6	-3,6
9,077	3233,0	3236,6	-3,6

O valor de ΔH médio é, então, $(-3,7 \pm 0,3)$ Oe. Na prática, ao valor do campo H' , indicado pelo dial, somamos 4 Oe para obter o valor absoluto correto do campo magnético.

O procedimento da medida da frequência do klystron e o preparo da amostra de DPPH já foi explicado em trabalho anterior⁽⁵⁴⁾.

4. Controle de Temperatura

Um detalhe de importância fundamental para a obtenção de resultados satisfatórios, principalmente no estudo da cinética dos centros BEC e do hidrogênio, foi o controle da temperatura. A confiança na leitura do dial do sistema de controle da Varian, modelo V-4540, que utilizamos em todas as experiências, revelou-se insuficiente uma vez que os valores das temperaturas, observados com o uso de par termoeletrico, indicaram desvios até vários graus centígrados, dependendo do fluxo de gás N_2 que circula pelo sistema. Assim, tornou-se indispensável o uso do par termoeletrico em todas as medidas de RPE.

A descrição dos detalhes desse sistema já foi feita exhaustivamente por Ochi⁽⁵⁵⁾, o que dispensa maiores explicações.

Como as amostras estudadas são amorfas, a peça do goniômetro do conjunto porta-amostras foi retirada, pois não existe a necessidade de girar a amostra. Assim, o vidro em estudo é lançado diretamente no Dewar, montado em conjunto com a cavidade de ressonância, sendo excluído o tubo porta-amostras de quartzo. A vantagem desse processo é a utilização de amostras maiores, prismas da ordem de 3×3 milímetros de base e cerca de 2 centímetros de altura, o que reforça a intensidade das linhas dos espectros de RPE.

O fluxo de gás de nitrogênio que incide sobre a amostra de vidro é suficientemente intenso para ejetá-la para fora. Para evitar este inconveniente, colocou-se sobre a amostra um tubo de quartzo (normalmente utilizado como porta-amostras), sobre o qual foi adaptado um contra-peso, suficiente para manter a amostra no lugar. Este tubo foi aproveitado para acolher o par termoeletrico de cromel-constantã, cujos fios passam por dentro do mes

mo, permanecendo a junção cerca de 1 milímetro acima da amostra. Evidentemente, o tubo de quartzo usado para este fim é aberto em ambas as extremidades (V. fig. 13). A presença do termopar não interferiu com as medidas de RPE.

Fig. 13 - Detalhe da instalação do par termoeletrico sobre a amostra de vidro, alojada no centro da cavidade de RPE.

A leitura da tensão desenvolvida pelo termopar foi obtida com o digital 2401C da Hewlett-Packard.

A estabilidade e a precisão da temperatura, controla-

da com base na indicação do termopar, foram bastante satisfatórias. A manutenção das condições foi possível com ligeiros retoques no posicionamento da indicação do dial no painel do comando do valor da temperatura ou no fluxo do gás de nitrogênio circulante. Apesar de que a incerteza do valor absoluto da temperatura, inerente ao par termoelétrico, é avaliada em $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, a estabilidade pôde ser mantida dentro de um intervalo aproximado de $0,2^{\circ}\text{C}$.

Este controle da temperatura permitiu a obtenção de curvas experimentais de boa qualidade, necessária para a interpretação teórica da cinética dos centros.

5. Irradiação com raios X e com luz visível a 77 K

Os centros estudados foram induzidos por radiação ionizante à temperatura do nitrogênio líquido. Os raios X, ao incidirem sobre a amostra arrancam, dos átomos de oxigênio do vidro, elétrons livres e buracos, os quais são capturados por armadilhas anteriormente existentes ou criadas sob o efeito da radiação. O nosso interesse abrange centros criados à baixa temperatura, instáveis a valores acima de 150°K . Assim, a temperatura deve ser conservada a mais próxima possível dos 77°K do nitrogênio líquido, não somente durante a irradiação, mas também durante transferência da amostra para o espectrômetro.

O aparelho de raios X utilizado é o modelo Philips tipo 1008/65, com alvo de tungstênio. Em todas as exposições, o potencial foi ajustado para 40 KV e a corrente para 20 mA.

Durante a irradiação a 77°K , a amostra permaneceu em contato com um dedo frio no interior de um criostato de latão, cercado por uma camisa de vácuo de 10^{-5} Torr, com uma janela de quar

tzo instalada à altura da amostra para permitir a entrada de raios X, luz ou radiação ultra-violeta (V. Fig. 14). (*)

Fig. 14 - Criostato utilizado para irradiação de amostras a 77 K.

Depois de se conseguir o vácuo, a abertura A, que se comunica com a bomba, é tampada com uma peça especial A'. Na parte inferior do criostato encontra-se um depósito de zeolito, que absorve as partículas que de outra forma iriam prejudicar o vácuo, permitindo a realização de irradiações prolongadas sem que

(*) Este criostato foi projetado e construído no Laboratório de Baixas Temperaturas.

haja a necessidade de tornar a ligar o sistema à bomba de vácuo.

Após a irradiação, a transferência da amostra para o espectrômetro processou-se de acordo com as seguintes etapas:

- a) transferir o N_2 líquido para um recipiente de isopor;
- b) remover a tampa A' para desfazer a camisa de vácuo;
- c) retirar rapidamente o criostato do restante do conjunto e mergulhar a parte contendo o dedo frio com a amostra no N_2 líquido contido no recipiente de isopor;
- d) com uma pinça, libertar a amostra do seu alojamento e deixar que caia ao fundo (sempre mergulhada no N_2 líquido);
- e) mergulhar no N_2 líquido um recipiente de vidro, preso a um cabo de lucite, e introduzir nele a amostra, com o uso de uma pinça;
- f) despejar o N_2 líquido, juntamente com a amostra, no Dewar previamente esfriado do espectrômetro, tomando-se o cuidado de reduzir o fluxo do N_2 gasoso.
- g) colocar o par termoeletrico, instalado no tubo de quartzo aberto, descrito anteriormente, sobre a amostra e abrir rapidamente o fluxo de nitrogênio gasoso.

Este método certamente não garante a permanência da amostra em $77^{\circ}K$ durante o processo de transferência, mas não deixa ultrapassar a temperatura na qual foram realizadas todas as medidas, $113^{\circ}K$, na qual os centros BEC e de hidrogênio ainda são estáveis.

A irradiação com luz visível e ultra-violeta foi efetuada com lâmpada de mercúrio desprovida da proteção de vidro para que se possa aproveitar ao máximo a intensidade luminosa e ultra-violeta. Foram utilizadas lâmpadas de 250 e de 400 W.

Em outros casos foi utilizado um monocromador Jarrell-Ash mod. 82410. Os efeitos obtidos em cada caso particular serão discutidos no desenvolvimento deste trabalho.

Foi possível irradiar a amostra com lâmpada de mercúrio e com a luz do monocromador diretamente no espectrômetro de RPE, bastando remover a tampa anterior da cavidade de ressonância e colocar em seu lugar uma vedação de lucite, contendo no centro uma janela de quartzo.

6. Estudo de RPE da cinética dos Centros de Cor

6.1. Decaimento isôcrono ou de pulso de temperatura

O estudo do decaimento isôcrono de centros de cor consiste em submeter a amostra, que contém o centro no qual estamos interessados, durante intervalos iguais de tempo, a pulsos de temperatura sucessivamente mais elevada, registrando-se o espectro da linha que identifica o centro, após voltar à temperatura inicial. Os incrementos dos pulsos de temperatura são constantes e as medidas de RPE são realizadas todas à mesma temperatura, suficientemente baixa para que o centro seja estável durante a medida.

No estudo dos decaimentos isôcronicos do BEC e do hidrogênio as medidas de RPE foram efetuadas à temperatura de 113 K e o tratamento térmico foi aplicado deixando a amostra durante 10 minutos a temperaturas fixas, cada uma acrescida de 10 K em relação à anterior, começando com 123 K e prosseguindo até a completa extinção do centro estudado.

Este método permite a repetição do traçado da linha de RPE quantas vezes for necessário para então se obter a média das intensidades das linhas obtidas.

A avaliação da concentração relativa de centros paramagnéticos baseou-se na amplitude pico a pico da linha derivada da curva de absorção de RPE, uma vez que o nº de spins é propor-

cional à amplitude pico a pico e ao quadrado da largura da linha, Por outro lado a largura da linha dos centros estudados não muda sensivelmente no intervalo de temperaturas abrangido, permitindo, então, considerar somente as variações de amplitude pico a pico das linhas. Assim, a razão das amplitudes é igual, aproximadamente, à razão entre o nº de centros paramagnéticos

$$\frac{I}{I_0} = \frac{N}{N_0}$$

onde I_0 e N_0 correspondem aos valores iniciais da amplitude e do nº de spins.

6.2. Dcaimento isotérmico

Quando a temperatura da amostra é ajustada para um valor no qual o centro em estudo é instável, observa-se um rápido decaimento nos instantes iniciais. Com a temperatura mantida constante, o decaimento prossegue num ritmo gradualmente mais lento.

Como o tempo disponível para o traçado da linha de RPE é curto, principammte durante os primeiros minutos, devido ao rápido decrescimento, efetuou-se estritamente o traçado da linha de ressonância característica do centro em estudo. Assim, foi possível obter as linhas, inicialmente, a intervalos de 1 minuto. Após decorridos os primeiros 30 minutos, as medidas passaram a ser feitas a intervalos de 2 minutos durante a 1/2 hora seguinte. Depois de se completar a primeira hora de medidas, as linhas passaram a ser traçadas de 5 em 5 minutos, até completar 200 minutos.

