

UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

INSTITUTO DE FISICA



CINETICA DE CENTROS PARAMAGNETICOS DE PRATA
EM VIDROS BORATOS

JARBAS TAVARES DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São Paulo
para a obtenção do grau de Mestre em
Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

Walter Maigon Pontuschka
Amanda Sinhikho
IA...

Defesa em 27/5/88

SAO PAULO
1988

SBI-IFUSP



305M810T1391

531.113
S237c

M
e. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Santos, Jarbas Tavares dos
Cinética de centros paramagnéticos da prata em vidros boratos. São Paulo, 1938.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido.
Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

Unitermos: 1. Cinética de Ag^0 ; 2. Ressonância paramagnética eletrônica; 3. Vidros boratos.

USP/IF/SBI - 17/88

A391

A
meus pais João e
Genil, com estima e
gratidão.

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

Expresso meus agradecimentos:

Ao Prof.Dr. Walter Maigon Pontuschka, pelo apoio amigo e a dedicada orientação durante toda a fase de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof.Dr. Sadao Isotani pelas valiosas sugestões.

A Prof.Dra Wanda Las pela boa vontade demonstrada no início deste trabalho.

Ao amigo João Chaves pela contribuição às discussões teóricas e apoio na confecção deste trabalho.

Aos colegas Wagner e Rodolfo pela colaboração na elaboração dos programas.

A Rita e Cláudia cuja competência e profissionalismo serviram como infra-estrutura indispensável para a realização deste trabalho.

A Inês, Lídia, Lia, Luzia e Ana pelo incentivo.

Aos amigos J.Martins, Otávio, Chico, José Roberto, Lourival, Eza, César, Melayne pela ajuda e pelos "bate-papos" nos bares de "Sampa".

A Sônia, em especial, pela compreensão, amor e carinho demonstrada no transcurso deste trabalho.

Ao Laboratório do Estado Sólido do Departamento de Física de Materiais do IFUSP pela utilização do espectrômetro de RPE.

A EMBRARAD S/A pelas irradiações das amostras.

Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

Aos desenhista João Carlos e Carlos Roberto pela arte na confecção das figuras deste trabalho

Ao Pontuschka e família pelo apoio e amizade demonstrada.

Aos meus irmãos, sobrinhos, Júnior e João Paulo pela confiança em mim depositada.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

RESUMO

Medidas de RPE em vidros 20 mol % Al_2O_3 . 50B O_2 . 30BaO, contendo impureza de prata a diferentes concentrações, irradiados com raios gama à temperatura ambiente, foram efetuadas notando-se a presença de centros atômicos de Ag^0 e Ag^{++} . Com o objetivo de obter informações sobre o mecanismo da estabilização dos centros Ag^0 nesses vidros, estudamos a cinética de decaimento com pulsos isócronos de temperatura e decaimento isotérmicos medidos às temperaturas de 473, 493, 513 e 533 K, respectivamente, nos vidros contendo 0.1 mol % de prata.

Após a eliminação de um modelo alternativo, baseado no fato de que as recombinações do Ag^0 poderiam ser possíveis mediante reações favorecidas pela difusão desses átomos pelos interstícios da rede amorfa, interpretou-se a cinética de decaimento do Ag^0 assumindo que este seja termicamente oxidado com a liberação de um elétron para a banda de condução, deixando um ion Ag^+ . Esse elétron pode ser recapturado por um ion Ag^+ ou recombinado com um centro de buraco de boro e oxigênio (BOHC).

As equações diferenciais descrevendo as reações de liberação, recaptura e recombinação do elétron foram escritas assumindo processos mono e bimoleculares. As equações diferenciais acopladas foram resolvidas numericamente usando o método de Runge-Kutta. Os parâmetros das equações diferenciais foram ajustados em microcomputador pelo método de tentativas e erros. A constante relacionada à liberação de elétron foi analisada

segundo Arrhenius, dando uma energia de ativação de $(0.28 \pm 0.02)eV$. Dentro dos limites de erro experimental, verificou-se que os parâmetros de recaptura e recombinação seguem um comportamento proporcional a $T^{1/2}$.

ABSTRACT

EPR measurements of 30 mol % BaO. 50 B₂O₃. 20 Al₂O₃ containing different amounts of silver impurity, A-irradiated at room temperature, showed the presence of Ag⁰ and Ag⁺⁺ centers. Our purpose was to obtain informations about the mechanism of Ag⁰ center stabilization in these glasses, studying the decay kinetics with isochronal temperature pulses and isothermal annealing measured, respectively, at the temperatures of 473, 493, 513 and 533 K in glasses containing 0.1 at % of silver.

After the exclusion of an alternative model, based on the statement that the Ag⁰ recombinations could be possible through reactions favoured by diffusion of these atoms throughout the amorphous lattice interstices, the decay kinetics of Ag⁰ was analysed by assuming that Ag⁰ was thermally oxidated giving an electron to the conduction band and leaving an Ag⁺ ion. This electron can be either retrapped by an Ag⁺ ion or recombined with a boron-oxygen hole center (BOHC).

The differential equations describing the of electron untrapping, retrapping and recombination reactions were written by assuming mono and bimolecular processes. The coupled differential equations were numerically solved using the method of Runge-Kutta. The differential equations parameters were adjusted in microcomputer by the trial and error method. The electron untrapping constant was analysed after yielding the activation energy $(0.28 \pm 0.02) \text{ eV}$. In the limits of experimental error the retrapping and recombination parameters were found to

follow a law proportional to T .

INDEX

CONTENIDO

1. INTRODUCCION 1

2. OBJETIVOS 2

3. METODOLOGIA 3

4. RESULTADOS 4

5. CONCLUSIONES 5

6. BIBLIOGRAFIA 6

7. ANEXOS 7

8. GLOSARIO 8

9. INDICE ALFABETICO 9

ANEXOS

A.1. Características del video 20

A.2. Control de temperatura 25

A.3. Características de los sensores de temperatura 30

A.4. Características de los sensores de humedad 35

A.5. Características de los sensores de luz 40

A.6. Características de los sensores de sonido 45

INDICE

I -	INTRODUÇÃO	1
II -	ORDEM ESTRUTURAL LOCAL E RPE DE CENTROS PARAMAGNETICOS DE PRATA EM VIDROS BORATOS INDUZIDOS POR IRRADIAÇÃO.	
2 - 1	Estrutura dos Vidros Boratos Alcalino-Terrosos	7
2 - 2	Estrutura dos Vidros Boratos Contendo Prata	14
2 - 3	Átomos de Prata Estabilizados em Meios Diversos ..	15
2 - 4	Espectros de RPE de Centros Induzidos por Irradiação em Vidros Aluminoboratos de Bário Contendo Prata ..	19
2-4-1	O Centro Ag^0	20
2-4-2	O Centro Ag^{++}	24
2-4-3	O BOHC	26
2-4-4	O BEC	26
III -	MATERIAIS E METODOS	
3 - 1	Caracterização dos Vidros	28
3 - 2	Controle de Temperatura	35
3 - 3	Cinética Isócrona de Ag^0 no Vidro 20 mol % Al_2O_3 ; 50 B_2O_3 ; 30 BaO Contendo 0.1 mol % de Prata	36
3 - 4	Cinética Isotérmica de Ag^0 no Vidro 20 mol % Al_2O_3 ; 50 B_2O_3 ; 30 BaO Contendo 0.1 mol % de Prata	40

IV - ANALISE DOS PROCESSOS CINETICOS

4 - 1	Processos Monomoleculares e Bimoleculares	47
4 - 2	Modelos de Sítios de Átomos Neutros Estabilizados em Sólidos	48
4-2-1	Difusão de um Átomo Neutro pelos Interstícios da Rede e sua Estabilização por Forças de van Waals	49
4-2-2	Átomo Neutro Aprisionado entre Átomos de Oxigênio.	51
4 - 3	Análise da Cinética do Decaimento Isotérmico de Ag^0 Aprisionado entre Átomos de Oxigênio	51
4 - 4	Determinação da Energia de Ativação Correspondente a Liberação de Elétrons pelo Centro Ag^0	61
4 - 5	Análise dos Parâmetros de Recombinação e Rearmadilhamento	64

V - RESULTADOS

5 - 1	Análise do Decaimento Isotérmico de Ag^0 em Vidro 20 mol % Al_2O_3 ; 50 B_2O_3 ; 30 BaO Contendo 0.1 mol % de Prata	66
5 - 2	Tentativa de Aplicação do Modelo de Estabilização por Forças de van der Waals[10] à Interpretação da Cinética do Decaimento do Centro Ag^0	75

VI - CONCLUSOES

APENDICE: PROGRAMA COMPUTACIONAL	85
REFERENCIAS	87

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

A prata e outros metais do grupo de transição da tabela periódica são frequentemente utilizados como impurezas em vários processos de preparação e uso de vidros na produção de pirocerâmicas, vidros fotosensíveis e coloridos. Grande quantidade de trabalhos com vidros dopados com prata tem sido amplamente divulgada nas últimas décadas. Uma importante pesquisa desenvolvida com esse material foi efetuada por Schulman e col. [1,2,3] no Laboratório de Pesquisa Naval dos Estados Unidos da América nos primeiros anos de 1950, quando foi estudado o efeito da radiação ionizante (raios X, raios gama, etc.) em vidros fosfatos ativados com prata. Utilizando a radiofotoluminescência, que relaciona a dose de exposição com a intensidade luminescente produzida pelos centros criados por radiação, sob a ação de luz UV, foi possível descrever a natureza dos centros de prata envolvidos no fenômeno. As propriedades luminescentes em vidros fosfatos ativados com prata confirmaram, no início daquela década, a possibilidade do uso de vidros contendo esta impureza, como elementos sensíveis para dosímetros em escala comercial.

As propriedades dos vidros podem ser controladas, dentro de certos limites, pela mudança da taxa estequiométrica de sua composição. A condutividade elétrica no seleneto arsênico (As_2Se_3) vítreo sofre uma variação quando a prata ou o cobre é introduzido neste como impureza. Houve um grande interesse nos anos 70 na aplicação de materiais semicondutores vítreos em eletrofotografia e em aparelhos de TV. Kolomiets et col. [4] investigaram e constataram que a introdução de 0,2 a 2,4 mol % de prata nestes

vidros aumentou de $5,6 \times 10^{-13}$ a $2,3 \times 10^{-12}$ ohm cm a condutividade elétrica desse material. Por outro lado, a introdução de impurezas em quantidades abaixo de 0,2 mol % de prata determinou um decréscimo na condutividade devido ao aumento no espalhamento dos portadores de cargas pelas impurezas introduzidas ou defeitos da rede, causadas ou não pela sua presença.

Os vidros são preparados pela fusão de uma mistura homogeneizada de óxidos. Esses óxidos são classificados em dois componentes, os óxidos formadores e os óxidos modificadores. Os óxidos formadores, como o SiO_2 e o B_2O_3 , integram a estrutura do vidro na forma de cadeias desordenadas em que cada átomo de silício ou boro está ligado a átomos do elemento oxigênio, que estabelecem pontes com outros átomos do elemento formador [5]. Os óxidos modificadores, como os óxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, são os que controlam as propriedades físicas dos vidros, como o abaixamento do ponto de fusão, o índice de refração, etc. [6]. A adição de elementos do grupo de transição também pode alterar algumas propriedades. Os íons desses materiais, alojados na matriz vítrea, são caracterizados por camadas eletrônicas parcialmente cheias e são paramagnéticos em consequência do momento magnético dos elétrons não emparelhados [7]. Pequenas quantidades de óxidos destes metais introduzidas no vidro (~ 0,1 mol %) são suficientes para induzir defeitos [8]. Alguns desses defeitos são paramagnéticos, podendo ser estudados pelo método da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

A identificação das unidades estruturais de que são formados os vidros é de grande valia no esclarecimento de suas propriedades físicas. Ao estudar o fotocromismo exibido por vidros boratos contendo haletos de prata, R.J.Araújo [9], usando um modelo Mecânico-Estatístico, admitiu que a dependência da solubilidade dos haletos de prata com a temperatura em vidros fotocromáticos (como os vidros alumino-boro silicatos alcalinos) é fortemente influenciada pela concentração dos átomos de oxigênio não-intermediários (terminais) ligados aos átomos de boro.

A investigação do efeito da irradiação com raios X e UV em vidros aluminoboratos de bário (BaO, Al_2O_3, B_2O_3) foi feita por Pontuschka [10], com ênfase no estudo do hidrogênio que ocorre como impureza. Devido à grande resistência à penetração de raios X, causada pela presença do bário, esses vidros têm viabilidade de serem utilizados na blindagem contra radiações. Quando irradiados por raios X exibem a formação de centros paramagnéticos idênticos aos observados em vidros boratos [8], a saber, o centro do elétron do boro (BEC), o centro de buraco de boro e oxigênio (BOHC) e o hidrogênio atômico intersticial (H_i).

Pontuschka [8], investigando vidros alumimoboratos de bário por RPE, constatou que a variação da concentração de Al_2O_3 exerce influência desprezível sobre os espectros de RPE e por conseguinte, nas propriedades físicas desses vidros.

O centro Ag^+ é detectável por absorção ótica em vidros aluminoboratos de bário dopados com prata [11], indicando que

essa impureza está presente no vidro antes de ser submetido à irradiação. Estes vidros, ao serem irradiados com raios X, passam a conter centros paramagnéticos Ag^0 e Ag^{++} que são formados, respectivamente, pela captura de um elétron ou de um buraco pelo íon Ag^+ . A.M.Ghosh [11], estudando as propriedades óticas das armadilhas de elétrons e buracos em vidros aluminoboratos contendo prata, detectou esses centros por absorção ótica, que anteriormente acreditava-se ser apenas característica da estrutura de vidros fosfatos contendo com prata [12]. Os centros paramagnéticos de prata (Ag^0 , Ag^+ e Ag^{++}) têm sido estudados em muitos trabalhos como nos vidros boratos, fosfatos, etc. [13-17] por RPE, AO, luminescência e outras técnicas. O centro atômico Ag^0 , em particular, é classificado na categoria dos centros de defeitos ns¹ [7], consistindo de um spin eletrônico desemparelhado de um orbital 5s da prata atômica na matriz vítrea. Este centro possui spin nuclear $I=1/2$ para ambos os isótopos (51% de ^{109}Ag e 49% de ^{107}Ag , em abundância relativa) e os momentos nucleares de ambos, diferindo em 15%, dão origem a um espectro de RPE contendo dois dupletos concêntricos, mas com diferentes separações entre as linhas.

O estudo de RPE da cinética de centros paramagnéticos tem possibilitado acompanhar o decaimento térmico de centros específicos, bem identificados e que são inacessíveis a qualquer outro método de investigação. Foi através do estudo da cinética de centros H^0 que se tornou possível a proposição de um modelo [10] que explica a sua estabilização em vidros aluminoboratos a baixas temperaturas ($<200\text{ K}$). Neste modelo os átomos de

hidrogênio estariam capturados por polígonos contendo átomos de oxigênio nos vértices, pertencentes à cadeia de B-O formadora do vidro, por meio das forças atrativas de van der Waals. O estudo da cinética apresentou-se consistente com a presença de três tipos de sítios, onde o centro H° estaria aprisionado, com energias de ativação de $(0,32 \pm 0,6)eV$, $(0,15 \pm 0,02)eV$ e $(0,10 \pm 0,02)eV$, respectivamente. O modelo da estabilização por forças atrativas de van der Waals não se aplica, entretanto, a centros de H° estabilizados a temperaturas mais altas, como ocorre em uma variedade de outros tipos de matrizes hospedeiras. Em turmalina rosa [18], por exemplo, através do estudo da cinética desse centro, estável à temperatura ambiente, encontrou-se energia de ativação igual a 1,1 eV, consideravelmente superior à do H° estabilizado nos vidros aluminoboratos. A partir desse resultado e com um cálculo aproximado do valor do campo local produzido pelas cargas da rede, 3,2 vezes maior que o valor observado, mostrou-se que não se poderia desprezar o efeito da força de repulsão de Pauli. O autor propôs, então, um modelo onde o H° estaria aprisionado no centro de um anel hexagonal de tetraedros de SiO_4 , cercado por octaedros de brucita por um lado e por um íon alcalino pelo lado oposto.

O objetivo desse trabalho prende-se à investigação do mecanismo de estabilização dos centros Ag° , induzidos pela irradiação, em vidros aluminoboratos de bário contendo impureza de prata. Com a ajuda de um método numérico de processamento de dados aplicado para resolver um sistema de equações diferenciais descrevendo as possíveis reações que tomam parte do processo de

decaimento térmico, obtivemos as soluções ajustando os parâmetros aos resultados experimentais através de um algoritmo baseado no método de resolução numérica de Runge-Kutta [19]. Esse algoritmo foi desenvolvido e aplicado com sucesso por Furtado [20] na interpretação do decaimento térmico do hidrogênio intersticial (H_i^0) produzido pela irradiação do silício amorfo hidrogenado contendo impurezas de oxigênio e nitrogênio [α -Si:(H,O,N)[20A].

As curvas teóricas foram ajustadas aos nossos dados experimentais que consistem de medidas do decaimento isotérmico de sinais de RPE correspondentes aos centros Ag^0 nas temperaturas de 473, 493, 513 e 533 K, respectivamente. O parâmetro A, correspondente ao "desarmadilhamento", que obedeceu à lei de Arrhenius foi empregado na determinação da energia de ativação envolvida no processo. Por outro lado, tentamos ajustar os parâmetros de "rearmadilhamento" e da recombinação a expressão empírica proporcional a $T^{1/2} - T_0^{1/2}$, onde T_0 é a temperatura de corte dos processos.

Analisando os possíveis modelos de estabilização do centro Ag^0 neste vidro, coloca-se a possibilidade de interpretar os dados experimentais, o que será discutido em detalhe.

CAPITULO II - ORDEM ESTRUTURAL LOCAL E RPE DE CENTROS PARAMAGNETICOS DE PRATA EM VIDROS BÓRATOS INDUZIDOS POR IRRADIAÇÃO.

2-1 - Estrutura dos Vidros Boratos Alcalino-Terrosos.

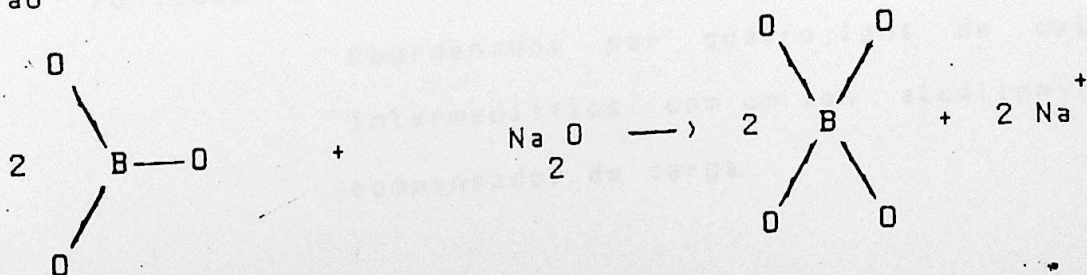
Técnicas experimentais, como o estudo de raios X e a difração de elétrons, mostram que os vidros carecem de uma ordem interna de longo alcance de seus átomos, ions ou moléculas constituintes. Ao lado disso, a análise dos espectros da função de distribuição radial (fdr) do estado gasoso, liquido e cristalino de uma determinada substância de composição idêntica, mostra que a estrutura dos vidros assemelha-se mais ao liquido do que ao sólido cristalino (fig.1). Classificados na categoria dos sólidos não cristalinos, os vidros não exibem ponto de fusão bem determinado e também não se partem em direções preferenciais, como ocorre com os cristais.

Na determinação da estrutura dos vidros boratos, o trabalho desenvolvido por Krogh-Moe [21-25] representa uma grande contribuição como teoria estrutural básica desses vidros. Segundo Krogh-Moe, esses vidros contêm grupos boratos estáveis e bem definidos (elementos estruturais identificáveis, contendo mais de um átomo de boro) como segmentos da estrutura desordenada. Devido a considerações termodinâmicas, nem todos os grupos boratos existentes em materiais cristalinos, de composição idêntica aos vidros boratos, estão necessariamente presentes no vidro. No estudo que realizou com vidros boratos alcalinos,

através de medidas de absorção no infra-vermelho, Krogh-Moe[26] concluiu que os vidros contendo de 0 a 30 % de mol de óxido alcalino teriam somente quatro grupos diferentes de unidades estruturais, a saber: boroxol, pentaborato, triborato e o diborato. Esses grupos estão esquematizados na figura 2.

Um número de mudanças abruptas ocorridas nas propriedades dos vidros boratos binários com composição próxima de 15 % de mol de óxido modificador tornou-se conhecido como "anomalia do óxido bórico", pelo fato dessas propriedades não serem explicadas por qualquer mecanismo estrutural. Isso estimulou vários autores a proporem modelos que conferiam ao átomo de boro a capacidade de coexistir em dois estados distintos de configuração, a saber, triângulos BO_3 e tetraedros BO_4 .

Warren e Biscoe [27,28] estudando a estrutura dos vidros boratos alcalinos determinaram o coeficiente de expansão térmica em função da concentração molar do óxido de sódio (Na_2O) (fig.3). Percebe-se neste gráfico um ponto de mínimo na curva a 15% de mol de Na_2O . Assumiu-se que o rápido decréscimo no coeficiente, em função da concentração crescente de Na_2O , era devido à progressiva mudança de coordenação do boro, que era inicialmente tri-coordenado e passava a apresentar unidades de boro tetra-coordenado. Este fato pode ser representado esquematicamente pela reação



Um pronunciado aumento no coeficiente de expansão térmica em vidros boratos alcalinos (contendo 30% de mol de óxido alcalino) [29] mostra que, através de considerações termodinâmicas, poucas configurações BO_4 são criadas por unidade de adição de óxido alcalino. Assim, as propriedades dos vidros boratos, contendo a proporção de óxido alcalino acima citada, podem ser explicadas assumindo determinadas mudanças estruturais do sistema.

