

ANTONIO ROBERTO PEREIRA LEITE ALBUQUERQUE

"DANOS DE RADIAÇÃO EM SULFATO DE CALCIO"

**Tese apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São
Paulo para a obtenção do Título de
Mestre.**

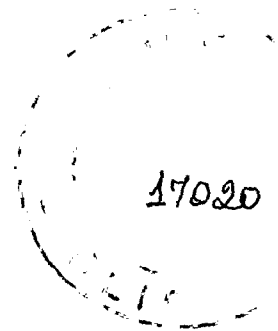
**DEZEMBRO
1977**

ANTONIO ROBERTO PEREIRA LEITE ALBUQUERQUE

"DANOS DE RADIAÇÃO EM SULFATO DE CALCIO"

Tese apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Pau-
lo para obtenção do título de Mes-
tre.

DEZEMBRO
1977



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

À RITA

E AO PEDRO

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

Externamos nossos sinceros agradecimentos

Ao Prof. Dr. Sadao Isotani pela cuidadosa orientação e incentivo na realização dessa tese.

Ao Superintendente do Instituto de Energia Atômica, Prof. Dr. Romulo Pieroni pela oportunidade de pesquisa e facilidades oferecidas, sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe pela colaboração e interesse demonstrado durante o desenvolvimento dos trabalhos.

À Sra. Dayse Duarte Caliõ pelo apoio prestado na datilografia.

À Sra. Maria Fátima Francisco pela confecção dos gráficos.

A todos que, direta ou indiretamente colaboraram na execução do presente trabalho.

I N D I C E

Resumo	i
Abstract	ii
Capítulo I	
1. Introdução	1
2. Danos de radiação em $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
3. Irradiação de sistemas aquosos	5
4. Objetivos	7
Capítulo II. Aspectos Teóricos	
1. Hamiltoniana de Spin	8
2. Determinação dos tensores \vec{g} e \vec{A} por Ressonância Paramagnética de Eletrons	10
a. Determinação do tensor \vec{g}	10
b. Determinação do tensor \vec{A}	13
3. Comportamento dos Radicais Livres com a Potência e Temperatura	13
a. Saturação por Potência	14
b. Variação com a Temperatura	15
Capítulo III. Descrição do Cristal de Gypsum	
1. Estrutura do Gypsum	16
2. Características do Sulfato de Cálcio	17
3. Célula Unitária e Rede de Bravais	19
4. Descrição da Estrutura e Relação com os Planos de Clivagem	21
Capítulo IV. Procedimento Experimental	
1. Identificação da Estrutura Cristalina	23
2. Orientação das Amostras	24
3. Irradiação	24
4. Equipamento de RPE	25

Capítulo V. Análise dos Dados

1. Separação dos Radicais A, B, C e D	27
2. Determinação das Componentes dos Tensores \overleftrightarrow{g} e \overleftrightarrow{A} dos Radicais A e D	31
3. Discussões	38
Conclusões	40
Referências	41

R E S U M O

Utilizamos as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para estudarmos os radicais livres criados por radiação de Raios-X em cristais naturais de Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Observamos a formação de quatro radicais livres. Os espectros destes radicais aparecem sobrepostos, sendo separados por medidas com variação de potência e com variação de temperatura.

Dois dos radicais foram univocamente identificados, como sendo de OH^\bullet e $\text{O}_2\text{H}^\bullet$. Sugerimos a atribuição de SO_4^- e O_2^- para outros dois radicais.

De medidas de variação angular, determinamos as componentes dos tensores \vec{g} e \vec{A} dos radicais OH^\bullet e $\text{O}_2\text{H}^\bullet$.

A B S T R A C T

We used the techniques of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) to study the free radicals produced by X-Ray radiation in natural crystals of Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

We observed the formation of four free radicals. The spectra of these radicals are overlapped, being separated by power and temperature variation measurements.

Two radicals were univocally identified, as being of OH^\cdot and O_2H^\cdot . We suggest the assignment of SO_4^- and O_2^- to two other radicals.

From angular variation measurements, we determined the components of tensors $\left(\overset{\leftrightarrow}{g}\right)$ and $\left(\overset{\leftrightarrow}{A}\right)$ of the radicals OH^\cdot and O_2H^\cdot .

1. Introdução

Em princípio, todos os materiais são afetados por radiações, sofrendo mudanças comumente denominadas de "danos de radiação". Esses defeitos induzidos na matéria são, em geral, indesejáveis. No mundo orgânico, por alterar estruturas celulares, a radiação provoca mutações no organismo, em particular no organismo humano, causando dermatites, anemia, transformações genéticas, etc... No mundo inorgânico, ao alterar as propriedades dos materiais, compromete a utilização usual dos mesmos.

Existem, entretanto, diversas aplicações benéficas. Como a cura de doenças e a produção de energia, por exemplo, que dependem da quantidade de radiação absorvida e da exposição. Da necessidade de se medir, e posteriormente controlar esse fenômeno, surgiram os dosímetros. Esses são materiais nos quais é possível se estudar quantitativamente a relação entre os defeitos criados e a dose absorvida pelo material, a qual é, por sua vez, uma função da exposição recebida.

Este trabalho faz parte de um plano global de desenvolvimento de dosímetros sensíveis a TL para raios X e raios γ de largo espectro, que sejam viáveis economicamente e de procedência nacional.

2. Danos de radiação em $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Gypsum irradiado foi primeiramente estudado por Wigen e Cowen⁽¹⁾. O espectro de RPE registrado após irradiação por eletrons de 1 MeV, por 2 minutos, em amostras deste material à temperatura do ar líquido, mostrou três tipos diferentes de centros criados.

O primeiro, uma linha isotrópica perto do valor g do elétron livre, foi atribuído como sendo um elétron armadilhado. O segundo dando origem a linhas anisotrópicas variando numa separação hiperfina de 2 até 17 Gauss. Estas linhas foram atribuídas a um buraco no oxigênio do sulfato ao qual estava ligada a molécula da água. O terceiro espectro seria composto de linhas de resolução bastante pobres e localizadas perto do valor de g do elétron livre.

Os resultados apresentados no trabalho de Wigen e Cowen referentes ao segundo centro, podem ser resumidos na tabela 1.

T A B E L A 1

Resultados obtidos por Wigen:

$g_{//}$	$= 2.051 \pm 0.001$
g_{\perp}	$= 2.003 \pm 0.001$
Ângulo polar	10° na direção C^* ($\perp bc$)
Ângulo azimutal	22° na direção de C (001)
A_{xx}	$= -17 \pm 1G$
A_{yy}	$= -17 \pm 1G$
A_{zz}	$= 2 \pm 1G$

Tendo as hipóteses de Wigen sido simultaneamente disputadas teoricamente por Ovenhal⁽²⁾, que propôs um radical OH como alternativa ao modelo do buraco, e por Symon⁽³⁾, que sugeriu que o espectro anisotrópico fosse atribuído ao radical O_2H^{\cdot} .

Contudo, coube a Gunter⁽⁴⁾ ao estudar a radiólise da água no estado sólido, forçar a uma mudança na interpretação de Cowen de parte do espectro de RPE do Gypsum irradiado. Para tanto, em seu trabalho experimental, Gunter substituiu os átomos de hidrogênio por seu isótopo, o deutério, irradiando-o com elétrons a 6 MeV a $77^{\circ} K$, tendo também feito as medidas pós-irra

dição a essa mesma temperatura. Tendo seus resultados sido coerentes com os valores para os parâmetros hiperfinos do radical OH determinados pelo trabalho experimental de Radford^(5,6) e os trabalhos teóricos de Kayama⁽⁷⁾.

T A B E L A 2

para OH em diversas matrizes:

Matriz	G _⊥	G _{//}	A _{xx} Gauss	A _{yy} Gauss	A _{zz} Gauss	Ref
CaSO ₄ ·2H ₂ O	2.003	2.051	-17	-17	2	1
CaSO ₄ ·2H ₂ O	2.0028	2.1108	-43	-32.5	3.3	4
Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	2.002	2.040	-21	-16	-4	1
Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	2.0065	2.0667	-46	-24.0	4.0	4
Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	2.005	2.065	42	42	10.4	25
OH livre			-38.87	-38.87	5.019	7
OH em vapor			-42.6±0.3	-42.6±0.3	5±0.3	5,6
Gelo	2.0095	2.0615	43 ± 5	43 ± 5	7 ± 5	4
Gelo	2.008	2.05	-43 ± 2	-43 ± 2	-29 ± 4	8
Gelo	2.005	2.0585	-26 ± 2	-43.7±0.5	0 ± 5	9
Gelo	2.0097	2.0127	35.3	35.3	53.3	26

Deve-se notar que os parâmetros hiperfinos da Hamiltoniana de spin A_{xx} e A_{yy} , como dados por Dibdin⁽⁹⁾, mostram valores similares aos encontrados para OH armadilhado em redes cristalinas hidratadas. Nós devemos, na verdade, esperar que os parâmetros de OH no gelo sejam análogos aos obtidos para cristais hidratados. Entretanto, na determinação do fator espectroscópico, somente valores obtidos através de um espectro com boa resolução podem determinar a anisotropia dos parâmetros hiperfinos. Por essa razão, em geral, somente a "média" dos valores destes pa

râmetros são determinados de dados experimentais.

Discussões teóricas da anisotropia de A_{xx} e A_{yy} devem esperar um tratamento detalhado das autofunções na presença da ligação de hidrogênio.

Outro ponto que merece ressalva é o da discrepância de fator dois existente entre os dados de Wigen e Cowen⁽¹⁾ com os de Gunter⁽⁴⁾ (vide Tabela 2). Essa divergência foi analisada no trabalho de Areltine e Kim⁽²⁵⁾, que praticamente refizeram o experimento de Wigen⁽¹⁾, no que concerne a irradiação de $\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, usando as mesmas facilidades de irradiação, tempo, intensidade do feixe e temperatura. Areltine e Kim empregaram um método de crescimento diferente, pois enquanto os cristais de Cowen foram crescidos de uma solução líquida do sal a 50°C , os de Areltine se originaram numa solução similar à temperatura ambiente. Apesar de Areltine julgar que a discrepância dos resultados deveu-se a esse fato, ele não omite a possibilidade destas diferenças terem ocorrido porque Wigen tenha estudado um outro defeito, embora as condições experimentais tenham sido basicamente similares.

Convém ressaltar entretanto que a discrepância de fator 2 dos parâmetros hiperfinos de OH de Wigen e deste trabalho em relação ao de Gunter, em $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ irradiado, talvez possa ser justificado se julgarmos que os nossos cristais e os de Wigen são naturais.

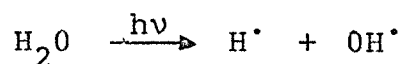
Nenhuma menção foi feita nos artigos de Wigen⁽¹⁾ e Gunter⁽⁴⁾ sobre a variação da intensidade das linhas espectrais com a temperatura. Tanto a irradiação como as medidas foram feitas a temperaturas próximas à da liquefação do nitrogênio. Isto levou-nos a crer que o espectro de OH não tenha sido detectado a temperatura ambiente.

3. Irradiação de sistemas aquosos

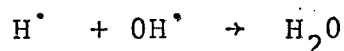
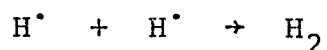
A radiação da água e de sistemas aquosos foi de grande interesse por muitos anos e na última década estudos de RPE têm sido de grande importância na investigação deste complexo e importante fenômeno.

As primeiras investigações concernem a Matheson e Smaller⁽¹⁰⁾, em amostras congeladas de H₂O e D₂O, e a Livingston⁽¹¹⁾ ao estudarem a estrutura hiperfina do hidrogênio em ácidos irradiados.

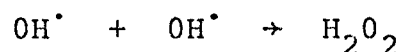
Nenhum destes estudos prévios contradisse a já bem estabelecida idéia de que as primeiras espécies reduzidas e oxidadas derivadas de H₂O são H[•] e OH[•] respectivamente, de acordo com



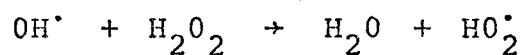
Se se irradia à temperatura do hélio líquido e se observa a esta mesma temperatura, pode-se identificar o duplete do H[•] e um duplete de linhas largas com uma separação de aproximadamente 40G devido ao radical OH[•]. Quando o sistema é aquecido a 77° K, o duplete devido ao hidrogênio desaparece e as linhas de OH[•] se reduzem em intensidade, devido às reações de combinação.



A cinética das reações acima foram amplamente estudadas por Flournoy⁽¹²⁾ e Siegel⁽¹³⁾, respectivamente. Estas reações ocorrem devido a grande mobilidade do radical H[•]. Nas imediações de 110° K, o radical OH[•] começa a se difundir (Siegel), dando lugar a formação da água oxigenada, de acordo com o mecanismo proposto por Wyard⁽¹⁵⁾, devido a seguinte reação:



conjunta com reações secundárias do tipo:



com a produção do radical HO_2^\bullet . Esta por sua vez tende a se dissociar em O_2^- em soluções básicas pela reação $\text{HO}_2 \xrightleftharpoons[\text{H}^+]{\text{H}^\bullet} \text{O}_2^-$, segundo a explicação de Czapski (19,20).

De maneira que os produtos paramagnéticos da hidrólise da água devam ser HO^\bullet , HO_2^\bullet , O_2^- .

Como o radical OH^\bullet já foi analisado no item anterior apresentaremos os parâmetros observados da Hamiltoniana de Spin para os radicais HO_2^\bullet e O_2^- .

T A B E L A 3

Parâmetros de HO_2^\bullet :

Matriz	gx	gy	gz	Ax	Ay	Az	Ref
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.007	2.007	2.02	8.0	8.0	16.0	17
H_2O_2 urea	2.002	2.008	2.0495	11	11	11	18
H_2O_2 vidro	2.0023	2.0065	2.035				21
$\text{HO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$	2.0085	2.0085	2.027				22

T A B E L A 4

Parâmetros de O_2^- :

Matriz	gx	gy	gz	Ref
H_2O_2 urea	2.008	2.001	2.089	18
K	1.9512	1.9551	2.4359	23
NaO_2	2.00	2.00	2.058	

4. Objetivos

Este trabalho recaiu sobre o Gypsum, já que tal mineral é composto de planos de CaSO_4 intercalados por planos de H_2O favorecendo assim a criação de defeitos simétricos a tais planos e praticamente isolados da influência dos vizinhos da mesma natureza, da mesma forma que possibilita um estudo da influência da água na quantidade dos centros formados.

