**Universidade de São Paulo
Instituto de Física**

**Propriedades de ressonância paramagnética
eletrônica, de absorção óptica e
termoluminescência do cristal de zoisita
natural**

Henry Sixto Javier Ccallata

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Shiguelo Watanabe

Banca examinadora:

Prof. Dr. Shiguelo Watanabe (IFUSP)

Prof^a. Dr^a. Ana Regina Blak (IFUSP)

Prof. Dr. Oswaldo Baffa Filho (FFCLRP/USP)

Prof. Dr. Máximo Siu Li (IFSC/USP)

Prof. Dr. Keizo Yukimitu (FEIS/UNESP)

**São Paulo
2010**

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Ccallata, Henry Sixto Javier

Propriedades de ressonância paramagnética eletrônica, de absorção óptica e termoluminescência do cristal de zoisita natural. - São Paulo, 2010.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física, Depto. de Física Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Shiguelo Watanabe
Área de concentração: Física

Unitermos

1. Física da matéria condensada;
2. Ressonância paramagnética eletrônica;
3. Termoluminescência;
4. Absorção óptica;
5. Zoisita.

USP/IF/SBI-025/2010

*Con todo mi amor y cariño dedico este
trabajo a mis padres, Sixto y Teodora
y mis hermanas Rosmery y Helen*

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Shiguelo Watanabe, por ter me dado a oportunidade de ser parte do laboratório LACIFID, pela orientação, pela paciência, pelos esclarecimentos e discussões realizadas.

A minha família, pelo imenso carinho que sempre me brindou, por ter estimulado minha formação acadêmica, e por seu alento nos momentos difíceis, que não foram poucos.

À Eng^a Elizabeth S. Ribeiro e ao Eng^o Carlos G. da Silveira do CTR-IPEN pela colaboração nas irradiações das amostras.

A meus amigos e colegas, Nilo, Gabriel, Bruno, Delia, Zoraida e Walter pelo apoio e amizade neste período da minha formação.

Aos professores Drs. Gundu Rao, Sonia Tatumi, Juan Mittani, Walter Pontuschka, Oswaldo Baffa e Divanizia Souza, pelas discussões, permissão e ajuda no uso de equipamentos de seus respectivos laboratórios.

Aos colegas do laboratório LACIFID Luiz, José Roberto, Gilberto, Roseli, Chubaci e Edna.

À Capes pelo apoio financeiro.

Resumo

Uma amostra de zoisita natural proveniente da região de Teófilo Otoni - Minas Gerais foi caracterizada pelas técnicas de termoluminescência (TL), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e absorção óptica (AO). As curvas de emissão TL das amostras natural e sob irradiação γ apresentaram picos em 130, 150, 265, 350 e 435 °C todos eles com uma forte superposição. Tratamentos térmicos (TT) entre 500 e 900 °C afetaram muito pouco a estrutura cristalina da zoisita, no entanto os nove picos em 135, 155, 175, 200, 225, 255, 285, 320 e 360 °C, ajustados teoricamente por deconvolução à curva experimental, apresentaram um máximo de sensibilidade TL para TT entre 600 e 700 °C. O espectro de emissão TL contém uma banda intensa em 310 nm e outra fraca em 270 nm indicando que existem dois centros de recombinação que participam do processo de TL o primeiro devido ao alumínio e o segundo devido ao titânio. Exposições de amostras com TT em 600 °C à luz ultravioleta (UV) revelaram uma alta sensibilidade dos picos TL até 300 °C, o que torna a zoisita um potencial candidato para aplicações em dosimetria de luz UV. A resposta TL da zoisita sob irradiação de raios γ , β e elétrons de 1,4 MeV é similar, a única diferença está no aparecimento do pico em 110 °C na irradiação com fonte β . O espectro de EPR apresentou as seis linhas hiperfinas típicas do Mn^{2+} , em torno de $g = 2,0$, sobrepostas à linha da transição $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ do Fe^{3+} num ambiente octaédrico. Além disso, dois conjuntos de linhas entre 800 - 1500 Gauss e 1500 - 2000 Gauss foram atribuídos aos íons de Cr^{3+} e Fe^{3+} respectivamente. Ambos íons sob ação de um forte componente axial de campo cristalino (CC), onde o nível fundamental 4A_2 do íon de Cr^{3+} é desdobrado em dois dubletos $m_S = \pm\frac{1}{2}$ e $m_S = \pm\frac{3}{2}$. Os parâmetros de campo cristalino, $\Delta = 15100 \text{ cm}^{-1}$, $B = 739,5 \text{ cm}^{-1}$ e $Dq/B = 2,19$ foram calculados a partir das transições permitidas de spin $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ e $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ do íon de Cr^{3+} na região visível do espectro de AO. A quebra do nível 4T_2 foi atribuída à redução da simetria do poliedro $\text{Al}(\text{Cr})\text{-O}$ e à transição proibida de spin $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$ que sugere a substituição do Al^{3+} pelo Cr^{3+} na posição M3 da estrutura da zoisita. Bandas de AO devido a íons hidroxila e água foram identificadas na região do infravermelho próximo, todas elas estáveis frente a TT até 800 °C e doses γ adicionais até 50 kGy. Baseado nos comportamentos dos centros de alumínio, titânio e E'_1 foi proposto um mecanismo de emissão TL.