Em sistemas binários, como o dos os vidros boratos alcalino-terrosos, o excesso de ions de oxigênio introduzidos pelo óxido alcalino terroso pode dar origem à formação de grupos BO_4 ou ions de oxigênios não intermediários (terminais). Beekenkamp [30], ao estudar os centros de cor induzidos pela irradiação em vidros boratos alcalino-terrosos, utilizando considerações termodinâmicas, propôs três tipos diferentes de unidades estruturais distinguidas através do sinal de RPE (Ver tabela 1):

- a) unidade a - um ion de boro tri-coordenado por três ions de oxigênio intermediários;
- b) unidade b) - dois ions de boro coordenados por dois ions de oxigênios intermediários e um outro não intermediário, com um ion alcalino-terroso compensador de carga;
- c) unidade c) - dois ions de boro adjacentes, ambos tetra-coordenados por quatro ions de oxigênios intermediários com um ion alcalino-terroso compensador de carga.

Tabela 1 - Exame dos tipos de unidades estruturais em vidros boratos alcalino-terrosos [30].

UNIDADE ESTRUTURAL	
TIPO	ESTRUTURA
a	
b'	
c''	

As quantidades de cada tipo de unidade estrutural dependem da concentração de óxido alcalino-terroso.

Um esquema bidimensional para a estrutura possível do vidro borato alcalino-terroso é mostrado na figura 4.

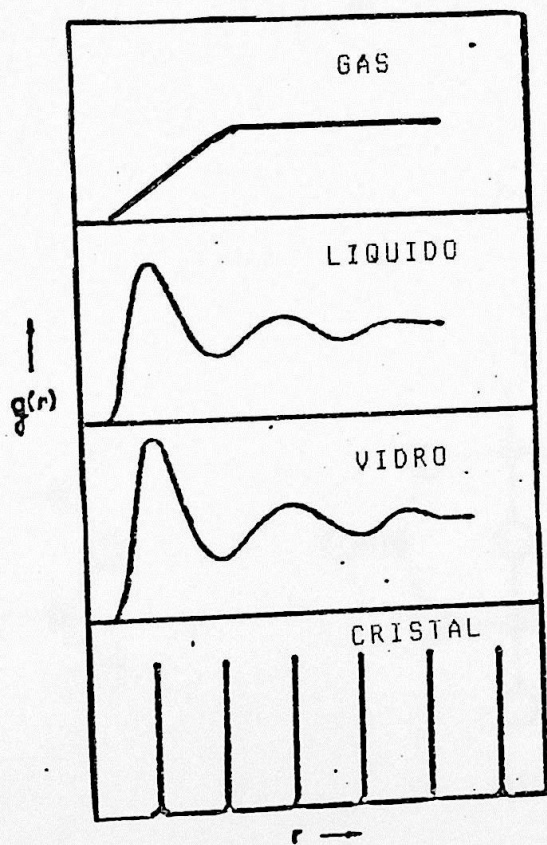
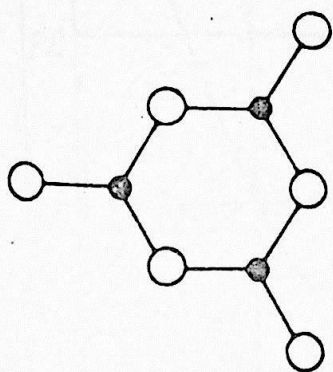
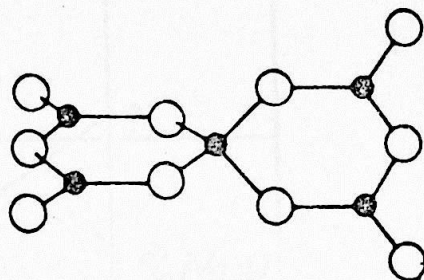


Fig. 1 - Comparação da função de distribuição radial de um vidro com os estados cristalinos, líquido e gasoso [31].



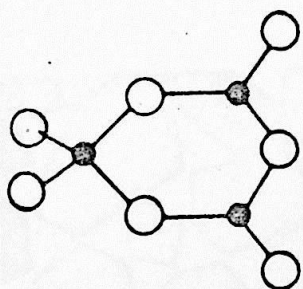
(a)



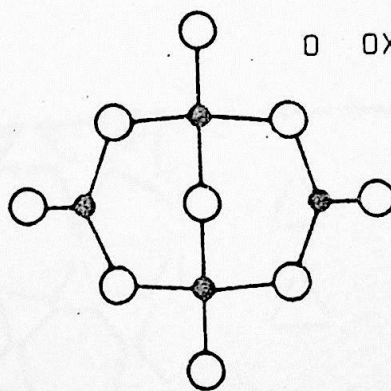
(b)

■ BORO

○ OXIGENIO



(c)



(d)

Fig. 2 - Possíveis grupos boratos existentes na estrutura dos vidros borato-alcálinos contendo 34 % de mol modificador ou menos. O grupo boroxol (a), o grupo pentaborato (b), o grupo triborato (c) e o grupo diborato (d), [26].

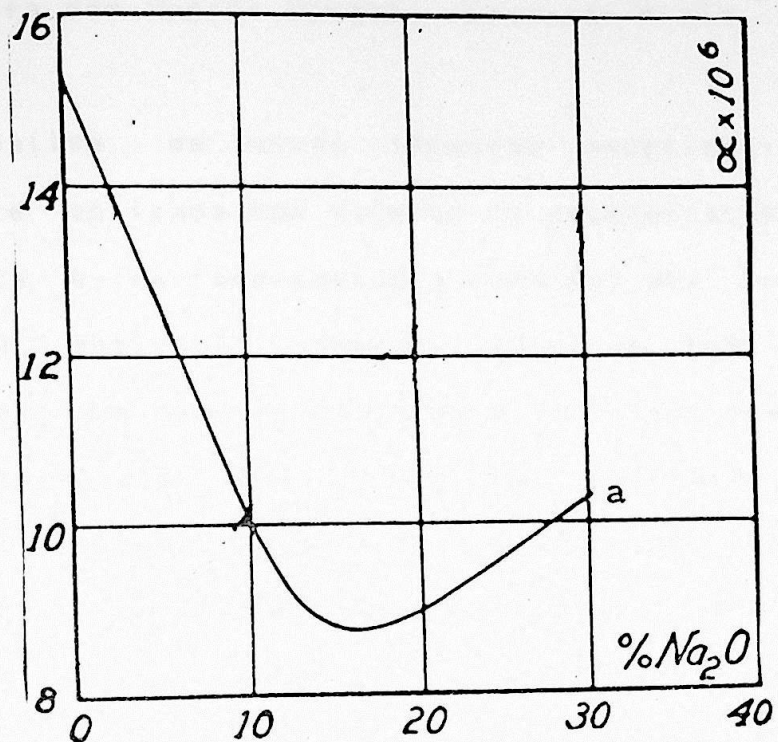


Fig 3 - Coeficiente de expansão térmica dos vidros borato de sódio [27].

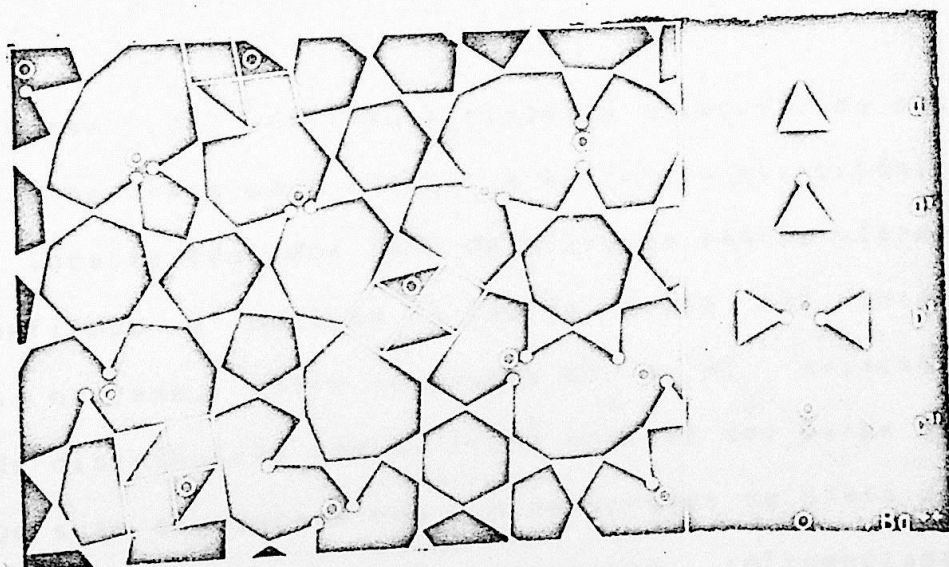


Fig. 4 - Representação bidimensional dos vidros aluminoboratos alcalino-terrosos [10]. (a') oxigênio não intermediário associado com o boro tri-coordenado. a, b' e c' são os mesmos da tabela 1.

2-2 Estrutura dos Vidros Boratos Contendo Prata

A análise de novas técnicas experimentais tem sido recentemente aplicada com sucesso na determinação da estrutura microscópica e da fenomenologia complexa das propriedades dos vidros. A aplicação dessas técnicas tem confirmado a transformação de algumas unidades estruturais planares BO_3 em grupos tetraédricos BO_4 quando na composição do vidro são adicionados óxidos metálicos acima de uma determinada concentração. Em vidros boratos de prata constatou-se que a progressiva adição de óxido de prata [32] até uma taxa molar $[B_2O_3]/[Ag_2O]$ igual a 2, mudou a coordenação do boro de 3 para 4, sem o aparecimento de oxigênios não intermediários. Presupõe-se [31] que a carência de oxigênios não intermediários está relacionada com a ausência de quebra nas ligações B-O da cadeia desordenada.

M.C. Abramo [32] utilizou a dinâmica molecular do sistema de vidro borato de prata para estudar a estrutura microscópica e as possíveis localizações dos íons de prata na matriz vítrea. Este estudo confirmou a posição do íon de prata nos interstícios existentes na rede, entre os grupos BO_4 e BO_3 adjacentes. As funções de distribuição radial (fdr) obtidas dos pares B-O e B-B mostram que suas distâncias nos vidros boratos de prata dentro de suas unidades estruturais são levemente influenciadas pela presença do íon metálico quando esses valores são comparados aos do vidro borato [23].

A análise de EXAFS feitas por G. Dalba e colaboradores [33] mostraram que a distância Ag-O em vidros boratos contendo prata é comparável com a menor distância Ag-O encontrada em compostos cristalinos [$\text{Ag O}_2 \cdot 4\text{B O}_3$]. Os ions de prata, segundo o autor, não estariam distribuídos aleatoriamente na matriz do vidro, mas sim, ligados à cadeia dos átomos de boro, numa configuração bem definida encontrada em compostos cristalinos correspondentes.

A distribuição angular B-O-B nos vidros boratos e vidros boratos de prata [32] mostra que baixas concentrações de óxidos de prata não mudam apreciavelmente a estrutura do óxido bórico. Encontrou-se apenas um ângulo de 159° , que exclui a presença do anel boroxol (três unidades BO₃) o qual possui um ângulo B-O-B de 120° . Espera-se, assim, que a estrutura dos vidros boratos de prata, com carência de grupo boroxol, esteja relacionada com anéis poligonais com número maior de BO₃.

2-3 - Átomos de Prata Estabilizados em Meios Diversos

Sistemas contendo ions, quando submetidos à ação de radiação ionizante [34], passam a exibir a formação de átomos neutros, especialmente no caso de ions monovalentes. Durante a irradiação, elétrons livres e buracos produzidos no sistema são capturados pelos ions metálicos, o que os torna paramagnéticos, podendo ser estáveis a temperaturas suficientemente baixas.

Os átomos neutros de prata e de hidrogênio, por serem paramagnéticos, constituem importantes pontos de prova sensíveis

à técnica de RPE. Esses átomos, capturados e estabilizados em sítios ou armadilhas, são impedidos de reagir quimicamente com o sistema comportando-se, entretanto, localmente como quase-livres. O processo que ativa a recombinação é desencadeado com o aquecimento da amostra.

Um estudo da transformação de um íon, no sistema de interesse, em átomos e íons paramagnéticos por efeito da radiação ionizante e a investigação desses centros por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) fornece informações que contribuem para a descrição dos sítios onde se encontram aprisionados no sólido, da interação com seus vizinhos mais próximos (moléculas, átomos e íons) e das características estruturais da matriz vítrea hospedeira.

A possibilidade da observação da ressonância paramagnética dos átomos livres, normalmente muito reativos, necessita de um meio no qual o processo de recombinação seja inibido de alguma forma. O meio (matriz) no qual os átomos são aprisionados pode ser polar ou não. Em um meio não polar, a captura de átomos é feita por campos internos fracos. Os átomos capturados e estabilizados nessas substâncias estariam praticamente livres devido à pequena perturbação sofrida pelos orbitais eletrônicos. No caso de um meio polar, a situação é mais complexa e ainda pouco conhecida.

A observação de átomos de prata aprisionados em vários meios tem fornecido informações esclarecedoras a respeito da interação da prata com a sua vizinhança. Como contribuição nessa

área, trabalhos realizados por R. A. Zhitnikov e colaboradores [35-38] podem ser citados com destaque. A análise das linhas de absorção de RPE dos átomos de prata "livres", estabilizados em parafina (um meio não polar) irradiada a 77K [35] revelou dois tipos de espectros, indicando dois diferentes sítios para o átomo de prata. A diferença entre os espectros era caracterizada pelo desvio da constante de interação hiperfina A e do fator espectroscópico g . Os desvios desses valores observados para átomos de prata estabilizados nessas matrizes, em comparação com os do átomo livre, eram resultados da interação do átomo capturado com a sua vizinhança. Segundo a teoria sobre as interações de átomos em matrizes não polares de Adrian [39], há uma competição entre as forças atrativas de van der Waals e as repulsivas decorrentes do princípio de exclusão de Pauli, com a primeira tendendo a reduzir e a segunda a aumentar a constante hiperfina. Com base nesta teoria e com a observação de desvios tanto positivo como negativo nas constantes de interação hiperfina observados no espectro de Ag^0 em diferentes matrizes hospedeiras, concluiu-se que a predominância de forças atrativas de van der Waals ou repulsivas de Pauli caracterizavam os dois diferentes tipos de sítios armadilhadores. Outro efeito normalmente observado é o desvio no fator espectroscópico de estrutura fina, o qual pode ser estudado por teoria da perturbação de 2ª. ordem. O desvio no valor de g do H^0 em sólidos de gases raros, segundo Smith [40], é observado quando ocorre uma interação spin órbita, que é originada pela sobreposição da função de onda de átomos vizinhos presentes na matriz, com estados do átomo paramagnético em estudo. O valor do

fator g é expresso pela relação

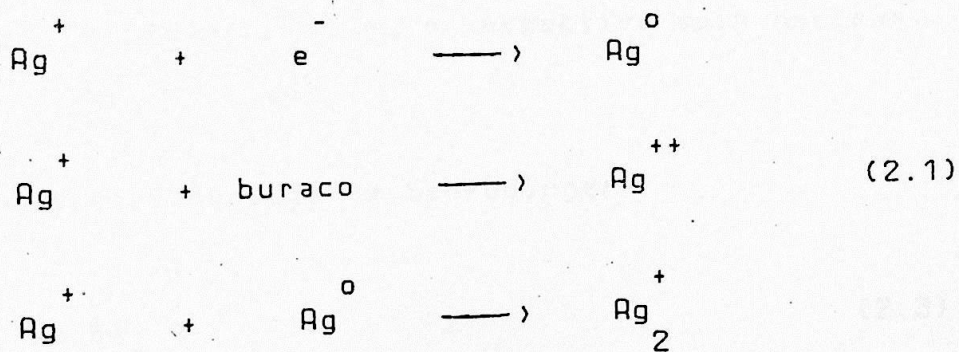
$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} - 2 \lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{E_n - E_0},$$

onde g_e é o valor g do elétron livre, λ é a constante de acoplamento spin-órbita, $|0\rangle$ é o estado fundamental do átomo e os $|n\rangle \neq 0$ são os estados excitados [41].

Os valores dos desvios das constantes A e g dos átomos de prata, estabilizados em soluções congeladas de sais de prata durante a irradiação a 77K, calculados por Zhitnikov e col. [14], foram determinados assumindo a interação entre esses átomos e as moléculas do solvente. A predominância das forças de van der Waals na interação entre os átomos de prata estabilizados e as moléculas das matrizes foi constatada pela diminuição no valor de A . Com a interação atrativa entre os átomos de prata e os da matriz, houve uma expansão da nuvem eletrônica das camadas mais externas, diminuindo a densidade eletrônica no ponto em que se localiza o núcleo diminuindo, em consequência, a interação de contato de Fermi.

2-4 Espectros de RPE de Centros Induzidos por Irradiação em Vidros Aluminoboratos de Bário Contendo Prata.

Os centros atômicos de prata Ag^+ , Ag^{++} e Ag^0 são geralmente observados por RPE depois que uma irradiação de raio X, gama é aplicada a amostra de vidros boratos contendo prata [34,36 e 42]. Antes da irradiação, a prata apresenta-se nos vidros sob a forma de ions Ag^+ , não paramagnéticos. Os elétrons e buracos liberados pela irradiação reagem com os ions Ag^+ produzindo ions paramagnéticos dados pelas reações:



Os espectros de RPE dos centros Ag^{++} e Ag^0 nos vidros aluminoboratos de bário foram analisados e interpretados por Pontuschka[8]. O centro Ag^+ , observado em alguns vidros boratos por Mel'nikov e col. [38], não foi detectado no vidro 20 mol % Al_2O_3 ; 50 B_2O_3 ; 30 BaO contendo 5 mol % de prata e irradiado com raios X [8].

2-4-1 O Centro Ag^0

As interações de um átomo de prata livre são descritas pela hamiltoniana de spin [43]:

$$H_s = g \beta S_z \cdot H + A I \cdot S - g_n \beta_n I_z \cdot H \quad (2.2)$$

onde o primeiro e o último termo são, respectivamente, as interações de Zeeman eletrônico e nuclear com o campo magnético externo H aplicado. O segundo termo é a interação hiperfina isotrópica (contato de Fermi) entre o spin eletrônico não emparelhado do centro Ag^0 e o respectivo spin nuclear. β_n é o magneton de Bohr nuclear.

A solução da equação de Schrödinger

$$H_s \psi_{\text{Ag}}^0 = E \psi_{\text{Ag}}^0 \quad (2.3)$$

onde ψ_{Ag}^0 é a função de onda da prata atômica, é dada pela fórmula de Breit-Rabi e envolve a diagonalização da hamiltoniana de matriz 4×4 cuja base é fornecida pelos valores

(F, m_F) :

$$F = I + J \left\{ \begin{array}{l} I+J \rightarrow F = 1 \rightarrow m_F = 1, 0, -1 \rightarrow 2F+1=3(\text{tripleto}) \\ I-J \rightarrow F = 0 \rightarrow m_F = 0 \rightarrow 2F+1=1(\text{singleto}) \end{array} \right. \quad (2.4)$$

A solução da equação secular da matriz correspondente leva à expressão, conhecida como fórmula de Breit-Rabi [44]:

$$W(F, m_F) = - \frac{\Delta W}{2(2I+1)} - g_n \beta_n H m_F \pm \frac{\Delta W}{2} \left[1 + (4m_F x / (2I+1)) + x^2 \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

$$\text{onde } x = \frac{(g_n \beta_n + g_n \beta_n) H}{\Delta W}, \quad (2.6)$$

ΔW = separação entre os níveis de energia para $H=0$,

g_n = fator espectroscópico nuclear

$$\Delta W = h \Delta \nu = A \quad (2.7)$$

Para $I = 1/2$, a equação torna-se:

$$W(F, m_F) = - \frac{\Delta W}{4} - g_n \beta_n H m_F \pm \frac{\Delta W}{2} \left(1 + 2m_F x + x^2 \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

O sinal (+) em (2.8) corresponde a $F = I + J$ e o sinal (-) corresponde a $F = I - J$.

A expressão (2.8) fornece os níveis de energia correspondentes aos auto-valores da hamiltoniana de spin. Ela descreve a variação dos níveis de energia em função do campo magnético aplicado.

Os níveis de energia do elétron não emparelhado de Ag^0 , para o qual $F = 0, 1$; $S=1/2$ e $I=1/2$ em função de x são dados pelas expressões:

$$F=0, \quad m_F = 0 \longrightarrow W(0,0) = \frac{-\Delta W}{4} - \frac{\Delta W}{2} (1+x)^{2 \cdot 1/2}, \quad (2.9)$$

$$F=1 \left\{ \begin{array}{l} m_F = 1 \longrightarrow W(1,1) = \frac{-\Delta W}{4} + \frac{\Delta W}{2} (1+x) - \frac{g H \beta}{n} \quad (2.10.a) \end{array} \right.$$

$$F=1 \left\{ \begin{array}{l} m_F = 0 \longrightarrow W(1,0) = \frac{-\Delta W}{4} + \frac{\Delta W}{2} (1+x)^{2 \cdot 1/2} \quad (2.10.b) \end{array} \right.$$

$$F=1 \left\{ \begin{array}{l} m_F = -1 \longrightarrow W(1,-1) = \frac{-\Delta W}{4} + \frac{\Delta W}{2} (1-x) + \frac{g H \beta}{n} \quad (2.10.c) \end{array} \right.$$

As transições correspondentes as linhas de RPE do Ag^0 observadas (fig.5), são respectivamente:

$$(F=1, m_F = -1) \longrightarrow (F=0, m_F = 0) \text{ e}$$

$$(F=1, m_F = 0) \longrightarrow (F=1, m_F = +1),$$

que respeita as regras de seleção de Paschen-Back,

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta M = \pm 1 \\ J \\ \Delta M = 0 \\ I \end{array} \right.$$

Essas transições são semelhantes às observadas no átomo de hidrogênio (detalhe da figura 5), mas, com as posições dos níveis de energia dispostas de maneira invertida. Isto se justifica pelo fato dos átomos de hidrogênio e prata apresentarem momentos magnéticos nucleares de sinais opostos.

Para essas transições, são encontradas as relações:

$$h\nu = A/2 + 1/2 (g_{\beta} - g_{\beta}) H + 1/2 [(g_{\beta} + g_{\beta}) H^2 + A] \quad (2.11.a)$$

e

$$h\nu = -A/2 + 1/2 (g_{\beta} - g_{\beta}) H + 1/2 [(g_{\beta} + g_{\beta}) H^2 + A] \quad (2.11.b)$$

H_1 e H_2 são os campos magnéticos inferior e superior de cada transição.