O trabalho consistiu na identificação de alguns desses defeitos criados por raios X e não por eletrons de energia de 6 MeV como foi feito em trabalhos prévios^(1,4), além da constatação da existência de outros dois que só poderiam ser identificados univocamente com o auxílio de outras técnicas.

Apresenta possibilidade de um estudo da cinética da hidrólise da água em matrizes sólidas assim como prova a existência dos radicais OH^\bullet e $\text{O}_2\text{H}^\bullet$, a temperatura ambiente em equilíbrio.

C A P Í T U L O I I
A S P E C T O S T E Ó R I C O S

1. Hamiltoniana de Spin

Dos vários radicais produzidos por dano de radiação no $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dois deles apresentam um espectro de Ressonância Paramagnética de Eletrons bastante complexo. A variação angular e os dubletos hiperfinos sugerem o comportamento de eletrôn livre interagindo com um spin nuclear (proton). Nos capítulos a seguir discutimos a atribuição dos espectros obtidos como sendo de OH^\cdot e O_2H^\cdot . A descrição dos espectros será feita usando a Hamiltoniana de spin que iremos descrever abaixo.

O campo cristalino da matriz $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sobre os radicais abafa o momento angular. Assim o fator de Landé é da ordem do spin livre $g_e = 2.0023$.

A Hamiltoniana de spin apropriada ao nosso estudo é:

$$H = \beta \vec{S} \cdot \overset{\leftrightarrow}{g} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \overset{\leftrightarrow}{A} \cdot \vec{I} - \beta_H \vec{H} \cdot \overset{\leftrightarrow}{g}_H \cdot \vec{I} \quad (1)$$

onde \vec{H} é o campo magnético externo,

\vec{S} operador de spin do eletrôn

\vec{I} operador de spin do proton

$\overset{\leftrightarrow}{g}$ tensor fator de Landé

$\overset{\leftrightarrow}{A}$ tensor de interação hiperfina

$\beta = eh/2mc$ magneton de Bohr

$\beta_H = eh/2Mc$ magneton nuclear

m e M são as massas do eletrôn e proton.

O primeiro termo representa a energia de interação spin do eletrôn com o campo magnético externo. O segundo termo representa a interação do eletrôn e do núcleo. O terceiro termo envolve a interação direta entre o spin do núcleo e o campo magnético.

Em se tratando de RPE o terceiro termo em (1) é desprezível, pois a relação $\beta/\beta_H = m/M \sim 5 \times 10^{-4}$.

O segundo termo em (1) pode ser escrito com uma escolha conveniente de eixos na forma:

$$\vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} = \vec{S} \cdot \begin{pmatrix} A_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & A_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & A_{ZZ} \end{pmatrix} \cdot \vec{I}$$

A dependência angular do espectro em um sistema descrito pela Hamiltoniana (1), no caso de simetria não axial, em perturbação até a 2ª ordem para $S = 1/2$ foi desenvolvido por Atherton e Winscom⁽²⁸⁾ e para $S \geq 1/2$ por Azarbayejani⁽²⁹⁾.

Particularizando para o nosso caso ($S = 1/2$ e $I = 1/2$), há quatro níveis de energia correspondentes a $M_S = \pm 1/2$ e $M_I = \pm 1/2$.

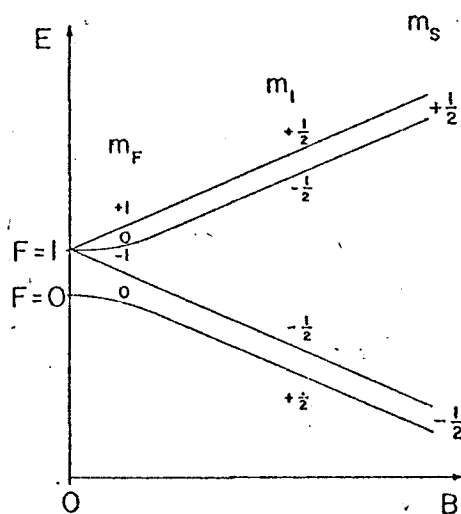


Figura 1. Esquema de níveis de um sistema $S = I = 1/2$, em presença de um campo magnético.

As regras de seleção para transições RPE $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$, exprimem que apenas são permitidos transições que ocorrem entre estados de spin com o mesmo número quântico M_I . De modo que neste caso são possíveis apenas duas transições.

Em RPE a energia fornecida ao sistema de spin é constante e o campo magnético variado. A condição de ressonância

é obtida quando $h\nu = \Delta E$, onde ν é a frequência da micro-onda e ΔE é a diferença entre dois níveis de energia permitidas pela regra de transição. Se não houver interação hiperfina, $h\nu = g\beta H_0$ com $H_0 \sim 3400$ G.

Ao ser atingida a condição de ressonância deve verificar-se uma absorção de energia pelo sistema de spins, que dependerá da população entre dois níveis de energia. A população do nível excitado é dada por

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta E/kT}$$

onde n_2 e n_1 são as populações dos níveis excitado e fundamental, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, e $\Delta E \sim h\nu$. A população nos níveis 2 crescem com a diminuição da temperatura. Na temperatura do nitrogênio líquido $n_2/n_1 \sim 0.99551$. Isto nos mostra que na faixa de temperatura que usamos não é possível perceber diferenças entre a população do nível fundamental do excitado. Portanto não é possível a determinação do sinal dos parâmetros hiperfinos por RPE.

2. Determinação dos tensores \vec{g} e \vec{A} por Ressonância Paramagnética de Eletrons

Nós consideraremos o caso mais geral quando \vec{g} e \vec{A} não tenham necessariamente simetria axial. O espectro RPE com variação angular em torno de três eixos mutuamente perpendiculares são necessários para a determinação de \vec{g} e \vec{A} .

a. Determinação do tensor \vec{g}

A Hamiltoniana de spin que iremos considerar em primeiro lugar é

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$$

Como \vec{g} é um tensor simétrico de segunda ordem, e desde que as

componentes deste tensor são positivos, nós não perderemos informação ao trabalhar com g^2 . Usando o fato de que \overleftrightarrow{g} é simétrico, definimos $g(\vec{n})^2 = (\vec{n} \cdot \overleftrightarrow{g}) \cdot (\vec{n} \cdot \overleftrightarrow{g}) = \vec{n} \cdot \overleftrightarrow{G} \cdot \vec{n}$ onde \overleftrightarrow{G} é um tensor simétrico e \vec{n} é a direção do campo magnético externo.

Se escolhermos um sistema de coordenadas fixos no cristal como mostra a figura 2 teremos que:

$$g(\phi, \psi)^2 = \text{sen}^2 \phi \left[G_{xx} \cos^2 \psi + 2 G_{xy} \sin \psi \cos \psi + G_{yy} \sin^2 \psi \right] + 2 \sin \phi \cos \phi \left[G_{xz} \cos \psi + G_{yz} \sin \psi \right] + G_{zz} \cos^2 \phi \quad (2)$$

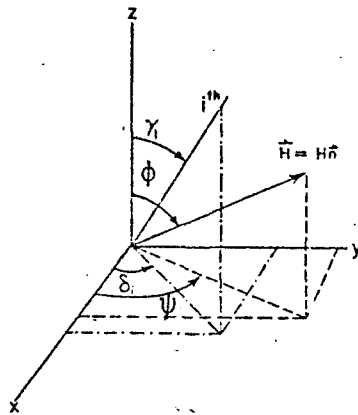


Figura 2. Sistema de coordenadas fixo no cristal.

As componentes do tensor \overleftrightarrow{g} são obtidas ao diagonalizar \overleftrightarrow{G} . Os autovalores de \overleftrightarrow{G} serão os valores principais de g^2 e os autovetores nos indicarão os eixos principais.

Como exemplo específico do método, vamos considerar o caso em que o campo magnético \vec{H} fica no plano perpendicular ao eixo de rotação. Temos os seguintes casos a considerar:

- rotação em torno do eixo x $\left(\psi = \frac{\pi}{2} \right)$

$$g(\theta)^2 = G_{yy} \text{sen}^2 \theta + 2 G_{yz} \text{sen} \theta \cos \theta + G_{zz} \cos^2 \theta$$

- rotação em torno do eixo y $(\psi = 0)$

$$g(\theta)^2 = G_{xx} \sin^2 \theta + 2 G_{xz} \sin \theta \cos \theta + G_{zz} \cos^2 \theta$$

- rotação em torno do eixo z ($\phi = \pi/2$)

$$g(\theta)^2 = G_{xx} \cos^2 \theta + 2 G_{xy} \sin \theta \cos \theta + G_{yy} \sin^2 \theta$$

onde θ é o ângulo de rotação.

O valor $g(\theta)^2$ é obtido do espectro RPE usando a condição de ressonância, isto é, $g(\theta)^2 = \left[\frac{h\nu}{\rho H_0(\theta)} \right]^2$. Quando ocorre a separação da linha de absorção em duas linhas por causa da interação hiperfina, usa-se o valor médio das duas linhas. Os elementos fora da diagonal do tensor G podem ser obtidos de:

$$\begin{array}{ll} G_{zz} = \left[g(0^\circ) \right]^2 & \text{e } G_{yy} = \left[g(90^\circ) \right]^2 \quad \text{rotação em torno de x} \\ G_{zz} = \left[g(0^\circ) \right]^2 & \text{e } G_{xx} = \left[g(90^\circ) \right]^2 \quad \text{rotação em torno de y} \\ G_{xx} = \left[g(0^\circ) \right]^2 & \text{e } G_{yy} = \left[g(90^\circ) \right]^2 \quad \text{rotação em torno de z} \end{array}$$

Os elementos fora da diagonal de \vec{G} podem ser determinados da medida de $\left[g(\theta) \right]^2$ para diversos valores de θ e rotações em torno dos eixos x, y e z. Há três métodos que podem ser usados. Um deles seria fazer um ajuste da curva pelo método dos mínimos quadrados. Outro seria diferenciar $\left[g(\theta) \right]^2$ em relação a θ , a procura de ângulo para o qual $\left[g(\theta) \right]^2$ é extremo e usar a relação

$$G_{ij} = \frac{1}{2} (G_{ii} - G_{jj}) \tan 2\theta_{\max} \quad i \neq j = x, y, z$$

A dificuldade com este procedimento é que a determinação de θ_{\max} pode ser difícil.

Um terceiro método, é o de se medir a amplitude máxima I da curva senoidal, é calcular G_{ij} da relação:

$$G_{ij} = \frac{1}{4} \left[I^2 - (G_{ii} - G_{jj})^2 \right] \quad i \neq j = x, y, z$$

Tal procedimento não nos dá o sinal de G_{ij} diretamente. O sinal

pode ser determinado se notarmos que o sinal é positivo se $[g(\theta)]^2$ tem um máximo no primeiro quadrante e negativo se existe um mínimo no primeiro quadrante.

Adotamos o terceiro método para o cálculo dos elementos de \overleftrightarrow{G} . Ele é vantajoso em relação ao de mínimos quadrados, por ser possível um cálculo manual, e em relação ao segundo método porque θ_{\max} pode ser difícil de encontrar.

Cada elemento da diagonal é determinado duas vezes, o que nos serve de um útil teste da precisão do alinhamento na montagem do cristal.

b. Determinação do Tensor \overleftrightarrow{A}

A Hamiltoniana de spin é $H = \vec{I} \cdot \overleftrightarrow{A} \cdot \vec{S}$ onde \overleftrightarrow{A} é um tensor simétrico de segunda ordem. Não podemos determinar os sinais das componentes do tensor \overleftrightarrow{A} por RPE, por que na nossa faixa de temperaturas a diferença nas populações dos níveis de energia são desprezíveis. Logo, para determinar as componentes de \overleftrightarrow{A} independentemente de seu sinal, podemos trabalhar com A^2 , segundo um processo análogo ao descrito para a determinação de g . Neste caso, $[A(\theta)]^2$ será dado pelo espaçamento entre os doublets.

3. Comportamento dos Radicais Livres com a Potência e Temperatura

Devido ao fato da radiação produzir no Gypsum vários radicais, o espectro RPE apresenta uma superposição de linhas devido a vários radicais. Na tentativa de se separar as linhas espectrais originadas de diferentes espécies de radicais, foram usadas as técnicas de saturação por potência e variação com a temperatura.

a. Saturação por Potência

Se considerarmos os spins presentes na amostra livre, no sentido de que eles sã interagem com o campo magnético e com a radiação da micro-onda, o efeito da energia da micro-onda seria o de igualar a população aos dois níveis de energia. Então a absorção e portanto o sinal RPE cessaria. Contudo, existem diversas maneiras pelas quais os spins podem mudar de níveis de energia sem interagir com a radiação da micro-onda. Processos pelos quais a população de spins retornam ao seu estado de equilíbrio térmico após terem sido perturbados pelo micro-onda são chamados "processos de relaxação".

O processo pelo qual a energia absorvida pelos spins devido a radiação da micro-onda é distribuído pela amostra é chamada "relaxação spin-rede".

Outro processo de relaxação é o de spin-spin, o qual engloba todos os tipos de interação de spins. Seu efeito é de fazer variar as energias relativas dos níveis de energia do spin.

A estes fenômenos de transferência de energia estão associados parâmetros com as dimensões do tempo, T_1 , denominado tempo de relaxação spin-rede e, T_2 , denominado tempo de relaxação spin-spin. T_1 e T_2 representam pois uma medida do tempo que a energia leva a ser transferida dos spins para outros graus de liberdade.

O efeito da relaxação na amplitude do sinal de absorção é dado por Wyard⁽³⁰⁾ como sendo

$$I = I_0 \frac{\sqrt{P}}{1 + \alpha P T_1 T_2} \quad (3)$$

onde I_0 e α são constantes. Portanto, quando a potência da micro-onda aumenta do zero, o sinal da absorção aumenta proporcionalmente a \sqrt{P} até um máximo e decresce a seguir. O limite má-

ximo de absorção de potência pela amostra, é determinado pela razão com que a energia absorvida é transferida para outros graus de liberdade.

b. Variação com a Temperatura

Supomos que o comportamento dos radicais magnéticos seja tal que a susceptibilidade magnética obedeça a lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

onde θ é a temperatura de Weiss para uma interação ferromagnética, e de Neel para uma interação antiferromagnética; C é uma constante. Segundo Ito⁽³¹⁾ há uma proporcionalidade entre χ e a área sob a curva de absorção dada por

$$A = k\chi = \frac{kC}{T - \theta}$$

onde k é uma constante que depende da potência e frequência da micro-onda, assim como de fatores experimentais do espectrometro.