Abstract

Natural zoisite from the locality of Teófilo Otoni in the state of Minas Gerais was investigated utilizing the techniques of thermoluminescence (TL), electron paramagnetic resonance (EPR) and optical absorption (OA). Natural as well as γ -irradiated zoisite exhibited TL peaks at 130, 150, 265, 350 and 435 °C with an overlap of one peak with the other. Crystal structure of zoisite was found to be little affected by heat treatments in the range 500-900 °C. Deconvolution analysis has shown nine TL peaks at 135, 155, 175, 200, 225, 255, 285, 320 and 360 °C. High TL sensitization has been observed for heat treated samples at 600 and 700 °C. The TL emission spectrum has shown a strong band around 310 nm and a weak one at 270 nm indicating the existence of two recombination centers, the first one due to Al and second one to Ti are involved in the TL process. Heat treated zoisite at 600 °C exhibited high TL sensitivity of all TL peaks up to 300 °C. This feature indicates that zoisite can be a strong candidate for applications in UV dosimetry. The TL response of zoisite to β -rays and 1.4 MeV accelerated electrons is similar to that of γ -rays, with the exception that the electrons produced a 110 °C peak. This peak was not seen under γ -irradiation. The EPR spectrum has shown the typical Mn^{2+} six hyperfine lines around $g = 2.0$. $-\frac{1}{2}$ to $+\frac{1}{2}$ transition line of the Fe^{3+} ion in an octahedral environment is also seen and the Mn^{2+} lines are overlapped by the Fe^{3+} line. On the other hand, most significant results have been observed in the low magnetic field region. Cr^{3+} lines are seen in the 800-1500 G region and lines attributable to Fe^{3+} ion are observed in the 1500-2000 G region. Both ions are under strong axial component of the crystal field (CF), where 4A_2 state is split in two doublets $m_S = \pm\frac{1}{2}$ and $m_S = \pm\frac{3}{2}$. The CF parameters, $\Delta = 15100 \text{ cm}^{-1}$, $B=739.5 \text{ cm}^{-1}$ and $Dq/B = 2.19$ were calculated from the allowed spin transitions $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ and $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ of the Cr^{3+} in the visible region. The lifting of the 4T_2 level was attributed to the lower polyhedron symmetry Al(Cr)-O and to the forbidden spin transition $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$; this suggests a substitution of Al^{3+} by Cr^{3+} ion at the site known as M3 in the structure of zoisite. Absorption bands due to OH and water molecule have been identified in the near infrared region. These bands have been found to be stable up to 800 °C heat treatment and γ doses up to 50 kGy. A model for the observed TL emission has been proposed based on the thermal annealing behaviour Al, Ti and E'_1 centers.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Considerações iniciais	1
1.2	Silicatos	2
1.2.1	Classificação dos silicatos	4
1.3	Grupo epídoto	5
1.4	Zoisita	7
	Intervalos de composição, sítios de ocupação e substituições	9
	Zoisitas como Jóias	10
1.4.1	Trabalhos feitos com a zoisita	10
2	Objetivos	11
2.1	Geral	11
2.2	Específico	12
3	Revisão de fundamentos teóricos	13
3.1	Estado sólido da matéria	14
3.2	Origem das bandas de energia	14
3.3	Teoria de bandas dos sólidos	16
	Movimento dos elétrons numa rede periódica	17
	Natureza da função de onda	17
	Modelo de Kronig-Penney	17
3.4	Cristais iônicos	20
3.4.1	Rede cristalina e cristais iônicos	20
3.4.2	Defeitos pontuais	21
3.4.3	Estruturas decorrentes dos defeitos pontuais	24
3.4.4	Defeitos e centros de cor	24
3.4.5	Níveis de energia criados por defeitos pontuais	25
3.5	Termoluminescência	26
3.5.1	Luminescência e termoluminescência	27
3.5.2	Modelo matemático da termoluminescência	29

3.5.3	Quasiequilibrium	34
3.5.4	Cinética de primeira ordem	35
3.5.5	Cinética de segunda ordem	36
3.5.6	Cinética de ordem geral	37
3.5.7	Análise das curvas TL e determinação de parâmetros	38
3.6	Teoria do campo cristalino	40
3.6.1	Estrutura de átomos com muitos elétrons	41
3.6.2	Potencial eletrostático devido ao campo cristalino	42
3.6.3	Parâmetros de campo cristalino e diagramas de Tanabe-Sugano	45
3.7	Absorção óptica	47
3.7.1	Processos eletrônicos na absorção óptica em minerais	47
	Efeitos do campo cristalino	47
	Fe^{2+} ($3d^6, {}^5D$)	48
	Fe^{3+} ($3d^5, {}^6S$)	48
	Mn^{2+} ($3d^5, {}^6S$)	49
	Cr^{3+} ($3d^3, {}^4F$)	49
	Transferência de carga	50
3.7.2	Espectroscopia infravermelha e processos vibracionais	51
	Moléculas de água e íons hidroxila	52
3.7.3	Medida de absorção óptica	53
3.8	Ressonância paramagnética eletrônica	55
3.8.1	Propriedades magnéticas de elétrons e núcleos	55
3.8.2	Elétron num campo magnético externo	56
3.8.3	Processo de magnetização macroscópica	57
3.8.4	Ressonância Magnética	58
3.8.5	Relaxação spin-rede	59
3.8.6	Variação de populações num sistema de dois níveis	60
3.8.7	Equações de Bloch	63
3.8.8	Análise das curvas de absorção e dispersão	67
	Curva de absorção EPR	67
	Primeira derivada da curva de absorção	67
3.9	Interpretação dos espectros EPR e a hamiltoniana de spin	68
3.10	Espectros de poli-cristais	70
4	Materiais, equipamentos e procedimentos experimentais	75
4.1	Preparação das amostras de zoisita	76