Após a realização de cada série de medidas, efetuadas a uma dada temperatura, a amostra foi aquecida em um forno elé-

trico à temperatura aproximada de 400°C para eliminar todos os centros criados por irradiação. Esse tratamento durou, via de regra, de 8 a 10 horas. Somente depois deste tratamento é que a amostra foi novamente irradiada, sempre à temperatura de 77 K, para a realização da série de medidas correspondente ao decaimento a uma nova temperatura. Cada irradiação com raios X, efetuada para o estudo do decaimento isotérmico, teve a duração de 8 horas.

7. Crescimento e/ou Decaimento de Centros de Cor sob a ação de Irradiação

Neste trabalho, além de estudarmos os decaimentos térmicos (isôcrono e isotérmico), realizamos medidas de RPE das linhas do BEC e do H_i^{O} à baixa temperatura (na qual ambos os centros são estáveis), observando o comportamento das suas intensidades em função da exposição da amostra ao efeito dos raios X, luz e ultra-violeta, sob diferentes condições, mantendo constante a temperatura.

a) Irradiação com raios X

Na construção da curva de crescimento da amplitude pico a pico das linhas de RPE do BEC e do H_i^{O} em função da dose de raios X (proporcional ao tempo de exposição), houve obstáculo devido à impossibilidade de irradiar a amostra diretamente no espectrômetro.

A única alternativa que nos restou, foi irradiar a amostra instalada no criostato descrito anteriormente (V. Fig.14) e depois transferi-la para o espectrômetro. Após realizada a medida, a amostra é retirada do espectrômetro, colocada no forno elétrico a $\sim 400^{\circ}\text{C}$ durante 8 a 10 horas, para então o processo

ser reiniciado. Para cada tempo de exposição foram realizadas quatro medidas, cada uma exigindo a repetição de todo o processo de irradiação, para então se adotar uma média e poder se avaliar a margem do erro experimental. Esse erro foi avaliado com método análogo ao desvio padrão.

Os tempos de exposição aos raios X foram respectivamente 2, 4, 6 e 8 horas, mais um resultado isolado, com exposição de 24 horas..

b) Irradiação com luz de mercúrio

A exposição da amostra à luz de mercúrio, aplicada diretamente no espectrômetro, à temperatura de 133 K, produziu o crescimento de centros H_1^O , sem a presença do BEC e do BOHC. Utilizou-se para este fim uma lâmpada de mercúrio de 400 W, desprovida do bulbo protetor de vidro.

c) Irradiação com raios X e, em seguida, com luz

Um efeito importante foi observado ao irradiar com luz de mercúrio a amostra previamente irradiada com raios X durante 8 horas (sempre à baixa temperatura). Observou-se o rápido decréscimo do BEC com o simultâneo aumento, inicialmente acentuado, do centro H_1^O . Este efeito foi estudado com a realização de duas séries de medidas, uma com lâmpada de 250 W e outra de 400 W, ambas de mercúrio, sem bulbo protetor. Ainda outras medidas foram realizadas, submetendo a amostra, previamente irradiada com raios X, à luz visível, obtida com o monocromador Jarrell-Ash modelo 82410, com resultados positivos (decaimento do BEC e crescimento do H_1^O). Com a irradiação da amostra a 77 K somente com a luz do monocromador, não se observou a produção de centros.

8. * Hidrogenação de Vidros

Algumas amostras foram submetidas à atmosfera de hidrogênio a 400°C e à pressão de 2 atm durante aproximadamente 12 horas.

Fig. 15 - Amostra de vidro envolvida com metal (A) e amostra descoberta (B), instaladas sobre uma barra de grafite, no interior de um forno elétrico, na presença de hidrogênio a 400°C e 2 atm.

Para tanto nos servimos de uma barra de grafite contendo duas cavidades. Na cavidade A colocou-se uma amostra de vidro envolvida por uma folha de metal (Al, K ou In) e na B, uma amostra idêntica, porém, descoberta. Desse modo pode-se controlar o efeito da presença do metal sobre a eficiência da hidrogenação.

A barra de grafite, contendo as amostras, foi colocada em uma cavidade contida num forno elétrico, na qual foi introduzido hidrogênio sob pressão (V. Fig. 15). Durante o processo, o metal se funde e alguns de seus átomos penetram o vidro por difusão. Na presença do hidrogênio a 400°C e 2 atm, os átomos do metal passam a ocupar o lugar de átomos de boro (substituição na cadeia formadora do vidro) ou simplesmente se alojam em posições

* A hidrogenação foi efetuada pelo Dr. Spero Morato, no IEA.

intersticiais. O alumínio e o índio têm raios atômicos suficientemente pequenos para ocupar posições substitucionais na cadeia formadora de boro e oxigênio. Quando o hidrogênio se difunde no vidro, por efeito da pressão e temperatura, troca de lugar com os átomos do metal adicionado. Se o átomo metálico ocupava posição substitucional, quando permutado por um átomo de hidrogênio, dará lugar à formação de uma ponte de hidrogênio entre um par de átomos de oxigênio. Na segunda alternativa, o hidrogênio ocupará posição intersticial e encontrará um átomo de oxigênio não intermediário, com o qual formará uma hidroxila.

O efeito da hidrogenação é verificado comparando as amplitudes pico a pico das linhas de RPE dos centros H_i^O induzidos por irradiação com raios X a 77 K e medidos à baixa temperatura. A comparação é feita entre as amostras hidrogenadas (uma envolvida com metal e a outra descoberta) e uma amostra não hidrogenada. Estas amostras foram cortadas de um mesmo bastão original.

9. Medidas de Absorção no Infra-Vermelho de Vidros Hidrogenados

O centro H_i^O , induzido por irradiação nos vidros boratos é detectado por RPE, é proveniente de átomos de hidrogênio remanescentes da incompleta eliminação de água durante o processo de fusão da matéria prima (mistura estequiométrica homogênea de hidróxido de alumínio e de carbonato de bário). Esse hidrogênio remanescente encontra-se provavelmente ligado a átomos de oxigênio não intermediário da cadeia formadora ou estabelecendo pontes de hidrogênio entre átomos de oxigênio. Um método de se investigar essas ligações é o da absorção no infra-vermelho.

Com a finalidade de obter espectros de absorção no in

fra-vermelho, recorreremos ao espectrômetro Perkin-Elmer IR-180 do Instituto de Química da USP, gentilmente cedido pelo Prof. Osvaldo Sala, sendo o preparo da amostra e a efetuação das medidas realizada com a participação do Prof. Paulo Sérgio Santos. A amostra 30%BaO; 70%B₂O₃, previamente hidrogenada para facilitar a observação de linhas de vibração das ligações do hidrogênio, foi reduzida a pó em almofariz de vidro Pyrex. O pó de vidro foi homogeneizado com KBr seco e a mistura foi submetida à pressão de 23.000 lb/poleg² em uma prensa especial, obtendo-se uma pastilha que foi utilizada na obtenção dos espectros de absorção no infravermelho à temperatura ambiente e a 77 K, respectivamente.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1. Bases Experimentais do nosso Modelo do Mecanismo de Formação de Centros de Hidrogênio em Vidros Alumino-Boratos de Bário

1.1. Presença de hidrogênio nos vidros em estudo

Na Fig. 5 o espectro de RPE de uma das amostras de vidro alumino-borato de bário, irradiado a 77 K e medido a 113 K, mostra um duplete com separação de 478 Oe e cujo centro localiza-se a 3177 Oe. Uma série de experiências foi realizada para confirmar que esse duplete é produzido pelo átomo de hidrogênio quase livre.

A primeira confirmação surge da comparação entre as constantes de Hamiltoniana de spin dos espectros do duplete observado nos vidros e as do duplete do átomo de hidrogênio livre.

Os valores experimentais de $g_{J_{obs}}$ e A_{obs} são obtidos com a aplicação das equações (13) e (14).

Para uma amostra de vidro 30%BaO; 70%B₂O₃ obtivemos um duplete cujos valores são

$$g_{J_{obs}} = 2,0357 \pm 0,0003$$

$$\Delta\nu_{obs} = (1,3505 \pm 0,0005) \cdot 10^9 \text{ Hz}$$

onde $\Delta\nu = A/h$, sendo A a constante hiperfina e h a constante de Planck. Para o átomo de hidrogênio livre os valores correspondentes são⁽⁵⁶⁾

$$g_{J_{livre}} = 2,002292(24)$$

$$\Delta v_{\text{livre}} = 1,42040577(5) \cdot 10^9 \text{ Hz}$$

de modo que

$$\frac{\delta(\Delta v)}{\Delta v_{\text{livre}}} = \frac{\Delta v_{\text{obs}} - \Delta v_{\text{livre}}}{\Delta v_{\text{livre}}} = \frac{\delta(\Delta A)}{\Delta A_{\text{livre}}} = -4,9\%$$

e

$$\frac{\Delta g}{g_{\text{livre}}} = \frac{g_{\text{obs}} - g_{\text{livre}}}{g_{\text{livre}}} = 1,6 \quad \text{Como os des}$$

vios das constantes, em comparação com os respectivos valores para o átomo de hidrogênio livre, são pequenos, já temos uma boa razão para afirmar que o duplete observado é devido ao hidrogênio.