A dependência do inverso da área com a temperatura é

$$\frac{1}{A} \propto (T - \theta) \quad (4)$$

A relação entre o inverso da área e a temperatura segue a equação de uma reta. A interação dessa reta com o eixo $1/A$ é a temperatura θ .

Porém, Crippa e colaboradores⁽³²⁾ mostraram que em amostras de lisina, histidina, glicina e outros, o comportamento do inverso da área com a temperatura desviou-se completamente da equação (4), impossibilitando inclusive a determinação de θ . Essas anomalias tem sido tentativamente explicadas em termos da formação de aglomerados magnéticos pelos eletrons secundários.

C A P Í T U L O I I I

D E S C R I Ç Ã O D O C R I S T A L D E G Y P S U M

1. Estrutura do Gypsum (33)

O Gypsum é um cristal monoclinico cujos parâmetros são

$$a \quad 5.670 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$b \quad 15.201 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$c \quad 6.533 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$\beta \quad 118^{\circ} 36' \pm 4'$$

Volume da célula 494.37 \AA^3

Número de moléculas por célula unitária 4

Os parâmetros atômicos e seus desvios médios em parênteses são apresentados na Tabela 1.

T A B E L A 1

Parâmetros atômicos e desvios. Dados prováveis.

Átomos	x/a	y/b	z/c
Ca	0.5000(0)	0.0797(0)	0.2500(0)
S	0.0000(0)	0.0772(0)	0.7500(0)
O(I)	0.9607(3)	0.1312(1)	0.5518(0)
O(II)	0.7592(2)	0.0227(1)	0.6661(2)
O(ω)	0.3778(3)	0.1820(1)	0.4588(2)
H(1)*	0.2447	0.1601	0.4974
H(2)*	0.3936	0.2430	0.4896

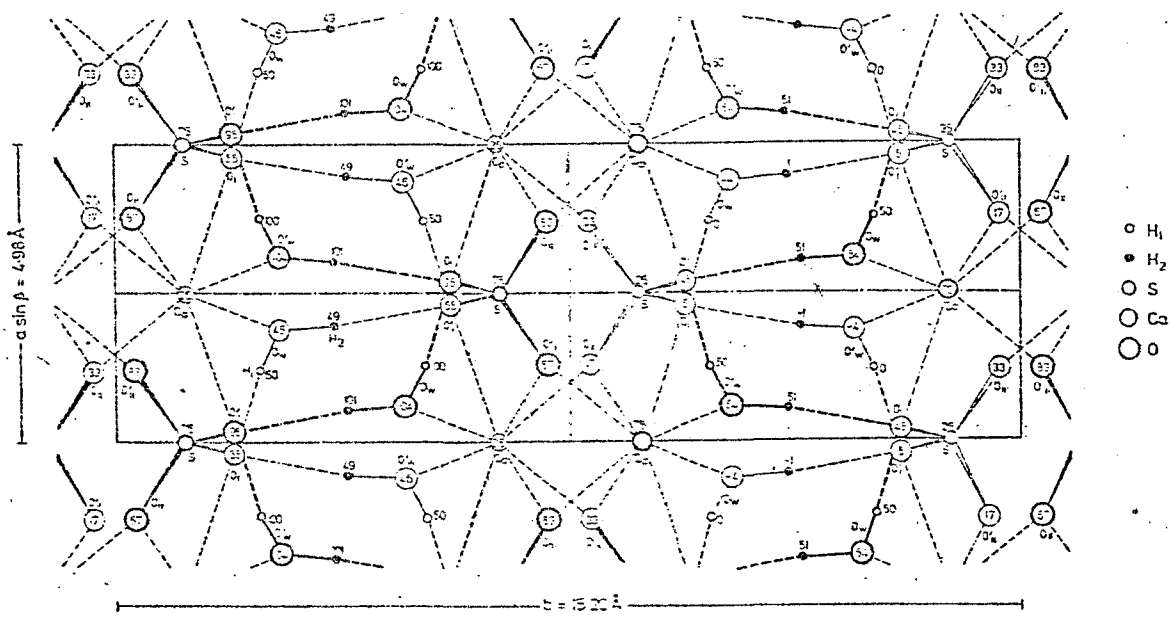


Figura 1. *Projeção da célula unitária de Bragg no plano (001).
As coordenadas fracionárias foram multiplicadas por 100.*

2. Características do Sulfato de Cálcio

O Gypsum é o sulfato mais comum encontrando-se em depósitos extensos em muitas localidades por todo mundo. Eles são produtos formados da água do mar e outras águas salinas. A água do mar contém cerca de 0,14% em peso de sulfato de cálcio. Em geral, todos os depósitos comerciais de gesso foram formados por uma parcial ou completa evaporação da água do mar ou de outras águas salinas. Conseqüentemente, Gypsum ocorre usualmente nas circunvizinhanças de depósitos de sal comum, sais de potássio e sais de magnésio, todos eles de origem marinha.

O sulfato de cálcio resultante da precipitação da água do mar pode-se apresentar na forma di-hidratada (Gypsum), semi-hidratada (plaster de Paris) ou na forma anídrica, dependendo da temperatura e da concentração de outros sais na água. Depósitos de sulfato de cálcio anídricos são comumente hidratados na presença de água formando o gesso. Por essa razão, os depósitos de

sulfato de cálcio di-hidratados são muito mais comuns que os aní-
dricos.

A principal importância do sulfato de cálcio é oriunda do fato de que quando aquecido acima de 175°C e posteriormente pulverizado e misturado com água forma, ao secar, uma massa sólida. Quando reduzido a pó fino, é utilizado como fertilizante. Quando não calcinado, usa-se como retardador no cimento Portland. É ainda usado como moderador em reatores nucleares, e é um importante dosímetro por ser um dos materiais mais sensíveis às radiações ionizantes.

O mecanismo de endurecimento do gesso tornou-se conhecido em 1765, quando Lavoisier descobriu que o gesso é um sal e que perde três quartos de sua água de cristalização quando aquecido (calcinado). Ele descobriu que o endurecimento do gesso quando calcinado na presença de água é devido à recombinação da água na forma de água de cristalização.

Nossas amostras são oriundas de depósitos no Estado do Ceará. Em uma média de 23 amostras, apresentaram segundo Medeiros⁽³⁴⁾, a seguinte concentração de impurezas:

T A B E L A 2

Impurezas em porcentagem

MgO	-	0.25	Mg	-	0.15
F ₂ O ₃	--	0.13	Fe	-	0.09
Al ₂ O ₃	-	0.26	Al	-	0.14
P ₂ O ₅	-	0.67	P	-	0.29
SiO ₂	--	1.28	Si	-	0.60
NaCl	-	0.06	Na	-	0.024
CO ₂	-	1.25	Cl	-	0.036.
MnO ₂	-	0.0052	C	-	0.34
			Mn	-	0.0033

Quanto às suas propriedades físico-químicas, pode-se citar que é incolor, variando a coloração de acordo com a concentração e tipo da impureza. Possui uma densidade de 2.3 g/m^3 e uma dureza de 1.5 a 2 na escala de Mohs, portanto facilmente riscável a unha. Sua solubilidade em água é de cerca de 2 g/l a 20°C , sendo relativamente inerte a agentes químicos tais como ácidos, alcalis e agentes oxidantes. Aquecendo-se de 120°C a 130°C o Gypsum expelle três quartos de sua água tornando-se semi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$) e quando entre 160°C e 170°C perde o restante de sua água tornando-se um anidro solúvel em água. Só quando aquecido a temperaturas acima de 600°C torna-se um anidro insolúvel.

3. Célula Unitária e Rede de Bravais

Os cristais de sulfato de cálcio di-hidratado possuem simetria monoclínica, tendo sua célula na maioria dos estudos morfológicos as seguintes relações entre seus eixos: $0.6910 : 1 : 0.4145$, onde $\beta = 98^\circ 58'$. Tal formato para o cristal foi adotado por Gossner⁽³⁷⁾ e Onorato⁽³⁸⁾ em estudos por raios X da estrutura do cristal. A célula unitária apresentada é F centrada com $a = 10.49 \text{ \AA}$, $b = 15.18 \text{ \AA}$, $c = 6.29 \text{ \AA}$ e $\beta = 98^\circ 58'$, com 8 moléculas na célula.

Um estudo bastante extenso da estrutura cristalina do gesso foi feito por Wooster⁽³⁹⁾, que escolheu uma nova célula unitária com quatro moléculas, e com o eixo c coincidente com a direção (101) da célula morfológica. Os parâmetros cristalográficos foram determinados como: $a = 10.47 \text{ \AA}$, $b = 15.15 \text{ \AA}$, $c = 6.51 \text{ \AA}$ e $\beta = 151^\circ 31'$.

Um ano após o trabalho de Wooster, Bragg⁽⁴⁰⁾ criticando a célula escolhida por este, propôs uma célula alternativa contendo quatro moléculas, eixo a , b e c coincidindo com os de

Wooster, mas com $\beta = 118^{\circ} 36'$.

Uma célula bastante usada é a de Yong e Boumann⁽⁴¹⁾, uma vez que esta célula possui o menor e o segundo menor vetor da rede de Bravais (ver Fig. 2). O lado b é univocamente determinado pelo eixo C_2 , visto que as distâncias unitárias repetem-se no plano xz (aproximadamente 5.68 , 6.29 , 6.52 e 10.49 \AA , que devem ser tomadas em pares para descreverem as seis possíveis células unitárias).

Das seis possíveis células, todas, exceto a célula F centrada, tem volumes iguais e contêm quatro fórmulas unitárias. Quatro delas são A centradas e a de Bragg I centrada.

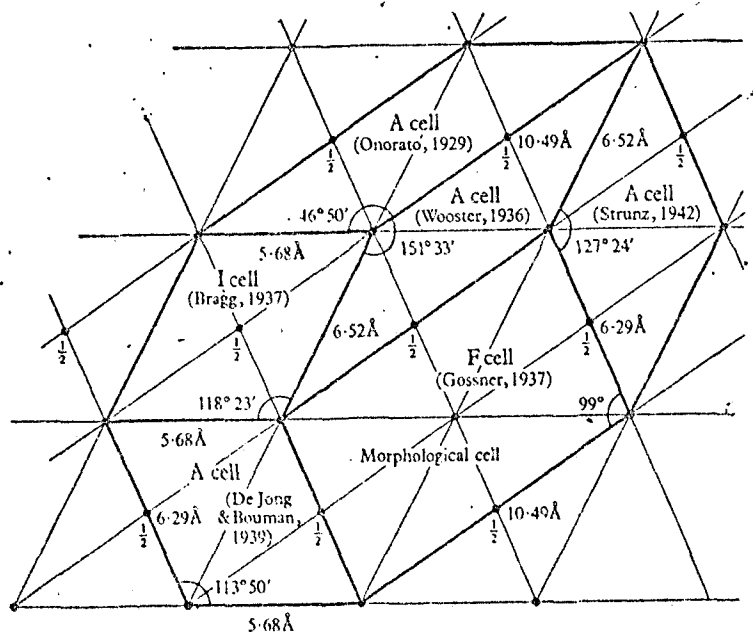
A célula que adotamos em nossos estudos é a de Bragg. A relação entre esta e as demais é dada na tabela 3 abaixo:

T A B E L A 3

Relação entre as seis células unitárias

eixos	Bragg	Morfologica	Yong e Bouman	Onorato	Stronz ⁽⁴²⁾	Wooster
a	(1 0 0)	(1/2 0 1/2)	(1 0 0)	($\bar{1}$ 0 1)	(1 0 1)	(1 0 1)
b	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)
c	(0 0 1)	($\bar{1}$ /2 0 1/2)	(1 0 1)	(1 0 1)	(1 0 0)	(0 0 1)

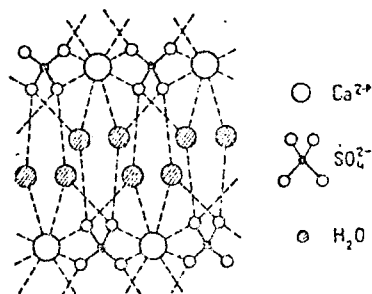
Figura 2. Rede de Bravais do Gypsum projetada em (0 1 0).



4. Descrição da Estrutura e Relação com os Planos de Clivagem

A estrutura do Gypsum, segundo o trabalho de Wooster⁽³⁹⁾ explica claramente as propriedades deste mineral que é em essência uma estrutura em camadas, paralelas ao plano $\{010\}$, isto é, perpendiculares à direção (010) (eixo binário).

Duas camadas de grupos SO_4^{--} estão unidas fortemente entre si por íons de cálcio. Estes extratos estão por sua



vez unidos por uma camada de moléculas de água (ver figura 3), cada uma das quais unidas com um oxigênio do SO_4^{--} de um dos extratos e com o oxigênio do SO_4^{--} do extrato vizinho. Estes últimos enlaces são muito fracos e são responsáveis pela fácil esfoliação do gesso segundo o plano $\{010\}$.

Figura 3.

As posições dos átomos de hidrogênio foram determinadas pelo método da ressonância magnética nuclear por Pake⁽⁴³⁾ e detalhes da estrutura e ligações do SO_4^{--} e das moléculas de água foram determinadas por espectroscopia Raman⁽⁴⁴⁾, infravermelho⁽⁴⁵⁾ e difração de neutrons⁽⁴⁶⁾. Recentemente, houve um refinamento dos dados com o uso de difração de raios X tridimensional⁽³³⁾. Estes estudos demonstraram que o SO_4^{--} é aproximadamente tetrahedral, sendo que seu grupo espacial se aproxima mais do C_2 do que do Td. Os oxigênios do SO_4^{--} são de dois tipos: O_I que forma ligações de hidrogênio com duas moléculas de água, O_{II} não forma ligações de hidrogênio, mas, tem íons Ca^{++} como vizinhos mais próximos.