4.1.1	Irradiação e tratamentos térmicos	77
	Irradiação γ , UV, β e elétrons	77
	Tratamentos térmicos	77
4.2	Equipamentos de medida	78
4.2.1	Leitor termoluminescente	78
4.2.2	Leitores do espectro TL	80
	Leitora TL G01 com monocromador	80
	Leitora TL do Dep. de Física da UFS	80
4.2.3	Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica	80
	Espectrômetro EPR na banda K	83
4.2.4	Espectrofotômetro	83
4.2.5	Espectrômetro de infravermelho	84
5	Resultados experimentais	87
5.1	Amostra utilizada	88
5.1.1	Fluorescência de raios-x	88
5.1.2	Difração de raios-x	89
	Efeito dos tratamentos térmicos	90
5.2	Termoluminescência	93
5.2.1	Amostra Natural	93
5.2.2	Irradiação com diferentes doses de radiação gama	94
	Limpeza térmica até 150 °C	94
5.2.3	Tratamentos térmicos (TT)	97
5.2.4	Desvanecimento da TL em função do tempo (Fading)	99
	Amostra Natural	99
	Amostra com tratamento térmico em 600 °C	100
5.3	Análise das curvas de termoluminescência	101
5.3.1	Método $T_m - T_{STOP}$, cinética e posição dos picos TL	101
	Procedimento do método $T_m - T_{STOP}$	102
5.3.2	Método de deconvolução de curvas (CGCD)	104
5.4	Espectro de emissão TL	107
5.5	Efeito da Luz UV	107
5.5.1	Amostra natural	109
5.5.2	Amostra natural com TT em 600 °C	110
	Limpeza térmica até 120 °C	110
5.5.3	Fotoesvaziamento com luz UV	112

5.6	Irradiação com outras fontes	113
5.6.1	Irradiação com fonte β	113
5.6.2	Irradiação com elétrons	115
5.7	Ressonância paramagnética eletrônica	115
5.7.1	Amostra natural	116
	Medidas na banda K	117
5.7.2	Irradiação com diferentes doses de radiação gama	118
5.7.3	Tratamentos térmicos (TT)	118
5.7.4	Mono-cristal de zoisita	121
5.7.5	Amostras sintéticas de zoisita	122
5.8	Absorção Óptica	123
5.8.1	Parâmetros de campo cristalino nos sítios do Cr^{3+} na zoisita	125
5.8.2	Tratamentos térmicos	125
5.8.3	Efeito do tratamento térmico e as doses de irradiação	126
5.9	Espectros de absorção no infravermelho	126
6	Discussões	129
6.1	Amostra natural de zoisita	130
6.2	Análise dos resultados de termoluminescência	130
6.3	Análise dos espectros de EPR na zoisita	133
6.3.1	Íons de Cr^{3+} e Fe^{3+} na EPR da zoisita	133
6.3.2	Análise dos espectros de absorção óptica	138
6.3.3	Mecanismo TL	140
	110 - 150 °C	140
	150 - 300 °C	140
	300 - 400 °C	141
7	Conclusões	143
7.1	Conclusões	144
7.2	Propostas para trabalhos futuros	146
	Referências	149
	Índice Remissivo	160

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Considerações iniciais

No ano de 1823 Jöns Jacob Berzelius descobriu o silício, (latim: silex, pedra dura) ele é o segundo elemento mais abundante da face da terra, perfazendo 25,7% do seu peso. Na natureza o silício se apresenta como SiO_2 na forma amorfa e na forma cristalina; aparece na argila, feldspato, granito, quartzo, areia, normalmente na forma de dióxido de silício (sílica) e também nos silicatos (compostos de silício, oxigênio e metais). Industrialmente o silício é também componente principal do vidro, cimento, cerâmica, componentes semicondutores, entre outros.

Como é muito conhecido, os minerais de silicatos que cobrem a crosta terrestre têm como base na sua estrutura o silício. É sabido também que na composição do

solo brasileiro, entre outros minerais, existe grande abundância de quartzo e cristais de silicatos. Alguns desses minerais naturais já foram estudados geofísica e quimicamente, pois, eles são importantes tanto na indústria como na gemologia. Entre aqueles de interesse gemológico ou não, poucos têm sido investigados quanto a suas propriedades físicas, exceto os seguintes silicatos estudados no nosso laboratório: petalita, andaluzita/cianita, espodumênio (kunzita), berilo (morganita), feldspato potássico, feldspato sódico (albita), rodonita, fenacita, grossular, cordierita, diopsídio e zircão. O quartzo, devido às variedades ametista e citrino e, também, pela sua importância industrial-tecnológica recebeu muita atenção. Por outro lado outras variedades, em número de sete, a saber: azul, verde, vermelha, preta, leitosa, sulfurosa e rosada não haviam sido estudadas, motivo pelo qual foram tema de pesquisa numa tese de doutoramento no laboratório em 2008.