Uma confirmação definitiva foi oferecida pela hidrogenação das amostras em estudo, medindo a intensidade da linha de RPE de campo magnético superior observada após a irradiação com raios X. A comparação dos resultados foi efetuada em termos relativos, com a determinação da razão entre as amplitudes pico a pico $I_{H_i^O}$ e I_{BEC} onde

$I_{H_i^O}$ = amplitude pico a pico da derivada de absorção de RPE da linha de campo magnético superior do H_i^O .

I_{BEC} = amplitude pico a pico da 3ª linha de RPE ($m_I = -\frac{1}{2}$) do BEC.

Antes de comparar a razão ($I_{H_i^O}/I_{BEC}$) para vidros hidrogenados e não hidrogenados foi realizada uma série de medidas no sentido de se conhecer o comportamento dessa razão nos diversos vidros alumino-boratos de bário não hidrogenados, contendo diferentes concentrações (0% a 20%) de óxido de alumínio, em função da dose de raios X. Os resultados, obtidos das curvas de crescimento das intensidades $I_{H_i^O}$ e I_{BEC} em função do tempo de exposição aos raios x, revelam que a razão ($I_{H_i^O}/I_{BEC}$) é sensi-

velmente constante e igual a $0,13 \pm 0,02$.

A Fig. 16 representa as curvas de crescimento das intensidades $I_{H_i^0}$ e I_{BEC} envolvendo 4 medidas em diferentes amostras para cada tempo de exposição, aparecendo apenas as barras de erro, determinadas por um cálculo análogo ao que se emprega para avaliar desvio padrão em estatística. Para se poder efetuar a média entre as 4 determinações foi necessário normalizar os resultados, uma vez que é impossível obter amostras exatamente iguais. A razão $(I_{H_i^0}/I_{BEC})$ em função do tempo de exposição

Fig. 16 - Crescimento de $I_{H_i^0}$ e de I_{BEC} em função do tempo de exposição aos raios X (40 KV; 20 mA). Cada barra representa a distribuição dos resultados de 4 amostras.

aparece representada na Fig. 17. Os valores da razão para vidros hidrogenados na presença de In e K são superiores aos valores correspondentes dos vidros não hidrogenados, sendo a diferença superior ao erro experimental.

1.2. O centro H_i^O decai com o aumento de temperatura na região de 200 K

O decaimento isócrono do centro H_i^O em uma amostra de vidro 30%BaO; 50%B₂O₃; 20%Al₂O₃ irradiada com raios X a 77 K é representado em gráfico de amplitude pico a pico do espectro de RPE da linha de campo magnético superior, versus a temperatura na qual a amostra foi mantida durante 10 minutos (V. Fig. 18). Na mesma figura aparece a curva da 1ª derivada do decaimento isócrono, cujo pico indica a temperatura na qual o decaimento é mais intenso.

Com a finalidade de investigar o comportamento do decaimento isócrono do centro H_i^O em função da dose de raios X, foi realizada uma série de medidas cujos resultados são expostos em gráfico na Fig. 19.

1.3. Identificação do centro de elétron do boro (BEC)

Na Fig. 8 são visíveis 3 das 4 linhas de RPE do BEC. A linha correspondente a $m_I = +\frac{1}{2}$ foi encoberta pelo espectro do BOHC, conforme passamos a demonstrar experimentalmente, pela supressão do BOHC. É fato conhecido que determinados centros atômicos como o Cl^- , Ce^{+++} e Ag^+ são captadores de buracos. As

Fig. 17 - Comportamento da razão (I_{H_o} / I_{BEC}) em função do tempo de exposição aos raios X de vidros alumino-boratos de bário. Também aparecem os valores para vidros hidrogenados na presença de In.

Fig. 18 - Decaimento isôcrono do centro H_2^0 em vidro 30%BaO; 50%B₂O₃; 20%Al₂O₃ irradiado com raios X a 77 K durante 8 horas (40 KV; 20 mA). O pico da derivada da curva de decaimento indica que a temperatura na qual o decaimento é mais rápido é de 188 K.

Fig. 19 - Decaimento isôcrono do centro H_1^0 em vidro 30%BaO ; 50%B₂O₃; 20%Al₂O₃, irradiado com raios X a 77 K (40 KV; 20 mA) respectivamente durante 2, 4, 6 e 8 horas. Também estão representadas as respectivas derivadas das curvas de decaimento.

sim, a sua presença no vidro deve suprimir o BOHC, o que confirmamos experimentalmente.

Na Fig. 12 percebe-se claramente que a linha do BOHC foi impedida de se formar em consequência da captura de buracos pelos íons Ag^+ contidos na amostra submetida à irradiação. Por outro lado, observa-se a presença da linha $m_I = + \frac{1}{2}$ do BEC, localizada em 3218 Oe. Na Fig. 20 aparecem nitidamente todas as 4 linhas do espectro de RPE do BEC, em vidro 30%BaO; 50%B₂O₃; 20%Al₂O₃ contendo 3,5% mol de cério, irradiado com raios X a 77 K.

1.4. O decaimento dos centros BEC provoca o aumento de centros H_i^O

Uma amostra de vidro 30%BaO; 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃ foi irradiada com raios X a 77 K durante 8 horas (40 KV; 20 mA) e transferida para o espectrômetro de RPE, onde foi mantida à temperatura constante de 113 K e irradiada com luz de mercúrio. Duas séries de medidas foram realizadas: uma com lâmpada de mercúrio de 250 W e a outra, com lâmpada de mercúrio de 400 W. Os resultados, representados graficamente nas figuras 21 e 22, correspondem as respectivas variações de amplitude pico a pico das linhas do BEC ($m_I = - \frac{1}{2}$) e do H_i^O (campo magnético superior) versus tempo de exposição.

Na Fig. 21a observa-se com mais detalhe a parte inicial do decaimento do BEC e crescimento do H_i^O e na Fig. 21b é dado maior destaque à fase mais avançada do decaimento do BEC e crescimento do H_i^O , na qual o BEC chega a ser praticamente extinto. Para efeito de comparação, estamos antecipando, já nesta fi

(a)

Fig. 20a - Espectro de RPE do vidro 30%BaO; 50%B₂O₃; 20%Al₂O₃ contendo 3,5% mol de cêrio, irradiado com raios X a 77 K durante 8 horas (40 KV; 20 mA).

Fig. 20 b e 20c - Espectro de RPE do vidro 30%BaO; 50%B₂O₃; 20%Al₂O₃ contendo 3,5% mol de cêrio, irradiado com raios X a 77 K durante 8 horas (40 KV; 20 mA).

b) após decaimento isócrono até 253 K;

c) após decaimento isócrono até 295 K.

Observação: Pulsos de 20 em 20 K, 10 minutos cada.

Fig. 21 a - Variação das intensidades das linhas de RPE do BEC ($m_I = -\frac{1}{2}$) e do H_i^0 (campo magnético superior) em função do tempo de exposição à luz de mercúrio de 250 W, à temperatura de 113 K. Amostra de vidro 30%BaO; 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃, irradiada com raios X a 77 K.

Fig. 21b - Variação das intensidades das linhas de RPE e BEC ($m_I = -\frac{1}{2}$) e do H_i^0 (campo magnético superior) em função do tempo de exposição à luz de mercúrio de 400 W, à temperatura de 113 K. Amostra de vidro 30%BaO, 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃, irradiada com raios X a 77 K.

gura, o gráfico do crescimento do H_i^O do vidro não irradiado previamente com raios X, em função do tempo de exposição à lâmpada de mercúrio de 400 W, diretamente no espectrômetro de RPE.

A Fig. 22 mostra o efeito da luz de mercúrio sobre o espectro de RPE do vidro $30\%BaO; 60\%B_2O_3; 10\%Al_2O_3$ irradiado com raios X a 77 K, evidenciando o aumento de intensidade das linhas do duplete do H_i^O e a extinção das linhas do BEC.

A Fig. 23 representa a subtração entre as 2 curvas de crescimento do H_i^O da Fig. 21b, de modo que fica excluída a contribuição da indução direta desses centros pela lâmpada de mercúrio. Sugerimos que esta curva descreve o efeito exclusivo do BEC para o crescimento de mais centros H_i^O , conforme iremos discutir mais adiante.

Realizamos também experiências com o fim específico de mostrar que o BEC, decaindo sob o efeito de luz visível, induz o crescimento de centros adicionais de H_i^O . Em lugar da lâmpada de mercúrio, foi utilizado o monocromador Jarrell-Ash mod. 82410. Os resultados indicaram nitidamente a diminuição de intensidade da linha de RPE do BEC ($M_I = -\frac{1}{2}$) e o aumento da linha de campo magnético superior do H_i^O , inclusive para a luz vermelha. Por outro lado, tentativas de produzir centros H_i^O com a irradiação da amostra a 77 K com luz visível, utilizando o monocromador Jarrell-Ash, não produziram qualquer vestígio de H_i^O , qualquer que fosse o comprimento de onda utilizado, do vermelho ao azul.

1.5. Produção de centros H_i^O por irradiação de vidros com U.V.

Na Fig. 20b aparece incluído o gráfico do crescimento

Fig. 22a - Espectro de RPE do vidro 30%BaO; 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃ irradiado com raios X a 77 K durante 8 horas.

Antes da irradiação com lâmpada de mercúrio.

Fig. 22b - Espectro do vidro 30%BaO; 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃
 irradiado com raios X a 77 K durante 8 horas.
 Após 1 hora de irradiação com lâmpada de mercú-
 rio de 400 W a 113 K.