No plano $\{011\}$ os íons Ca e O estão mais próximos do que em estruturas usuais deste tipo. Portanto, devemos esperar que as forças de ligação neste caso sejam maiores do que as forças de ligação na direção (010) , dando origem a uma cli-

vagem fibrosa. A clivagem no plano $\{\bar{1}01\}$ é composta por ligações de oxigênios dos grupos sulfatos com as águas. Aqui não há quebra de nenhum SO_4^{--} , mas a clivagem passa através das menores ligações entre os íons Ca e SO_4^{--} . Como é de se esperar é um plano de clivagem pobre.

T A B E L A 4

Relação entre os planos de clivagem nas diversas células unitárias

	Bragg	Morfológica	Yong e Bouman	Onorato	Strunz	Wooster
Fácil	0 1 0	0 1 0	0 1 0	0 1 0	0 1 0	0 1 0
Fibrosa	0 1 1	$\bar{1} 1 1$	0 1 1	0 1 1	$\bar{1} 1 1$	$\bar{1} 1 1$
Pobre	$\bar{1} 0 1$	1 0 0	1 0 1	$\bar{1} 0 1$	$\bar{1} 0 2$	$\bar{1} 0 2$

1. Identificação da Estrutura Cristalina

Antes das medidas por RPE foi feito o diagrama de Laue do cristal na direção perpendicular ao plano de clivagem $\{010\}$, comprovando-se assim que, embora a amostra seja de origem natural, é um monocristal.

O diagrama (Fig. 1) foi feito após a exposição por uma hora e meia do cristal à radiação do cobre ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) com filtro de níquel. Usou-se um feixe de raios X de 40 KeV e 20 mA de um gerador de raios X, modelo 4053A3 da Rigaku Denki Co.

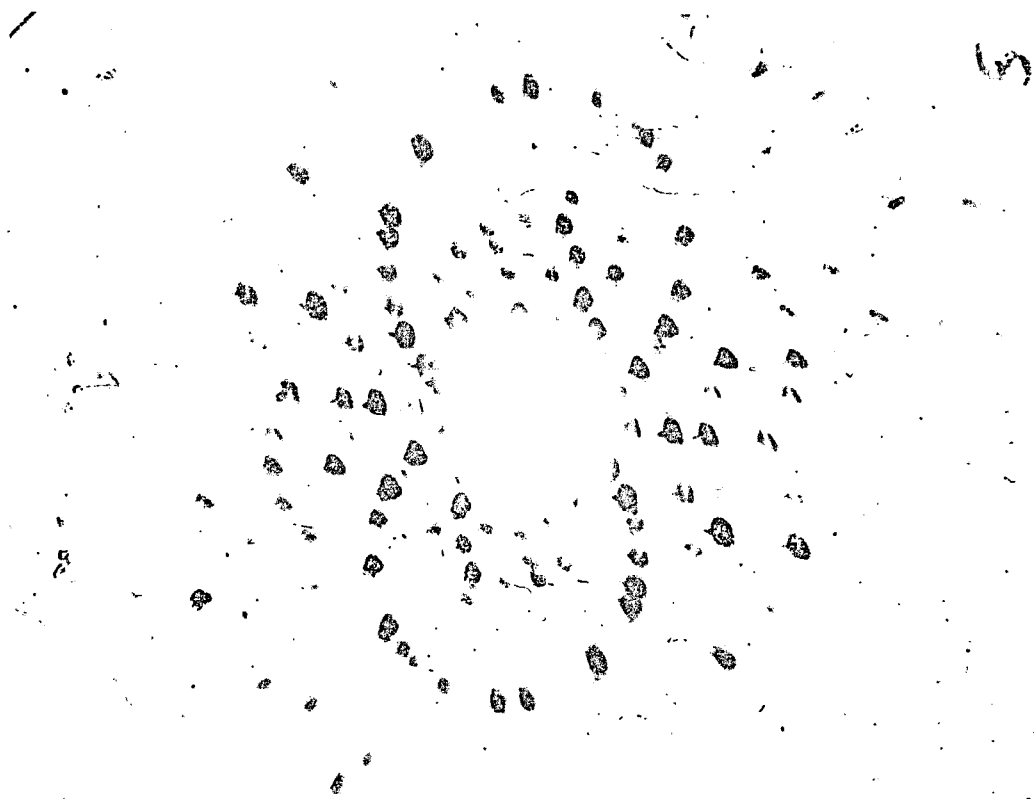


Figura 1. Diagrama de Laue perpendicular ao plano $\{010\}$.

2. Orientação das Amostras

As amostras foram orientadas através dos seus planos de clivagem naturais $\{010\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}01\}$. Por serem nossas amostras bastante delgadas na direção (010) , consideramos que o plano $\{011\}$ confunde-se com o plano $\{001\}$.

Pela rede de Bravais do Gypsum, as direções perpendiculares aos planos de clivagem $\{010\}$, $\{011\} \equiv \{001\}$ e $\{\bar{1}01\}$ são respectivamente (010) , (100) e (101) .

Para podermos fazer medidas nos planos perpendiculares a seus respectivos planos de clivagem, as amostras foram cortadas por uma cortadora de baixa velocidade Isomet. Para tanto, usou-se um disco com bordas de diamante de 4 polegadas de diâmetro e 0,012 polegadas de espessura girando a uma velocidade de 100 rotações por minuto. Obtivemos então duas amostras de orientações (010) , (101) , $\perp(101)$ e (010) , (100) , $\perp(100)$.

As medidas foram efetuadas com o cristal preso por pressão a um suporte de quartzo, que testado não apresentou sinais de RPE. Assim o campo magnético externo ficou num plano perpendicular ao eixo escolhido.

3. Irradiação

As amostras foram irradiadas por raios X a temperatura e atmosfera ambientais durante 1 hora, por um gerador de raios X descrito anteriormente. O comportamento da intensidade do espectro RPE em função do tempo de irradiação, medidos a temperatura ambiente e potência de 0.6 mV, está indicado na figura 2.

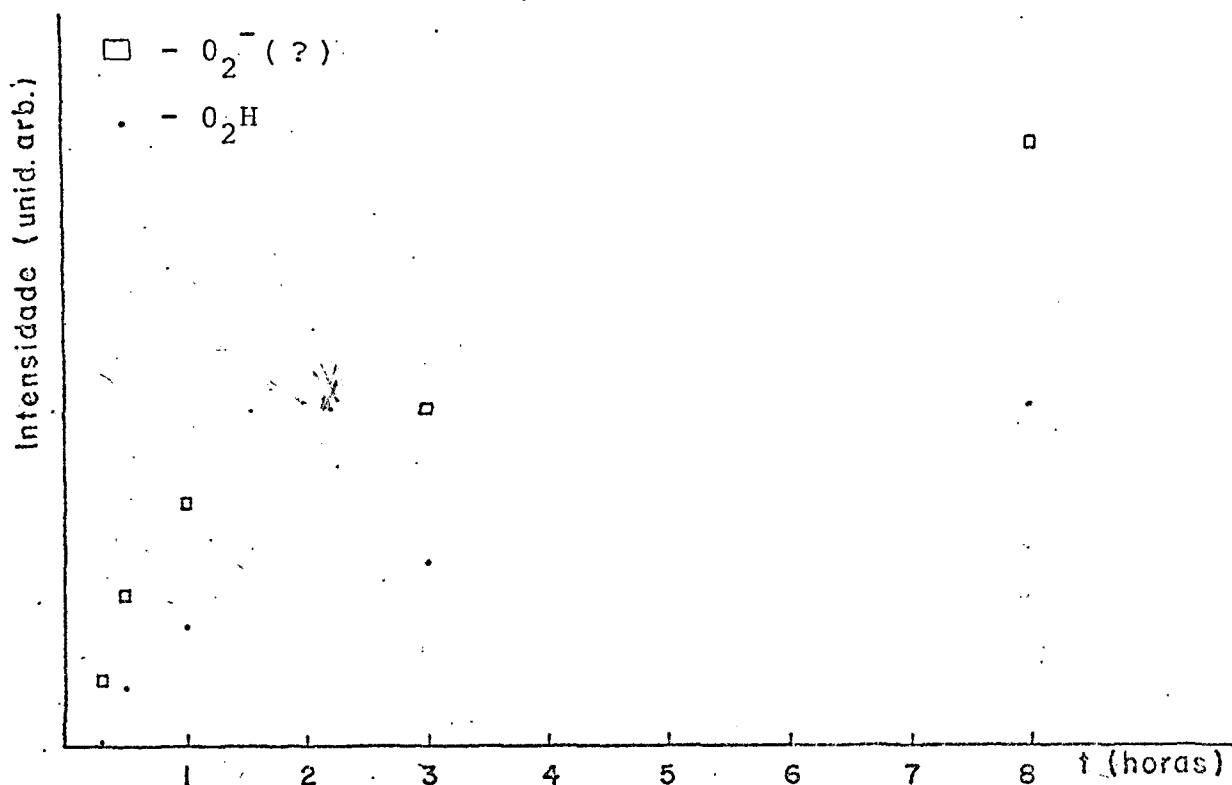


Figura 2. Variação da intensidade do espectro RPE ($H // (010)$) com o tempo de irradiação (40 KeV, 30 mA).

4. Equipamento de RPE

Neste trabalho usamos o espectrometro da JEOL, modelo JES - ME - 3X do Instituto de Energia Atômica. Trabalhamos na banda X (9.4 GHz) com o campo magnético do aparelho variando entre 3100 G e 3400 G. O espectrometro é homodino, com cavidade ressonante cilíndrica, JES - UCR - 2X, cujo modo é TE₀₁₁. A detecção é por reflexão em cristal diodo (IN23). As medidas à temperatura variáveis foram feitas pelo controlador de temperatura variável JES - VT - 3A da JEOL.

Detalhes sobre o equipamento são apresentados na Tese de Mestrado de Amando Siuiti Ito⁽³¹⁾.

CAPÍTULO V

ANÁLISE DOS DADOS

As nossas amostras de Gypsum foram irradiadas durante três horas, nas condições descritas no capítulo anterior. Nas figuras 1 e 2, mostramos os radicais produzidos pela irradiação. O espectro de Mn^{++} aparece com a finalidade de calibrar o campo magnético. Das figuras 1 e 2 pode-se notar que os espectros dos radicais que designamos em primeira instância de A, B e C estão sobrepostos. O espectro do radical D, pouco intenso a temperatura ambiente, encontra-se um pouco afastado dos demais radicais.

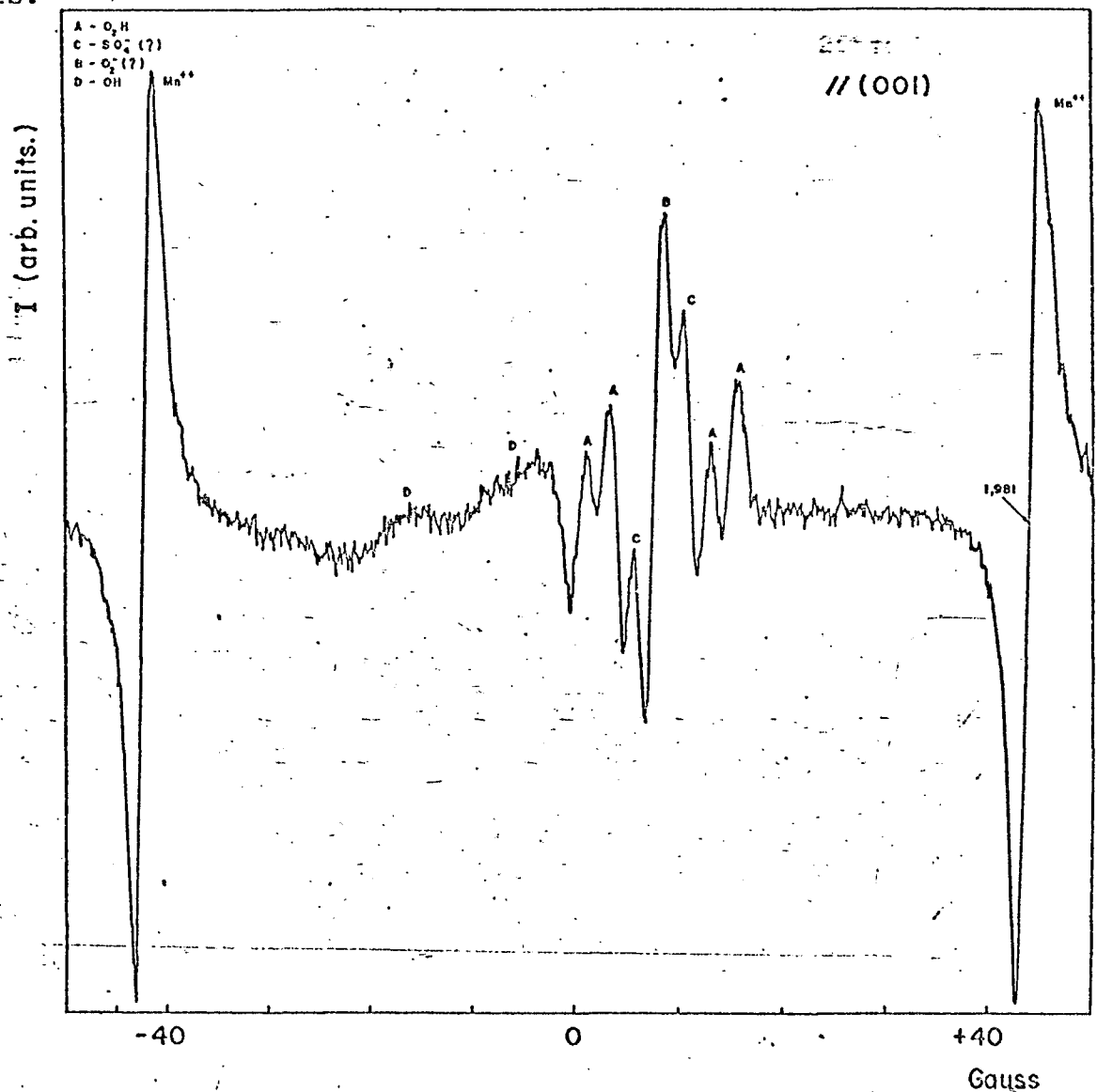


Figura 1. Espectro dos radicais produzidos por três horas de Radiação - X (40 KeV, 30 mA). Medidas feita a temperatura ambiente.