No momento estão em andamento os estudos de pumpellyita/epídoto, espessartita/piropo, almandina e o presente trabalho sobre zoisita.

1.2 Silicatos

Os minerais silicatados ou simplesmente silicatos constituem a maior e mais importante classe de minerais constituintes das rochas. Classificam-se de acordo com a estrutura do seu grupo anião. A maioria dos silicatos é encontrada como constituintes de rochas eruptivas, formados a temperaturas e pressões elevadas. Todos os minerais que formam as rochas ígneas são silicatos constituindo quase os 90% do volume da crosta terrestre.

A unidade fundamental dos silicatos é a molécula de SiO_4 que consiste de 4 íons de oxigênio nos vértices de um tetraedro regular, rodeando um íon de silício tetravalente (Fig. 1.1a). A relação do raio de silício tetravalente (0,4 Å) para o raio do íon de oxigênio (1,40 Å) é de 0,3. A ligação deste tetraedro se origina em parte devido à atração iônica das cargas opostas e em parte à interpenetração das nuvens eletrônicas (covalência). A energia total do íon de Si está igualmente distribuída entre os oxigênios vizinhos. Conseqüentemente, a energia de qualquer ligação Si-O isolada é menor do que a energia total disponível no íon de oxigênio, podendo ainda se ligar com outro silício. Esta característica faz com que vários tetraedros possam se unir fortemente.

A fórmula geral dos silicatos pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\text{X}_m\text{Y}_n(\text{Z}_p\text{O}_q)\text{W}_r,$$

onde “X” representa os cátions de raio iônico grande, número de valência pequeno (1 ou 2) e número de coordenação 8 ou 12 com os oxigênios (p. ex: K^+ , Na^+ e Ca^{2+}).

De igual modo “Y” representa cátions de raio iônico médio e número de valência entre 2 e 4 que se encontram em coordenação 6 (octaedro) com os oxigênios (p. ex: Fe^{3+} e Mn^{2+}). Os cátions “Z”, com raio iônico pequeno e número de valência grande (3 ou 4), têm uma coordenação 4 (tetraedro) com os oxigênios (p. ex: Si^{4+} e Al^{3+}).

A razão p:q depende do grau de polimerização dos tetraedros de sílica ou do tipo de estrutura do silicato. “W” é um sitio do íon hidroxila (OH^-) que pode ser substituído por ânions grandes como F^- ou Cl^- . Os sub-índices m,n e r dependem da razão p:q e são escolhidos de forma apropriada para manter a neutralidade de carga.

O Al^{3+} é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, ele tem um raio iônico que varia entre 0,54 e 0,39 Å dependendo do seu número de coordenação, 6 ou 4. No caso de uma coordenação 4, o Al^{3+} substitui ao Si^{4+} induzindo um desequilíbrio de carga que pode ser compensado em outro sitio da estrutura do silicato.

Outros elementos também podem entrar na estrutura do silicato, mas com outros tipos de coordenação. Íons como Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Ti^{4+} entram em coordenação octaédrica. Por outro lado íons grandes como Ca^{2+} e Na^+ são encontrados em posições octaédricas ou cúbicas. Assim mesmo cátions muito grandes como K^+ , Ba^{2+} e algumas vezes Na^+ são encontrados em coordenação dodecaédrica.

Em geral se “Y” é um metal, com valência menor do que os íons de Si, portanto, as ligações Y-O são mais fracas do que as ligações Si-O. Isto significa que o íon de Si atrai mais fortemente os íons de O^{2-} do que os íons metálicos, formando tetraedros (SiO_4), com uma distância média (Si-O) = 1,62 Å. Logo se Y é um metalóide, com alta carga, a ligação Y-O pode ser comparável com a ligação Si-O, podendo competir com os átomos de Si na atração dos oxigênios. Essa competição produz uma distância (Si-O) maior, favorecendo a formação de Si em coordenação octaédrica (Fig. 1.1b).

Fig. 1.1. (a) Tetraedro (SiO_4) com distâncias médias Si-O = 1,62 Å e O-O = 2,64 Å. Raios iônicos: Si^{4+} = 0,4 Å e O^{2-} = 1,40 Å. (b) Octaedro (SiO_6) com distâncias Si-O = 1,77 Å e O-O = 2,50 Å.

1.2.1 Classificação dos silicatos

O arranjo dos tetraedros SiO_4 e a relação Si:O na fórmula química do silicato dá origem ao critério de classificação usada na mineralogia. Segundo essa análise os silicatos são classificados de acordo com a formação interativa dos tetraedros (Tabela 1.1). Entre outros podemos mencionar os:

Nesosilicatos, os quais estão formados por tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ independentes, $p:q = 1:4$, sem nenhum contato direto entre eles. Neste grupo os oxigênios são compartilhados com grupos octaédricos que contém cátions como Mg^{2+} , Fe^{2+} e Ca^{2+} . p. ex. Olivina: $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$.

Sorossilicatos, caracterizados por terem dois tetraedros unidos por um vértice formando um grupo $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, $p:q = 2:7$, p. ex. Hemimorfita: $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Alguns sorossilicatos apresentam combinações de tetraedros simples e duplos como no Epidoto: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})$ achado em rochas metamórficas.