Fig. 23 - Diferença entre as curvas de crescimento da linha de RPE do H_i^0 (campo magnético superior) em vidro 30%BaO; 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃ (V. Fig. 21b). Podemos observar neste gráfico o crescimento do H_i^0 em função do decaimento do BEC, sob a ação de lâmpada de mercúrio de 400 W, após ter sido descontada a produção de centros H_i^0 diretamente pela radiação U.V. da lâmpada.

da linha de RPE de campo magnético superior do H_i^0 , produzido em vidro 30%BaO; 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃, não irradiado com raios X, submetido à irradiação com lâmpada de mercúrio de 400 W a 113 K, diretamente no espectrômetro de RPE. Como as tentativas de produ

zir centros H_i^O com luz sensível de comprimentos de onda de 400 mμ a 700 mμ não deram resultado positivo, concluimos que a produção de H_i^O sob a irradiação com lâmpada de mercúrio, em vidro (não irradiado com raios X) é devida exclusivamente à componente de U.V. .

O espectro de RPE do vidro 30%BaO; 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃ irradiado com lâmpada de mercúrio de 400 W a 77 K, durante 9 horas não apresenta qualquer vestígio de BEC, sendo que a linha central é possivelmente indicação de traços de BOHC (V. Fig. 24).

1.6. Espectro de absorção no infra-vermelho de vidro hidrogenado

A técnica de RPE permite detectar o hidrogênio nos vidros alumino-boratos de bário somente após irradiação com U.V. ou raios X a temperaturas inferiores a 200 K. Este fato sugere que o hidrogênio encontra-se no vidro formando originalmente ligações covalentes, de modo que não restam spins eletrônicos não emparelhados, para caracterizar unidades paramagnéticas. Sendo assim, o espectro de absorção no infra-vermelho deve indicar bandas que identificam ligações covalentes entre átomos de hidrogênio e oxigênio. Entre estas ligações esperamos encontrar

- a) hidroxilas
- b) pontes de hidrogênio .

Na Fig. 25 aparecem os espectros de absorção no infra-vermelho de vidro hidrogenado não irradiado, reduzido a pó e diluído numa pastilha de KBr. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e a 77 K; a interpretação e discussão serão expostas mais adiante.

Fig. 24 - Espectro de RPE do vidro 30%BaO; 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃ ir
 radiado com lâmpada de mercúrio de 400 W a 77 K du
 rante 9 horas.

Fig. 25a - Espectro de absorção no infra-vermelho de vidro
30%BaO; 70%B₂O₃ hidrogenado. Temperatura ambi-
ente.

Fig. 25b - Espectro de absorção no infra-vermelho de vidro 30%BaO ; 70%B₂O₃ hidrogenado. Temperatura de 77 K.

Fig. 25c - Espectro de absorção em infra-vermelho de vidro 30%BaO ; 70%B₂O₃ hidrogenado. Detalhe das linhas de absorção de pontes de hidrogênio.

2. Cinética do H_i^O

O decaimento isócrono do H_i^O em vidro alumino-borato de bário foi apresentado nas figuras 18 e 19.

Nas figuras 26 a 30 estão representadas as curvas de decaimento isotérmico do H_i^O , uma para cada temperatura, situada na faixa de instabilidade do H_i^O . Cada curva foi decomposta em três exponenciais, obtidas graficamente. A reta determinada pela parte linear da curva monologarítmica foi extrapolada para os valores iniciais do tempo. A diferença entre os valores da curva e os da reta, para cada instante, determina novos pontos, com os quais se repete o procedimento. Em todos os casos a segunda diferença apresentou comportamento linear, dando a terceira e última exponencial. Assim, cada curva experimental pode ser expressa por

$$y = I_{H_i^O} = \sum_{j=1}^3 a_j e^{-b_j t} \quad (46)$$

onde $I_{H_i^O}$ e a_j são amplitudes com valores expressos em centímetros (lidos nos gráficos dos espectros de RPE); b_j são os termos de Boltzmann

$$b_j = b_{oj} e^{-E_j/kT} \quad j = 1, 2, 3 \quad (47)$$

t é o tempo em minutos, do decaimento isotérmico à temperatura T na escala absoluta; b_{oj} é o termo de frequência de escape em min^{-1} ; E_j é a energia de ativação do centro H_i^O , cujo significado físico será discutido mais adiante, e k é o fator de Boltzmann. Os valores obtidos para as constantes das componentes exponenciais a_j e b_j ($j = 1, 2, 3$) nas diferentes temperaturas estão relacionados na Tabela 2.

Fig. 26 - Decaimento isotérmico da intensidade $I_{H_i^0}$ da linha de RPE do H_i^0 a 183 K, $\Delta_1 H_i^0$ e $\Delta_2 H_i^0$ são as diferenças entre os pontos das curvas de decaimento e os respectivos valores da parte linear.

Fig. 27 - Decaimento isotérmico da intensidade $I_{H_i^0}$ da linha de RPE do H_i^0 a 188 K. $\Delta_1 H_i^0$ e $\Delta_2 H_i^0$ são as diferenças entre os pontos das curvas de decaimento e os respectivos valores da parte linear.

Fig. 28 - Decaimento isotérmico da intensidade $I_{H_i^0}$ da linha de RPE do H_i^0 a 193 K. $\Delta_1 H_i^0$ e $\Delta_2 H_i^0$ são as diferenças entre os pontos das curvas de decaimento e os respectivos valores da parte linear.

Fig. 29 - Decaimento isotérmico da intensidade $I_{H_i^0}$ da linha de RPE do H_i^0 a 198 K. $\Delta_1 H_i^0$ e $\Delta_2 H_i^0$ são as diferenças entre os pontos das curvas de decaimento e os respectivos valores da parte linear.

Fig. 30 - Decaimento isotérmico da intensidade $I_{H_i^0}$ da linha de RPE do H_i^0 a 203 K. $\Delta I_{H_i^0}$ é a diferença entre os pontos da curva de decaimento e os respectivos valores da parte linear.

TABELA 2 - Constantes das componentes exponenciais do decaimento isotérmico do centro H_i^0 .

a_j ($j = 1,2,3$) (cm)			b_j ($j = 1,2,3$) ($\cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$)			T E M P E R A T U R A		
a_1	a_2	a_3	b_1	b_2	b_3	$T(^{\circ}\text{C})$	$T(\text{K})$	$T(\text{K})^{-1} \cdot 10^{-3}$
11,7	4,6	2,2	2,99	29,7	143	-90	183	5,46
6,2	6,9	4,45	4,34	30,7	130	-85	188	5,32
4,95	6,65	4,7	6,88	38,1	206	-80	193	5,18
3,35	6,05	7,0	14,73	58,7	274	-75	198	5,05
—	5,15	11,4	—	47,3	310	-70	203	4,93

A Fig. 31 é a representação monologarítmica das retas $b_j \times 1/T$, de cujos coeficientes angulares foram deduzidas as energias de ativação

$$E_j = \frac{\Delta \log b_j}{\Delta T^{-1}} \cdot (k/\log e) \quad (j = 1,2,3) \quad (48)$$

onde $\Delta \log b_j = \log b_{j1} - \log b_{j2} = \log(b_{j1}/b_{j2})$ é a diferença entre os logaritmos de dois valores arbitrários da reta da Fig. 31 e ΔT^{-1} é a diferença dos recíprocos das temperaturas absolutas correspondentes a esses valores. Assim, as energias de ativação obtidas acompanhando a variação de b_j em função de T^{-1} são:

$$\begin{aligned} E_1 &= (0,32 \pm 0,06) \text{ eV} \\ E_2 &= (0,10 \pm 0,02) \text{ eV} \\ E_3 &= (0,15 \pm 0,02) \text{ eV} \end{aligned} \quad (49)$$

Fig. 31 - Representação monologarítmica do termo de Boltzmann $b=b_0 e^{-E/kT}$ em função do recíproco da temperatura absoluta. As retas foram calculadas pelo método de mínimos quadrados; os respectivos coeficientes angulares são proporcionais às energias de ativação.

3. Cinética do BEC

Uma série de medidas de RPE foi realizada para a obtenção da curva de decaimento isócrono do centro BEC em vidro 30%BaO; 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃ irradiado com raios X a 77 K, representada na fig. 32. Para efeito de comparação, apresentamos em paralelo a curva correspondente de decaimento do centro H_i^O a fim de se poder observar possíveis influências recíprocas na cinética do H_i^O e do BEC.

Outra série de medidas de RPE foi destinada à obtenção do decaimento isotérmico do BEC na mesma amostra de vidro, irradiada com raios X sempre nas mesmas condições. Na Fig. 33 os resultados aparecem em gráfico di-log sob a forma de retas, permitindo um tratamento matemático de precisão bastante satisfatória, como veremos a seguir.

Os valores numéricos da amplitude pico a pico da linha de RPE ($m_I = -\frac{1}{2}$) do BEC no tempo t (min) puderam ser ajustados à expressão

$$I_{BEC} = I_{OBEC} t^{-b} \quad (1 < t < 200) \quad (46)$$

onde I_{BEC} é a amplitude pico a pico da linha de RPE ($m_I = -\frac{1}{2}$) do BEC; I_{OBEC} é o valor de I_{BEC} extrapolado para $t = 1$ min e b é o termo de Boltzmann

$$b = b_0 e^{-E_{BEC}/kT} \quad (47)$$

sendo b_0 o termo de frequência de escape e E_{BEC} a energia de ativação do BEC. No Apêndice são dados os detalhes do cálculo numérico efetuado.

A Tabela 3 contém os valores computados de I_{OBEC} , b e r^2 , para cada temperatura. O valor de r^2 pertence ao inter

Fig. 32 - Decaimento isôcrono do BEC em amostra de vidro 30%BaO; 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃ irradiado com raios X a 77 K durante 8 horas (40 KV; 20 mA). Comparado com o decaimento isôcrono do centro H_i⁰ (acima) e com o negativo da derivada (abaixo).