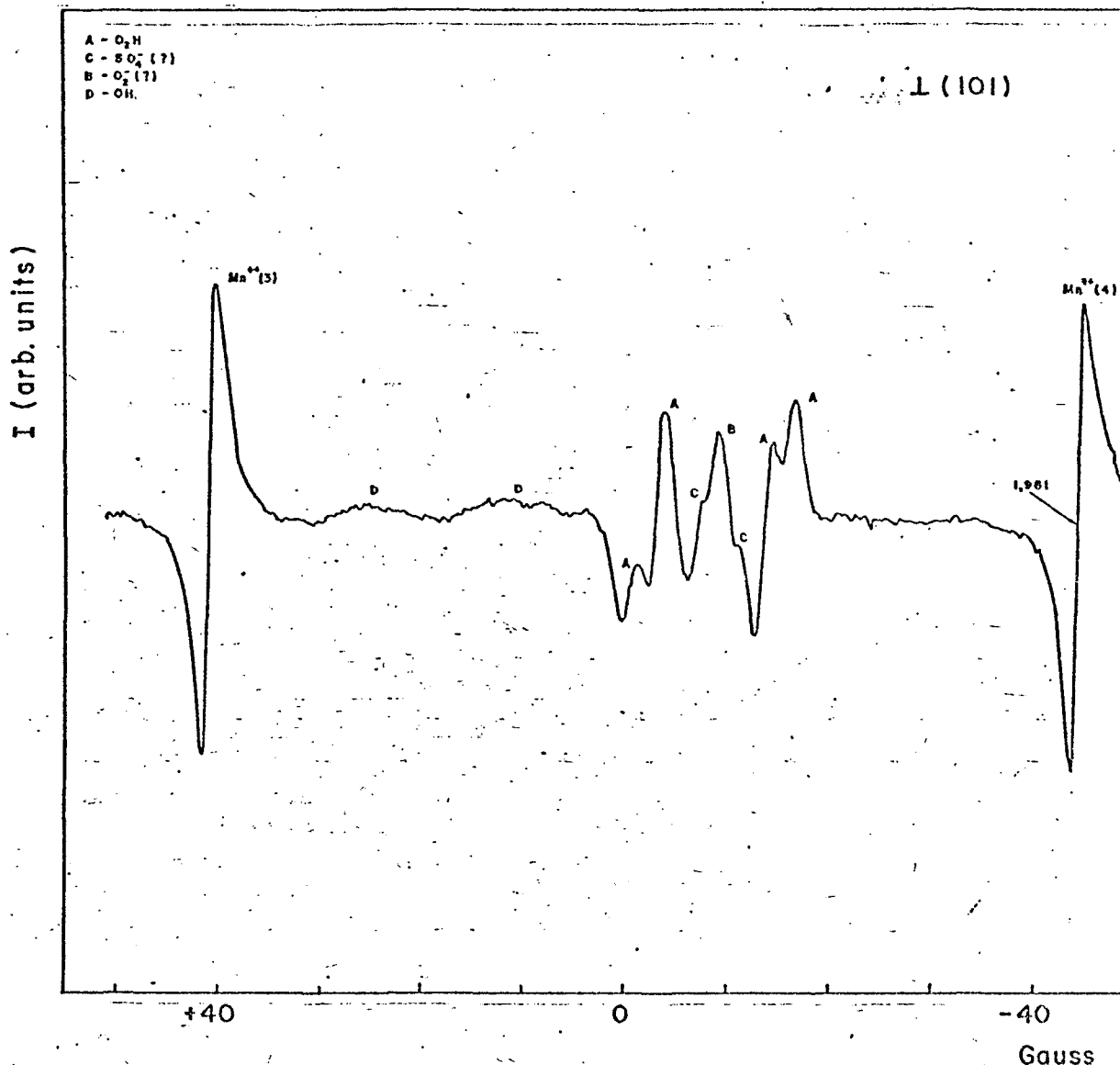


Figura 2. Espectro dos radicais produzidos por três horas de Radiação - X (40 KeV, 30 mA). Medidas feita a temperatura ambiente.

1. Separação dos Radicais A, B, C e D

A verificação da existência de diferentes radicais no espectro não foi tarefa trivial. Para tanto, tivemos que efetuar um estudo da variação do espectro com a potência e com a temperatura. A curva de variação da intensidade com a potência depende dos tempos de relaxação de cada radical. Disto, vimos a possibilidade de verificação da existência de diferentes radicais usando gráficos da intensidade versus potência. A curva da variação do inverso da intensidade com a temperatura depende das interações dos radicais com seus vizinhos, sugerindo outra técnica de

verificação. Aplicando estas duas técnicas independentes pudemos obter maior confiabilidade nas verificações.

Na figura 3 mostramos a relação entre I_{pp} vs. \sqrt{P} , onde I_{pp} é a intensidade pico a pico no espectro da primeira derivada. Obtivemos I_{pp} de medidas com o campo magnético paralelo à direção (0 1 0), por ser onde os espectros de A, B e D estão melhor separados, conforme as figuras 4 (medidas à temperatura ambiente) e 5 (medidas à temperatura próxima do nitrogênio líquido).

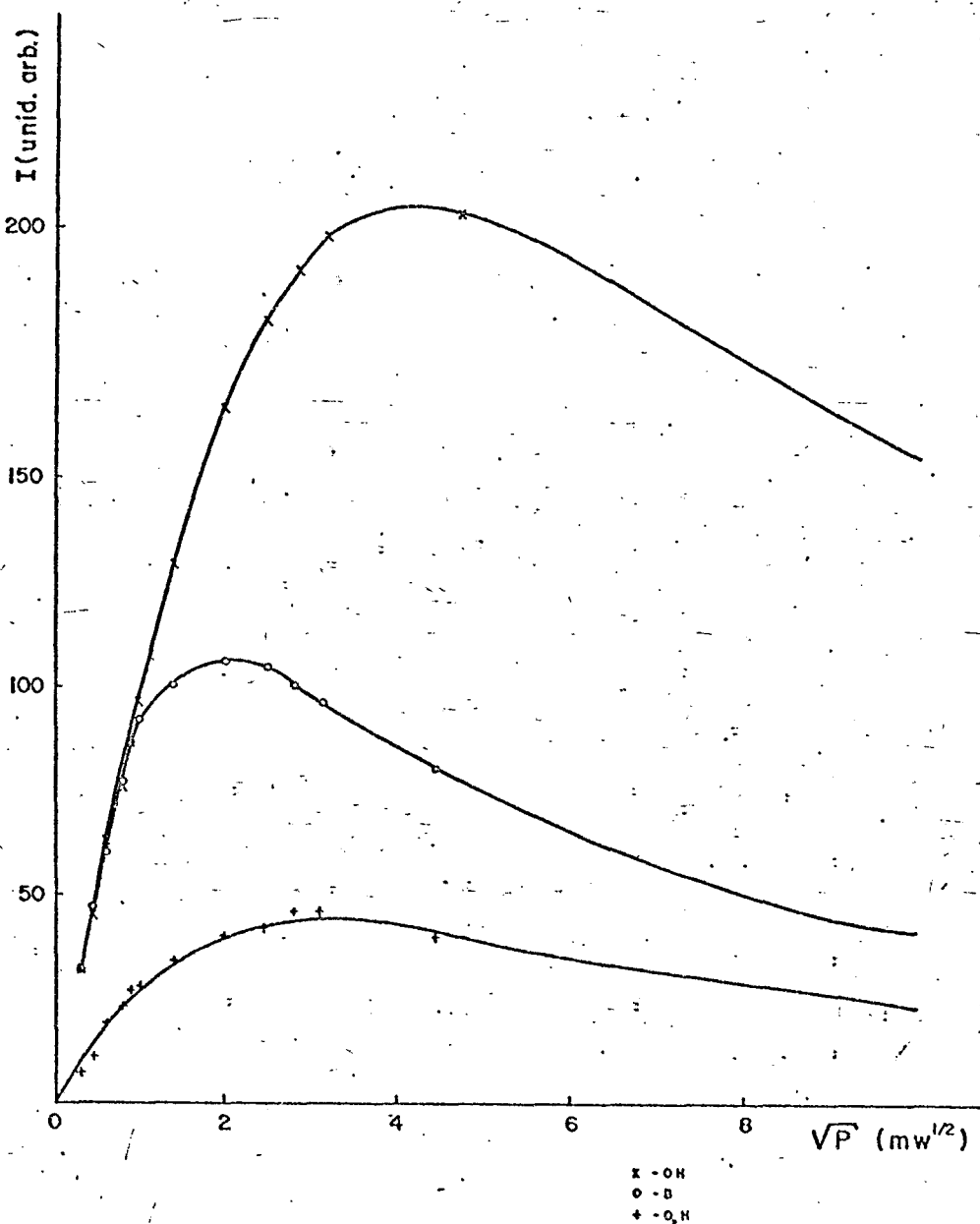


Figura 3. I_{pp} vs. \sqrt{P} . As linhas contínuas são curvas teóricas. Dados X foram medidos à temperaturas próximas as do nitrogênio líquido, enquanto outras foram a temperatura ambiente. Medidas na direção (0 1 0).

Pudemos ajustar os pontos experimentais com a curva teórica (linha contínua). A curva I_{pp} vs. \sqrt{P} dos radicais A, B e D são bastante distintos. Por outro lado, não encontramos uma direção adequada em que o radical C pudesse ser suficientemente isolado para medidas de I_{pp} , de modo que sua identificação foi feita por exclusão.

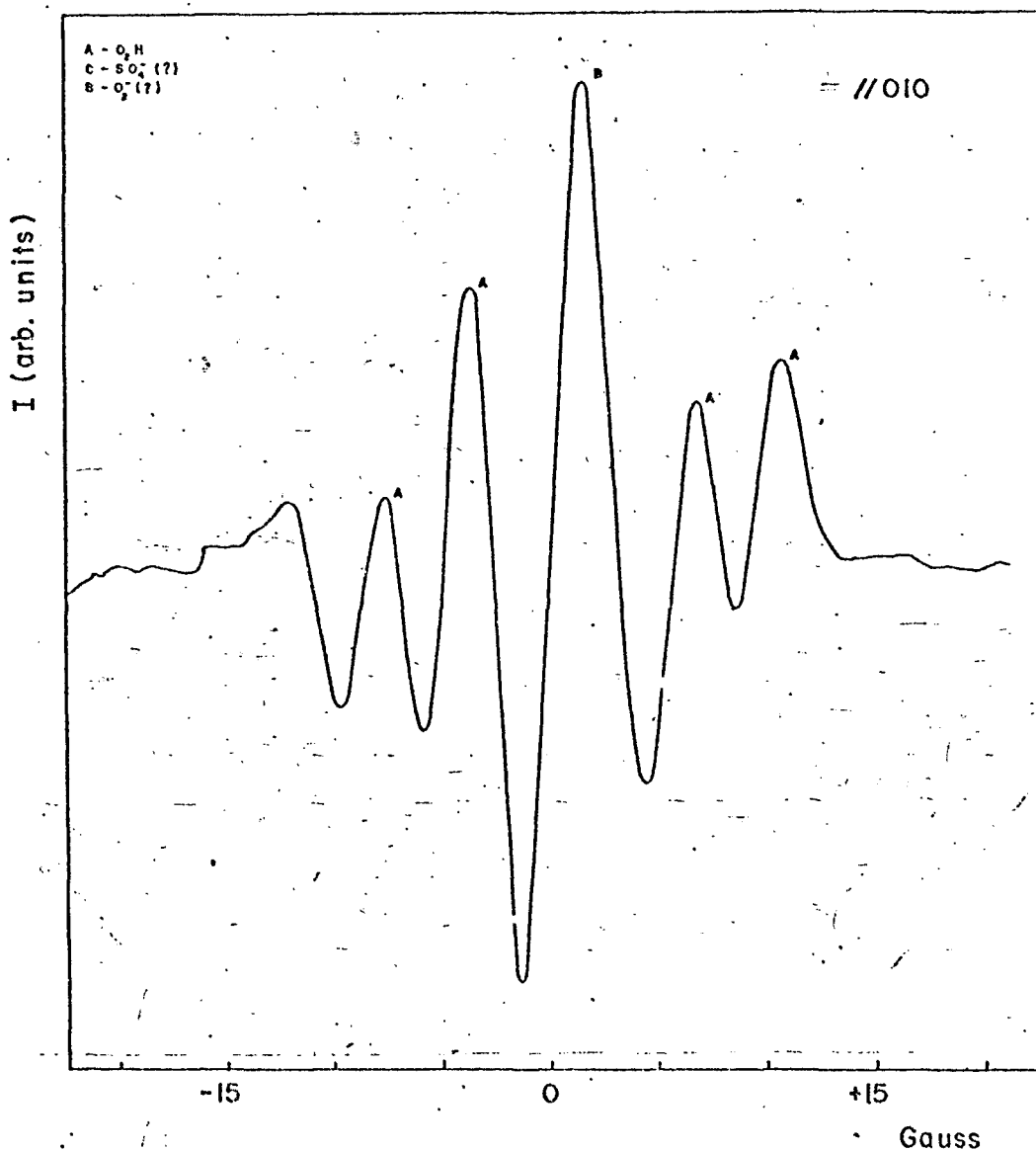


Figura 4. Espectro de radicais A e B, à temperatura ambiente.