Ciclossilicatos, as unidades tetraédricas formam anéis ou cadeias fechadas de tetraedros ligados por oxigênios em comum, formando grupos $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$, $p:q = 1:3$, p. ex. Berilo: $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

Inossilicatos, segundo a sua formação estes minerais podem ser encontrados como cadeias simples ou duplas. No primeiro caso a unidade básica é $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ ou $(\text{SiO}_3)^{2-}$, $p:q = 1:3$, formando o grupo dos Piroxênios, p. ex. Diopsídio: $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. No caso de cadeias duplas a unidade básica é $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$, $p:q = 4:11$, que caracteriza os Anfibólios como a Tremolita: $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$.

Filossilicatos, o cristal está composto por unidades de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, $p:q = 2:5$ ou $4:10$, formando camadas sobrepostas. p. ex. Muscovita: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ é uma mica chamada de laminar 2:1, onde íons em coordenação octaédrica se unem aos oxigênios apicais de duas lâminas de tetraedros. A relação 2:1 refere-se ao número de camadas de cátion em coordenação tetraédrica em relação ao número de camadas de cátions em coordenação octaédrica.

Tectossilicatos, os tetraedros SiO_4 destes minerais formam uma rede tridimensional complexa. A unidade fundamental destes silicatos é o SiO_2 com $p:q = 1:2$, $2:4$, $4:8$ e $6:12$. A acentuada presença de Al^{3+} no lugar de Si^{4+} , produz um desequilíbrio de carga permitindo, assim, que outros íons como Na^+ , Ca^{2+} e K^+ entrem na estrutura como compensadores de carga, p. ex. feldspatos e quartzo.

Tabela 1.1: Tipos de minerais silicatos de acordo com a formação de tetraedros.

	Arranjo dos tetraedros	Fórmula do complexo	Mineral representativo	
			Nome	Composição
Tetraedros isolados		$(\text{SiO}_4)^{4-}$	Olivina	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Grupos de Polímeros isolados		$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$	Epídoto	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})$
	$(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$	Berilo	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
Cadeias contínuas		$(\text{SiO}_3)_n^{2-}$	Piroxênio	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (Variedade: Diopsídio)
	$(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$	Anfibólios	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ (Variedade: Tremolita)
Camadas contínuas		$(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4-}$	Mica	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Variedade: Muscovita)
Redes 3D		(SiO_2)	Quartzo	SiO_2

1.3 Grupo epídoto

Os minerais do grupo epídoto ocorrem em uma vasta variedade de paragêneses. São tipicamente produtos do metamorfismo regional, mas também podem formar-se em condições de metamorfismo de contato ou durante a cristalização de rochas ígneas ácidas (Deer *et al.*, 1996). Minerais deste grupo são extremamente estáveis sob um amplo intervalo de pressões e temperaturas, eles são considerados minerais metamórficos típicos, comumente conhecidos como rochas ígneas. A importância dos epídotos nas formações geológicas está no fato que eles são minerais hidrotérmicos e ocorrem junto com minerais pesados em sedimentos. Quantidades importantes destes minerais são

encontradas em veias, segregações e cavidades que foram desenvolvidas durante vários estágios, várias formas e dimensões em rochas metamórficas, ígneas e hidrotermais.

O termo epídoto é derivado do grego “epidosis” que significa *incremento*, isto devido a que, na estrutura destes minerais, a base do prisma romboédrico tem um dos lados maior que o outro. O primeiro em usar este termo foi Haüy (1801) quando definiu várias outras espécies minerais. Já no ano de 1805 Werner usou o termo Pistacita para este tipo de minerais.

A fórmula para o mineral epídoto $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_3\text{O}_{13}\text{H}$ foi apresentada primeiro por Ludwing em 1872, e foi Ito em 1950 quem finalmente lhe deu uma interpretação estrutural expressando-a como: $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{SiO}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{O}/\text{OH})$. Na atualidade minerais do grupo epídoto são classificados como sendo sorossilicatos monoclinicos com uma mistura de tetraedros SiO_4 e grupos Si_2O_7 com a seguinte fórmula geral:

onde cátions M estão em coordenação octaédrica e os cátions A em coordenação livre. Os minerais deste grupo estão relacionados estruturalmente aos membros do grupo da pumpellyita e outros minerais. Todos eles são considerados silicatos hidratados de cálcio e alumínio, onde os radicais OH estão ligados aos octaedros. Aqui o Ca pode ser substituído por Sr e o Al por Fe^{3+} , Mn^{2+} ou Mn^{3+} . Na tabela 1.2 estão listados alguns destes minerais.

Tabela 1.2: Minerais relacionados estruturalmente ao grupo epídoto (Franz & Liebscher, 2004).