Fig. 33 - Representação di-logarítmica do decaimento isotérmico do BEC em vidro 30%BaO; 60%B₂O₃; 10%Al₂O₃.

valo de zero a um e indica o grau de aproximação dos pontos experimentais ao comportamento expresso pela equação (46).

TABELA 3 - Constantes da expressão $I_{BEC}^1 I_{OBEC} t^{-b}$ calculadas numericamente a partir dos resultados experimentais.

T(°C)	T(K)	T(K) ⁻¹ · 10 ⁻³	I _{OBEC} (cm p-p)	b (min ⁻¹)	r ²
-90	183	5,46	16,39	0,077	0,99
-70	203	4,93	14,61	0,098	0,99
-60	213	4,69	12,29	0,10	0,99
-40	233	4,29	8,86	0,13	0,99
-20	253	3,95	8,14	0,19	0,996
0	273	3,66	4,06	0,21	0,97
+20	293	3,41	2,65	0,27	0,98

Na Fig. 34 os dados da Tabela 3 estão representados em gráfico monologaritmico de Arrhenius $b \times 1/T$, o que resultou em reta, cujo coeficiente angular permitiu a obtenção da energia de ativação do BEC, segundo a expressão

$$E_{BEC} = \frac{\Delta \log(b_1/b_2)}{\Delta T^{-1}} \cdot (k/\log e) \quad (50)$$

análoga à expressão (48), resultando

$$E_{BEC} = (0,054 \pm 0,002) \text{ eV} \quad (51)$$

Fig. 34 - Representação de Arrhenius $b \times 1/T$ dos coeficientes angulares das retas obtidas na Fig. 33 (calculados numericamente).

4. Estudo dos centros produzidos pela irradiação com raios X de vidros alumino-boratos de bário contendo prata

Conforme será discutido adiante, os centros atômicos da prata permitem estabelecer paralelos com os centros atômicos do hidrogênio, o que pode ajudar a compreender melhor as razões do comportamento observado experimentalmente. Por isso, apresentamos os resultados obtidos de uma série de medidas de RPE em vidros alumino-boratos de bário contendo impureza de prata, irra-

diados com raios X a 77 K. Nos estudos com os vidros contendo prata, limitamo-nos a determinar as constantes de Hamiltoniana de spin e as larguras de linhas de RPE dos diversos centros de prata e do BEC em função de diferentes concentrações de Al_2O_3 nestes vidros. Os resultados são apresentados nas tabelas abaixo.

Os valores $\bar{g}_j$ e $\bar{\Delta\nu}$, do centro Ag^0 , que satisfazem simultaneamente às equações (17) e (18), utilizando-se a constante $\overline{\mu_{I(\beta_N)}} = -0,122266$, média aritmética dos valores do momento magnético nuclear de cada isótopo da prata⁽⁵⁶⁾, estão relacionados na Tabela 4, onde estão incluídas também as larguras de linha de cada transição.

Os valores da Tabela 4 estão em boa concordância com os resultados de Asabghy et al.⁽³⁵⁾, que representaram graficamente as constantes hiperfinas e as larguras de linha de Ag^0 em função da concentração de óxido alcalino em vidros boratos contendo óxido de sódio.

O estudo do centro Ag^{++} em diversos vidros alumino-boratos de bário contendo prata não permitiu a determinação das respectivas constantes hiperfinas A e B devido à falta de resolução dos dupletos de $g_{||}$ e $g_{\perp}$. Apenas o vidro 30%BaO; 65%B₂O₃; 5%Al₂O₃ contendo 5% mol adicional de prata mostrou uma resolução parcial (V. Fig. 35) e permitiu que se fizesse uma estimativa da constante hiperfina A, que é da ordem de

$$A/g_{||}\beta = 44 \pm 4 \text{ Oe} \quad . \quad (48)$$

A resolução parcial do $g_{||}$ de Ag^{++} no único vidro em que ocorreu (V. Fig. 35) desaparece após permanecer a 170 K durante 10 minutos, ficando o espectro semelhante ao dos demais vidros estudados. Os resultados obtidos de $g_{||}$ e $g_{\perp}$ com o uso das equações (22) e (23) estão relacionados na Tabela 5.

Fig. 35 - Espectro de RPE do vidro 30%BaO; 65%B₂O₃; 5%Al₂O₃ contendo 5% mol de prata. Observe-se a resolução parcial do duplete de Ag⁺⁺(g_{||}) .

TABELA 4 - Constantes da Hamiltoniana de spin e larguras de linha do centro Ag^0 em vidros aluminoboratos de bário contendo 30% mol de BaO e 5% mol adicional de impureza de prata. As medidas de RPE foram efetuadas à temperatura do nitrogênio líquido em vidros irradiados com raios X (40 KV; 20 mA) a 77 K durante 8 horas.

$\%Al_2O_3$	$\%B_2O_3$	$\delta(\overline{\Delta\nu})/\overline{\Delta\nu}_{livre} \%$	$\overline{\Delta\nu} \cdot 10^9$ Hz	$\overline{g_j}$	Largura de linha $(1,-1) \rightarrow (0,0)$	Oe $(1,0) \rightarrow (1,1)$
—	70	-14,6 $\pm 0,1$	-1,618 $\pm 0,022$	1,9997 $\pm 0,0015$	64	52
(a) —	70	-18,7 $\pm 0,1$	-1,670 $\pm 0,022$	1,0015 $\pm 0,0017$	57	52
5	65	-15,7 $\pm 0,1$	-1,597 $\pm 0,022$	1,9888 $\pm 0,0015$	64	48
(b) 20	50	-19,7 $\pm 0,1$	-1,522 $\pm 0,021$	1,9838 $\pm 0,0014$	64	52
20	50	-18,7 $\pm 0,1$	-1,536 $\pm 0,022$	1,9811 $\pm 0,0014$	68	56
(t.a.) 20	50	-22,2 $\pm 0,2$	-1,474 $\pm 0,029$	1,9853 $\pm 0,0025$	60	48

- (a) Repetição da medida 2 dias após, nas mesmas condições.
- (b) Amostra produzida em condições oxidantes, contendo Al_2O_3 muito puro.
- (t.a.) Medida efetuada à temperatura ambiente.

TABELA 5 - Valores de $g_{||}$ e $g_{\perp}$ do centro Ag^{++} em diversos vidros alumino-boratos de bário contendo 5% mol adicional de Ag. As medidas de RPE foram efetuadas à temperatura do nitrogênio líquido em vidros irradiados com raios X (40 KV; 20 mA) a 77 K durante 8 horas.

$\%Al_2O_3$	$\%B_2O_3$	$g_{ }$	$g_{\perp}$
—	70	$2,327 \pm 0,017$	$2,108 \pm 0,013$
(a) —	70	$2,328 \pm 0,017$	$2,108 \pm 0,013$
5	65	$2,308 \pm 0,016$	$2,079 \pm 0,013$
(b) 20	50	$2,301 \pm 0,016$	$2,062 \pm 0,013$
20	50	$2,301 \pm 0,016$	$2,062 \pm 0,013$
(t.a.) 20	50	$2,273 \pm 0,016$	$2,064 \pm 0,013$

Observação: As siglas (a), (b) e (t.a.) têm o mesmo significado que na Tabela 4. Todas as amostras contêm 30% mol de BaO.

Uma aplicação interessante do BEC no estudo dos vidros alumino-boratos de bário contendo prata é verificar a influência das concentrações da prata e do óxido de alumínio sobre a estrutura do vidro. A grande sensibilidade da estrutura hiperfina do BEC à dimensão local do anel de B-O junto ao qual o elétron foi capturado permite avaliar diretamente as mudanças ocorridas.

Na Tabela 6 estão relacionados os valores da constante hiperfina média $\langle A \rangle$ do BEC e os valores médios do fator espectroscópico $\langle g \rangle$. Os valores de $\langle A \rangle$ foram avaliados medindo

do a separação entre as linhas correspondentes a $m_I = -\frac{1}{2}$ e $m_I = +\frac{1}{2}$ nos vidros contendo prata e entre as linhas correspondentes a $m_I = -\frac{3}{2}$ e $m_I = +\frac{3}{2}$ nos vidros sem prata.

TABELA 6 - Valores do fator espectroscópico médio $\langle g \rangle$ e constante hiperfina média $\langle A \rangle$ do BEC em vidros aluminoboratos de bário contendo prata. As medidas de RPE foram efetuadas à temperatura do nitrogênio líquido em vidros irradiados com raios X (40 K; 20 mA) a 77 K durante 8 horas.

$\%Al_2O_3$	$\%B_2O_3$	$\%Ag$	$\langle A \rangle$ (BEC) (Oe)	$\langle g \rangle$
—	70	5	56 ± 4	$2,017 \pm 0,002$
(a) —	70	5	56 ± 4	$2,016 \pm 0,002$
5	65	5	56 ± 4	$2,001 \pm 0,002$
(b) 20	50	5	50 ± 4	$2,002 \pm 0,002$
20	50	5	60 ± 4	$2,000 \pm 0,002$
—	70	—	96 ± 4	$2,024 \pm 0,002$
20	50	—	96 ± 4	$2,007 \pm 0,002$

Observação: As siglas (a) e (b) têm o mesmo significado que nas Tabelas 4 e 5. Todas as amostras contêm 30% mol de BaO.