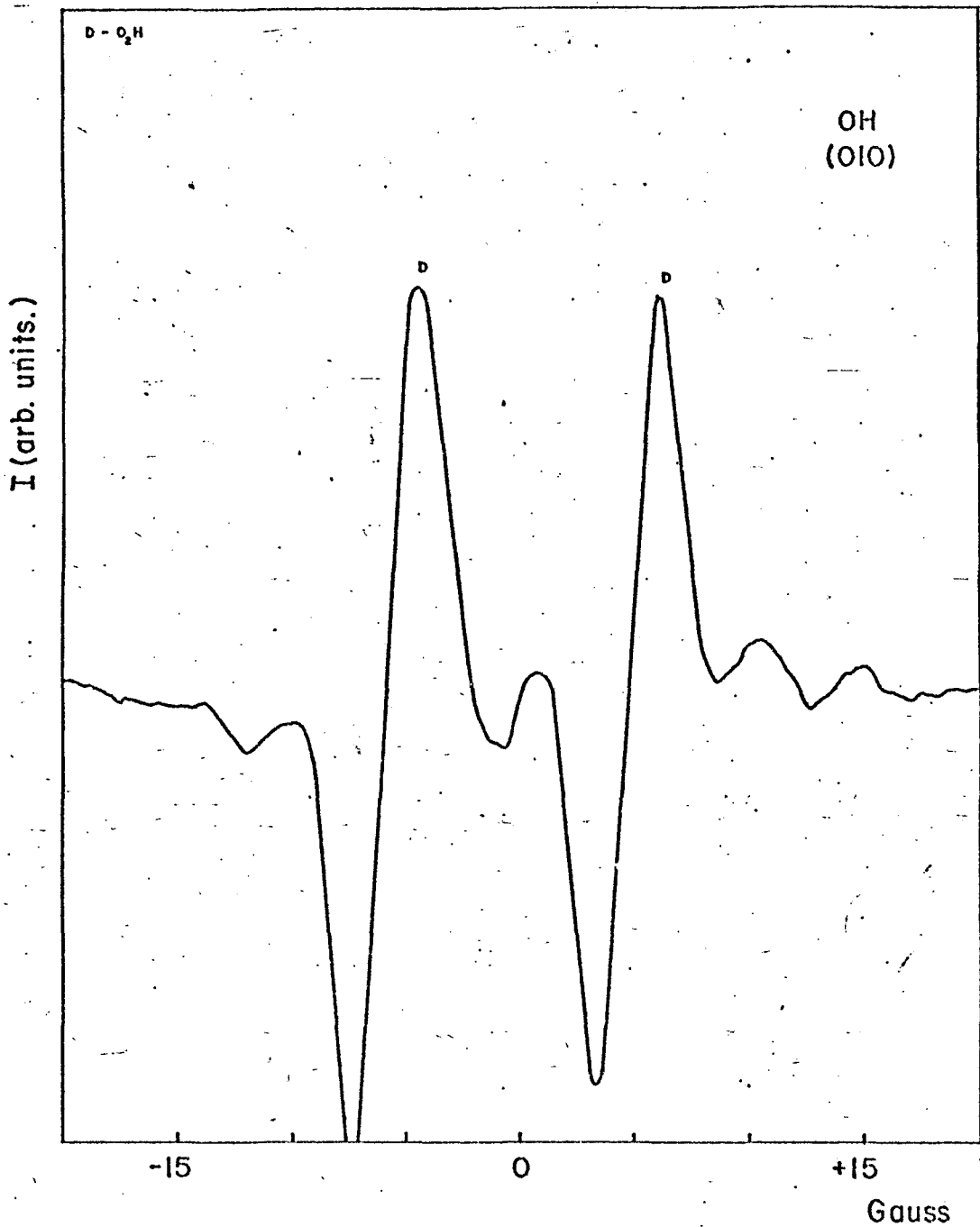


Figura 5. Espectro do radical *D* à temperatura próxima do N_2 líquido.

Na figura 6, mostramos a relação I_{pp} vs. T . Verificamos que os radicais A e B obedecem à lei de Curie. O radical *D*, por sua vez, apresenta um desvio acentuado da lei de Curie.

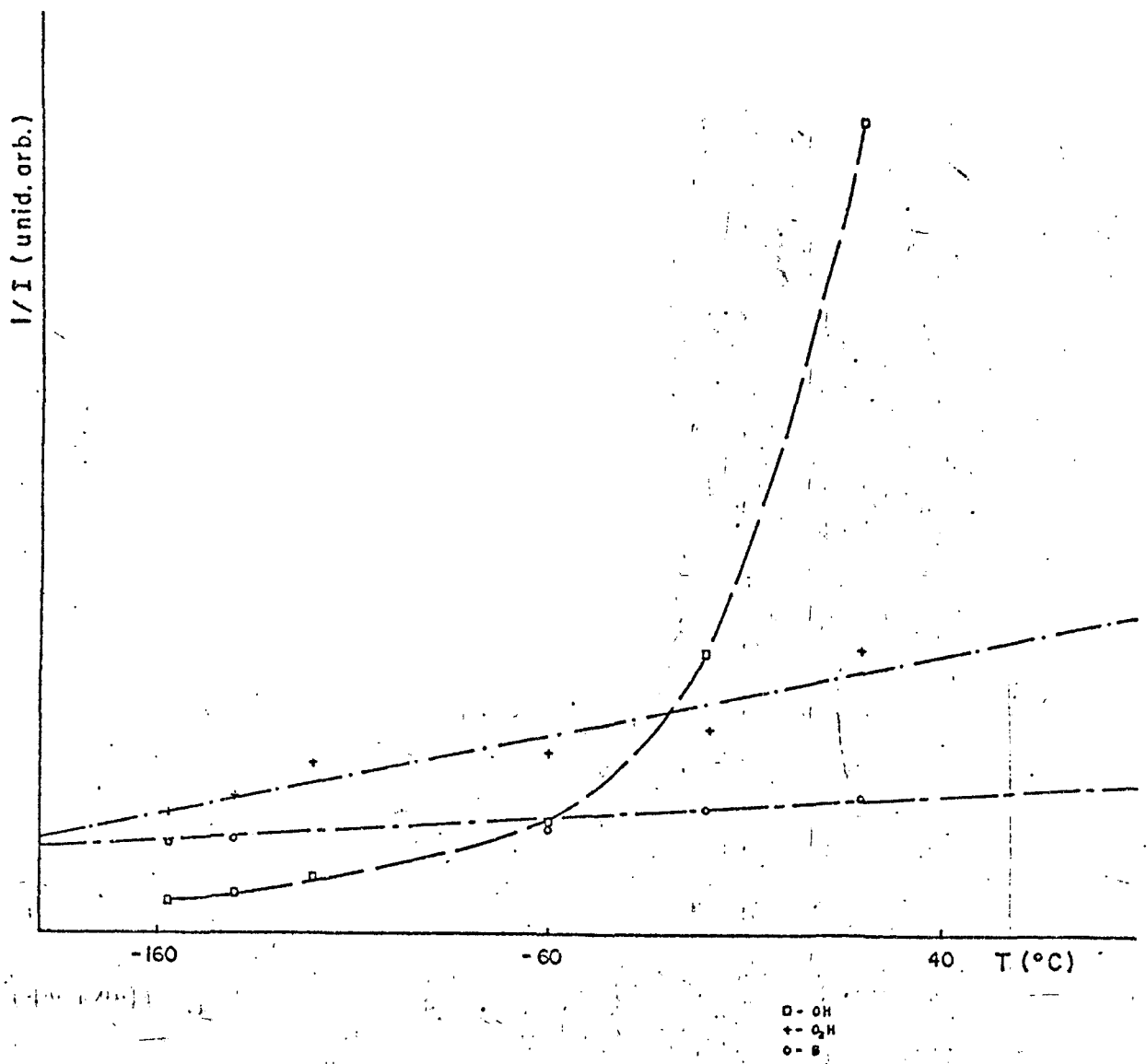


Figura 6. $1/I_{pp}$ vs. T ($^{\circ}C$). - Medidas feitas na direção (0 1 0).

2. Determinação das Componentes dos Tensores \vec{g} e \vec{A} dos Radicais A e D

Os radicais A e D são dubletos, de modo que usamos em sua descrição a Hamiltoniana

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I}$$

Notamos ainda que ambos os radicais A e D, se apresentam em duas posições cristalográficas magneticamente não equivalentes.

Nas figuras 7, 8 e 9 mostramos as variações angulares do espectro do radical D em torno das direções (1 0 0), (0 1 0)

e $\perp(100)$ respectivamente.

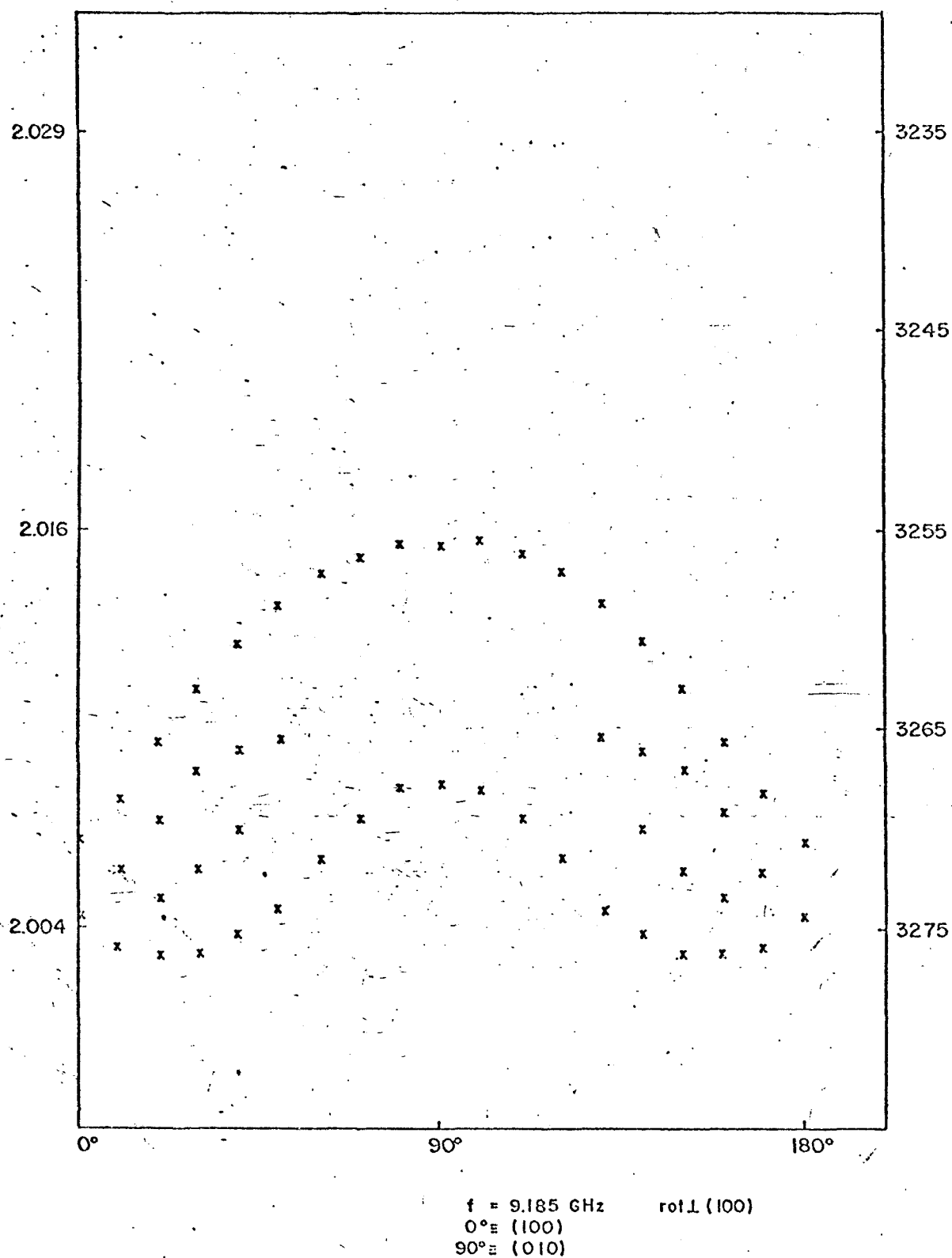


Figura 7. Variação angular para o radical OH(D). Medidas feitas próximas ao do N_2 líquido.

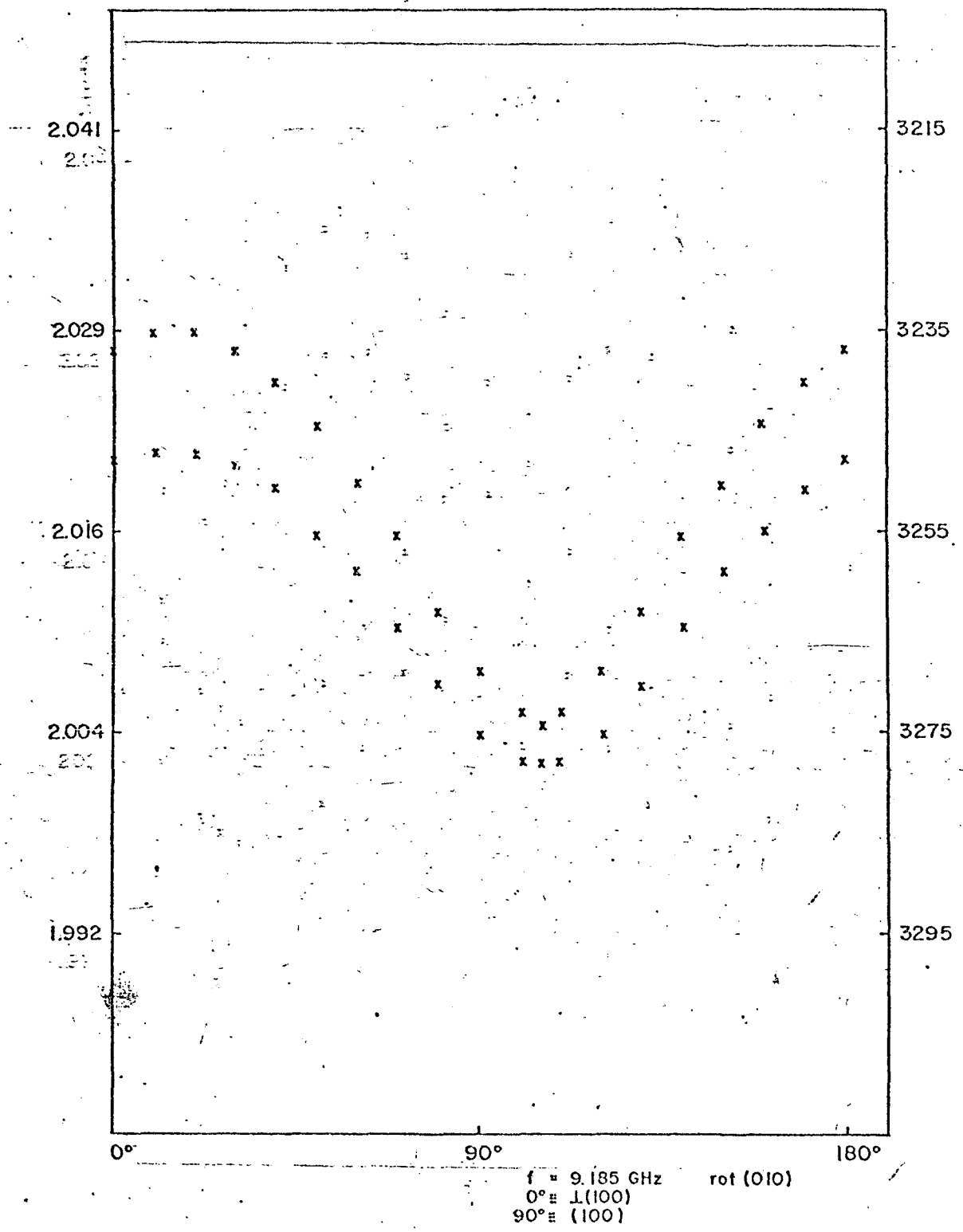


Figura 8. *Variação angular para o radical OH(D). Medidas feitas próximas ao do N₂ líquido.*