Epídoto, Zoisita	A1A2	M1M2M3	(O/OH	$\text{SiO}_4/\text{Si}_2\text{O}_7$)
Pumpellyita	A1A2	M1M2M3	$((\text{OH})_2/(\text{O}, \text{OH})/$	$\text{SiO}_4/\text{Si}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}))$
Sursassita	A1A2	M1M2M3	$((\text{OH})_3/$	$\text{SiO}_4/\text{Si}_2\text{O}_7$)
Ilvaíta	A	M1M2M3	$(\text{O}/(\text{OH})_2/$	Si_2O_7)
Gatelita-(Ce)	A1A(2,3,4)	M1M2a,bM3	$(\text{O}/(\text{OH})_2/$	$(\text{SiO}_4)_3/\text{Si}_2\text{O}_7$)
Lausonita	A	M1M2	$((\text{OH})_2/$	$\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Especificamente a estrutura básica deste grupo consiste de cadeias de octaedros de AlO_6 e $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ unidos por grupos (SiO_4) e (Si_2O_7) isolados, resultando em uma estrutura complexa que apresenta duas espécies diferentes de posições catiônicas: uma ocupada por um cátion relativamente grande de carga fraca, como o cálcio ou o sódio (posições A), e outra por íons menores, de cargas mais elevadas, incluindo Al, Fe^{3+} , Mn^{3+} e muito raramente o Mn^{2+} (posições M) (Ito *et al.*, 1954; Gabe & Portheine, 1973). As variações da composição química dentro do grupo estão relacionadas, principalmente, com as substituições:

onde ETR = elementos traço. Em geral, membros deste grupo cristalizam-se em uma simetria monoclinica, exceto aqueles cuja composição química se aproxima da composição $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$, os quais podem ocorrer com simetria ortorrômbica (zoisita) ou com simetria monoclinica (clinozoisita) (Franz & Liebscher, 2004; Deer *et al.*, 1996). No caso da zoisita, ela possui uma estrutura interpretável como resultado polimorfo da clinozoisita, mediante uma simples duplicação da célula unitária ao longo do eixo a , à maneira de uma geminação (Gabe & Portheine, 1973; Hurlbut, 1969; Dollase, 1968).

As principais composições químicas dos membros do grupo epídoto são:

Zoisita (Clinozoisita)	$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Al}_2\text{O} \cdot \text{OH} \cdot \text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{SiO}_4$
Epídoto	$\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Al}_2\text{O} \cdot \text{OH} \cdot \text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{SiO}_4$
Piemontita	$\text{Ca}_2(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3\text{Al}_2\text{O} \cdot \text{OH} \cdot \text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{SiO}_4$
Alanita	$(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Y})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3\text{Al}_2\text{O} \cdot \text{OH} \cdot \text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{SiO}_4$

1.4 Zoisita

A estrutura da zoisita, de fórmula química $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, foi determinada por Fesenko e colaboradores em 1955, 1956 e posteriormente melhorada por Dollase (1968) (Fig. 1.2).

Em termos gerais a zoisita é uma espécie ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pnma . A sua estrutura é muito parecida à de um mineral epídoto monoclinico, mas a zoisita tem só um tipo de cadeias de octaedros subdividido em dois octaedros não equivalentes M1,2 e M3. O octaedro M1,2 forma infinitas cadeias paralelas ao plano $[010]$ para os quais octaedros M3 estão adjuntos exclusivamente a uma fase (Fig. 1.2). Na forma monoclinica as cadeias octaédricas conectam-se nos planos $[100]$ e $[001]$ por um tetraedro isolado T3 e grupos T1T2O_7 com duas posições não equivalentes entre as posições A1 e A2 (Fig. 1.2). Dependendo da composição e o estudo citado, as constantes de rede da zoisita são: $a = 16,15 - 16,23 \text{ \AA}$, $b = 5,51 - 5,58 \text{ \AA}$, $c = 10,023 - 10,16 \text{ \AA}$ com um volume aproximado da célula unitária igual a $V = 900 - 909 \text{ \AA}^3$ (Franz & Liebscher, 2004).

Na zoisita ambas posições, A1 e A2, são sete vezes coordenadas com distâncias médias de ($\text{A1-O} = 2,46 \text{ \AA}$) e ($\text{A2-O} = 2,55 \text{ \AA}$) (Dorsam *et al.*, 2007). Estudos de mudanças estruturais em zoisitas sintéticas, feitas por Liebscher *et al.* (2002), relacionaram a transição de fase isoestrutural da zoisita como função da quantidade de

Fig. 1.2. Estrutura da zoisita. (a) Cadeias de octaedros paralelos ao eixo b com dois sítios octaédricos claros, M1,2 e M3, que são ligados por um único tetraedro SiO_4 em (T3) e grupos Si_2O_7 em (T1 e T2). As linhas pontilhadas indicam a conexão dos oxigênios com as posições A1 e A2 (lacunas irregulares) (b) Projeção dos octaedros no plano ab . (c) Posicionamento da amostra em escala maior (Dollase, 1968; Liebscher *et al.*, 2002; Liebscher, 2004).

Fe^{3+} e Al na amostra. Independentemente do alto conteúdo de Fe nas posições M1,2 o octaedro do cristal é relativamente distorcido. Distancias para M1,2-O diferem em pouco menos de 0,1 Å desde um comprimento ao redor de 1,89 Å, junto com uma mudança angular, com relação a um octaedro ideal, de $\pm 8^\circ$. Por outro lado o octaedro M3 é fortemente distorcido com diferenças acima de 0,22 Å desde comprimentos ao redor de 1,96 - 1,97 Å, com uma mudança de ângulo superior a 18° com relação a um octaedro ideal.

O tetraedro T3 e o grupo de conexão T1T2O_7 são os que conectam as cadeias octaédricas em [100] e [001]. Já os tetraedros T1 e T2 variam significativamente e têm maior distorção com o incremento de Fe, enquanto que T3 apresenta mudanças menores. As posições A1 e A2 são descritas como prismas trigonais sete vezes coordenadas independentes do conteúdo de Fe (Liebscher *et al.*, 2002).