Um cálculo fornece os valores de g e de A que satisfazem simultaneamente as equações 2.11.a e 2.11.b (Camargo [18]):

$$A = \frac{h\nu - (g_{\beta} - g_{\beta}) H_{1,2} - g_{\beta} g_{\beta} H_{1,2}^2 / (h\nu)}{1 - (g_{\beta} - g_{\beta}) H_{1,2} / (2h\nu)} \quad e$$

$$g = \frac{(1 \mp A / h\nu) h\nu + (1 \mp A / 2h\nu) g_{\beta} H_{1,2}}{[(1 \mp A / 2h\nu) + g_{\beta} H_{1,2} / (h\nu)] g_{\beta} H_{1,2}}$$

onde o sinal superior corresponde a H_1 e o inferior ao H_2 .

A aplicação de um método iterativo na resolução deste sistema de equações acopladas fornece os valores g e A [45] com boa precisão e rápida convergência.

As linhas de RPE do centro Ag^0 do vidro 20 mol % Al_2O_3 ; 50 mol % B_2O_3 ; 30 mol % BaO irradiado com raios gama, contendo 0,1 mol % de prata são indicados na figura 7. As quatro linhas observadas (duas em cada extremidade) são provenientes dos dois dupletos formados a partir dos isótopos da prata. O par interno é relativo ao isótopo ^{107}Ag e o externo ao isótopo ^{109}Ag .

2-4-2 O Centro Ag^{++}

As interações envolvendo ions Ag^{++} são estudadas em primeira aproximação com uma hamiltoniana de spin [13]:

$$H = g \beta H_z S_z + g \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A I_z S_z + A (I_x S_x + I_y S_y) \quad (2.12)$$

tendo g e A simetria axial.

Os espectros de RPE obtidos em vidros boratos de bário contendo 5 mol% de prata apresentam anisotropia local [7]. Essas linhas não aparecem resolvidas, mas pela localização média dos dupletos de Ag^{++} , os valores respectivos de g_{\parallel} e g_{\perp} podem ser calculados [10]. (Ver fig. 10).

O conjunto de linhas de RPE obtido por Shields [13], usando matrizes D_0 congeladas, mostram a resolução para o centro Ag^{++} . Yokota e Imagawa [42] obtiveram linhas idênticas estudando vidros metafosfato de Al e Li, contendo Pb e Ag^{++} , mas sem a mesma resolução anterior. As linhas do centro Ag^{++} não são exibidas nos vidros boratos com concentração de 0,1 mol% de prata.

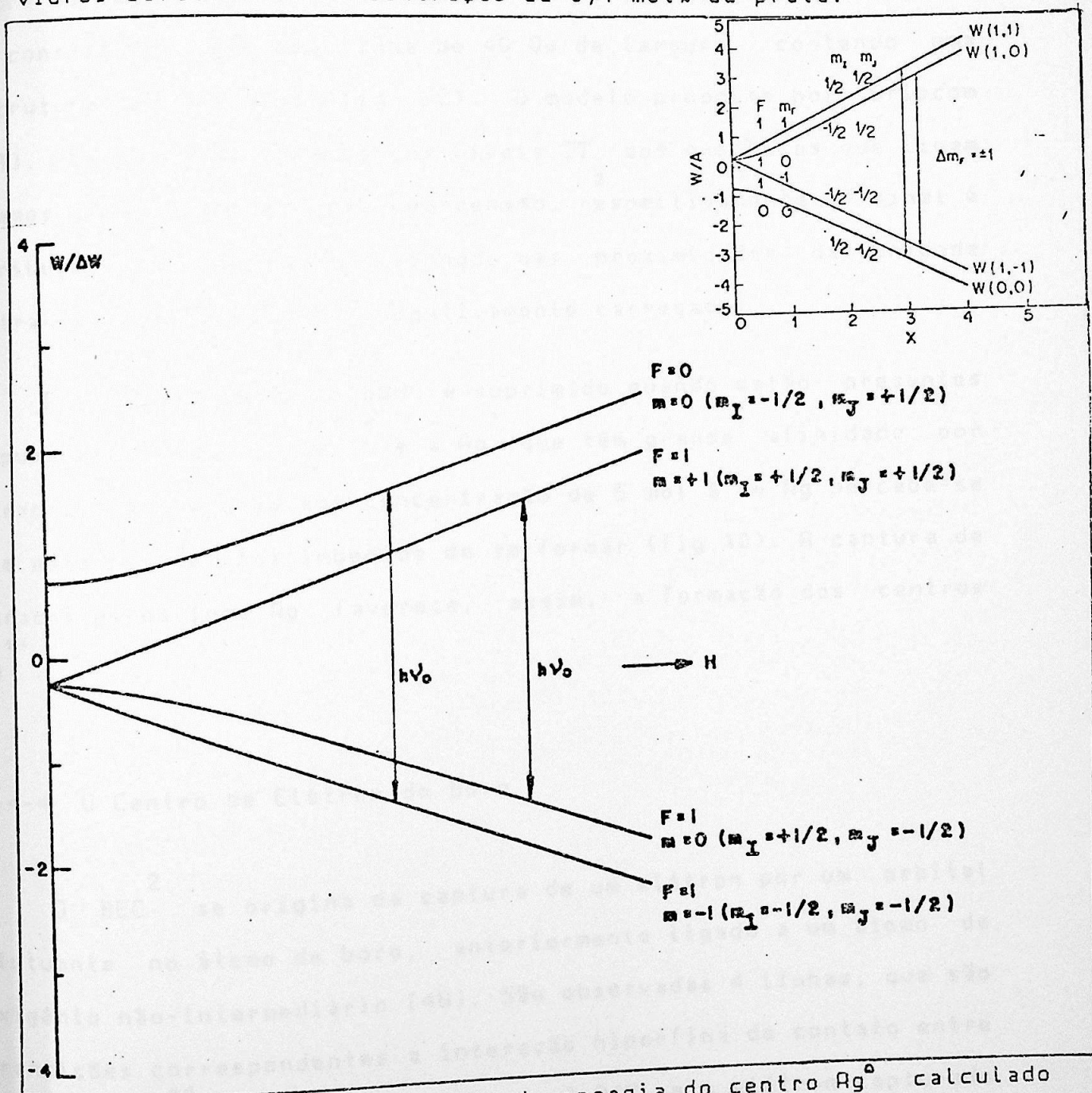


Fig. 5 - Esquema dos níveis de energia do centro Ag^{++} calculado pela fórmula de Breit-Rabi [9]. No detalhe, o centro de H [10].

2-4-3 O Centro de Buraco do Boro e Óxigênio

Espectros de RPE do centro de buraco do boro-oxigênio (BOHC) ¹ são exibidos por vidros boratos alcalinos irradiados com raios X [41]. Este centro corresponde à interação de contato de Fermi entre os spins eletrônico e nuclear do boro. Seu espectro de RPE é constituído por uma linha de 40 G de largura, contendo uma estrutura de 5 linhas (fig. 6). O modelo proposto por Griscom [41], consiste de buracos nos níveis π dos oxigênios que ligam átomos do boro tri e tetra-coordenado, respectivamente. O sinal é atribuído ao buraco aprisionado nas proximidades da unidade tetra-coordenada do boro, negativamente carregada.

O sinal da linha do BOHC é suprimido quando estão presentes impurezas como o Ce^{+++} e a Ag^+ que têm grande afinidade por buracos. Nos vidros com concentração de 5 mol % de Ag percebe-se que este centro foi impedido de se formar (fig. 10). A captura de buracos pelos íons Ag^+ favorece, assim, a formação dos centros Ag^{++} .

2-4-4 O Centro de Elétron do Boro

O BEC ² se origina da captura de um elétron por um orbital flutuante no átomo de boro, anteriormente ligado a um átomo de oxigênio não-intermediário [46]. São observadas 4 linhas, que são transições correspondentes a interação hiperfina de contato entre o núcleo do ¹¹B, com um spin nuclear $I=3/2$, e o elétron capturado (fig. 10).

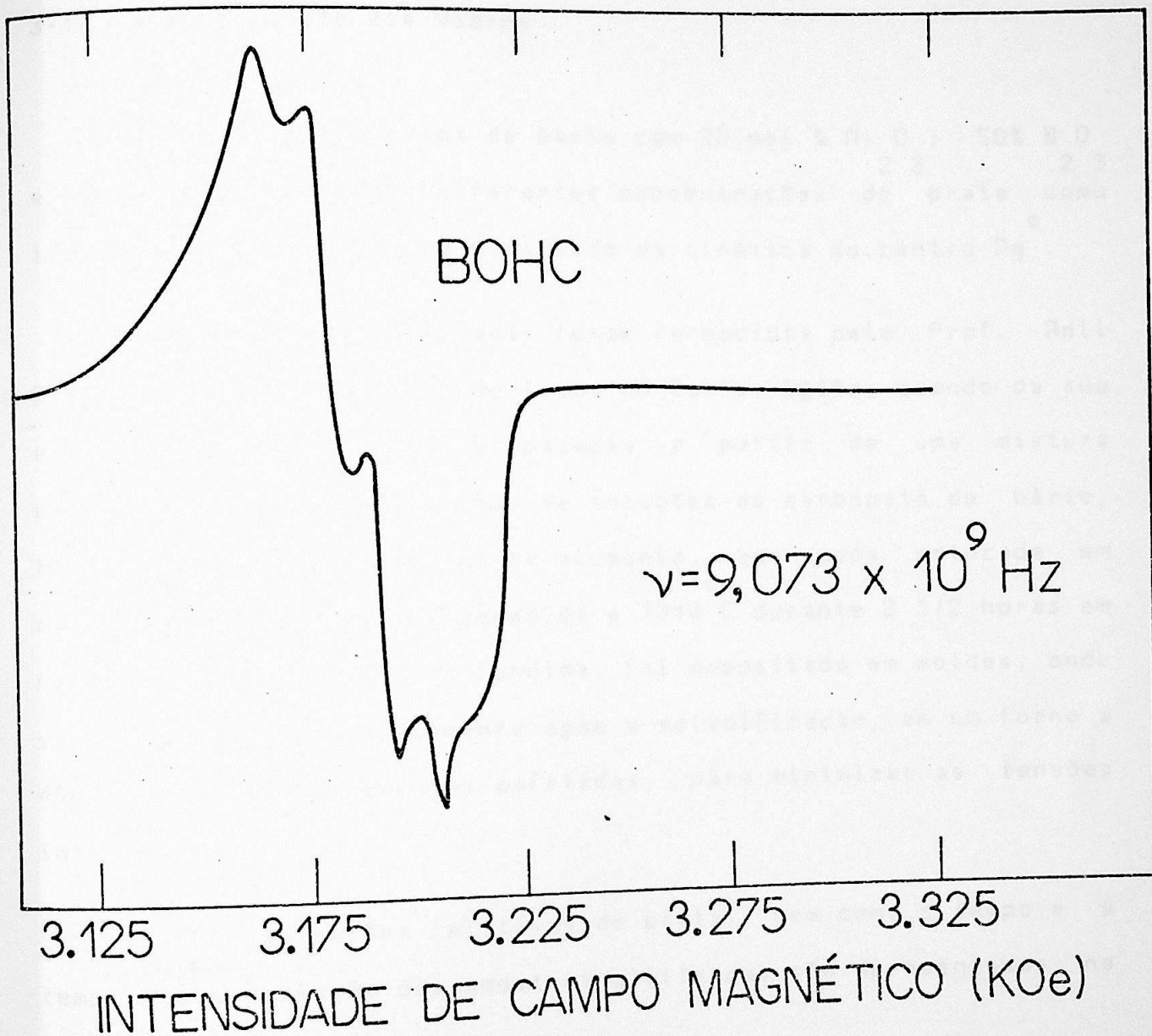


Fig. 6 - Espectro de RPE do BOHC do vidro 20 % Al_2O_3 ; 50 % B_2O_3 ;
 30 % BaO irradiado com raios X a 77K [10].

-
- (1) Iniciais do termo "boron-oxygen hole center".
 - (2) Iniciais do termo "boron electron center"

CAPITULO III - MATERIAIS E METODOS

3-1 Caracterização dos Vidros.

Vidros alumimoboratos de bário com 20 mol % Al_2O_3 ; 50% B_2O_3 e 30% BaO , contendo diferentes concentrações de prata como impureza foram utilizados no estudo da cinética do centro Ag^0 .

As amostras utilizadas foram fornecidas pelo Prof. Adli Bishay, da Universidade Americana do Cairo, Egito, quando da sua estada na USP. Foram preparadas a partir de uma mistura estequiométrica homogeneizada de soluções de carbonato de bário, ácido bórico e hidróxido de alumínio, que após colocada em cadinhos de alumina foi aquecida a $1340^{\circ}C$ durante 2 1/2 horas em forno elétrico. Após ser fundida, foi depositada em moldes, onde se solidificou. Imediatamente após a solidificação, em um forno a $450^{\circ}C$, foram lentamente esfriadas, para minimizar as tensões internas [10].

As concentrações relativas de prata, bem como o tempo e a temperatura de fusão das amostras utilizadas são apresentadas na tabela 2:

Tabela 2 : Identificação das Amostras.

	Concentração de Ag (mol %)	Temperatura de fusão (°C)	Tempo de fusão (h)
D1	0.1	1340	2 1/2
D4	0.5	1340	2 1/2
D2	1.0	1340	5
D5	5.0	1340	2 1/2

Para o estudo de RPE, as amostras foram cortadas em barras de 0,2X0,3X1,0 cm e posteriormente irradiadas com raios gama, à temperatura ambiente na EMBRARAD.

As linhas características de RPE dos vários centros paramagnéticos de prata das amostras D1, D4, D2 e D5 são identificados nas figuras 7, 8, 9 e 10, respectivamente.

Nas amostras com baixa concentração de prata (D1 e D4), os espectros apresentam os dupletos de Ag^0 com suas quatro linhas resolvidas. A parte central dos espectros apresenta um intenso sinal que caracteriza o BOHC.

Nas amostras com concentrações de prata maiores (D2 e D5) os espectros observados são caracterizados pelos centros Ag^0 com linhas não resolvidas e pela diminuição da intensidade do sinal do BOHC. Aparecem, também, as linhas do centro Ag^{++} , correspondendo aos dupletos não resolvidos para cada g e g .

O aumento da quantidade da concentração de prata nas amostras D1, D4, D2 e D5, visto na sequência das figuras 7, 8, 9 e 10 dos espectros de RPE é acompanhado por um alargamento crescente das respectivas linhas dos centros de prata. Desde que esse alargamento é proveniente das interações dipolo-dipolo entre os ions de prata, justifica-se, então, a pequena quantidade de concentração de prata com a qual trabalhamos.

Todas as medidas de RPE das amostras foram obtidas no espectrômetro do Laboratório do Estado Sólido do Departamento de Física dos Materiais do IFUSP, do tipo homodino, que opera na banda X (frequência da ordem de 9 GHz). A descrição do aparelho é encontrada nos trabalhos realizados por Pontuschka [10] e Ochi [47].

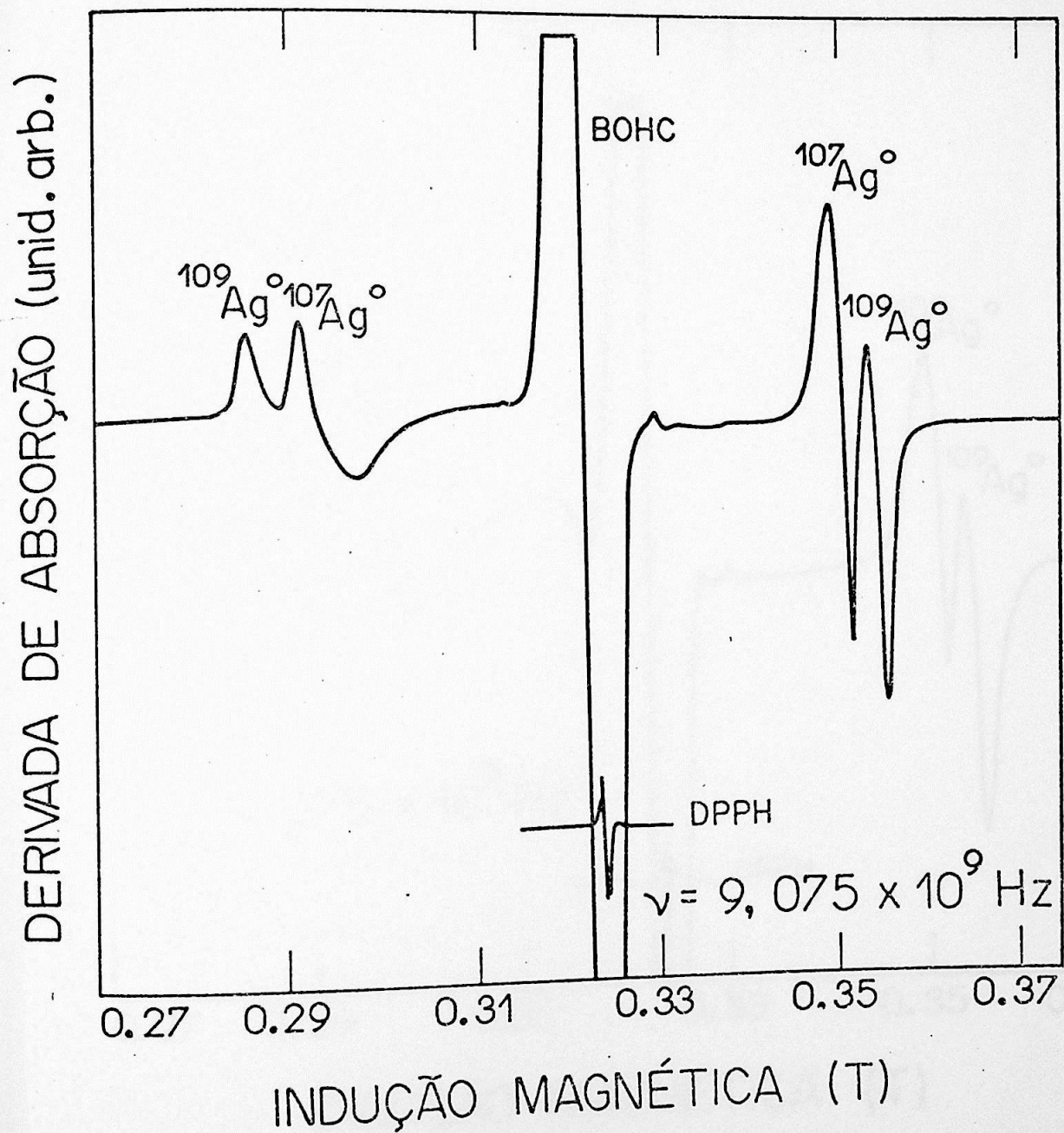


Fig. 7 - Espectro de RPE do vidro $20\% \text{ Al}_2\text{O}_3$; $50\% \text{ B}_2\text{O}_3$; $30\% \text{ BaO}$ contendo $0,1 \text{ mol \%}$ de Ag irradiado com raios gama (Amostra D-1). O sinal intenso na parte central do espectro representa o BOHC.

DERIVADA DE ABSORÇÃO (unid. arb.)

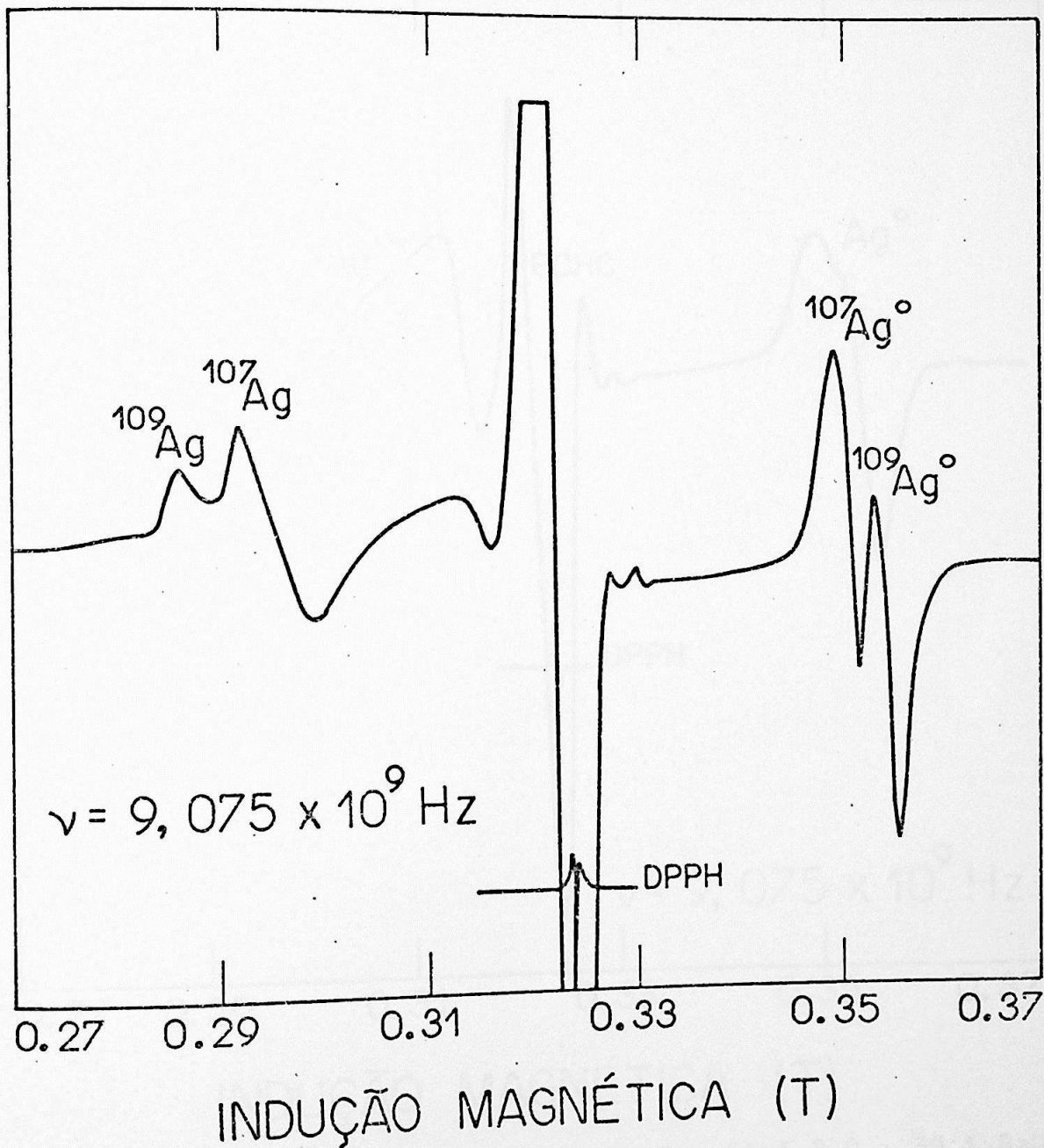


Fig. 8 - Espectro de RPE do vidro 20 % Al₂O₃; 50 % B₂O₃; 30 % BaO contendo 0,5 mol % de Ag irradiado com raios gama (Amostra D-4).