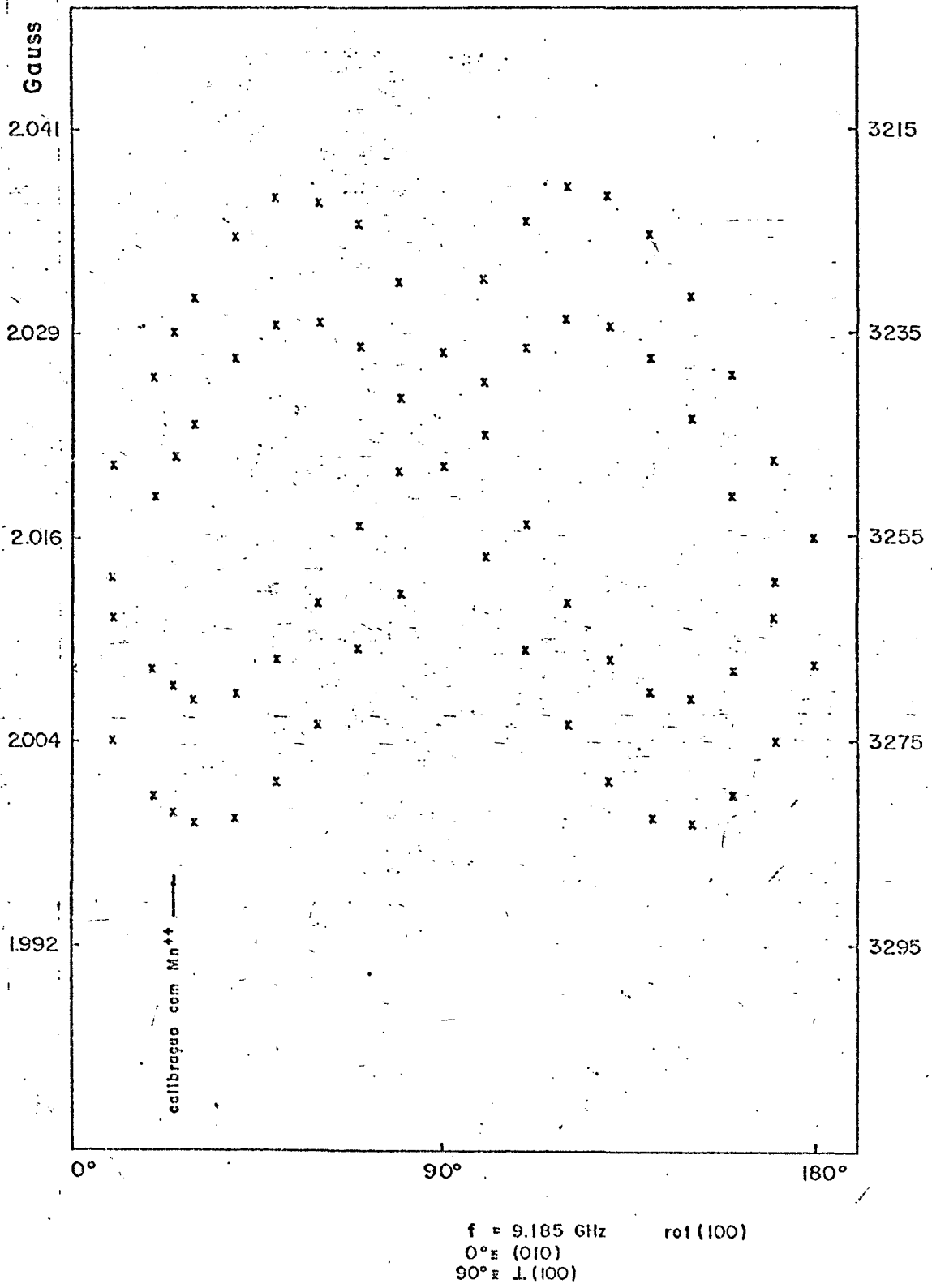


Figura 9. Variação angular para o radical OH(D). Medidas feitas próximas ao do N₂ líquido.

Seguindo o método que descrevemos no capítulo II, determinamos:

- rotação em torno da direção $(1\ 0\ 0) \equiv x$

$$G_{zz} = + 4.096 \quad G_{yz} = 0.058 \quad G_{yy} = + 4.048$$

- rotação em torno da direção $(0\ 1\ 0) \equiv y$

$$G_{zz} = + 4.096 \quad G_{zx} = 0.023 \quad G_{xx} = + 4.012$$

- rotação em torno da direção $\perp(1\ 0\ 0) \equiv z$

$$G_{xx} = + 4.012 \quad G_{yx} = 0.016 \quad G_{yy} = + 4.048$$

Da diagonalização da matriz \overleftrightarrow{G} obtivemos os autovalores e auto-vetores como sendo:

$$g_{xx} = 2.0349 \quad , \quad \vec{V}_x^t = (\pm 0.211, \pm 0.543, \pm 0.813)$$

$$g_{yy} = 2.0023 \quad , \quad \vec{V}_y^t = (\pm 0.174, \pm 0.797, \pm 0.578)$$

$$g_{zz} = 2.0016 \quad , \quad \vec{V}_z^t = (\pm 0.962, \pm 0.263, \pm 0.074)$$

Pelo procedimento acima calculamos também as constantes de interação hiperfina como sendo:

$$A_{xx} = 14 \pm 1 \text{ Gauss}$$

$$A_{yy} = 12 \pm 1 \text{ Gauss}$$

$$A_{zz} = 4 \pm 1 \text{ Gauss}$$

sendo que suas direções coincidem com os eixos de quantização de g .

Nas figuras 10, 11 e 12 temos por sua vez as variações angulares do espectro do radical A, em torno das direções $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$, $\perp(1\ 0\ 0)$ respectivamente.

Figura 10.

Variação angular para o radical $O_2H(A)$.
Medidas feitas à temperatura ambiente.

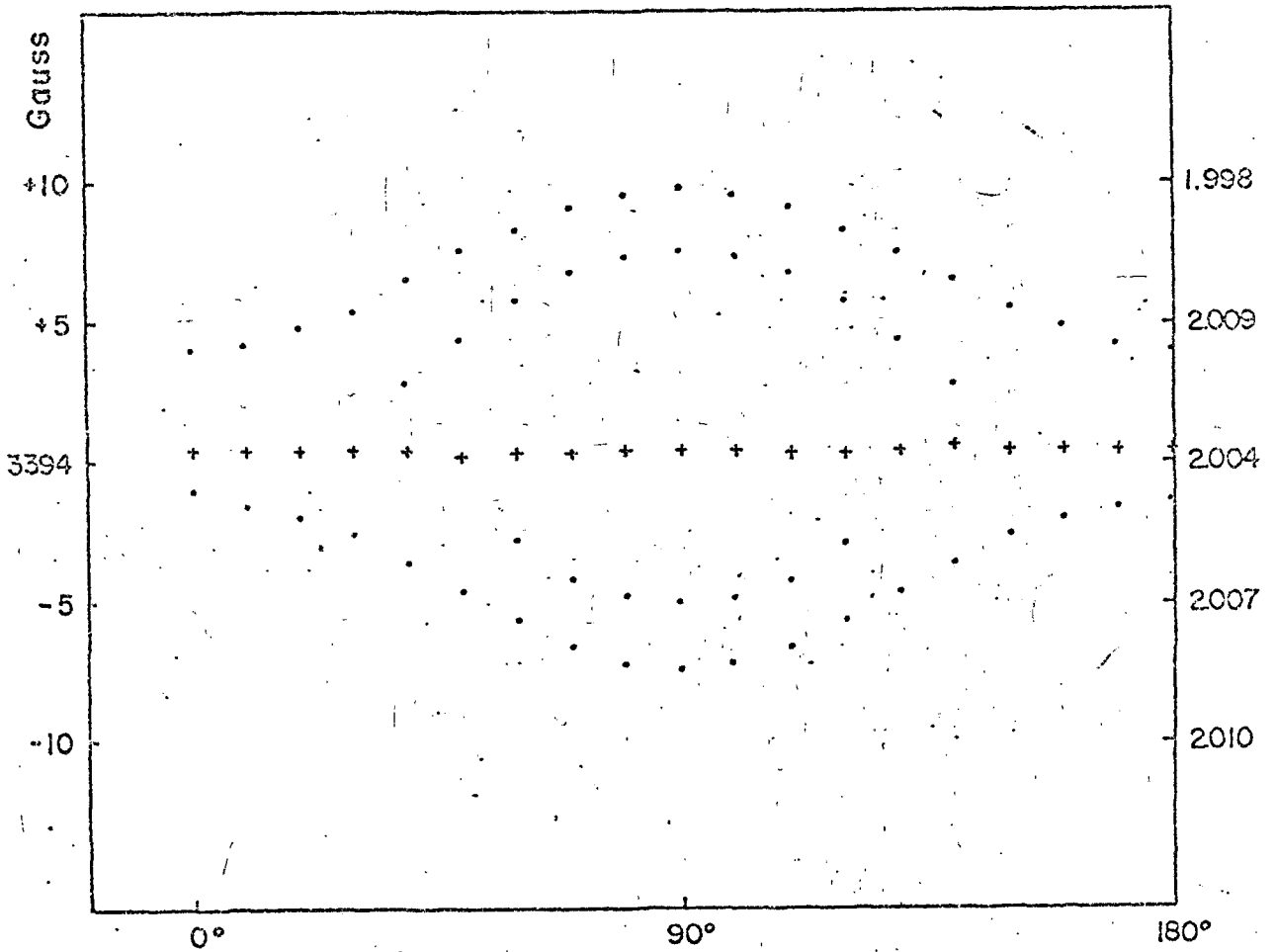
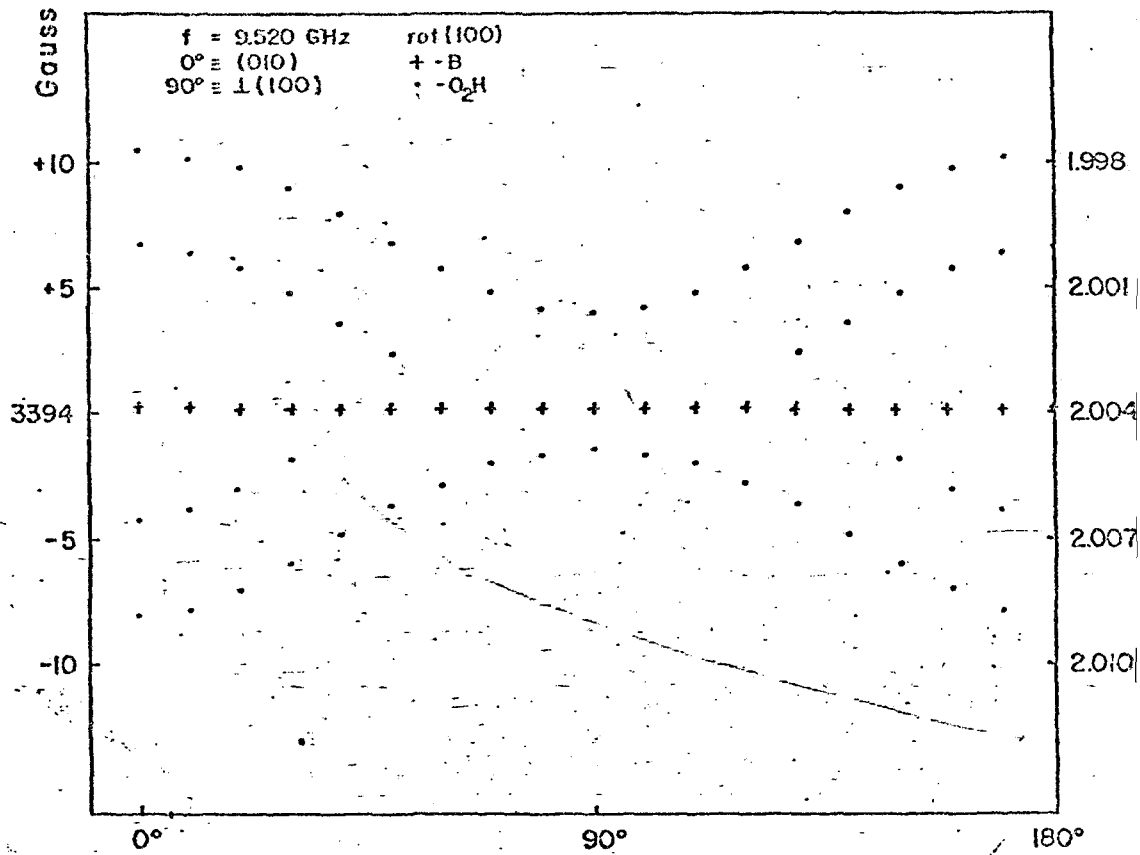


Figura 11. Variação angular para o radical $O_2H(A)$. Medidas feitas à temperatura ambiente.