Intervalos de composição, sítios de ocupação e substituições

Na zoisita, as substituições iônicas mais importantes acontecem nos seus octaedros. Dependendo da espécie estudada é muito comum encontrar a incorporação de Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} e V^{3+} no lugar de alumínio (Franz & Liebscher, 2004).

Estudos estruturais e mineralógicos mostraram que o conteúdo de Fe^{3+} na zoisita normalmente está entre $X_{\text{Fe}} = 0,15$ e 0,21. A quantidade de Mn^{3+} normalmente é muito baixa excedendo raramente o 1wt% (Mn_2O_3) da massa total.

No trabalho mineralógico de Game (1954) foi reportado apenas 0,33 wt% de Cr_2O_3 em zoisitas de Tanzânia. Outro estudo similar, realizado por Cooper (1980) em amostras provenientes de Nova Zelândia, mostrou um alto conteúdo de Cr^{3+} com aproximadamente 2,46 wt% de Cr_2O_3 . Além desses trabalhos outros estudos mineralógicos da mesma natureza indicam que o conteúdo de Cr^{3+} na zoisita raramente excede o nível normal de elemento traço.

Dados estruturais de ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia óptica mostraram que íons Fe^{3+} , Cr^{3+} e Mn^{3+} substituem ao alumínio na posição M3 da estrutura (Hutton, 1971; Ghose & Tsang, 1971; Tsang & Ghose, 1971; Grapes, 1981). Não obstante só foram Tsang & Ghose (1971) quem sugeriram que o V^{3+} pode entrar na posição M1,2 e preferencialmente em M3. Além disso, dados de EPR obtidos por Srinivasulu *et al.* (1992) mostraram que o Mn^{2+} tem maior probabilidade de ser localizado na posição do alumínio enquanto que o V^{2+} só ocupa os sítios A1 e A2 com certa preferência sobre A1. O grossular, a pumpellyita e a anfibolita sódica também mostraram a substituição Al- Fe^{3+} .

Zoisitas como Jóias

Até agora a tanzanita, encontrada em Marelani, N. E. Tanzânia, é a única variedade que tem tido importância comercial (Anderson, 1968; Hurlbut, 1969; Malisa, 1987). Os cristais de tanzanita também podem apresentar cores verde azulado, amarelo, cor de rosa e cáqui. A causa da coloração foi muito estudada no passado, sendo que Ghose & Tsang (1971) os que atribuíram as cores a mudanças de V^{2+} na estrutura. Entretanto que Schmetzer & Bank (1979) responsabilizaram essa mudança ao íon de V^{3+} , e a cor da variedade verde azulada devido à combinação de $V^{3+} + Cr^{3+}$. A safira de zoisita azul geralmente é encontrada em formações hidrotermais de rochas de cálcio associada com a gênese grafítica junto com a cianita e o quartzo. A zoisita verde de Longido Mts. (Kenya) é também muito importante no mercado de minerais. O comportamento do íon de Cr na zoisita faz com que ela exiba contraste de cores impressionante.

1.4.1 Trabalhos feitos com a zoisita

Vários trabalhos foram realizados com a zoisita e a clinozoisita. A maioria deles de caráter mineralógico visa o estudo de propriedades termodinâmicas e de compressibilidade do cristal (Comodi & Zanazzi, 1997).

Recentemente Liebscher *et al.* (2002) estudou os efeitos causados na rede cristalina da zoisita sintética devido à substituição do Fe^{3+} pelo alumínio. Outros trabalhos foram feitos, mas a maioria deles concentra-se no estudo do epídoto. Como nas seções anteriores (1.3 e 1.4), a estrutura do grupo epídoto tem como base a estrutura da clinozoisita, portanto qualquer estudo feito com o cristal de zoisita (ou clinozoisita) pode estar fortemente relacionado com os membros deste grupo e vice-versa. Em especial I. J. M. Al-Khalifa e M. S. Khalifa estudaram muitas propriedades termoluminescentes dos minerais naturais de esfênio e epídoto (Al-Khalifa *et al.*, 1987; Al-Khalifa & Durrani, 1988; Khalifa *et al.*, 1986, 1987, 1988).

Um estudo das propriedades ópticas da zoisita, feito por Koziarska *et al.* (1994), detectou um amplo espectro luminescente na região do infravermelho próximo. A principal conclusão deste trabalho foi que: embora existam processos não radiativos fortes na luminescência da zoisita, este mineral pode ser usado em futuras aplicações laser na região do infravermelho.

Do que foi exposto até aqui, pode-se concluir que, são poucos os trabalhos realizados até momento com o cristal de zoisita que incluam propriedades de termoluminescência (TL), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e absorção óptica (AO).

CAPÍTULO 2

Objetivos

2.1 Geral

Além da motivação já exposta, é muito importante salientar que o presente trabalho forma parte de um projeto maior que abrange o estudo de cristais de silicatos naturais próprios do solo brasileiro. Este projeto foi iniciado no ano 2000 com apoio financeiro da FAPESP e sob coordenação do Prof. Shigueo Watanabe. Um dos objetivos principais deste projeto foi a compreensão dos mecanismos termoluminescentes (TL) nos silicatos através do uso de diferentes técnicas espectroscópicas, tais como absorção óptica (AO) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Portanto, seguindo esta linha de pesquisa, várias dissertações de mestrado e teses de doutoramento já foram finalizadas. Aqui foi escolhido o mineral zoisita.