O espectro de Ag^0 (V. figuras 9 e 35) é muito semelhante ao espectro de Ag_2^+ obtido por Mel'nikov et al.⁽³⁴⁾ tanto pela separação das linhas extremas do tripleto, como pela forma de linha de cada uma delas. A linha central do tripleto de Ag_2^+ é inexistente nos vidros boratos de bário contendo 5% mol de prata conforme podemos observar na figura 36, onde aparece em detalhe a região central do espectro de RPE de um vidro contendo pra

Fig. 36 - Região central dos espectros de RPE de amostras de vidro 30%BaO; 70%B₂O₃, uma contendo 5% mol adicional de prata e a outra isenta de prata. A justaposição dos espectros permite verificar que as únicas linhas presentes pertencem aos espectros dos centros BOHC, BEC e Ag⁺⁺ não restando qualquer vestígio de uma possível linha central do tripleto de Ag₂⁺.

ta e de outro, com a mesma composição, porém, isento de prata. Tudo que se observa nesta região é o espectro de RPE característico do BOHC sem qualquer vestígio de alguma possível linha adicional que possa ser atribuída ao Ag_2^+ . Esta verificação permite concluir que o centro Ag_2^+ não é formado em vidros boratos de madiário contendo 5% mol de prata adicional.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

1. Confirmação da ocorrência de hidrogênio nos vidros alumino-boratos de bário e a indicação de que formam hidroxilas e pontes de hidrogênio entre átomos de oxigênio

A presença de hidrogênio constatada nos vidros alumino-boratos explica-se pelo fato de a matéria-prima não ter sido originalmente utilizada na forma de óxidos, como aparecem na composição final do vidro.

Dois fatos experimentais distintos nos comprovaram a presença de hidrogênio remanescente nos vidros estudados:

- o espectro de RPE do duplete característico de H_1^O em vidro irradiado com raios X ou U.V. a 77 K;
- o espectro de absorção no infravermelho do vidro não irradiado.

Além de comprovar a presença do hidrogênio, estes espectros indicam que no vidro não irradiado o hidrogênio está ligado por covalência a átomos de oxigênio, sem que se exclua a possibilidade de formação de outros compostos como os hidretos metálicos. A ausência de centros H_1^O nos vidros alumino-boratos de bário irradiados a 77 K, contendo impureza de cério ou prata, é uma forte evidência de que nestes casos, o hidrogênio se combina com prata ou cério para formar os respectivos hidretos.

A presença de moléculas isoladas de água nos vidros é improvável. Mesmo em vidros $B_2O_3-H_2O$, Silver⁽⁵⁷⁾ mostrou através de técnica de Ressonância Magnética Nuclear a ausência de mo

lêculas de água, conclusão que foi imediatamente extrapolada para os demais vidros. Assim, restam apenas duas formas possíveis para a presença do hidrogênio que forma ligações covalentes com o oxigênio:

- formação de hidroxila pela reação do hidrogênio com o oxigênio não intermediário;
- formação de pontes de hidrogênio entre dois átomos de oxigênio pela substituição de um átomo de boro.

Os espectros de absorção no infravermelho (Fig. 25) fornecem picos que caracterizam as ligações covalentes entre hidrogênio e oxigênio. Admitindo a hipótese de que os picos observados em torno de 2900 cm^{-1} são todos devidos a pontes de hidrogênio e usando o gráfico de Pimentel e Sederholm (Fig. 11) obtemos as distâncias entre os átomos de oxigênio ligados pelo hidrogênio, relacionadas na Tabela 7.

TABELA 7 - Bandas de absorção de vibrações longitudinais de frequência ν no infravermelho, dos espectros ilustrados na Fig. 25 e os correspondentes desvios de frequência $\Delta\nu$, relativos às distâncias entre os átomos de oxigênio ligados por ponte de hidrogênio.

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Intensidade relativa	$\Delta\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Distância O-H...O (Å)
2850	0,7	683	2,69
2920	1	613	2,71
2960	0,5	573	2,715
3420	1	113	2,81

2. Efeito da irradiação com raios X ou U.V. sobre as ligações covalentes entre átomos de hidrogênio e oxigênio

A energia mínima necessária para romper as ligações covalentes entre hidrogênio e oxigênio para formar centros H_i^O nos vidros em estudo não foi determinada com precisão. Para tanto é necessária uma fonte monocromática de U.V., de comprimento de onda variável e com intensidade comparável à lâmpada de mercúrio de 400 W que utilizamos. Poderíamos utilizar esta mesma lâmpada e interpor filtros que, infelizmente, não pudemos encontrar na época da realização das medidas.

De qualquer maneira, sabendo que a lâmpada de vapor de mercúrio à alta pressão emite U.V. com energia próxima a 4 eV e que não foi possível produzir H_i^O com exposição à luz visível a 77 K, podemos localizar esta energia no intervalo de 3 a 4 eV.

Na Fig. 23, além do duplete de H_i^O produzido pela irradiação de vidro alumino-borato de bário com U.V., nota-se a presença de uma linha central, localizada em 3180 Oe, que atribuímos ao tipo de BOHC com linha de RPE sem estrutura, resultante da localização de um buraco em oxigênio não intermediário. A reação abaixo mostra a possível conexão entre essas linhas:

A ausência de estrutura verificada experimentalmente na linha de RPE central corrobora o mecanismo expresso na reação acima.

As radiações de energias mais elevadas, como a dos raios X, além de romperem as ligações covalentes entre hidrogênio e oxigênio, conseguem arrancar elétrons de átomos de oxigênio para produzir centros BOHC ou mesmo destacar os átomos de oxigênio não intermediário, em cuja vacância a captura de elétrons pode produzir o BEC:

3. Verificação indireta da presença de prótons livres (ou centros H_i^+) além de H_i^0 , induzidos por irradiação com raios X a 77 K

Consideremos os seguintes fatos experimentais:

- o crescimento do número de centros H_i^0 em função do tempo de exposição dos vidros aos raios X a 77 K tende a saturar após 8 horas de exposição nas condições anteriormente descritas (V. Fig. 16);
- a exposição desses vidros, previamente irradiados com raios X a 77 K durante 8 horas, à luz visível, até mesmo à luz vermelha monocromática ($\lambda = 4000 \text{ \AA}$), produz um crescimento adi-

onde o aparecimento do H_i^+ pode ser explicado pela reação

Fisicamente, estas reações podem ocorrer nas seguintes situações:

- um elétron localizado no orbital flutuante, mencionado na pág. 14, é facilmente liberado (a energia de ativação por nós determinada é $E_{\text{ativação}} = 0,054 \text{ eV}$) e vai ser atraído pelas cargas positivas mais acessíveis, que são os prótons, situados nas proximidades de átomos de oxigênio não intermediário ou de duplos tetraedros, para onde foram atraídos para efetuar compensação de carga. O átomo de hidrogênio formado passa a vagar livremente pelos espaços vazios existentes por entre a cadeia de B-O até ser aprisionado em uma região, sobre a qual discutiremos a seguir, para formar o centro H_i^O .
- os elétrons do BEC, ao serem liberados pela ação da luz, encontram imediatamente prótons, que foram atraídos para as proximidades do BEC, por ação eletrostática, com a qual reage formando átomos de hidrogênio, que acabam produzindo centros H_i^O .

Em qualquer dos casos, somos levados a concluir que:

os vidros alumino-boratos de bário, contendo traços de hidrogênio em sua estrutura, quando irradiados com raios X a 77 K, possuem centros H_i^+ (em adição aos centros H_i^O) que se alojam nas vizinhanças das unidades estruturais b' e C'' (V. Fig. 3) que não possuem íons Ba^{++} compensando carga.

4. Aplicação da ponte de hidrogênio à determinação das dimensões das arestas dos polígonos de oxigênio nos vidros alumino-boratos de bário hidrogenados

O processo de hidrogenação dos vidros, já descrito anteriormente, permite substituir um átomo de boro da cadeia formadora do vidro por um átomo de hidrogênio estabelecendo uma ponte de hidrogênio entre os átomos de oxigênio que estavam anteriormente ligados ao átomo de boro eliminado. Pela mesma razão, é possível que nos vidros contendo Al_2O_3 , alguns átomos de alumínio localizados na cadeia formadora, também sejam substituídos por hidrogênio.

O fato de remover átomos de boro da cadeia formadora e colocar em seu lugar pontes de hidrogênio obviamente debilita a estrutura do vidro, mas não altera as posições dos átomos de oxigênio intermediário, que ocupam os vértices de polígonos. Assumindo que o processo de hidrogenação dos vidros alumino-boratos de bário não altera os polígonos formados pelos átomos de oxigênio de ligação, podemos enunciar a seguinte proposição:

a ponte de hidrogênio que liga dois átomos de oxigênio localizados nos vértices do polígono permite determinar a dimensão da aresta desse polígono através de absorção no infra-vermelho.

As medidas de absorção no infra-vermelho forneceram as distâncias 2,69; 2,71 e 2,715 Å (V. Tabela 7), correspondentes a linhas estreitas que permitiram a determinação de três números bem definidos, sugerindo três tipos de polígonos, possivelmente diferindo pelo número de lados o que, de certa forma, seria o motivo da ligeira diferença entre os valores das distâncias observadas. Estes valores apresentam-se em ótima concordância com

os valores esperados, uma vez que a distância igual a $1,38 \text{ \AA}$ da ligação B-O é conhecida^(6,58) para o átomo de boro tri-coordenado. A distância máxima esperada entre átomos de oxigênio, correspondente a um ângulo O-B-O de 180° é de $2,76 \text{ \AA}$. Considerando constante a distância B-O, podemos inferir que os ângulos O-B-O correspondentes às três distâncias O-O, obtidas a partir das linhas estendidas no infra-vermelho, são respectivamente iguais a 154° , 158° e 159° . Podemos achar a distância do oxigênio ao centro do polígono, desde que se saiba o número dos seus lados.