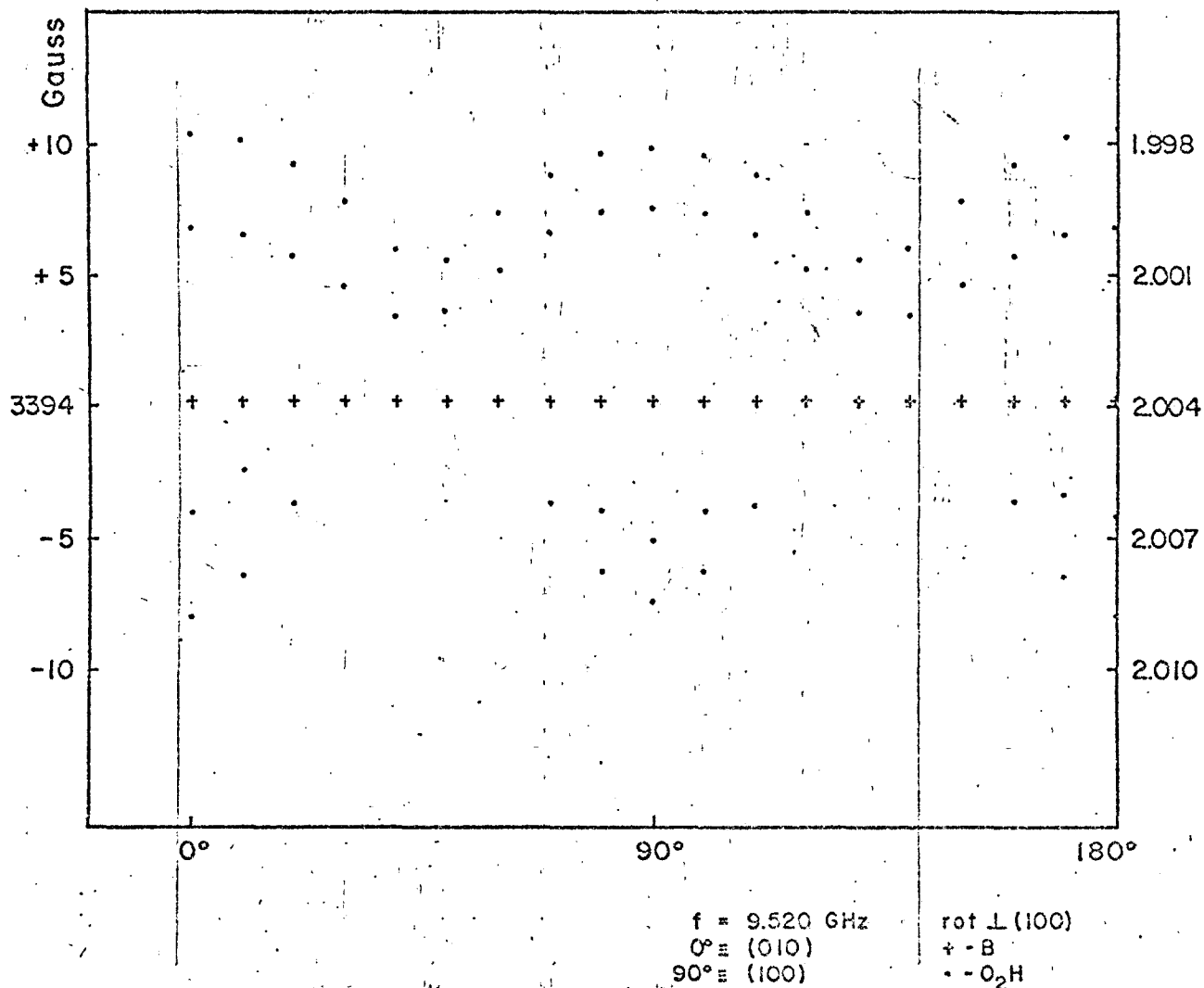


Figura 12. *Variação angular para o radical $O_2H(A)$. Medidas feitas à temperatura ambiente.*

Seguindo ainda o mesmo método de cálculo do capítulo II, obtemos:

- rotação em torno da direção $(1\ 0\ 0) \equiv x$

$$\begin{array}{lll}
 G_{zz} = 4.012 & G_{yz} = 0.000 & G_{yy} = 4.032 \\
 G'_{zz} = 4.012 & G'_{yz} = 0.000 & G'_{yy} = 3.996
 \end{array}$$

- rotação em torno do eixo $(0\ 1\ 0) \equiv y$

$$\begin{array}{lll}
 G_{zz} = 4.012 & G_{zx} = 0.000 & G_{xx} = 3.996 \\
 G'_{zz} = 4.012 & G'_{zx} = 0.000 & G'_{xx} = 4.032
 \end{array}$$

- rotação em torno do eixo $\perp (1\ 0\ 0) \equiv z$

$$\begin{array}{lll}
 G_{xx} = 3.996 & G_{xy} = 0.000 & G_{yy} = 4.032 \\
 G'_{xx} = 4.032 & G'_{xy} = 0.000 & G'_{yy} = 3.996
 \end{array}$$

Obtemos então os auto-valores e auto-vetores como sendo:

$$\begin{aligned}
g_{xx} &= 1.999, & \vec{V}_x^t &= (1, 0, 0) \text{ e } (0, 1, 0) \\
g_{yy} &= 2.008, & \vec{V}_y^t &= (0, 1, 0) \text{ e } (1, 0, 0) \\
g_{zz} &= 2.003, & \vec{V}_z^t &= \perp (0, 0, 1)
\end{aligned}$$

Calculamos também as constantes hiperfinas que possuem os mesmos eixos de quantização:

$$A_{xx} = 2,1 \pm 0.5 \text{ Gauss}$$

$$A_{yy} = 3,3 \pm 0.5 \text{ Gauss}$$

$$A_{zz} = 5,2 \pm 0.5 \text{ Gauss}$$

3. Discussões

Supondo que as direções de acomodação do radical OH^{\bullet} sejam numa das direções cristalográficas dos grupos OH no cristal, calculamos os vetores destas direções usando como base as direções $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$ e $\perp(1\ 0\ 0)$. Estes valores são apresentados na tabela abaixo:

Radical		$(1\ 0\ 0)$	$(0\ 1\ 0)$	$\perp(1\ 0\ 0)$	d (distância interatômica)
1	$(\text{OH})_1$	± 0.928	$+ 0.454$	± 0.052	0.961 \AA
2	$(\text{OH})_2$	± 0.163	$- 0.885$	± 0.012	0.944 \AA

Comparando estes vetores com aqueles obtidos para o radical D, observamos que há uma coincidência dentro de 10° , de direções entre o vetor 1 e o eixo de quantização z do radical D. Isto nos mostra que D pode ser identificado como um radical OH^{\bullet} .

Nossos valores medidos para a constante de acoplamento hiperfino do radical OH^{\bullet} são da ordem da metade daqueles obtidos por Gunter (ver tabela I-1). Provavelmente isso se deve ao fato de que o radical obtido por Gunter após irradiação do Gypsum por eletrons de 6 MeV, se acomodem na direção 2. Esta é a direção de menor distância interatômica, o que nos leva a crer que

em tal direção o efeito do meio seja o de aumentar a interação do O com H . Daí, se esperar que o parâmetro de acoplamento hiperfino seja maior nessa direção.

Quanto ao radical A , notamos que suas direções de quantização coincidem aproximadamente com as dos grupos cristalográficos O_2H , se tomarmos o eixo $z \equiv O-O$ e $y \perp$ ao plano da molécula, conforme tabela abaixo, onde usamos como base as direções (100) , (010) e $\perp(100)$.

Molécula O_2H x $(0.970, 0.211, 0.122)$ e $(-0.043, 0.999, 0.005)$
 y $(-0.209, 0.978, -0.026)$ e $(0.991, 0.043, 0.125)$
 z $(-0.125, 0, 0.992)$

Radical A g_{xx} $(1.000, 0.000, 0.000)$ e $(0.000, 1.000, 0.000)$
 g_{yy} $(0.000, 1.000, 0.000)$ e $(1.000, 0.000, 0.000)$
 g_{zz} $(0.000, 0.000, 1.000)$

Ao espectro B associamos o radical SO_4^- , pois embora não apresente interação hiperfina e portanto dê origem a um único sinal de RPE, pode ocupar duas posições cristalográficas magneticamente não equivalentes. Quanto ao espectro C , associamos o radical O_2^- , que pode ocupar apenas uma posição cristalográfica, onde sua distância interatômica é mínima. Essas duas últimas atribuições são entretanto provisórias, sendo necessário outras técnicas de espectroscopia para sua identificação.

C O N C L U S Õ E S

Podemos destacar os seguintes pontos mais relevantes deste trabalho:

Observamos 4 radicais livres que chamamos, em primeira instância de A, B, C e D. Identificamos esses radicais como sendo A: OH^\bullet ; B: $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (?); C: $\text{O}_2^{\bullet-}$ (?); D: $\text{O}_2\text{H}^\bullet$.

Determinamos os tensores \vec{g} e \vec{A} dos radicais OH^\bullet e $\text{O}_2\text{H}^\bullet$ assim como suas direções no cristal, o que demonstrou que ambos os radicais possuem duas posições magneticamente não equivalentes.

Não pudemos dar uma identificação conclusiva para os espectros B e C. Sugerimos, desta observação, um novo estudo para a identificação destes radicais.

Como sugestões de novos estudos, usando os radicais identificados, propomos: (1) estudo de formatos de linha, (2) variação com potência para medidas do tempo de relaxação, (3) variação com a temperatura para a determinação da temperatura de Curie-Weiss ou dos mecanismos de interação de radical-radical, (4) estudos de variação com a dose de irradiação dos radicais criados.

R E F E R E N C I A S

1. P.E. Wigen e J.A. Cowen, *J. Phys. Chem. Solids* 17, 26 (1960).
- 2. D.W. Ovenhall, *J. Phys. Chem. Solids* 21, 309 (1960).
- 3. M.C.R. Symon, "*Free Radicals in Inorganic Chemistry*", Am. Chem. Soc. (1962).
4. T.E. Gunter, *J. Chem. Phys.* 42, 3818 (1967).
5. H.E. Radford, *Phys. Rev.* 122, 114 (1961).
6. H.E. Radford, *Phys. Rev.* 126, 1035 (1962).
7. K. Kayama, *J. Chem. Phys.* 39, 1507 (1963).
- 8. J.A. Brivati, M.C.R. Symon, D.J.A. Tinling, H.W. Wardale e D.P. Williams, *Chem. Commun.* 402 (1965).
9. G.H. Dibdin, *Nature* 209, 394 (1966).
10. M.S. Matheson e B. Smaller, *J. Chem. Phys.* 23, 521 (1955).
11. R. Livingston, H. Zelds e E.H. Taylor, *Phys. Rev.* 94, 725 (1954).
12. J.M. Flournoy, L.H. Baum e S. Siegel, *J. Chem. Phys.* 36, 2229 (1962).
13. S. Siegel, L.H. Baum, Skolnks e J.M. Flournoy, *J. Chem. Phys.* 32, 1249 (1960).
14. S. Siegel, J.M. Flournoy e H.L. Baum, *J. Chem. Phys.* 34, 1782 (1961).
15. S.J. Wyard, "*Solid State Biophysics*", McGraw-Hill (1969).
16. Y. Czapski, *Annual Rev. Phys. Chem.* 22 (1971).
17. S. Radhakrishna, B.V.R. Choudari e A.K. Viswanath, *Chem. Phys. Lett.* 40, 134 (1976).
18. T. Ichikawa, M. Iwasaki e K. Kuwata, *J. Chem. Phys.* 44, 2979 (1966).
19. Y. Czapski e Bielski, *J. Phys. Chem.* 67, 2180 (1963).
20. Y. Czapski e Dortman, *J. Phys. Chem.* 68, 1169 (1964).

21. Smith e Wyard, "Six-th International Symposium on Free Radicals" (Cambridge), Paper AD1.
22. Livingston, Ghormley e Zielder, J. Chem. Phys. 24, 483 (1956).
23. Känzig e M.H. Cohen, Phys. Rev. Lett. 11, 509 (1959).
24. Atkins, Brivati, Keen, Symon e Trevalion, J. Chem. Soc. 4785 (1962).
25. Areltine e Kim, J. Phys. Chem. Solids 28, 861 (1967).
26. Abragam e Pryce, Proc. Roy. Soc. A205, 135 (1951).
27. J.E. Nafe e E.B. Nelson, Phys. Rev. 73, 718 (1948).
28. N.M. Atherton e C.J. Winscom, Inorg. Chem. 12 (1973).
29. G.H. Azarbayejani, Phys. Lett. A25, 767 (1967).
30. J.A. McMillan, M.S. Matheson e B. Smaller, J. Chem. Phys. 33, 609 (1960).
31. A.S. Ito, Tese de Mestrado, IFUSP (1975).
32. P.R. Crippa, R.A. Tedeschi e A. Vecchi, Int. J. Rad. Biol. 25, 497 (1974).
33. F.W. Cole e Lancucki, Acta. Crist. B30, 921 (1974).
34. M.C. Medeiros, J.A. Pinheiro e B.P.T. Silva, Ciência e Cultura 25 (11), 1081 (1973).
35. M. Des Cloizeaux, Bull. Soc. Franc. Min. 9, 175 (1886).
36. W.A. Deer, R.A. Howie e J. Zussman, "Rock-Forming Minerals", Vol. 5, Non-Silicates p. 202, John Wiley & Sons Inc. (1962).
37. B. Gossner, Zeit. Krist. 96, 488 (1937).
38. E. Onorato, Zeit. Krist. 71, 277 (1929).
39. W.A. Wooster, Zeit. Krist. 94, 375 (1936).
40. W.L. Bragg, "The Atomic Structure of Minerals", Cornell University Press (1937).
41. W.F. Yong e J. Bouman, Zeit. Krist. 100, 275 (1939).
42. H. Strunz, Naturwiss 30, 64 (1949).
43. Y.E. Pake, J. Chem. Phys. 16, 327 (1948).

44. Rousset e Locket, J. Phys. Radium 6, 57 (1945).
45. Haas e Sutherland, Proc. Roy. Soc. 236A, 427 (1956).
46. M. Ataji e Rundle, J. Chem. Phys. 29, 1306 (1958).