DERIVADA DE ABSORÇÃO (unid. arb.)

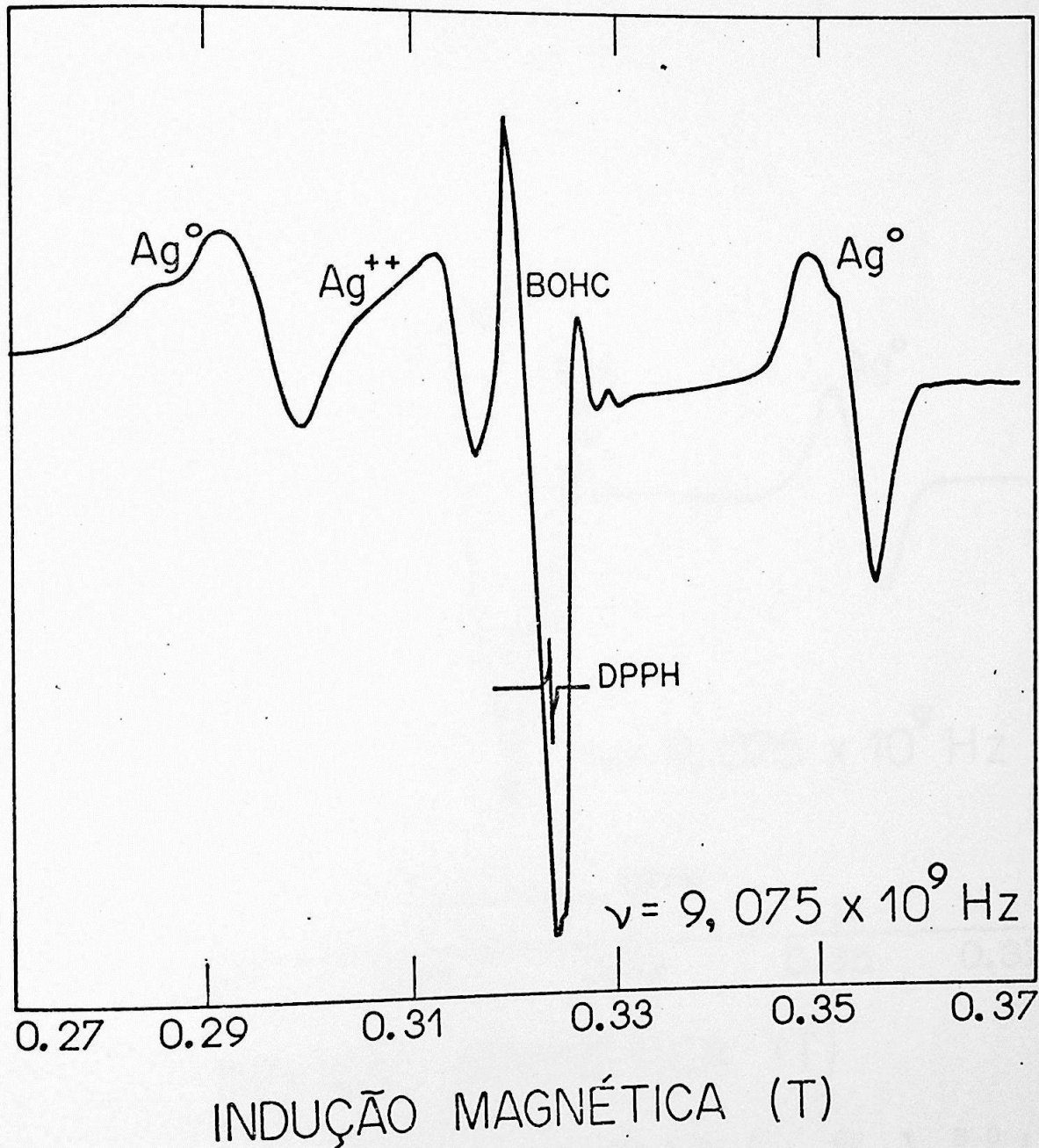


Fig. 9 - Espectro de RPE do vidro 20 % Al_2O_3 ; 50 % B_2O_3 ; 30 % BaO
contendo 1,0 mol % de Ag irradiado com raios gama (Amostra D-2).

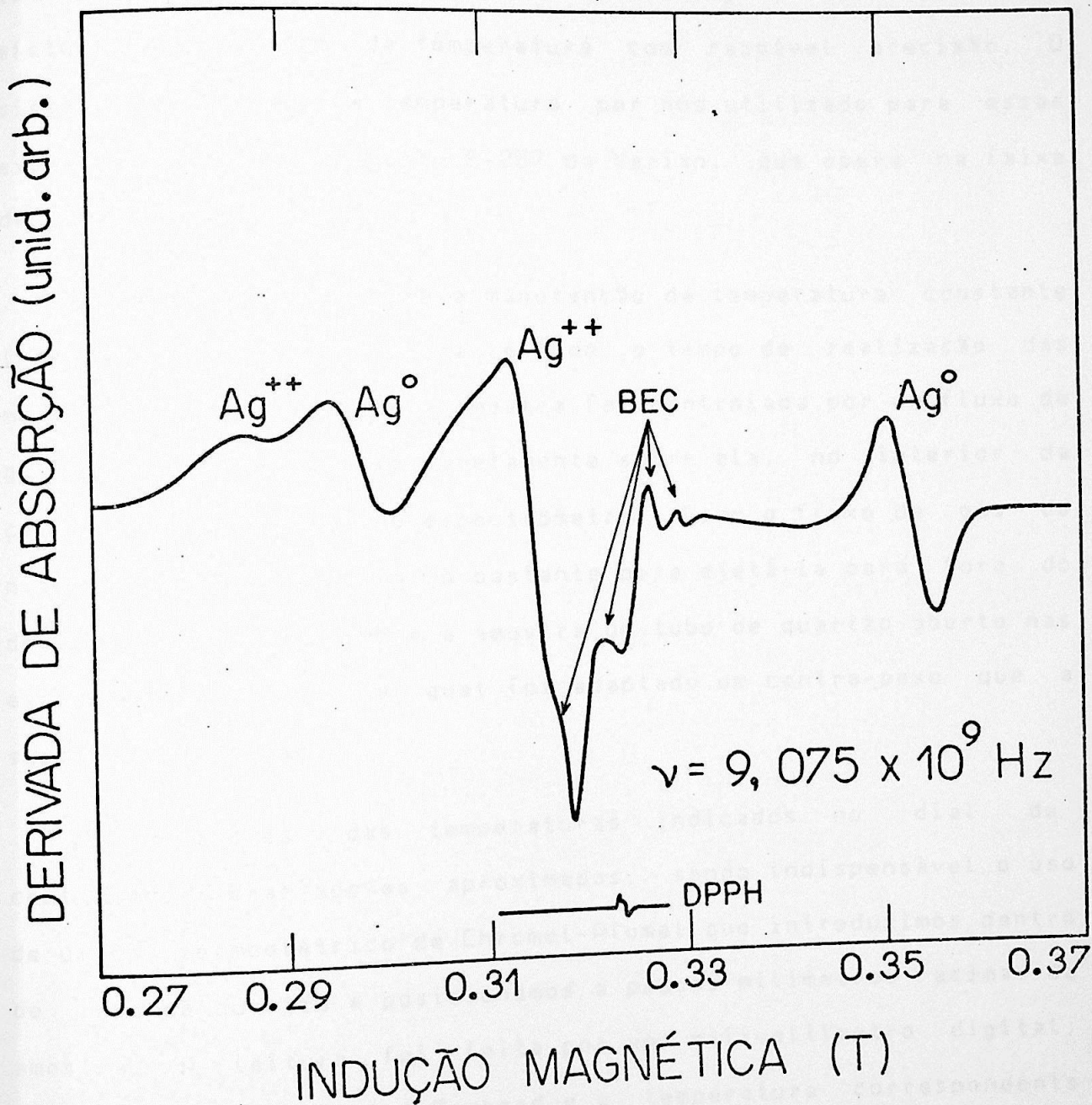


Fig. 10 - Espectro de RPE do vidro 20 % Al₂O₃; 50 % B₂O₃; contendo 5 mol % de Ag 30 % BaO irradiado com raios gama (Amostra D-5). Observa-se o desaparecimento do BOHC na parte central.

3-2 Controle de Temperatura

Para obtermos resultados experimentais satisfatórios no estudo da cinética isotérmica dos centros Ag^0 , foi necessário efetuar o controle da temperatura com razoável precisão. O sistema de controle de temperatura por nós, utilizado para essas experiências foi o conjunto E-257 da Varian, que opera na faixa de -170 a 300°C .

Este sistema permite a manutenção da temperatura constante (com erro de $\pm 0,5^\circ\text{C}$), durante todo o tempo de realização das medidas. A temperatura da amostra foi controlada por um fluxo de gás aquecido incidindo diretamente sobre ela, no interior da cavidade ressonante do espectrômetro. Como o fluxo de gás de nitrogênio era intenso o bastante para ejetá-la para fora do dewar, colocou-se sobre a amostra um tubo de quartzo aberto nas extremidades, sobre o qual foi adaptado um contra-peso que a sustentou no lugar.

Os valores das temperaturas indicados no dial do controlador eram apenas aproximados, sendo indispensável o uso de um par termoelétrico de Chromel-Alumel que introduzimos dentro do tubo de quartzo e posicionamos a poucos milímetros acima da amostra. A leitura foi feita por um milivoltímetro digital, modelo 2401C da Hewlet-Packard e a temperatura correspondente obtida em uma tabela de conversão.

3-3 Cinética Isócrona de Ag° no Vidro 20 mol % Al_2O_3 ; 50 B_2O_3 ;
30 BaO Contendo 0,1 mol % de Prata

Os espectros de RPE de Ag° da amostra D-1, formados após a irradiação de raios gama, mostram que esses centros são estáveis à temperatura ambiente. Esses centros decaem por aquecimento, cuja cinética é geralmente estudada pelos processos de decaimento isócrono e isotérmico, cobrindo uma faixa de temperaturas suficientemente elevadas.

O estudo do decaimento isócrono consiste em submeter a amostra, que contém o centro em estudo, durante intervalos iguais de tempo, a pulsos de temperatura sucessivamente maiores. Após a aplicação de cada pulso, retorna-se à temperatura inicial, registra-se o espectro da linha que identifica o centro, aplica-se o pulso seguinte e assim por diante.

As medidas obtidas do decaimento isócrono identificam a faixa de temperatura da liberação dos centros aprisionados e fornecem uma descrição qualitativa da distribuição de sítios envolvidos no processo.

A amostra foi colocada na cavidade ressonante, equipada com um dispositivo controlador de temperatura. Sobre a amostra, posicionada dentro de um tubo de quartzo, foi afixado um termopar de Chromel-Alumel, ligado a um mili-voltímetro digital, com referência de gelo fundente a 0°C .

Com a ajuda de um Controlador de Temperatura da Varian, modelo V-4540, foram aplicados pulsos de temperaturas

gradualmente crescentes, com duração de 10 minutos. O espectro de RPE da amostra foi obtido após a aplicação do pulso e posterior esfriamento à temperatura de referência de 30°C .

As medidas dos decaimentos isócronos foram feitas após a amostra ter sido submetida a pulsos de temperaturas crescentes de 10°C em 10°C , no intervalo entre 30°C e 270°C . Tal tratamento reduziu gradualmente a intensidade das linhas de absorção, desde 30°C até 270°C . As medidas de RPE foram efetuadas entre 38°C e 44°C , faixa de temperatura na qual o centro Ag° é estável.

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 número de spins é proporcional ao produto da amplitude pico a pico pelo quadrado da largura de linha. A largura das linhas dos centros estudados não mudou no intervalo de temperatura envolvido, de modo que a altura pico a pico da derivada da linha de absorção superior ($H = 3500\text{ Gauss}$) de Ag° foi utilizada como parâmetro proporcional à concentração.

A curva do decaimento isócrono da intensidade da amplitude pico a pico de RPE do centro Ag° normalizada (I/I°) da amostra D-1 está representada em função da temperatura na qual a amostra foi mantida durante 10 minutos na figura 11. As amplitudes pico a pico (normalizadas), com suas respectivas temperaturas estão indicadas na tabela 3.

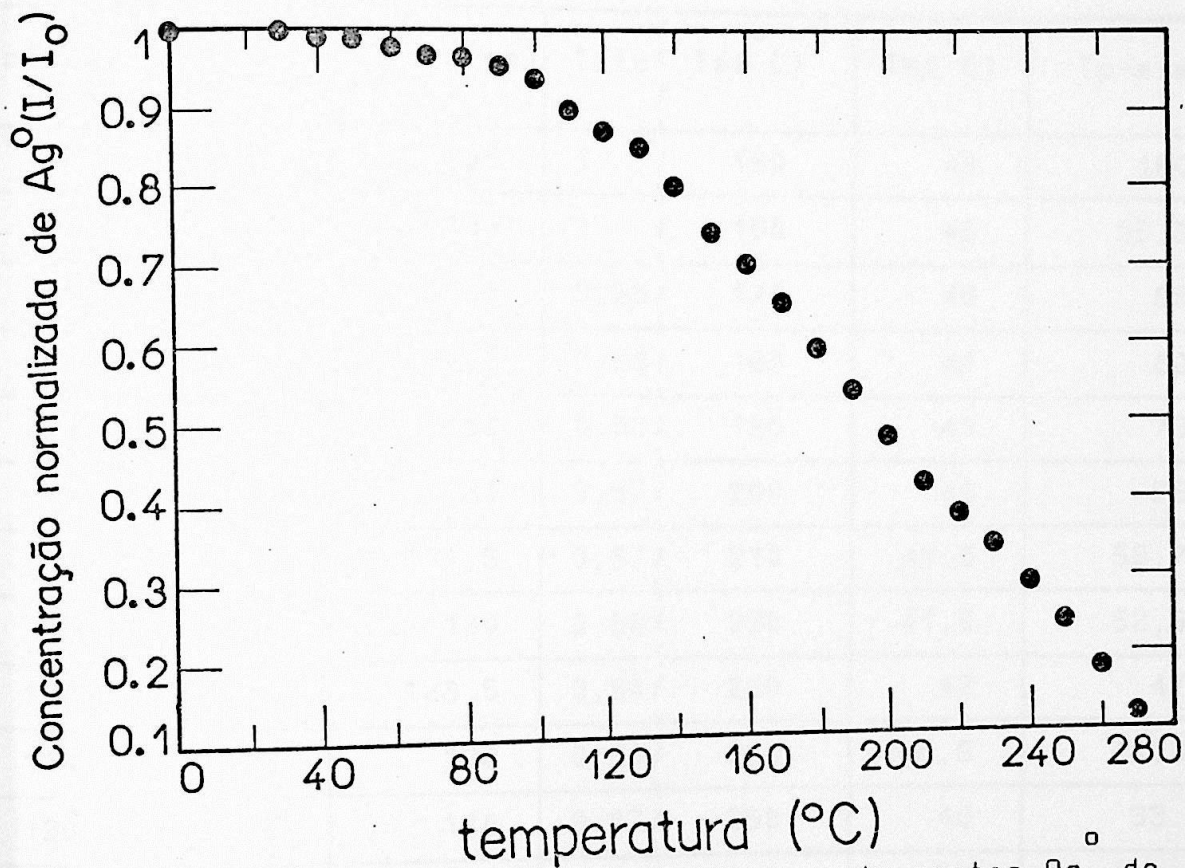


Fig. 11 - Curva do decaimento isócrono do centro Ag⁰ do vidro aluminoborato de bário contendo 0.1 mol % de prata irradiado com raios X.

Tabela 3 - Decaimento Isócrono de Ag⁰

Tp(°C)	TM(°C)	Ip-p(mm)	I/Io	Tp(°C)	TM(°C)	Ip-p(mm)	I/Io
	25	135	1	150	40	100	0,74
30	25	135	1	160	40	95,8	0,70
40	25	134	0,99	170	40	88	0,65
50	25,5	134,5	0,99	180	41	80	0,59
60	35	133	0,98	190	41	73	0,54
70	36	131	0,97	200	41	65	0,48
80	38	131,5	0,97	210	41,5	56,7	0,42
90	38	130	0,96	220	41,5	52,5	0,38
100	38	128,5	0,94	230	42	47	0,34
110	38	122	0,90	240	40,5	40,3	0,29
120	39,5	118	0,87	250	40	33	0,24
130	38	115,5	0,85	260	40	25	0,18
140	40	109	0,80	270	40	17	0,12

3-4 Cinética Isotérmica de Ag^0 em Vidros 20 mol % Al_2O_3 ; 50 B_2O_3 ; 30 BaO Contendo 0,1 mol % de Prata.

A curva do decaimento térmico isócrono indica a uma faixa de temperaturas na qual foi observado um decréscimo na intensidade da linha de Ag^0 (fig. 11). Escolhemos valores de temperatura regularmente espaçados, contidos no intervalo no qual Ag^0 é instável, para medir os decaimentos isotérmicos.

A finalidade dessas medidas é a obtenção de energias de ativação dos processos de 1ª. ordem e acompanhar a variação dos parâmetros dos termos bimoleculares com a temperatura. Nos casos em que há difusão, esses parâmetros são proporcionais à velocidade de difusão do íon móvel durante a recombinação e à secção de choque das partículas reagentes. No caso de não haver difusão interpretamos esses parâmetros como proporcionais à velocidade dos elétrons que foram promovidos à banda de condução e que se deslocam pelos interstícios da rede amorfa.

Durante o tratamento, foi traçado exclusivamente o espectro da linha superior do Ag^0 para tornar possível a obtenção de dados a curtos intervalos de tempo, principalmente durante o rápido decréscimo inicial da intensidade da linha do centro Ag^0 . As primeiras medidas foram efetuadas a intervalos de dois minutos. Depois da primeira meia hora, as linhas passaram a ser traçadas a intervalos de cinco minutos até se completar uma hora; após a primeira hora, a intervalos de quinze minutos e após a segunda hora, as medidas foram efetuadas a intervalos de trinta minutos, completando as cinco horas de tratamento térmico.

Após a realização de cada série de medidas efetuadas a uma dada temperatura, a amostra foi aquecida em um forno elétrico à temperatura de aproximadamente 500^o C, por 30 a 40 minutos, para eliminar todos os centros criados por irradiação. Após esse tratamento, a amostra foi novamente irradiada com raio X para se repetir o processo a uma nova temperatura.

O aparelho de raios X utilizado foi o modelo Philips, tipo PW 1423/00, com alvo de tungstênio cedido pelo Instituto de Química da USP. Em todas as exposições com raios X, o potencial foi ajustado para 40KV e a corrente para 20mA.

As séries de medidas do decaimento isotérmico do centro Ag^o foram realizadas às temperaturas de 473, 493, 513 e 533 K e as curvas de suas concentrações normalizadas estão representadas na figura 12. As tabelas 4, 5, 6 e 7 fornecem os valores numéricos das intensidades pico a pico normalizadas.

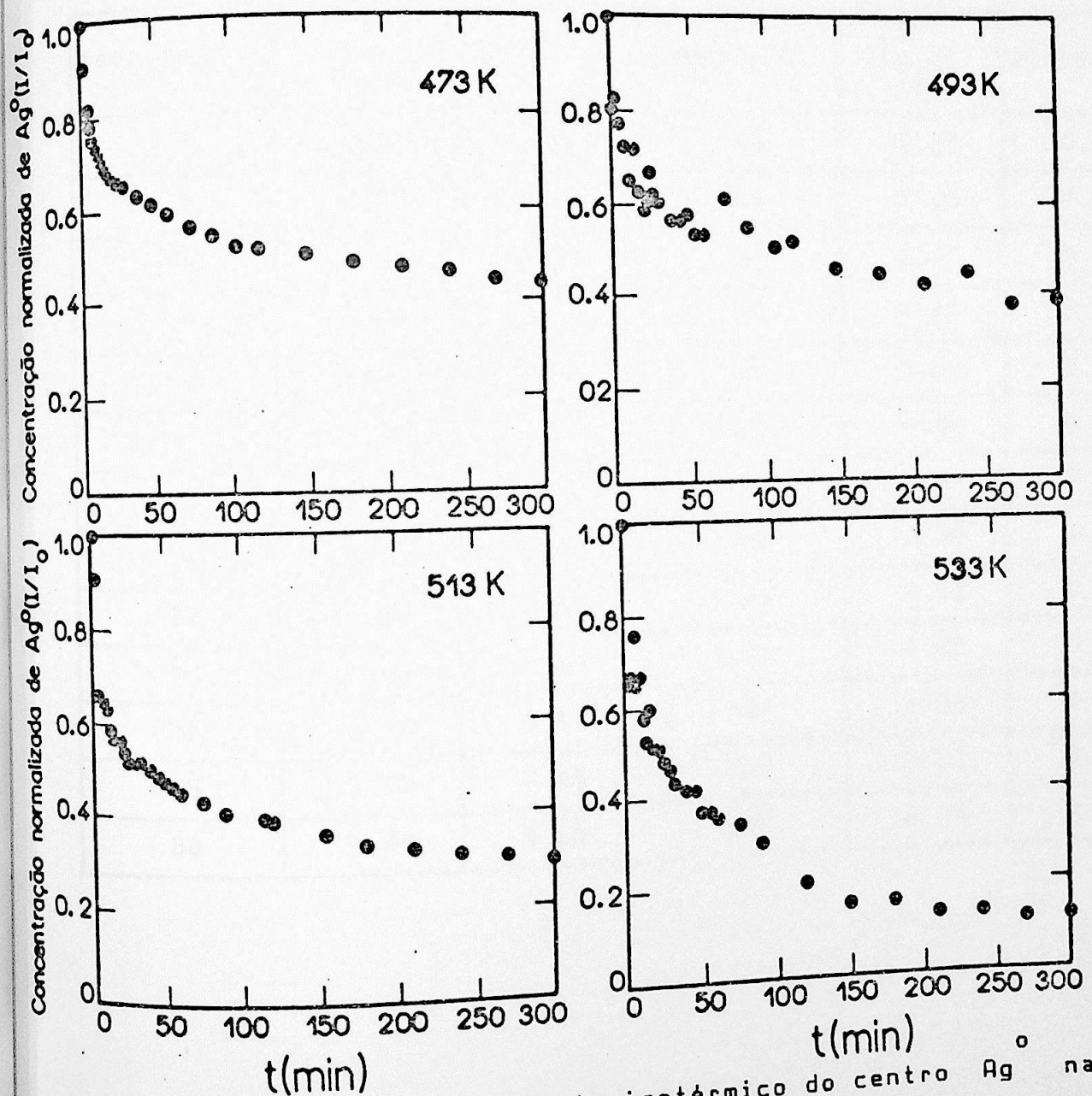


Fig. 12 . - Curvas do decaimento isotérmico do centro Ag nas temperaturas 473, 493, 513 e 533 K. Amostra D1.