O último valor, relacionado na Tabela 7, correspondente a um comportamento distinto da banda de absorção no infra-vermelho, por apresentar uma banda larga, o que indica dispersão de distâncias ligadas pela ponte de hidrogênio, provavelmente entre átomos de oxigênio não intermediário. De acordo com as medidas, essa distância é de $2,81 \text{ \AA}$, mas os valores apresentam-se dispersos entre $2,75$ e $2,82 \text{ \AA}$. Este caso pode ser também associado a uma hidroxila localizada ou na parte interior ou na exterior de um polígono de átomos de oxigênio e o alargamento da linha pode corresponder à interação simultânea com diversos átomos de oxigênio da cadeia B-O.

5. Modelo para os centros H_i^0

Quando as ligações covalentes, que prendem o hidrogênio à estrutura da cadeia formadora do vidro, são rompidas por efeito de irradiação com raios X ou U.V., os átomos de hidrogênio liberados encontram um meio de se estabilizar, a temperaturas abaixo de 150 K . Através de considerações sobre os resultados experimentais obtidos, estamos em condições de propor um modelo pa

ra o mecanismo de estabilização do hidrogênio na formação dos centros H_i^O .

Em todos os espectros de RPE, de vidros boratos de bário, a separação entre as linhas do duplete do H_i^O é menor do que a esperada para o hidrogênio livre (um exemplo foi apresentado no item 1.1 do Capítulo III). No item 2.3 do Capítulo I, com base na teoria de Adrian⁽²⁰⁾, foi visto que a diminuição da constante de estrutura hiperfina é produzida pelo efeito das forças atrativas de van der Waals sobre o orbital $1s$ do átomo de hidrogênio. Para que as forças de van der Waals possam atuar é preciso que os átomos de hidrogênio estejam a uma distância suficientemente pequena dos átomos de oxigênio da matriz vítrea. Esta condição é satisfeita com o átomo de hidrogênio localizado no centro de polígonos de oxigênio da cadeia B-O (V. Fig. 37).

Fig. 37 - Modelo de centro H_i^O , no qual um átomo de hidrogênio é capturado no centro de um polígono B-O por forças atrativas de van der Waals.

A primeira aplicação deste modelo é a tentativa de avaliar o número de lados dos polígonos que capturaram átomos de hidrogênio nos vidros alumino-boratos de bário irradiados com raios X ou U.V. a 77 K. Podemos calcular a energia de van der

Waals de um par hidrogênio-oxigênio separado pela distância R_n , do centro um vértice do polígono e multiplicar pelo número n de vértices para obter uma avaliação teórica da energia de ativação E_a do centro H_i^O . Comparando, em seguida, com os três valores experimentais que obtivemos para a energia de ativação podemos identificar os polígonos envolvidos.

O valor de R_n é facilmente determinado para cada po-
lígono de n lados, pois podemos assumir um único valor para o lado $\ell =$ (distância 0-0) de cada polígono, tomando a média arit-
mética dos três valores fornecidos pela Tabela 7. O valor do lado assim obtido, é $\ell = 2,70 \text{ \AA}$, com desvio da ordem de $0,01 \text{ \AA}$.

A energia E_V de van der Waals aparece na expressão (15) e o seu valor em função da distância R , entre o átomo de hi-
drogênio e o vizinho mais próximo da matriz, é dado por

$$E_V = -C_1/R^6 - C_2/R^8 \quad (52)$$

como foi visto no item 2.3 do Capítulo I. Vimos, também, que C_1 e C_2 são constantes que dependem de E_H (energia média dos es-
tados excitados de hidrogênio), E_M (energia média dos estados exci-
tados do átomo vizinho de oxigênio), α_H (polarizabilidade do a-
tomo de hidrogênio) e de α_M (polarizabilidade do átomo de oxigê-
nio da matriz vítrea).

Um valor aproximado da polarizabilidade pode ser ado-
tado considerando o volume atômico⁽⁵⁹⁾ ou, aproximadamente o cu-
bo do raio atômico. No lugar de E_H e de E_M , colocamos as ener-
gias de ionização dos átomos de hidrogênio e de oxigênio respec-
tivamente. Com os raios atômicos $R_H = 0,53 \text{ \AA}$ do hidrogênio e
 $R_M = 1,40 \text{ \AA}$ do oxigênio avaliamos $\alpha_M = 2,7 \text{ \AA}^3$. As energias de
ionização $E_H = 13,6 \text{ eV}$ e $E_M = 13,6 \text{ eV}$ do hidrogênio e do oxi

gênio, respectivamente, são encontradas em tabela⁽⁶⁰⁾. Assim, os valores aproximados das constantes C_1 e C_2 são:

$$C_1 = 4,13 \text{ (eV/\AA}^6\text{)}$$

$$C_2 = 27,8 \text{ (eV/\AA}^8\text{)}$$

donde
$$E_v = \left(-\frac{4,13}{R^6} - \frac{27,8}{R^8} \right) \text{ eV} \quad (53)$$

Podemos, então, determinar a energia de van der Waals de cada par hidrogênio-oxigênio e multiplicando pelo número de lados do polígono devemos obter a energia de ativação do H_i^O . Efeituando estes cálculos para polígonos de 3 a 8 lados, obtemos os resultados apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 - Distância $R_n^O(\text{\AA})$ entre o átomo de hidrogênio e os $\bar{a}$ tomos de oxigênio do polígono de n lados ($3 \leq n \leq 8$); energia $E_v(\text{eV})$ de van der Waals de cada par hidrogênio-oxigênio e energia de ativação $E_a(\text{eV}) = nE_v(\text{eV})$ do centro H_i^O ($l = \text{lado do polígono de átomos de oxigênio} = 2,70 \text{\AA}$).

n	$R_n^O(\text{\AA})$ ($l = 2,70 \text{\AA}$)	$E_v(\text{eV})$	$E_a(\text{eV})$ ($E_a = nE_v$)
3	1,6	0,893	2,68
4	1,9	0,252	1,01
5	2,3	0,0634	0,32
6	2,7	0,0205	0,12
7	3,1	0,0791	0,06
8	3,5	0,00348	0,03

Os valores da energia de ativação do H_i^O , calculados com base no modelo acima, comparados com os nossos resultados experimentais 0,32; 0,15 e 0,10 EV (item 2 do Capítulo III) permitem concluir que os polígonos de átomos de oxigênio dos vidros alumino-boratos de bário que capturaram átomos de hidrogênio possuem respectivamente 5,6 e 7 lados.

Podemos considerar o centro H_i^O equivalente a um oscilador harmônico, com o átomo de hidrogênio vibrando perpendicularmente ao plano do polígono.

6. Contribuição dos centros de cor para o estudo estrutural dos vidros

O modelo que acabamos de propor nada mais é do que um método de utilizar o hidrogênio como elemento de prova para investigar particularidades da estrutura do vidro. Este estudo permitiu uma descrição mais detalhada dos anéis de B-O existentes nos vidros boratos.

O BEC, descoberto por Griscom⁽¹¹⁾, é muito sensível a mudanças estruturais do vidro, consequentes da adição de óxidos alcalinos. A constante hiperfina $\langle A \rangle$ do BEC é o parâmetro que permite avaliar essas mudanças. Em um vidro 17,7% K_2O ; 82,3% B_2O_3 , Griscom obteve $\langle A \rangle = 100$ Oe. Nos vidros alumino-boratos de bário por nós estudados o valor de A do BEC é de (96 ± 4) Oe (V. Tabela 6). Entretanto, a adição de 5% mol de prata à composição desses vidros diminui consideravelmente o valor de $\langle A \rangle$ do BEC que passou a fornecer valores de 50 a 56 Oe, dependendo li

geiramente da concentração de Al_2O_3 . Pudemos, assim, constatar através de estudo do BEC que a adição de apenas 5% mol de prata na composição dos vidros alumino-boratos altera profundamente a estrutura desses vidros, aumentando os espaços que permeiam a cadeia de B-O. Esperamos, portanto, que o número de lados dos polígonos de átomos de oxigênio seja bem maior para os vidros contendo impureza de prata.

Se quisermos aplicar modelo análogo ao do centro H_i^O para o centro Ag_i^O , devemos esperar encontrar um número maior de lados para o polígono hospedeiro. Esta análise requer um estudo de cinética de decaimento térmico dos centros Ag_i^O , análogo ao que fizemos para os centros H_i^O .

O orbital flutuante localizado na vacância do oxigênio não intermediário pode abrigar 1 ou 2 elétrons. O espectro de RPE do BEC deve ser o produto exclusivamente do primeiro caso, pois a presença de 2 elétrons faz com que o centro deixe de ser paramagnético.

O estudo do comportamento de elétrons em vidros é ainda incipiente. O artigo de N. Mott⁽⁶¹⁾ apresenta perspectivas e mostra a importância do estudo de materiais amorfs.

7. Dados sobre outros centros de cor: Efeito da irradiação de raios X sobre o centro de Fe^{+++}

A série de medidas de RPE que forneceu as curvas de crescimento dos centros H_i^O e BEC em função do tempo de exposição aos raios X (Fig. 15), também permitiu acompanhar a evolução da amplitude pico a pico da linha correspondente a $g = 4,1$

do Fe^{+++} (V. Fig. 38).