Tabela 4 - Decaimento Isotérmico (200 °C)

tempo(min.)	I(p-p) (cm)	I(p-p)/I _o	tempo(min.)	I(p-p) (cm)	I(p-p)/I _o
0	8.54	1.00	40	5.38	0.63
2	7.75	0.91	50	5.25	0.61
6	7.04	0.82	60	5.11	0.59
7	6.68	0.78	75	4.80	0.56
8	6.42	0.75	90	4.61	0.54
10	6.35	0.74	105	4.50	0.52
12	6.14	0.72	120	4.41	0.51
14	6.03	0.71	150	4.30	0.50
16	5.95	0.69	180	4.13	0.48
18	5.86	0.68	210	4.05	0.47
20	5.73	0.67	240	4.00	0.46
25	5.70	0.65	270	3.81	0.44
30	5.60	0.65	300	3.75	0.43

Tabela 5 - Decaimento Isotérmico (220 °C)

tempo(min.)	I(p-p) (cm)	I(p-p)/I ₀	tempo(min.)	I(p-p) (cm)	I(p-p)/I ₀
0	4.80	1.00	35	2.90	0.60
2	3.82	0.79	40	2.70	0.56
4	3.96	0.82	45	2.68	0.55
6	3.70	0.77	50	2.75	0.57
8	3.70	3.70	55	2.56	0.53
10	3.44	4.12	60	2.56	0.53
12	3.10	0.64	75	2.90	0.60
14	3.10	0.64	90	2.60	0.54
16	3.42	0.71	109	2.40	0.50
18	3.00	0.62	120	2.45	0.51
20	3.00	0.62	150	2.16	0.45
22	2.81	0.58	180	2.10	0.43
24	2.90	0.60	210	2.00	0.41
26	3.20	0.66	240	2.10	0.43
28	2.95	0.61	270	1.75	0.36
30	2.90	0.60	300	1.85	0.38



Tabela 6 - Decaimento Isotérmico (240 °C)

tempo(min.)	I(p-p) (cm)	I(p-p)/I ₀	tempo(min.)	I(p-p) (cm)	I(p-p)/I ₀
0	4.63	1.00	36	2.40	0.51
2	4.20	0.90	40	2.33	0.50
4	3.05	0.65	45	2.25	0.48
6	3.00	0.64	50	2.20	0.47
8	2.98	0.64	55	2.16	0.46
10	2.90	0.62	60	2.10	0.45
12	2.70	0.58	75	2.00	0.43
14	2.62	0.56	90	1.90	0.41
16	2.61	0.56	115	1.83	0.39
18	2.61	0.56	120	1.80	0.38
20	2.59	0.55	154	1.66	0.35
22	2.48	0.53	180	1.55	0.33
24	2.41	0.52	210	1.50	0.32
26	2.40	0.51	240	1.45	0.31
28	2.40	0.51	270	1.42	0.30
30	2.40	0.51	300	1.35	0.29

Tabela 7 - Decaimento Isotérmico (260 °C)

tempo(min.)	I(p-p) (cm)	I(p-p)/I ₀	tempo(min.)	I(p-p) (cm)	I(p-p)/I ₀
0	3.58	1.00	—	—	—
2	2.35	0.66	36	1.58	0.44
4	2.40	0.67	40	1.50	0.42
6	2.35	0.66	45	1.50	0.42
8	2.75	0.76	50	1.35	0.37
10	2.40	0.67	55	1.35	0.37
12	2.10	0.58	60	1.30	0.36
14	1.90	0.53	75	1.21	0.34
16	2.15	0.60	90	1.10	0.30
18	1.89	0.52	120	0.74	0.21
20	1.85	0.51	150	0.63	0.17
22	1.85	0.51	180	0.61	0.16
24	1.75	0.48	210	0.48	0.13
26	1.75	0.48	240	0.48	0.13
28	1.70	0.47	270	0.40	0.11
30	1.70	0.47	300	0.40	0.11

CAPITULO IV - ANÁLISE DOS PROCESSOS CINÉTICOS

4.1 - Processos Monomoleculares e Bimoleculares

Desde os trabalhos clássicos de Randall-Wilkins na década de 40, muitos autores têm se dedicado ao estudo da cinética dos processos termoluminescentes [48,49], sendo que mais recentemente tais estudos têm sido utilizados como ponto de partida na elaboração de novas técnicas para a interpretação de resultados experimentais como no exemplo do decaimento isotérmico de sinal de RPE de centros paramagnéticos induzidos por irradiação em vidros [50].

Na análise da cinética do decaimento isotérmico de Ag^0 utilizamos um método inspirado no estudo da luminescência; no qual às reações envolvidas podem ser descritas em etapas semelhantes as que ocorrem nas reações químicas.

A descrição dos processos envolvidos na luminescência depende das relações espaciais entre os centros luminescentes e as armadilhas e dos deslocamentos dos elétrons de condução [51]. No mecanismo monomolecular (1a. ordem), os elétrons são excitados (desarmadilhamento) para uma faixa de energias com distribuição contínua (banda de condução). Este processo depende apenas da concentração dos elétrons nas armadilhas. Se a recombinação é imediata, a cinética da luminescência também será a de 1a. ordem. Processos de 1a. ordem em luminescência são observados quando há um número suficiente de armadilhas a distâncias menores que 10^{-6} m dos centros doadores de elétrons. Nos casos em que os elétrons

percorrem distâncias maiores que 10^{-6} m antes de se recombinarem, o tempo de reação passa a depender da sua velocidade de propagação, da secção de choque e das concentrações $[e^*]$ (concentração de elétrons na banda de condução) e $[-R]$ (concentração de centros de recombinação). O rearmadilhamento consiste em um processo bimolecular, com velocidade proporcional a $[e^-]$ e $[N - [e^-]]$, onde N é o número de armadilhas vazias.

4-2 Modelos de Sítios de Átomos Neutros Estabilizados em Sólidos

As interações entre os átomos neutros e a vizinhança nem sempre são fortes o suficiente para produzir linhas de RPE suficientemente resolvidas para a obtenção das informações sobre os locais de estabilização. Esta é a razão pela qual recorreremos ao estudo da cinética das reações envolvidas no decaimento térmico de sua concentração, assumindo a possibilidade de que um dos modelos abaixo descritos se adapte aos resultados experimentais e contribua, portanto, para a melhor compreensão do processo de estabilização do Ag^0 nos vidros aluminoboratos de bário.

4-2-1 Difusão de um Átomo Neutro pelos Interstícios da Rede e sua Estabilização por Forças de van der Waals

Um modelo para explicar a estabilização de um átomo neutro na matriz hospedeira foi proposto por Pontuschka [10], que baseado na teoria de Adrian [39] explicou a estabilização e a cinética do decaimento isotérmico de H_i^o em vidros boratos. Este modelo consiste em atribuir às forças atrativas de interação de van der Waals entre o átomo de hidrogênio e átomos vizinhos de oxigênio, pertencentes à matriz vítrea, a causa da estabilização do centro H_i^o .

A diminuição da constante de interação hiperfina observada no estreitamento da separação entre as linhas do duplete do espectro de RPE do hidrogênio já é uma evidência da presença da interação atrativa de van der Waals [39] da vizinhança com o orbital $1s$ do átomo de hidrogênio. Neste modelo, o H_i^o estaria aprisionado no centro de polígonos de oxigênio da cadeia B-O, sendo as distâncias entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio suficientemente pequenas para que as forças de van der Waals pudessem aprisionar o H_i^o a temperaturas suficientemente baixas.

A energia de van der Waals, calculada por Adrian, em função da distância, produzida pela interação entre o átomo de hidrogênio e o átomo vizinho mais próximo foi obtida através da expressão:

$$E_v = - \frac{C_1}{R^6} - \frac{C_2}{R^8} \quad (4.1)$$

$$onde C_1 = (3/2) [E_H E_M / (E_H + E_M)] A_H A_M$$

e

$$C_2 = (45/8) (E_H E_M A_H A_M / e^2) [(A_H E_H / 2E_H + E_M) + (A_M E_M / E_H + 2E_M)]$$

onde E_H é a energia de ionização do hidrogênio,

E_M é a energia de ionização do oxigênio,

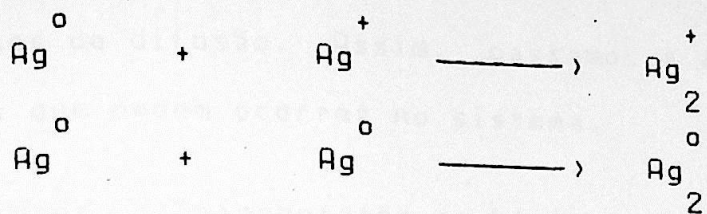
A_H é a polarizabilidade do átomo de oxigênio e

A_M é a polarizabilidade do átomo de hidrogênio.

A constante de interação hiperfina do centro de elétron do boro (BEC) [46] é um parâmetro sensível às mudanças estruturais que ocorrem nos vidros boratos, variando em função da presença de átomos alcalinos. Esse efeito também se verificou quando foi adicionado 5 mol % de prata. Baseado neste fato e considerando a semelhança eletrônica entre os átomos de hidrogênio e prata, é razoável examinar a possibilidade de que o centro Ag^0 , quando estabilizado na matriz hospedeira, pudesse estar capturado no centro dos polígonos B-O, de modo análogo ao que foi proposto para o centro H_i .

No caso de se admitir a hipótese de que os centros Ag^0 possam movimentar-se pelos interstícios da rede com o tratamento térmico, a velocidade das reações de recombinação é proporcional à velocidade dos átomos de Ag^0 , deslocando-se pelos interstícios da rede amorfa e às concentrações dos centros de recombinação.

Com a difusão do átomo de prata em vidros aluminoboratos de bário pode ser possível a formação de moléculas do tipo Ag_2^0 e Ag_2^+ durante a irradiação, a partir das colisões entre os íons e átomos de prata, segundo as reações:



4-2-2 Atomo Neutro Aprisionado entre Atomos de Oxigênio

A análise da cinética do decaimento isotérmico demonstrou que o comportamento do H^o na turmalina rosa [18] a temperaturas altas não pode ser descrita pelo modelo de estabilização por forças de van der Waals. Sem difundir-se pela rede cristalina o H^o, produzido na dissociação da hidroxila ou da molécula de água, permanece estabilizado entre os oxigênios do anel hexagonal de tetraedros de SiO₄, formador do cristal. Com a elevação da temperatura o H^o adquire energia suficiente para libertar-se dos poços de potencial de van der Waals e movimentar-se pelo sitio mas sem conseguir escapar do interior do sitio estabilizador.

4 - 3 Análise da Cinética do Decaimento Isotérmico de Ag^o Aprisionado entre Atomos de Oxigênio.

Como fixado no item anterior, a semelhança eletrônica entre os átomos de hidrogênio e oxigênio nos leva a investigar a aplicabilidade deste modelo à cinética do decaimento isotérmico de Ag^o. Assumindo como válida a hipótese de que o centro Ag^o é aprisionado pelos oxigênios do poligonos B-O em sitios estabilizadores propomos, então, que as reações envolvidas são desencadeadas pela perda de um elétron do centro Ag^o e não por

processos de difusão. Assim, passamos a analisar as possíveis reações que podem ocorrer no sistema.

Vidros aluminoboratos de bário contendo impureza de prata, ao serem irradiados com raio X, em geral, exibem espectro de RPE de centros paramagnéticos identificados como Ag^0 e Ag^{++} , sendo que alguns apresentam o BEC e BOHC. A figura 13 mostra uma representação puramente esquemática dos processos da formação desses centros e das posições relativas de seus níveis de energia.

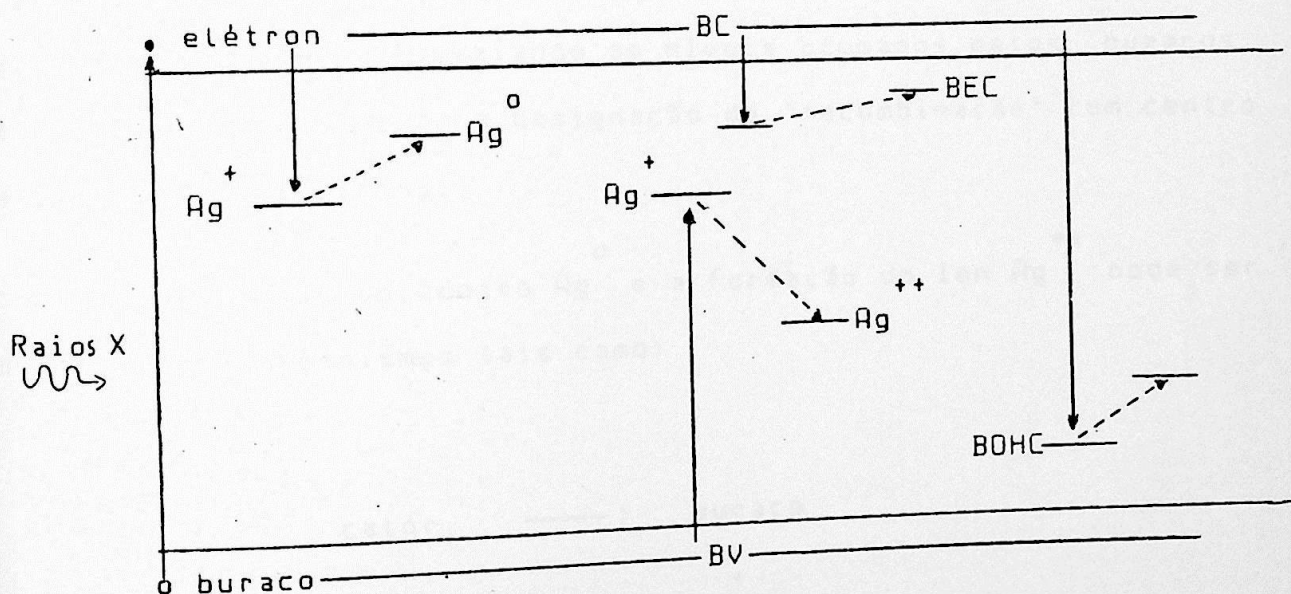
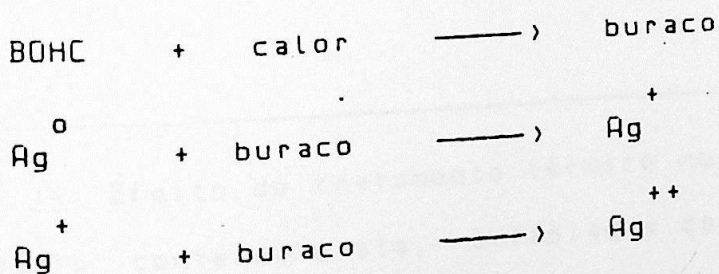


Fig. 13 Mecanismos de formação de centros paramagnéticos em vidros aluminoboratos de bário contendo impureza de prata, irradiado com raio X à temperatura ambiente.

No estudo da amostra D1 notamos a ausência da linha correspondente ao BEC no espectro de RPE (fig.7). Isto significa que a contribuição do BEC para a cinética é irrelevante em comparação com a dos outros centros cuja linhas são detectáveis.

Durante o tratamento térmico da amostra, o elétron mais externo de Ag^0 consegue vencer o potencial de ionização e passa à banda de condução, deixando um íon Ag^+ (oxidação térmica). Este processo é semelhante a um "desarmadilhamento", tipicamente de 1a. ordem. Esses elétrons, quando reagem com centros Ag^+ recuperam parcialmente $[\text{Ag}^0]$, processo que designamos por "rearmadilhamento". Quando o elétron reage com Ag^{++} produzindo Ag^+ e com o BOHC, esvaziando os níveis ocupados pelos buracos, atribuímos ao processo a designação de "recombinação" com centro absorvedor de elétrons.

O decaimento do centro Ag^0 e a formação do íon Ag^{++} pode ser descrito por mecanismos tais como:



A análise da Absorção Ótica dos vidros aluminoboratos contendo impureza de prata, feita por A. K. Ghosh [11], demonstrou que a emissão termoluminescente característica dos Ions Ag^+ era atribuída via liberação de elétrons de Ag^0 e a posterior recombinação dos elétrons com alguns centros Ag^{++} . O mecanismo proposto, portanto, traduz, em nossa opinião, a melhor representação do decaimento sob tal tratamento térmico. As reações mais prováveis de ocorrer durante o tratamento térmico estão esquematicamente representadas na figura 14.

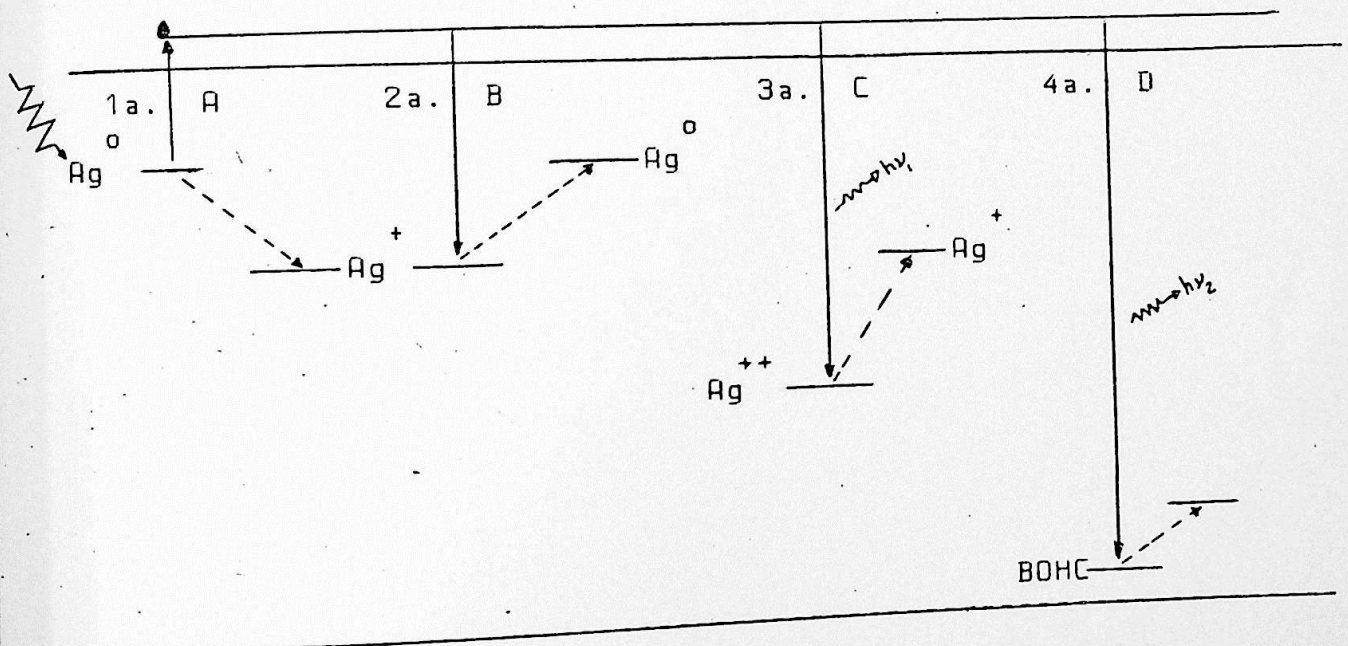
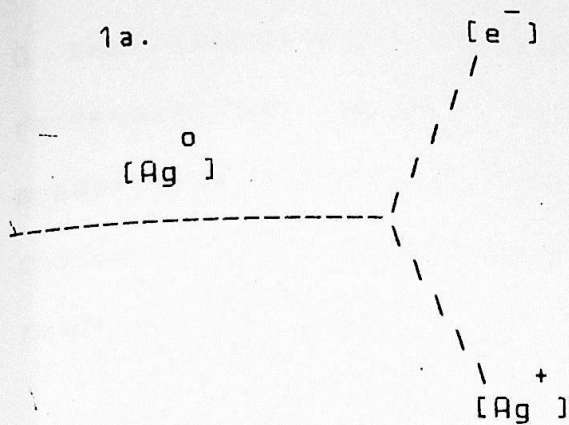


Fig. 14 Efeito do tratamento térmico nos vidros aluminoboratos de bário contendo prata, irradiados com raio X à temperatura ambiente.

No transcorrer do texto iremos representar a concentração de ions, elétrons e centros paramagnéticos pelos respectivos símbolos, expressos entre colchetes [].

Os diagramas das reações possíveis e suas variações temporais são representados abaixo em cada uma de suas etapas.

1a.

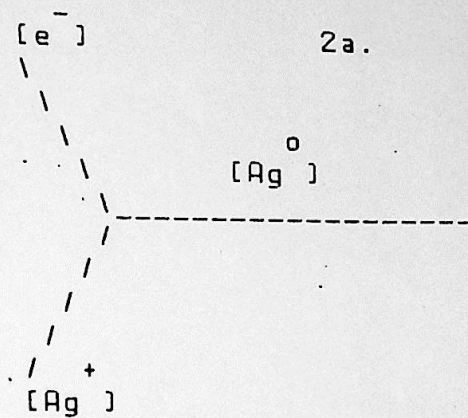


$$d[Ag^0]/dt = -A [Ag^0]$$

$$d[Ag^+]/dt = A [Ag^0]$$

$$d[e^-]/dt = A [Ag^0]$$

2a.