Fig. 38 - a) linha de RPE correspondente a $g=4,1$ do Fe^{+++} em vidro alumino-borato de bário ($V=100$ mV/cm).

b), curva de decaimento da amplitude pico a pico da linha de RPE do Fe^{+++} em função do tempo de exposição aos raios X (40 KV; 20 mA) a 77 K.

A diminuição de intensidade da linha de RPE do Fe^{+++} , por efeito da irradiação do vidro borato com raios X, já foi mencionada por Bishay et al. (62), interpretando este fato como redução do Fe^{+++} para Fe^{++} , pelos elétrons liberados pela radiação ionizante. O centro de Fe^{+++} foi estudado em vidros por T. Castner et al. (63) e em vidros alumino-boratos por D.W. Moon et al. (64).

BIBLIOGRAFIA

- (1) E.L. Yasaitis and B. Smaller - Phys. Rev. 92, 1068 (1953).
- (2) R.H. Sands - Phys. Rev. 99, 1222 (1955).
- (3) R. Neiman and D. Kivelson - J. Chem. Phys. 35, 156 (1961).
- (4) W.H. Zachariasen - J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).
- (5) B.E. Warren - J. Appl. Phys. 8, 645 (1937).
- (6) J. Biscoe and B.E. Warren - J. Am. Ceram. Soc. 21, 287 (1938).
- (7) E.U. Condon - Am. J. Phys. 22, 43 (1954).
- (8) T. Abe - J. Am. Ceram. Soc. 35, 284 (1952).
- (9) P. Beekenkamp - Philips Research Reports Suppl. nº 4 (1966)
- (10) A.R. Cooper - Phys. Chem. Glasses 19, 60 (1978).
- (11) D.L. Griscom - J. Chem. Phys. 55, 1113 (1971).
- (12) B. Bleaney - Phil. Mag. 42, 441 (1951).
- (13) G.O. Karapetyan and D. M. Yudin - Sol. St. 3, 2163 (1962).
- (14) S. Lee and P. Bray - J. Chem. Phys. 39, 2863 (1963).
- (15) D. L. Griscom, P. C. Taylor, D.A. Ware, and P.J. Bray - J. Chem. Phys. 48, 5158 (1968).
- (16) P.C. Taylor and D.L. Griscom - J. Chem. Phys. 55, 3610 (1971).
- (17) S.P. Morato - Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade de Utah (1975).
- (18) G. Breit and I.I. Rabi - Phys. Rev. 38, 2082 (1931).

- (19) N.F. Ramsey - Molecular Beams - Oxford at the Clarendon Press (1956).
- (20) F.J. Adrian - J. Chem. Phys. 32, 972 (1960).
- (21) R.A. Zhitnikov, N.V. Kolesnikov, and V.I. Kosyakov - Soviet Physics JETP 17 n° 4, 815 (1963).
- (22) R.A. Zhitnikov, N.V. Kolesnikov, and V.I. Kosyakov - Soviet Physics JETP 16 n° 4, 839 (1963).
- (23) L. Shields - J. Chem. Phys. 45, 2332 (1966).
- (24) L. Shields - J. Chem. Phys. 44, 1685 (1966)
- (25) R.A. Zhitnikov and A.P. Paugurt - Soviet Physics - Solid State 8 n° 6, 1429 (1966).
- (26) R.A. Zhitnikov and A.L. Orbeli - Soviet Physics - Solid State 7 n° 7, 1559 (1966).
- (27) R. Yokota and H. Imagawa - J. Phys. Soc. Japan 23, 1038 (1966).
- (28) T. Feldman and A. Treinin - J. Chem. Phys. 47, 2754 (1967).
- (29) R.A. Zhitnikov and N.I. Mel'nikov - Soviet Physics - Solid State 10 n° 1, 80 (1968).
- (30) B.L. Bales and L. Kevan - Chem. Phys. Letters 3, 484 (1969).
- (31) C.L. Gardner, E.J. Casey, and C.W.M. Grant - J. Phys. Chem. 74, 3273 (1970).
- (32) B.L. Bales and L. Kevan - J. Chem. Phys. 52, 4644 (1970).
- (33) B.L. Bales and L. Kevan - J. Chem. Phys. 55, 1327 (1971).
- (34) N.I. Mel'nikov, D.P. Peregood, and R.A. Zhitnikov - J. Non Crystalline Solids 16, 195 (1974).

- (35) F. Asabghy, S. Arafa, E. Boulos, A. Bishay, and N.J.Kreidl
- Tenth International Congress on Glass 5, 30 (1974) Kyoto,
Japan.
- (36) J.A. McMillan and B. Smaller - J. Chem. Phys. 35, 1698
(1961).
- (37) L. Shields - Trans. Faraday Soc. 62, 1042 (1966).
- (38) W.M. Pontuschka and A. Piccini - Rev. Bras. de Física 9,
nº 1, 93 (1979)
- (39) L. Kellner - Rep. Progr. Phys. 15, 1 (1952).
- (40) G.C. Pimentel and A.L. McClellan - "The Hydrogen Bond"- W.
H. Freeman and Co. (1960).
- (41) R.E. Rundle and M. Parasol - J. Chem. Phys. 20, 1487 (1952).
- (42) R.C. Lord and Merrifield - J. Chem. Phys. 21, 166 (1953).
- (43) G.C. Pimentel and C.H. Sederholm - J. Chem. Phys 24, 639
(1956).
- (44) Fuson, Josien, Jones, and Lawson - J. Chem. Phys. 20, 1627
(1952).
- (45) J.T. Randall and M.H.F. Wilkins - Proc. Phys. Soc. A184,
366 (1945).
- (46) G.E. Fuller and P.R. Moran - USAEC Technical Report COO-
1105 - 203 (19).
- (47) N. Takeuchi, K. Inabe, and H. Nanto - J. Mat Sci. Letters
10, 159 (1975).
- (48) E.G.S. Paige - Phil. Mag. [8] 2, 864 (1957).
- (49) P.W. Levy - J. Am. Ceram. Soc. 43[8], 389 (1960).

- (50) P.W. Levy, P.L. Mattern, K. Lengweller, and A.M. Bishay - J.Am. Ceram. Soc. 57, 176 (1974).
- (51) A. Bishay, C. Quadros, and A. Piccini - Tenth International Congress on Glass 5-38 (1974) Kyoto, Japan).
- (52) R.S. Alger - Electron Paramagnetic Resonance Techniques and Application, John Wiley, N. York, 114 (1968).
- (53) Holden, Kittel, Merriit, and Yager - Phys. Rev. 77, 147 (1950).
- (54) W.M. Pontuschka - Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP (1973).
- (55) J.A. Ochi - Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP (1973).
- (56) N.F. Ramsey - "Molecular Beams" - Oxford at the Clarendon Press (1956).
- (57) A.H. Silver - J. Chem. Phys. 32, 959 (1960).
- (58) J. Krogh-Moe - Acta Cryst. 18, 77 (1965).
- (59) R.A. Levy - "Principles of Solid State Physics" - N. York, Academic Press (1968).
- (60) M. Sienko and R. Plane - "Chemistry"- McGraw-Hill Book Co., Inc. (1961).
- (61) N. Mott - Science 201, 871 (1978).
- (62) A. Bishay, C. Quadros, and A. Piccini - Phys. Chem. Glasses 15, 109 (1974).
- (63) T. Castner, Jr., G.S. Newell, W.C. Holton, and C.P. Slichter - J. Chem. Phys. 32, 668 (1960).
- (64) D.W. Moon, J.M. Aitken, R. K. MacCrone, and G.S. Cieloszyk - Phys. Chem. Glasses 16, 91 (1975).

APÊNDICE

Cálculo Numérico das Constantes de Ajuste das Curvas Teóricas de Decaimento Isotérmico do BEC

Os resultados experimentais do decaimento isotérmico do BEC foram ajustados por cálculo de regressão linear à curva

$$y = ax^b \quad (a > 0) \quad (A1)$$

onde $y = I_{BEC}$; $a = I_{OBEC}$; $x = t_{(min)}$; $b =$ termo de Boltzmann (o significado de cada termo foi explicado no item 3 do Capítulo III). Foi utilizado um programa de estatística HP-55 da Hewlett Packard, que ajusta a curva (A1) a um conjunto de pontos experimentais

$$\{(x_i, y_i) , \quad i = 1, 2, \dots, n\} \quad (A2)$$

onde $x_i > 0$ e $y_i > 0$.

Escrevendo a equação sob a forma

$$\ln y = b \ln x + \ln a \quad (A3)$$

o problema é reduzido ao caso de uma regressão linear, onde os coeficientes são:

1. Coeficientes de regressão

$$b = \frac{\sum (\ln x_i) (\ln y_i) - \frac{(\sum \ln x_i) (\sum \ln y_i)}{n}}{\sum (\ln x_i)^2 - \frac{(\sum \ln x_i)^2}{n}}$$

$$a = \exp \left[\frac{\sum \ln y_i}{n} - b \frac{\sum \ln x_i}{n} \right]$$

($n > 0$; $n \neq 1$)

2. Coeficiente de determinação

$$r^2 = \frac{\left[\sum (\ln x_i) (\ln y_i) - \frac{(\sum \ln x_i) (\sum \ln y_i)}{n} \right]^2}{\left[\sum (\ln x_i)^2 - \frac{(\sum \ln x_i)^2}{n} \right] \left[\sum (\ln y_i)^2 - \frac{(\sum \ln y_i)^2}{n} \right]}$$

($n > 0$; $n \neq 1$)