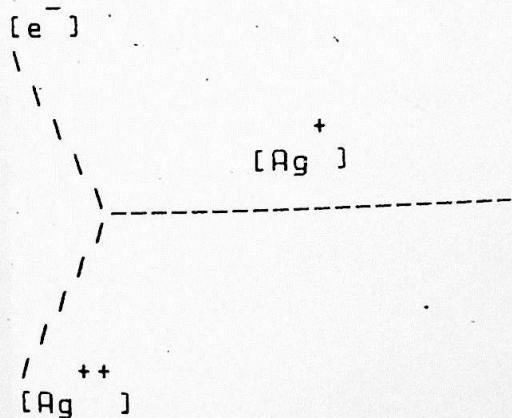


$$d[Ag^0]/dt = B [Ag^+][e^-]$$

$$d[Ag^+]/dt = -B [Ag^+][e^-]$$

$$d[e^-]/dt = -B [Ag^+][e^-]$$

3a.

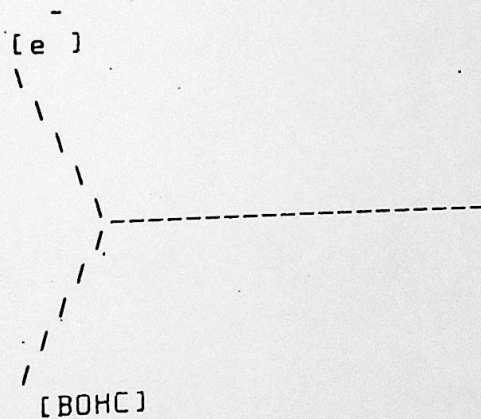


$$d[Ag^+]dt = C [Ag^{++}][e^-]$$

$$d[Ag^{++}]/dt = -C [Ag^{++}][e^-]$$

$$d[e^-]/dt = -C [Ag^{++}][e^-]$$

4a.



$$d[BOHC]/dt = -D [BOHC][e^-]$$

$$d[e^-]/dt = -D [BOHC][e^-]$$

O coeficiente A é a constante de "desarmadilhamento" do elétron desemparelhado de Ag^0 . Os coeficientes B, C e D são constantes proporcionais à velocidade dos elétrons na BC e à secção de choque das partículas em cada reação bimolecular, respectivamente.

Cada uma das equações acima representa a contribuição à variação temporal dos diferentes tipos de concentrações, escritas de forma independente uma da outra. Assim, a soma de equações de concentrações do mesmo tipo fornece a taxa líquida da velocidade de formação e decaimento das entidades envolvidas no processo. Usando a notação:

$$d[X_i]/dt = \alpha_i [X_i] + \sum_{ij} \beta_{ij} [X_i][X_j]$$

onde $[X]$ representa cada uma das cinco concentrações existentes, $\alpha = \pm A$ e $\beta_{ij} = + (B, C \text{ e } D)$, formamos o seguinte sistema aplicado ao conjunto das reações que devem ocorrer durante o aquecimento da amostra:

$$d[e^-]/dt = A [Ag^0] - B [Ag^+] [e^-] - C [Ag^{++}] [e^-] - D [BOHC] [e^-] \quad (4.2)$$

$$d[Ag^0]/dt = -A [Ag^0] + B [Ag^+] [e^-] \quad (4.3)$$

$$d[Ag^+]/dt = A [Ag^0] - B [Ag^+] [e^-] + C [Ag^{++}] [e^-] \quad (4.4)$$

$$d[Ag^{++}]/dt = -C [Ag^{++}] [e^-] \quad (4.5)$$

$$d[BOHC]/dt = -D [BOHC] [e^-] \quad (4.6)$$

Este sistema pode ser consideravelmente simplificado com a aplicação das seguintes condições de contorno:

1a. A linha de RPE referente ao centro Ag^{++} da amostra analisada (D1) é praticamente desprezível. Podemos, portanto, eliminar a concentração $[\text{Ag}^{++}]$ e sua constante de velocidade de reação C deixa de ter importância,

$$[\text{Ag}^{++}] \cong 0.$$

O sistema reduz-se a :

$$d[e^-]/dt = A [\text{Ag}^0] - B [\text{Ag}^+][e^-] - D [\text{BOHC}][e^-] \quad (4.7)$$

$$d[\text{Ag}^0]/dt = -A [\text{Ag}^0] + B [\text{Ag}^+][e^-] \quad (4.2)$$

$$d[\text{Ag}^+]/dt = A [\text{Ag}^0] - B [\text{Ag}^+][e^-] \quad (4.8)$$

$$d[\text{BOHC}]/dt = -D [\text{BOHC}][e^-] \quad (4.6)$$

2a. Todos os elétrons produzidos pela irradiação, disponíveis na amostra, são inicialmente promovidos para a banda de condução, onde têm liberdade para se locomover até encontrar um íon Ag^+ onde ao capturar este elétron transforma-se em Ag^0 . Correspondente a cada fotoelétron produzido, é formado um buraco na BV, que se desloca pelos orbitais moleculares até se estabilizar com o BOHC. Conseqüentemente, o equilíbrio de cargas é mantido pela igualdade entre as concentrações instantâneas de buracos e elétrons do sistema, dado pela relação:

$$[BOHC] = [Ag^{\circ}] + [e^{-}]. \quad (4.9)$$

Considerando, portanto, a condição 4.9 e fazendo uma pequena manipulação algébrica, podemos tornar o sistema na forma:

$$d[e^{-}]/dt = A [Ag^{\circ}] - B [Ag^{+}][e^{-}] - D ([Ag^{\circ}] + [e^{-}]) [e^{-}] \quad (4.10)$$

$$d[Ag^{\circ}]/dt = -A [Ag^{\circ}] + B [Ag^{+}][e^{-}] \quad (4.3)$$

$$d[Ag^{+}]/dt = A [Ag^{\circ}] - B [Ag^{+}][e^{-}] \quad (4.8)$$

Por ser combinação linear de 4.3 podemos eliminar 4.8 do sistema acima.

3a. Consideremos que a soma das concentrações de Ag° e Ag^{+} , no início do tratamento térmico seja igual à concentração total da prata, expressa por $[Ag^{+}]_0$, equivalente à concentração dos íons Ag^{+} antes da irradiação:

$$[Ag^{+}] + [Ag^{\circ}] = [Ag^{+}]_0 \quad (4.11)$$

Substituindo 4.11 em 4.10 e em 4.3, obtemos as equações:

$$d[e^{-}]/dt = A [Ag^{\circ}] - B ([Ag^{+}]_0 - [Ag^{\circ}]) [e^{-}] - D ([Ag^{\circ}] + [e^{-}]) [e^{-}] \quad (4.12)$$

$$d[Ag^{\circ}]/dt = -A [Ag^{\circ}] + B ([Ag^{+}]_0 - [Ag^{\circ}]) [e^{-}] \quad (4.13)$$

fazendo:

$$F(1) = d[Ag^+] / dt,$$

$$F(2) = d[e^-] / dt,$$

$$[Ag^+] = L$$

$$[e^-] = Y2$$

$$[Ag^+] = Y1$$

podemos escrever este sistema como:

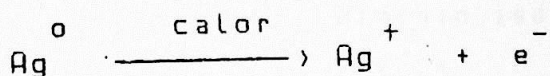
$$F(1) = -A Y1 + B (L - Y1) Y2 \quad (4.14)$$

$$F(2) = A Y1 - B (L - Y1) Y2 - D (Y1 + Y2) Y2 \quad (4.15)$$

que designaremos por sistema J.

4-4 Determinação da Energia de Ativação Correspondente à Liberação de Elétrons pelo Centro Ag^0 .

Átomos de impurezas introduzem níveis na faixa proibida do sistema de bandas de energia dos sólidos. Esses níveis podem atuar como armadilhas de elétrons e buracos. O centro Ag^0 , em particular, é um doador de elétrons cujo nível de energia ficam próximos ao fundo da banda de condução. Podemos representar este processo do seguinte modo:



Admitindo que os elétrons possuam uma distribuição de Boltzmann de energia térmica nestes centros, a probabilidade p de um elétron escapar de uma armadilha de profundidade E , a uma temperatura T , é dada por

$$p = s \exp(-E/KT) \quad (4.16)$$

onde K é a constante de Boltzmann e s é a frequência de escape, a qual varia muito pouco com a temperatura.

Seja n o número de elétrons "aprisionados" pelo centro Ag^0 no instante t e suponhamos que estes, uma vez liberados, não possam ser facilmente "recapturados". O número n de elétrons não emparelhados decai à temperatura T de acordo com a equação:

$$dn/dt = -n s \exp(-E/KT) = -p.n \quad (4.17)$$

cuja solução é:

$$n = n_0 \exp(-pt) \quad (4.18)$$

Esta solução representa um decaimento exponencial, cuja intensidade é dada por:

$$I = F dn/dt = F p n_0 \exp(-pt) \quad (4.19)$$

Supondo que o decaimento isotérmico do sinal de RPE do centro A_g observado na cinética possa ser descrito por expressões exponenciais, propomos que a constante relacionada com a velocidade de reação do decaimento A seja escrita como

$$A = g p = g_1 \exp(-E/KT) \quad (4.20)$$

onde g , assim como ocorre com s em (4.16), varia muito pouco com a temperatura.

O aumento da velocidade de uma reação com a temperatura decorre de um acréscimo na fração de moléculas com energia acima da média e por conseguinte, um maior número de colisões entre as moléculas que possuem a "energia de ativação" necessária para desencadear a reação. Arrhenius mostrou que a variação da constante de velocidade de reação, v , com a temperatura é dada por:

$$d(\ln v)/dT = \frac{E}{K T^2} \quad (4.21),$$

onde E , é a energia de ativação.
 A

Tomando E constante e integrando a eq. acima, temos:

$$\ln v = \frac{(-E/K)}{T} + \text{cte} \quad \text{ou}$$

$$\log v = \frac{(-E/K)}{T} \log e + \text{cte} \quad (4.22)$$

Expressão idêntica obtemos do log da eq. (4.20),

$$\log A = \frac{(-E/K)}{T} + \log g \quad (4.23)$$

4 - 5 Análise dos Parâmetros de "Rearmadilhamento" e "Recombinação"

Mostramos no item anterior que o parâmetro de "desarmadilhamento" obedece à Lei de Arrhenius. Por outro lado, nos processos bimoleculares ocorridos na cinética do decaimento isotérmico da banda de absorção ótica, 15600 cm^{-1} , do espodumênio irradiado [52], os parâmetros do rearmadilhamento e da recombinação foram ajustados segundo a expressão empírica:

$$\text{parâmetro}(T) = \text{cte} \left(T^{1/2} - T_0^{1/2} \right) \quad (4.24)$$

onde T_0 é a temperatura mínima para desencadear o processo (Temperatura de Corte).

A variação temporal do decréscimo de elétrons liberadas termicamente da banda de condução é igual ao produto da secção de choque de colisão (σ) pelo número de centros de recombinação (N') pelo número de elétrons na BC (N) pela sua velocidade (v):

$$dN/dt = -\sigma \cdot N' \cdot N \cdot v \quad (4.25)$$

Como os elétrons encontram-se na BC, supomos que sua velocidade escalar média pode ser avaliada assumindo o movimento de uma partícula livre.

$$v = \left[8kT / \pi m \right]^{1/2} \quad (4.26)$$

Elétrons liberados termicamente da BC terão uma energia K de velocidade v , que é a velocidade mínima, necessária para ocorrer a cinética. Assim, 4.25 pode ser modificada para :

$$dN/dt = - \sigma (v - v_0) \cdot N' \cdot N \quad (4.27)$$

Assumindo $v_0 = (8kT / \pi m)^{1/2}$, teremos, então:

$$dN/dt = - \sigma [8k / \pi m]^{1/2} \cdot N' \cdot N \quad (4.28)$$

ou $\text{Parâmetro}(T) = \text{cte} (T^{1/2} - T_0^{1/2})$

5-1 Análise do Decaimento Isotérmico de Ag^0 em vidro 20 at %
 Al_2O_3 . 50 B_2O_3 . 30 BaO contendo 0,1 mol % de prata.

Com o objetivo de entender o mecanismo de estabilização do Ag^0 nos vidros aluminoboratos de bário, utilizamos as equações diferenciais propostas no sistema J, cujos coeficientes foram determinados a partir dos decaimentos isotérmicos da intensidade do sinal de RPE da linha correspondente à transição ($H=3500$ Gauss) do centro Ag^0 . Escolhemos temperaturas no intervalo de 473 a 533 K, onde os centros Ag^0 se apresentou instável, conforme indicado no gráfico de decaimento isócrono (V. fig.11).

Para integrarmos esse sistema, utilizamos o método de resolução numérica de Runge-Kutta [19]. Com os dados obtidos do decaimento isotérmico do centro Ag^0 em função do tempo, fizemos os ajustes dos parâmetros do sistema J, de modo a construir um gráfico $[Ag^0](t)$ que mais se aproximasse dos resultados experimentais.

As constantes A, B e D, parâmetros de ajustes do sistema J, foram obtidos através do método de tentativas e erros com o auxílio de um micro-computador PC-Xt-2002 da Microtec, cujo Programa é apresentado no Apêndice A.

Na tabela 8 mostramos os valores dos parâmetros de ajustes, obtidos para a cinética de decaimento isotérmico do centro Ag^0 em

vidro 20 mol % Al_2O_3 . 50 B_2O_3 . 30 BaO contendo 0.1 mol % de prata, γ -irradiado à temperatura ambiente em suas respectivas temperaturas. Os ajustes são apresentados nas figuras 15, 16, 17 e 18.

Tabela 8 - Valores dos parâmetros de ajuste para a cinética de decaimento do centro Ag^0 em vidros 20 mol % Al_2O_3 . 50 B_2O_3 . 30 BaO contendo 0.1 mol % de prata, irradiado com raios gama.

Temperatura (K)	Parâmetro		
	A	B	D
473	5,8	18,75	1,25
493	7	22	1,6
513	10,6	19,2	1,67
533	12	30	10,5

Uma representação gráfica do logaritmo do decaimento isotérmico de $[\text{Ag}^0](A)$ em função de $(1/T)$ fornece uma reta com coeficiente angular E/K , onde E é a Energia de Ativação.

A figura 19 é a representação semilogarítmica da reta $A \times (1/T)$, para as temperaturas 473, 493, 513 e 533 K. A Energia de Ativação é dada por:

$$E_A = (\Delta \log A_j) / (\Delta T^{-1}) (K/\log e)$$

onde $\Delta \log A_j$ é a diferença entre os logaritmos de dois valores arbitrários da reta. ΔT^{-1} é a diferença dos recíprocos das temperaturas absolutas correspondentes a esses valores.

A Energia de Ativação E obtida, acompanhando a variação de A em função de T^{-1} foi de $(0.28 \pm 0.02)\text{eV}$.



Fig. 15. - Justificativa da escolha da temperatura constante em função da energia de ativação.

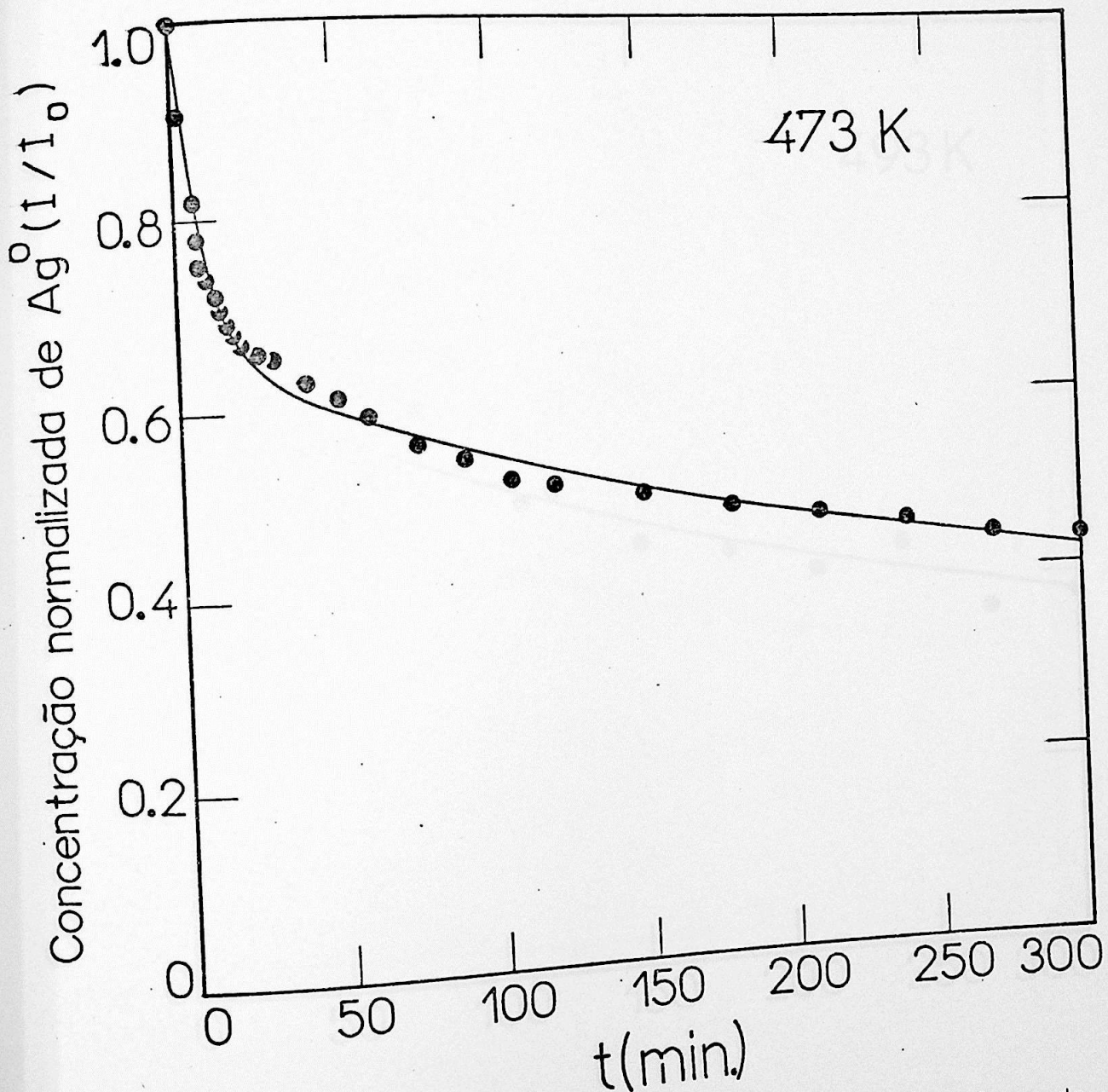


Fig. 15 - Ajuste para a curva do decaimento isotérmico do centro Ag^0 na temperatura 473 K.

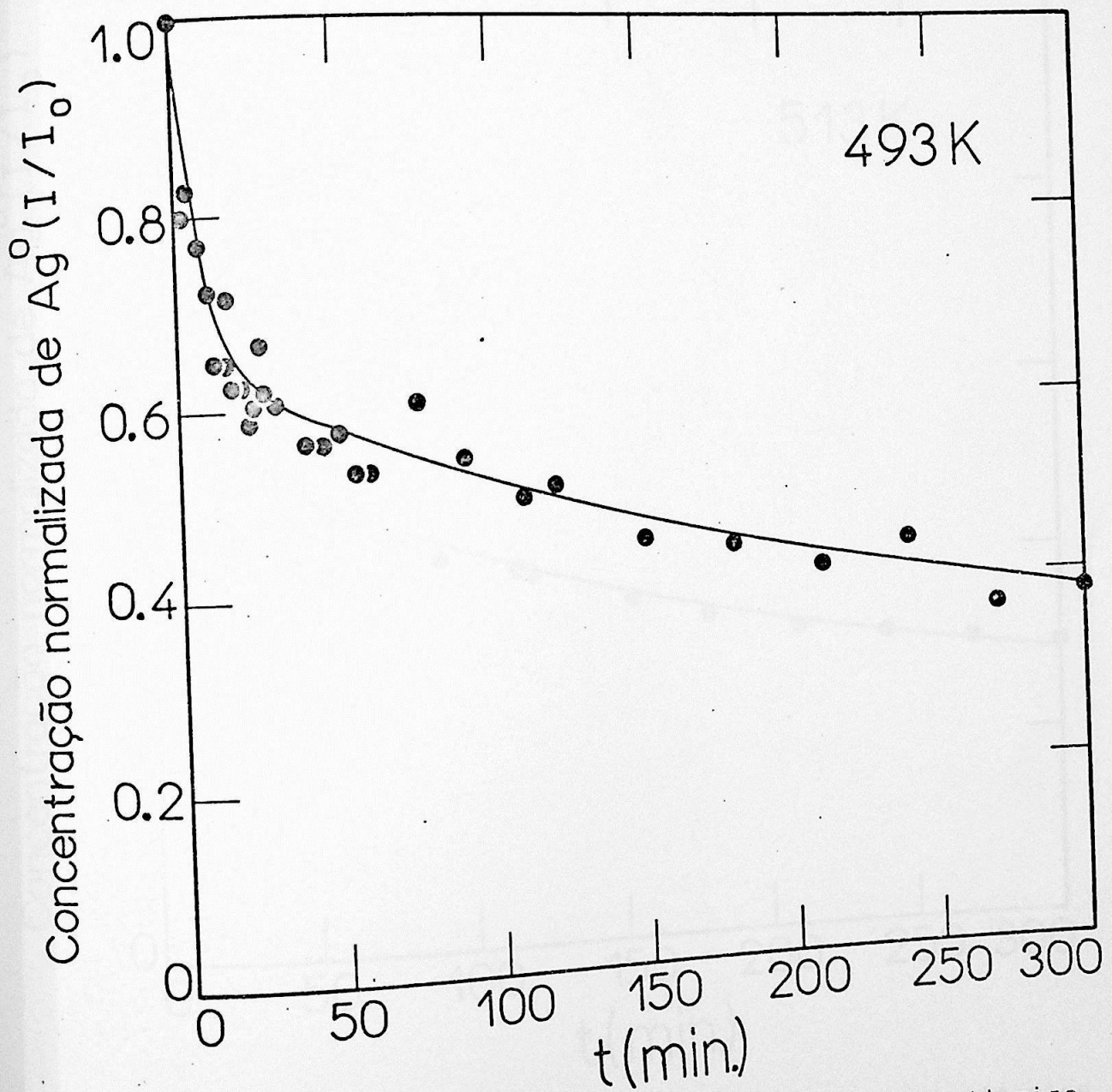


Fig. 16 - Ajuste para a curva do decaimento isotérmico do centro Ag⁰ na temperatura 493 K.

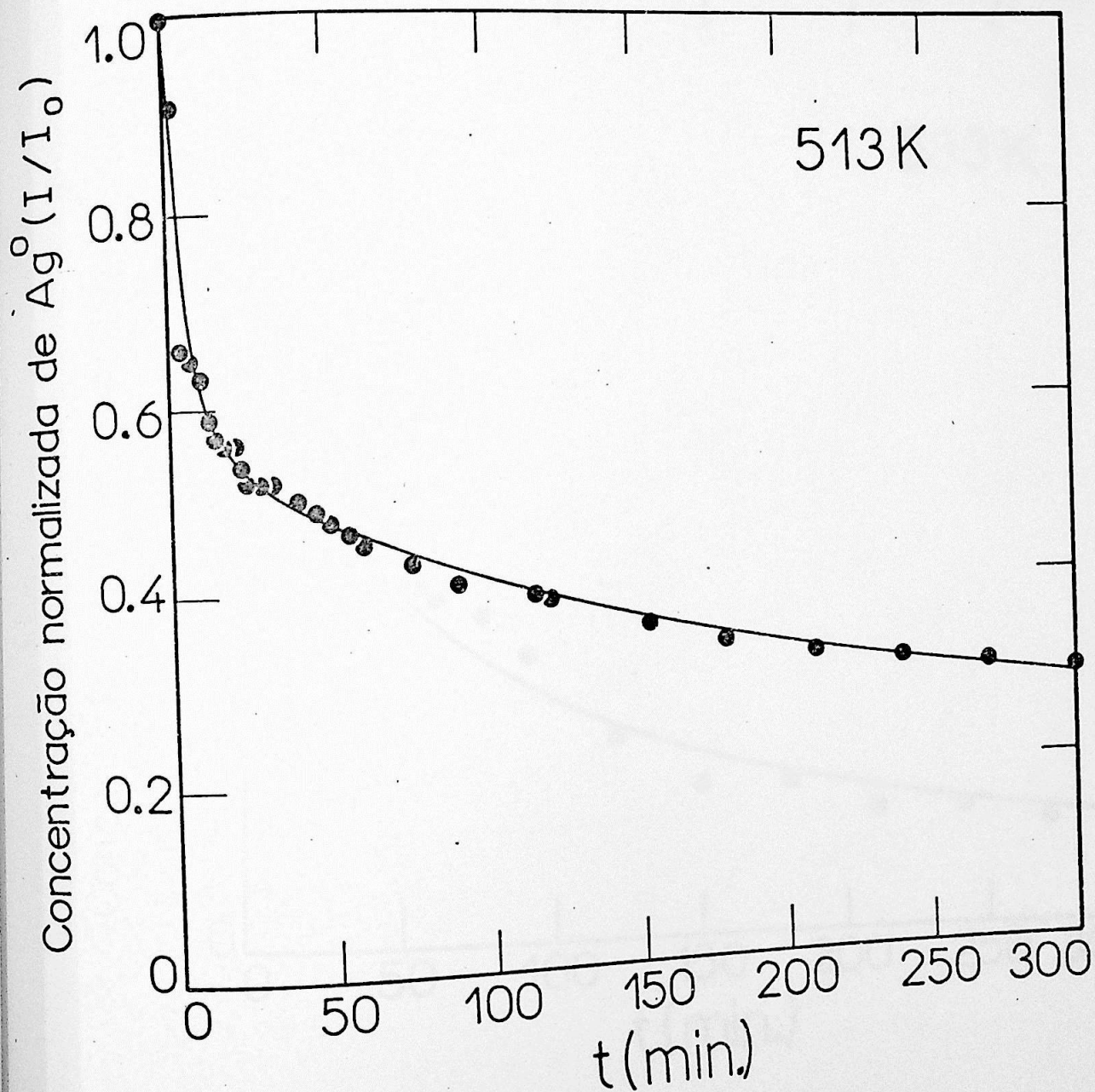


Fig. 17 - Ajuste para a curva do decaimento isotérmico do centro Ag⁰ na temperatura 513 K.

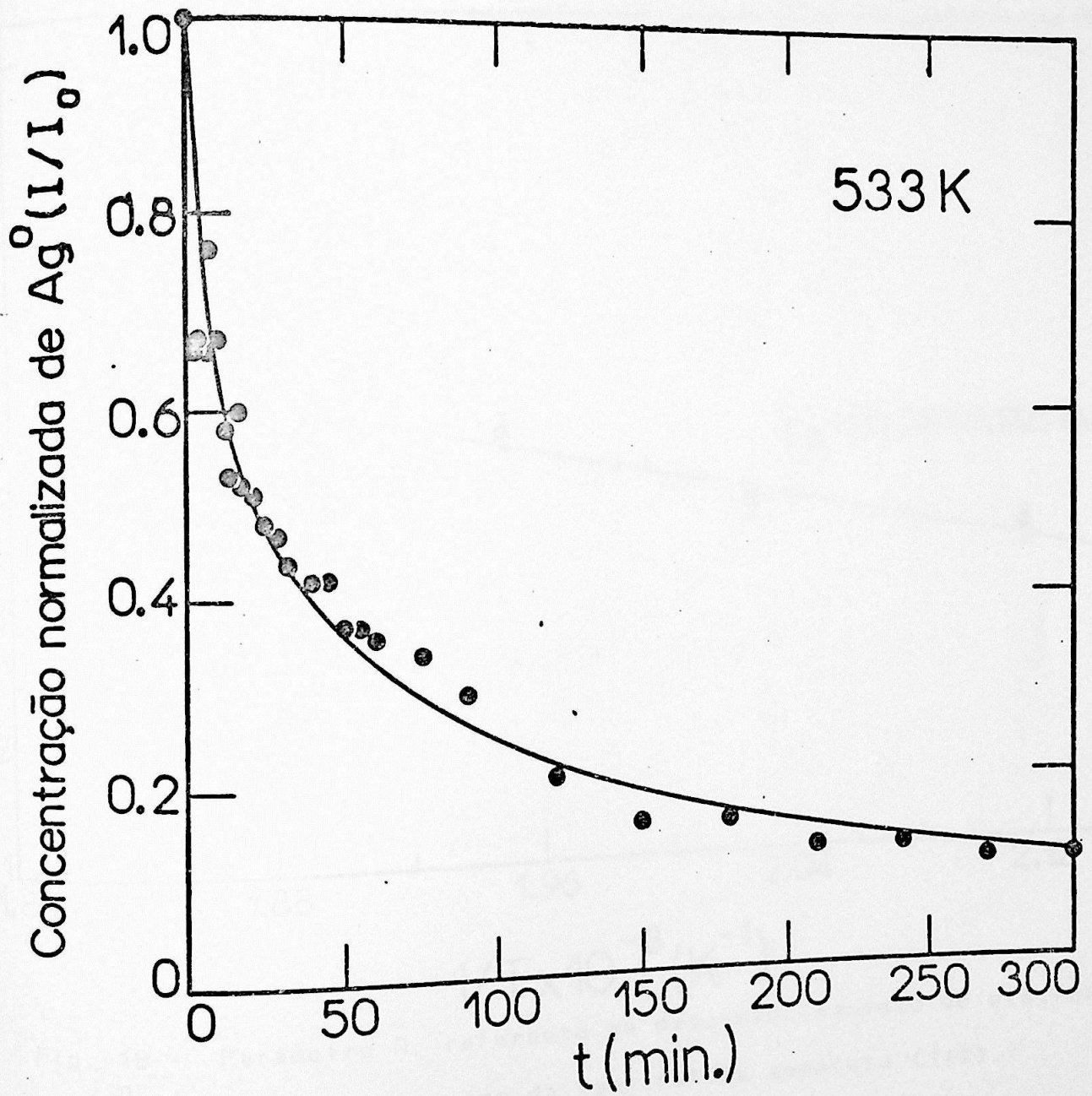


Fig. 18 - Ajuste para curva do decaimento isotérmico do centro Ag^0 na temperatura 533 K.

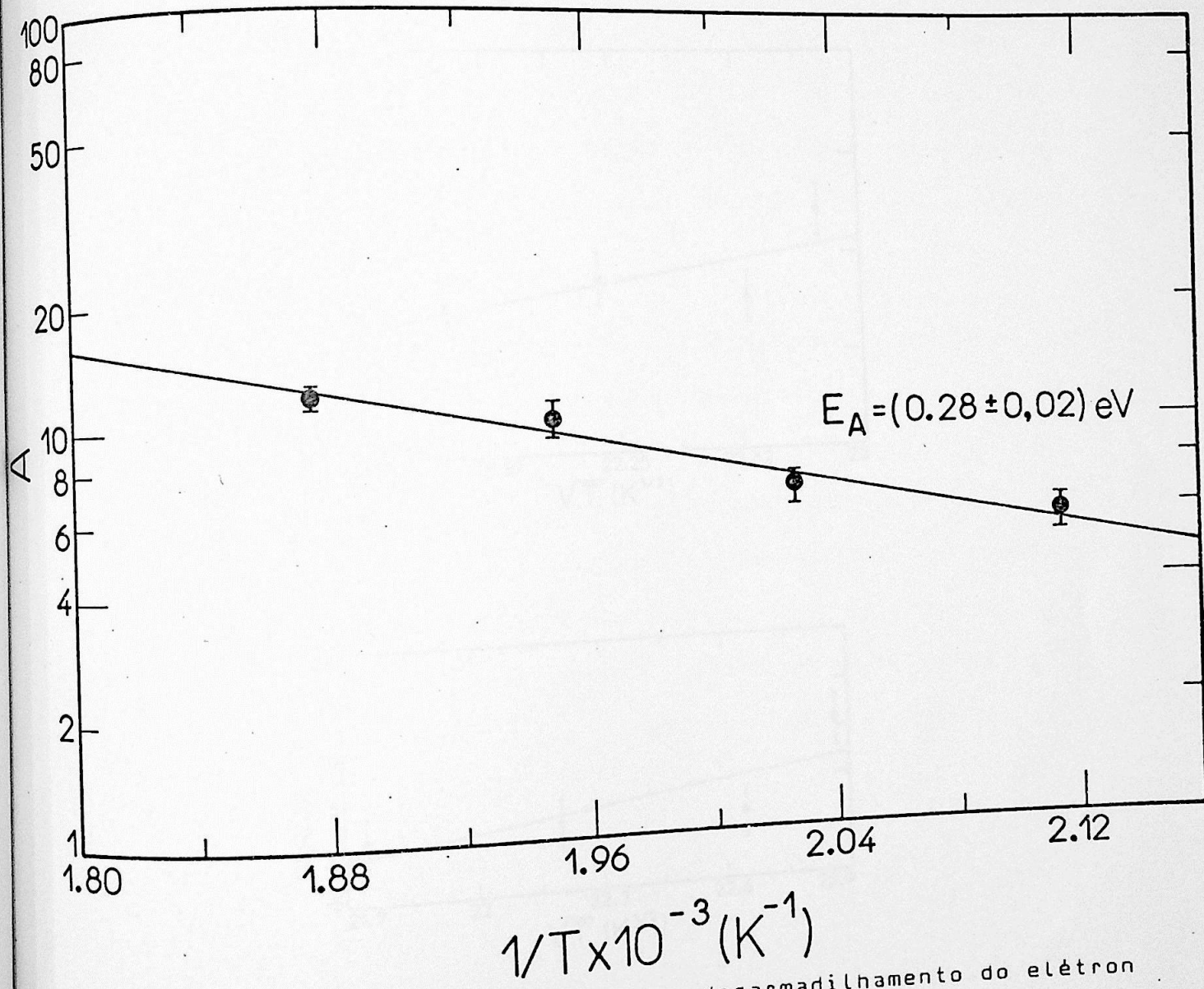


Fig. 19 - Parâmetro A, referente ao desarmadilhamento do elétron de Ag⁰, em função do inverso da temperatura absoluta (1/T).

Os parâmetros B e D relativos ao rearmadilhamento e a recombinação, respectivamente estão representados graficamente em função da expressão $(T^{1/2} - T_0^{1/2})$ (fig.20). Neste caso, os melhores ajustes determinaram Temperaturas de Corte de 367K e 474K para o rearmadilhamento e recombinação, respectivamente.

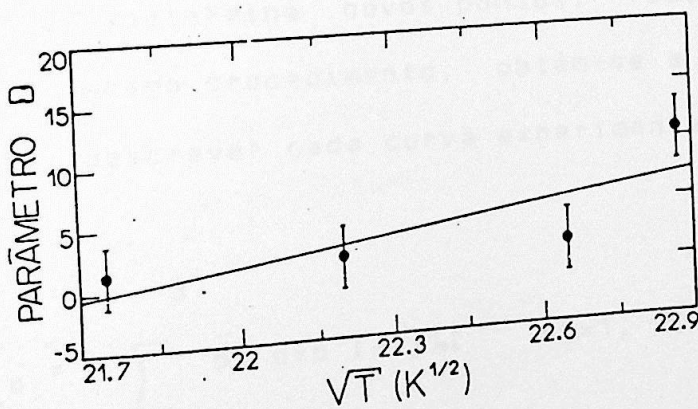
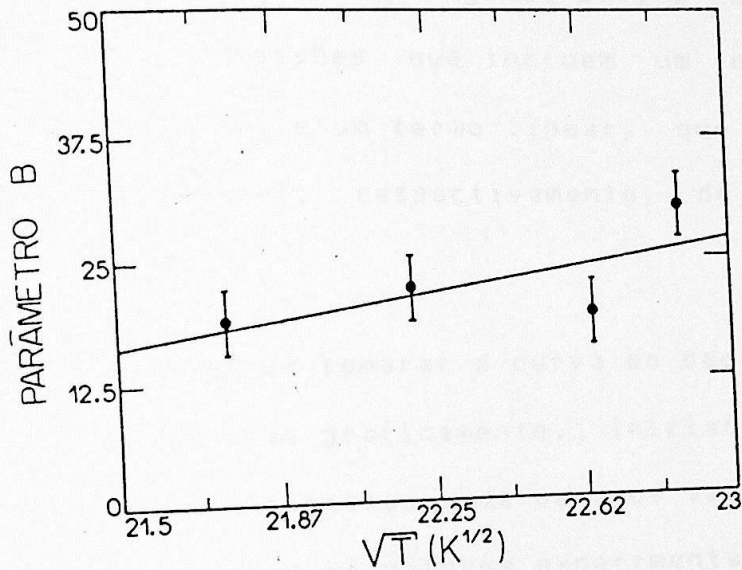


Fig. 20 - Parâmetros B e D referentes ao rearmadilhamento e a recombinação, em função da raiz quadrada da temperatura.

5-2 Tentativa de Aplicação do Modelo de Estabilização por Forças de van der Waals [10] à Interpretação da Cinética de Decaimento do Centro Ag^o.

A cinética de centros de cor induzidos por irradiação em vidros aluminoboratos de bário, segundo Levy e col. [53], pode ser descrita por expressões que incluem um ou mais termos exponenciais decrescentes e um termo linear, que caracterizam a parte instável e estável, respectivamente, de seu decaimento isotérmico.

O método consiste em separar a curva do decaimento em soma de exponenciais, obtidas graficamente. Inicialmente, a parte linear (cauda da curva) é extrapolada para os valores iniciais do tempo. A diferença entre os valores experimentais e os da reta obtida, para cada instante, quando representados em coordenadas semilogarítmicas determina novos pontos, resultando uma nova curva. Com o mesmo procedimento, obtém-se a terceira curva. Podemos, então, descrever cada curva experimental por:

$$y = I_{Ag^o} = \sum_{j=1}^3 b_j \exp(-a_j)t \quad (j=1, 2, 3)$$

onde I_{Ag^o} representa a intensidade pico a pico da linha de RPE do centro Ag^o, expressa em unidades arbitrárias

- b) o coeficiente linear da reta determinada.
- t) o tempo do decaimento isotérmico à temperatura T.
- a_j = a_{oj} exp (-E_j /KT) são os termos de Boltzmann.
- a_j a frequência de escape.
- E_j a energia de ativação de Ag^o.

No caso particular de se aplicar o modelo de estabilização por forças de van der Waals, justifica-se a utilização do modelo de cinética de Levy pelo fato de que o desarmadilhamento de centros Ag^o corresponderia ao desalojamento dos átomos neutros de prata, previamente capturados nos centros de anéis poligonais com átomos de oxigênio ocupando os vértices. Imediatamente após a liberação, os átomos neutros de prata se recombinaem na rede da matriz vítrea. Cada conjunto de polígonos de n lados contendo Ag^o contribuiria para a cinética do decaimento com um processo igual à energia de van der Waals que pode ser facilmente avaliada.

A figura 21 representa cada um das curvas do decaimento isotérmico de Ag^o nas temperaturas 473, 493, 513 e 533 K, decomposta em três exponenciais. Todas as curvas foram decompostas de maneira semelhante. Os valores obtidos para as constantes exponenciais a_j e b_j (j=1,2 e 3) em suas respectivas temperaturas, estão relacionadas na tabela 9.

TABELA 9 - Constantes das componentes exponenciais do decaimento isotérmico do centro Ag^0 em vidros $20 \text{ mol } \% \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 30 \text{ BaO}$ contendo $0.1 \text{ mol } \%$ de prata, irradiado com raios gama.

b_j ($j=1,2,3$) (cm)			a_j ($j=1,2,3$) $^{-3}$ $^{-1}$ (.10. min.)			TEMPERATURA	
b1	b2	b3	a1	a2	a3	$T(\text{K})^{-1}$	$T(\text{K})^{-1} \times 10^{-3}$
0.697	0.096	0.120	0.417	1.055	9.279	473	2.114
0.450	0.076	0.119	0.661	1.389	9.653	493	2.028
0.331	0.099	0.162	0.691	1.005	9.446	513	1.949
1.042	0,285	0.181	1.548	1.837	10.002	533	1.876

As energias de ativação foram obtidas de maneira idêntica ao item anterior e, estão representadas na figura 22.

As retas obtidas das curvas foram determinadas a partir do processo de mínimos quadrados com o auxílio do programa Gráfico.

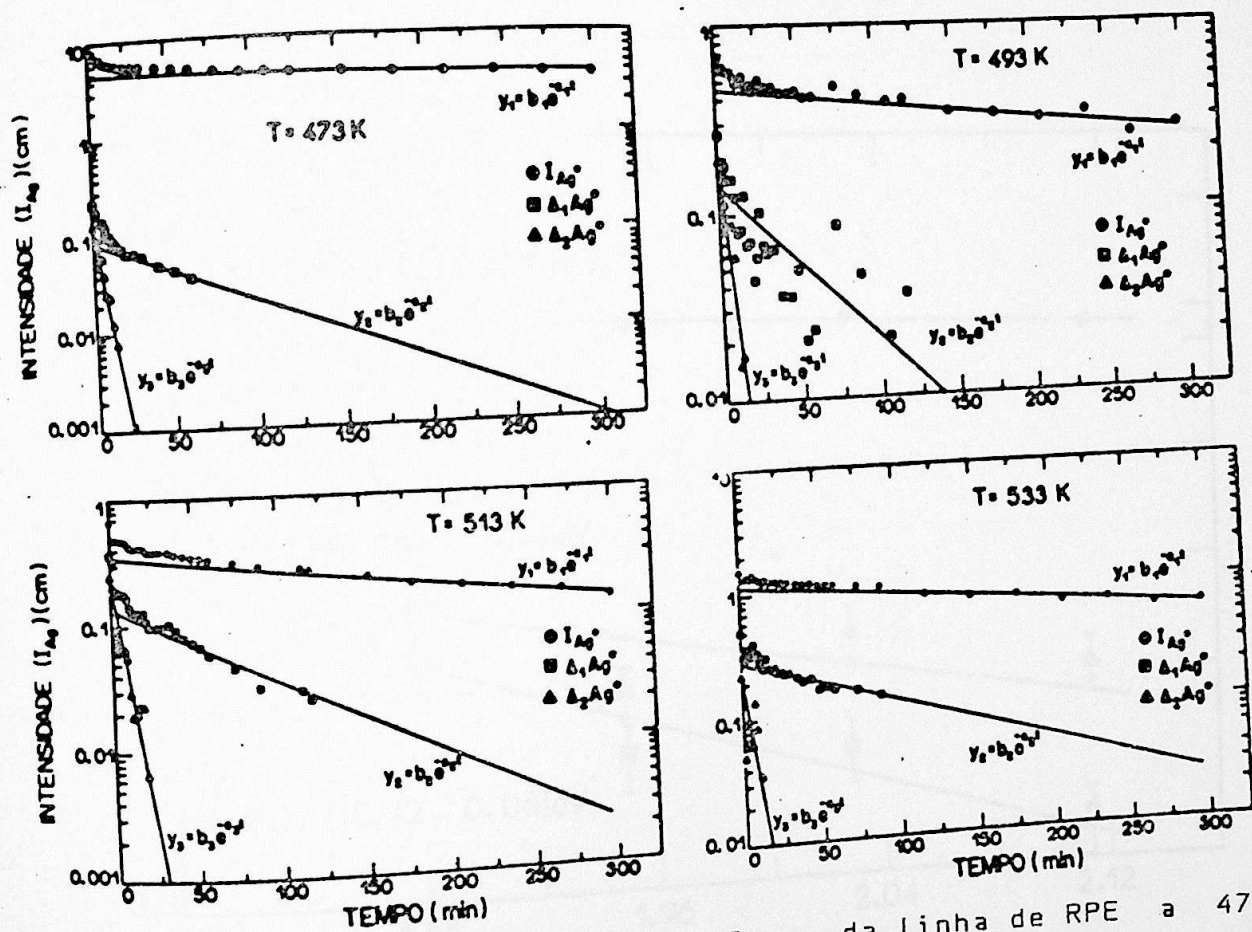


Fig.21 - Decaimento isotérmico de I_{Ag^0} da linha de RPE a 473, 493, 513 e 533K. $\Delta_1 Ag^0$ e $\Delta_2 Ag^0$ são as diferenças entre os pontos das curvas do decaimento e os respectivos valores da parte linear.

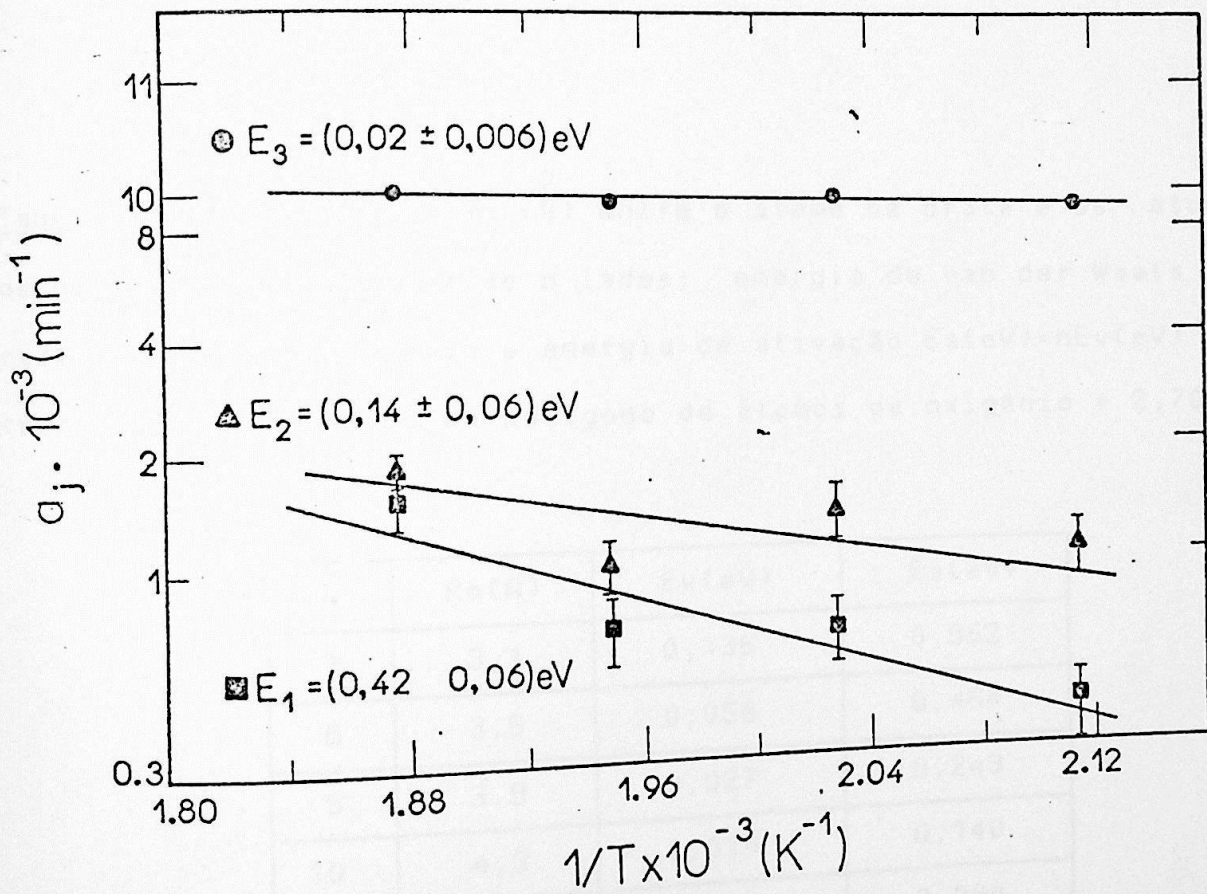


Fig. 22 - Representação semilogarítmica do termo de Boltzmann a_j em função do recíproco da temperatura absoluta. Os respectivos coeficientes angulares são proporcionais às energias de ativação.

Para examinar a possibilidade de que a estabilização do Ag° nos vidros aluminoboratos de bário se processe através da energia de van der Waals entre o átomo de prata aprisionado no centro de um polígono de oxigênios e os vizinhos mais próximos (átomos de oxigênio localizados nos vértices), efetuamos o cálculo da energia (4.2.1) para cada par $\text{Ag}^{\circ}-\text{O}$ e multiplicando o resultado pelo número de vértices do polígono para obtermos a energia de ativação. Os resultados para polígonos de 7 a 13 lados são apresentados na tabela 10.

Tabela 10- Distância R_n (Å) entre o átomo de prata e os átomos de oxigênio do polígono de n lados; energia de van der Waals de cada par prata-oxigênio e energia de ativação $E_a(\text{eV})=nE_v(\text{eV})$ do centro Ag° (l = lado do polígono de átomos de oxigênio = 2,70 Å)

n	$R_n(\text{Å})$	$E_v(\text{eV})$	$E_a(\text{eV})$
7	3,1	0,136	0,952
8	3,5	0,058	0,464
9	3,9	0,027	0,243
10	4,3	0,014	0,140
11	4,7	0,008	0,088
12	5,1	0,004	0,048
13	5,6	0,002	0,026

Os valores adotados na determinação da energia de ativação de Ag^0 foram:

$$E_{\text{Ag}^0} = 7.54 \text{ eV} ; A_{\text{Ag}^0} = 2.96 (A)^3 ; E_0 = 13.6 \text{ eV e}$$
$$A_0 = 2.74 (A)$$

A polarizabilidade foi considerada aproximadamente como o cubo do raio atômico.

Os valores obtidos para a energia de ativação com base nesse modelo quando comparados aos resultados experimentais, 0,42; 0,14 e 0,02 eV (fig. 22) permitem avaliar os polígonos de átomos de oxigênio que capturam o átomo de Ag em 8, 10 e 13 lados, respectivamente.

Espectros de RPE de vidro aluminoborato de bário contendo 0.1 mol % de prata irradiado com raios gama mostraram linhas características dos centros Ag° e do BOHC. Ao analisarmos o decaimento de $[\text{Ag}^{\circ}]$ através de cinéticas isócronas e isotérmicas, identificamos a faixa de temperatura em que o processo ocorre de maneira apreciável, bem como as energias de ativação envolvidas, respectivamente. Para entendermos o mecanismo do decaimento térmico de $[\text{Ag}^{\circ}]$ nos vidros aluminoboratos de bário irradiados, testamos dois modelos que descrevem mecanismo de estabilização de átomos neutros nos sólidos, ajustando os cálculos aos resultados experimentais que obtivemos através de medidas de RPE dos decaimentos isotérmicos da linha de Ag° correspondente à transição em 3500 Gauss.

Consideramos, inicialmente, que o centro Ag° poderia difundir-se pela rede ao ser liberado dos polígonos de oxigênio da cadeia B-O ao qual estava preso por forças de van der Waals[10]. Os resultados mostraram que o número de lados do polígonos de oxigênio da cadeia B-O que capturam Ag° avaliados por esse modelo são 8, 10 e 13, em desacordo com os resultados 5, 6 e 7 obtidos para o centro H° nesses vidros [10]. Os polígonos de 5, 6 e 7 lados os mais prováveis de serem encontrados pelo fato que o B_2O_3 cristalino é constituído de hexágonos regulares de átomos de oxigênio ligados a átomos de boro. Nesse modelo, o decaimento térmico se processa pela liberação de átomos de Ag° de suas armadilhas, desencadeando a difusão desses átomos pelos

intersticiais da rede amorfa até encontrarem outros Ag^0 ou ions Ag^+ para formar Ag_2^0 e Ag_2^+ , respectivamente. Nos espectros de RPE dos vidros por nós estudados, entretanto, não foram encontrados quaisquer vestígios de linhas que caracterizassem suas presenças. O número de lados excessivamente elevado obtido em nossos cálculos, reforçado pela ausência de centros Ag_2^+ e Ag_2^0 nos leva à conclusão de que esse modelo não se aplica.

No segundo modelo consideramos Ag^0 aprisionado entre os átomos de oxigênio da cadeia B-O, sendo os mecanismos de decaimento determinados por reações de transferência de elétrons descritos por equações cinéticas envolvendo processos mono e bimoleculares. Assumimos que as reações envolvidas ocorriam via liberação de elétrons de Ag^0 para a banda de condução, num processo análogo ao "desarmadilhamento", seguida de reações de "rearmadilhamento" e "recombinação" com centros de buracos. As equações obtidas foram ajustadas por tentativas e erros pelo método de resolução numérica de Runge-Kutta. O parâmetro A , correspondente ao "desarmadilhamento", obedece à Lei de Arrhenius [IV-4], com energia de ativação $E = (0.28 \pm 0.02)$ eV. A energia E_A do desarmadilhamento nos permite avaliar aproximadamente a profundidade do nível da impureza Ag^0 abaixo da banda de condução, tratando-se, evidentemente, de um nível raso. Em relação ao rearmadilhamento e à recombinação, tentamos ajustar os parâmetros correspondentes à lei empírica $\text{cte}(T - T_0)^{1/2}$, de maneira análoga ao que foi feito na fluorescência do espodumênio[52].

Os resultados obtidos neste trabalho permitem afirmar que o centro Ag^0 é estabilizado nos vidros boratos de bário por encontrar-se aprisionado entre átomos de oxigênio impedindo sua mobilidade. Consequentemente, os respectivos ions estão imobilizados pela mesma razão. As reações de decaimento do $[\text{Ag}^0]$ se processam, então, por transferência de elétrons.

O programa utilizado para ajustar as curvas de decaimento isotérmico do centro Ag foi o seguinte :

```

10 CLS:KEY OFF:DEFDBL A-H:DEFDBL K-Z: LOCATE 10,25 :PRINT"Qual temperatura dese]
* ajustar?":LOCATE 12,35:PRINT*1 - 200 C":LOCATE 13,35:PRINT*2 - 220 C":LOCATE 1
4,35:PRINT*3 - 240 C":LOCATE 15,35:PRINT*4 - 260 C"
20 W$:INPUT$(1)
30 CLS:LOCATE 10,30 :INPUT"Numero de pontos = ",M%
40 DIM T(300),Y1(300),W2(121),V2(121),F(3),Z(3),Y(3),K(3),L(3),M(3),N(3)
50 FOR I=1 TO 121: READ W2(I),V2(I):NEXT
60 T1=1.8#: H1=T1/M%
70 S$= "U2 R4 D2 L4": GOTO 170
80 F(1)= -A*Y1+B*Y2*(C-Y1)
90 F(2)= A*Y1-B*Y2*(C-Y1)-D*Y2*(Y1+Y2)
110 RETURN
120 LINE (100,2)-(490,166),,B: FOR I=1 TO 4: PSET (101,32.8#*I+2): PSET (102,32.
8#*I+2):PSET(489,32.8#*I+2):PSET(488,32.8#*I+2): NEXT I: FOR I=1 TO 5: PSET (100
+65*I,3): PSET (100+65*I,4):PSET (100+65*I,165): PSET(100+65*I,164):NEXT
130 FOR I=1 TO 4: PSET (103,32.8#*I+2): PSET (104,32.8#*I+2):PSET(487,32.8#*I+2)
: PSET(486,32.8#*I+2): NEXT
140 LOCATE 1,10:PRINT*1.0":LOCATE 5,10:PRINT*0.8":LOCATE 21,12:PRINT*0":LOCATE 9
,10:PRINT*0.6":LOCATE 13,10:PRINT*0.4":LOCATE 17,10:PRINT*0.2": LOCATE 22,13:PRI
NT*0":LOCATE 22,21:PRINT *50":LOCATE 22,28: PRINT *100"
150 LOCATE 22,37:PRINT *150" : LOCATE 22,45:PRINT *200" : LOCATE 22,53: PRINT *2
50":LOCATE 22,60:PRINT*300"
160 RETURN
170 CLS: LOCATE 7,37:INPUT *ALFA = ",A : LOCATE 8,37:INPUT*BETA = ",B : LOCA
TE 9,36:INPUT *(Ag]o = ",C : LOCATE 10,36:INPUT*DELTA = ",D:LOCATE 11,15:INP
UT *no. DE DADOS EXPERIMENTAIS = ",NE
180 Z(0)=0#: Z(1)=1#: Z(2)=0#
190 LOCATE 13,30: PRINT *P R O C E S S A N D O "
200 FOR J=1 TO M%
210 X=Z(0): Y1=Z(1): Y2=Z(2)
220 GOSUB 80: FOR I=1 TO 2: K(I)=H1*F(I): NEXT I
230 X=Z(0)+H1/2#: Y1=Z(1)+K(1)/2#: Y2=Z(2)+K(2)/2#
240 GOSUB 80: FOR I=1 TO 2: L(I)=H1*F(I):NEXT I
250 Y1=Z(1)+L(1)/2#: Y2=Z(2)+L(2)/2#
260 GOSUB 80: FOR I=1 TO 2: M(I)=H1*F(I):NEXT I
270 X=Z(0)+H1: Y1=Z(1)+M(1): Y2=Z(2)+M(2)
280 GOSUB 80: FOR I=1 TO 2: N(I)=H1*F(I):NEXT I
290 FOR I=1 TO 2: Y(I)=Z(I)+(K(I)+2#*L(I)+2#*M(I)+N(I))/6#:NEXT I
300 T(J)=X: Y1(J)=Y(1)
310 FOR I=1 TO 2: Z(I)=Y(I): NEXT I: Z(0)=X
320 NEXT J
330 PLAY *C":CLS:SCREEN 2,,0,0:GOSUB 120:LINE (100,2)-(100+390*T(I)/T1,166-164*Y
1(1)): FOR I=1 TO M%-1 : LINE (100+390* T(I)/T1,166-164*Y1(I))-(100+390*T(I+1)/T
1,166-164*Y1(I+1)):NEXT I

```



```

340 WW=VAL(W%)
350 ON WW GOTO 360,370,380,390
360 WWI=1:WWF=26: GOTO 400
370 WWI=27:WWF=58: GOTO 400
380 WWI=59:WWF=90: GOTO 400
390 WWI=91:WWF=121: GOTO 400
400 FOR I=WWI TO WWF: PSET (98+390*W2(I)/T1,167-164*V2(I)): DRAW "X"+VARPTR$(5$):
PSET(100+390*W2(I)/T1,166-164*V2(I)):NEXT I: A$=INPUT$(1)
410 LOCATE 25,15: PRINT "Quer entrar com novos parametros? (S/N) ":B$=INPUT$(1):
IF B$="n" OR B$="N" THEN 430
420 SCREEN 0: GOTO 170
430 LOCATE 25,15:PRINT "Quer ajustar outra temperatura? (S/N) ":C$=INPUT$(1):SCRE
EN 0:IF C$="n" OR C$="N" THEN END ELSE RUN 10
440 DATA 0,1,.012,.91,.036,.82,.042,.78,.048,.75,.06,.74,.072,.72,.084,.71,.096,
.69,.108,.68,.12,.67,.15,.66,.18,.65,.24,.63,.3,.61,.36,.59,.45,.56,.54,.63,
.52,.72,.51,.90,.50,1.08,.48,1.26,.47,1.44,.46,1.62,.44,1.8,.43
450 DATA 0,1,.012,.796,.024,.825,.036,.771,.048,.771,.060,.717,.072,.646,.084,.6
46,.096,.713,.108,.625,.12,.625,.132,.585,.144,.604,.156,.667,.168,.615,.18,.604
,.19,.604,.24,.563,.27,.558,.30,.573,.33,.533,.36,.533,.45,.604,.54,.542
451 DATA .654,.5,.72,.51,.9,.45,1.08,.438,1.26,.417,1.44,.438,1.62,.365,1.8,.38
460 DATA 0,1,.012,.907,.024,.659,.036,.648,.048,.647,.06,.626,.072,.583,.084,.56
6,.096,.564,.108,.564,.12,.559,.132,.536,.144,.521,.156,.518,.168,.518,.18,.518,
.196,.518,.24,.503,.27,.486,.3,.475,.33,.466,.36,.454,.45,.432,.54,.41,.69,.395
461 DATA .72,.389,.924,.359,1.08,.335,1.26,.324,1.44,.313,1.62,.307,1.8,.292
470 DATA 0,1,.012,.66,.024,.67,.036,.66,.048,.76,.06,.67,.072,.58,.084,.53,.096,
.6,.108,.52,.12,.51,.132,.51,.144,.48,.156,.48,.168,.47,.18,.47,.196,.44,.24,.42
,.27,.42,.3,.37,.33,.37,.36,.36,.45,.34,.54,.3,.72,.21,.9,.16,1.08,.16
471 DATA 1.26,.13,1.44,.13,1.62,.11,1.8,.11
472 END

```

REFERÊNCIAS

- (1) - J.H.Schulman, R.J.Ginther, C.C.Klick, R.S.Alger e R.A.Levy, J. Applied Phys. 22(12), 1479(1951).
- (2) - J.H.Schulman, W.Schurcliff, R.J.Ginther e F.H.Attix, Nucleonics, October, 52(1953).
- (3) - H.W.Etzel e J.H.Schulman, The Journal of Chemical Physics 22(9), 1549(1954).
- (4) - B.T.Kolomiets, Yu.V.Rukhlyadev e V.P.Shilo, Journal of Non-Crystalline Solids 5, 389(1971).
- (5) - E.U.Condon, American Journal of Physics 22(2), 43(1954).
- (6) - T.Abe, J. American Ceramic Society 35, 384(1952).
- (7) - D.L.Griscom, J. of Non-Crystalline Solids 40, 211(1980).
- (8) - W.M.Pontuschka e A.Piccini, Revista Brasileira de Física 9(1), 93(1979).
- (9) - R.J.Araújo, Journal of Non-Crystalline Solids, 42, 209(1980).
- (10) - W.M.Pontuschka, Tese de Doutorado apresentada ao IFUSP(1979).
- (11) - A.K.Gosh, J. Phys. Chem. Solids 30, 2385(1969).
- (12) - E.Lell e N.J.Kreidl, In Interaction of Radiation with Solids, 199(1967).
- (13) - L.Shields, J. Chem. Phys. 44, 1685(1966).
- (14) - R.A.Zhitnikov e A.L.Orbeli, Soviet Physics-Solids State 7(7), 1559(1966).
- (15) - T.Feldman e A.Treinin, J. Chem. Phys. 47, 2754(1967).
- (16) - R.A.Zhitnikov e N.J.Mel'nikov, Soviets Physics- Solids

States 10(1), 80(1968).

(17) - F. Seitz, Reviews of Modern Physics 23(4), 328(1951).

(18) - M. B. Camargo, Tese de Doutorado apresentada ao IFUSP(1985).

(19) - W. E. Milne, Numerical Solution of Dif. Equations (Doyer Publications, Inc., New York (1970).

(20) - W. W. Furtado, Tese de Mestrado apresentada ao IFUSP(1986).

(20A) - W. M. Pontuschka, W. W. Carlos e P. C. Taylor, Phys. Rev. 7(25), 4362(1982).

(21) - J. Krogh-Moe, Arkiv Fo Kemi 14(39), 439(1959).

(22) - J. Krogh-Moe, Physics and Chemistry of Glasses 3(4), 101(1962).

(23) - J. Krogh-Moe, Acta Cryst. 18, 77(1965).

(24) - J. Krogh-Moe, Acta Chemica Scandinava 18(9), 2055(1964).

(25) - J. Krogh-Moe, J. Non-Crys. Solids 1, 269(1969).

(26) - J. Krogh-Moe, Phys. Chem. of Glasses 6(2), 46(1965).

(27) - J. Bischoe e B. E. Warren, J. Am. Ceram. Soc. 21, 287(1938).

(28) - B. E. Warren, Journal of Applied Physics 13, 602(1942).

(29) - P. J. Bray e J. G. O'Keefe, Phys. Chem. Glasses 4, 37(1963).

(30) - P. Beekenkamp, Philips Research Reports Supplements no. 4(1965).

(31) - Gyan P. Johari, J. of Chem. Education 51(1), 23 (1974)

(32) - M. C. Abramo e G. Pizzimenti, J. Non-Crystalline Solids 85, 233(1986).

(33) - G. Dalba, P. Fornasini e F. Roca, J. Non-Crystalline Solids 91, 153(1987)

(34) - H. Imagawa, J. Non-Crystalline Solids 1, 335(1969).

(35) - R. A. Zhitnikov, N. V. Kolesnikov e V. I. Kosyakov, Soviet

Physics JETP 17 no.4, 815(1963).

(36) - R.A.Zhitnikov, N.V.Kolesnikov e V.I.Kosyakov, Soviet Physics JETP 16 no.4, 839(1963).

(37) - R.A.Zhitnikov e A.P.Paugurt, Soviet Physics-Solids State 8 no.6, 11429(1966).

(38) - N.I.Melnikov, D.P.Peregood e R.A.Zhitnikov, J. Non-Crystalline Solids 16, 195(1974).

(39) - F.J.Adrian, J. Chem. Phys. 32, 972(1960).

(40) - D.Y. Smith, Phys. Rev. 133(4A), 1087(1964)

(41) - D.L.Griscom, P.C.Taylor, D.A.Ware e P.J.Bray, J. Chem. Phys. 48, 5158(1968).

(42) - R. Yokota e H.Imagawa, J. Phys. Soc. Japan 23 no. 23, 1038(1966).

(43) - L.Shields, Trans. Faraday Soc. 62, 1042(1962).

(44) - Breit e Rabi, Phys. Rev. 38,2082(1931).

(45) - A.R. Blak, W. M. Pontuschka e S. Isotani, a ser publicado

(46) - D.L.Griscom, J. Chem. Phys. 55, 1113(1971).

(47) - J. A. Occhi, Tese de Mestrado apresentada ao IFUSP(1973)

(48) - J.T.Randall e M.H.F.Wilkins, Proc. Phys. Soc. A184, 347(1945).

(49) - J.T.Randall e M.H.F.Wilkins, Proc. Phys. Soc. A184, 366(1945).

(50) - J. C. Chaves Jr., Tese de Mestrado apresentada ao IFUSP

(51) - D.Curie, London, Nethuen, N.Y., John Wiley, 142(1963).

(52) - R. Antonini, Tese de Mestrado apresentada ao IFUSP (1987)

(53) - P.W.Levy, P.L.Mattern e K.Lengweiler, J. Am. Ceram. Soc.

57 no.4, 176(1974).