2.2 Especifico

A termoluminescência (TL), a absorção óptica (AO) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR) ocorrem devido a defeitos pontuais intrínsecos e extrínsecos. É, portanto, importante descobrir essa dependência no caso específico da zoisita.

A irradiação com raios- γ e tratamentos térmicos (TT), principalmente, antes de medidas experimentais afetam muito as propriedades de interesse. Faz parte importante do trabalho investigar como a irradiação e o tratamento térmico afetam os defeitos pontuais e, conseqüentemente, as propriedades de TL, de AO e de EPR na zoisita. Em particular faz parte importante do objetivo entender o mecanismo pelo qual há emissão TL, bem como a ressonância ocorre quando a zoisita é submetida a um campo magnético estático externo e irradiada com um campo magnético externo (microonda).

A medida da absorção óptica depende, em geral, das transições eletrônicas possíveis de íons de metais de transição presentes nos silicatos. Em geral esses íons são encontrados num ambiente poliédrico, em cujos vértices ficam, de preferência, os ânions O^{2-} (ligantes) e, a interação Coulombiana entre os cátions de transição e os ânions, chamado de efeito de campo cristalino consiste em definir os níveis de energia.

As transições entre estes níveis dão origem às bandas de absorção. O campo cristalino afeta, também, o espectro EPR. É parte dos objetivos calcular os efeitos do campo cristalino (CC) nos íons de transição contidos na zoisita e, analisar as bandas de absorção e espectros EPR resultantes.

CAPÍTULO 3

Revisão de fundamentos teóricos

Nosso interesse neste ponto consiste no estudo da distribuição dos átomos dentro de um sólido e os níveis de energia dos elétrons resultantes. Tudo isto nos levará à teoria de bandas dos sólidos. Esta teoria será então aplicada para entender algumas propriedades físicas dos sólidos (Seções 3.2 e 3.3). Além disso, uma breve descrição das principais características dos cristais iônicos, será tratada na Seção 3.4. Tanto a criação dos defeitos pontuais como os efeitos deles nas propriedades físicas e químicas do cristal serão discutidas sucintamente nessa seção.

As teorias de termoluminescência (TL), campo cristalino (CC), absorção óptica (AO) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR) serão abordadas de forma resumida nas seções 3.5, 3.7, 3.6 e 3.8, respectivamente, a maneira de ter subsídios teóricos suficientes para explicar os fenômenos físicos de interesse neste trabalho.

3.1 Estado sólido da matéria

Na natureza muitas substâncias a temperaturas e pressões ordinárias se encontram no estado sólido. Neste estado, os átomos componentes do sólido não podem mais ser considerados isolados, como no estado gasoso, pois a distância média entre eles é da ordem de alguns Angströms, nessa escala a força coulombiana ou outra que os mantém unidos é intensa.

Uma característica dos chamados *sólidos cristalinos* é o arranjo regular de íons em uma configuração periódica denominada *rede cristalina*. Para manter esta estrutura periódica e a solidez do material, no caso de cristais iônicos, íons positivos e íons negativos, distribuídos, regularmente, se atraem eletrostaticamente. Nos cristais metálicos é diferente.

Estes sólidos podem ainda ser classificados segundo o tipo predominante de ligação, sendo os principais, molecular, iônico, covalente e metálico. Todas elas podendo ser determinadas experimentalmente através de estudos de difração de raios-x, propriedades dielétricas, emissões ópticas entre outros.

Acresce-se que, essa periodicidade perfeita, contudo, é que nos permite calcular algumas propriedades e explicar eventos, difíceis de serem feitos devido às dificuldades de se tratar com muitos átomos. Porém, os cristais reais não têm uma estrutura ideal, de fato, apresentam as chamadas *imperfeições da rede*, e muitas propriedades físicas importantes dos sólidos deles dependem. Algumas propriedades como, por exemplo, a cor, a luminescência, a difusão atômica, as propriedades dielétricas ou mecânicas, etc estão entre elas.

3.2 Origem das bandas de energia

Para compreendermos a origem das bandas de energia num sólido, vamos considerar como exemplo o átomo de *sódio*.

Como é conhecido, num átomo de sódio isolado no estado fundamental, os onze elétrons estão nos estados $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (Fig. 3.1a). No entanto, se consideramos um número bem grande de núcleos de sódio muito separados, e que, de algum modo, são aproximados lentamente, formando uma rede linear uniforme, a situação é completamente diferente, pois a medida que a *rede cristalina é contraída*, cada átomo *perturba* os níveis de energia originalmente bem definidos, criando assim uma banda de níveis em torno de cada nível do átomo isolado original. Estas bandas podem ainda se superpor com uma maior aproximação dos átomos. A diferença entre os níveis mais

Fig. 3.1. (a) Níveis de energia em um átomo de sódio isolado. (b) Bandas de níveis de energia em uma parte do cristal. A distância a é a separação entre átomos vizinhos (Pohl, 1971).

baixo e mais alto de um conjunto de átomos em particular depende principalmente da distância de separação interatômica, a , já que ela especifica a intensidade da superposição. Contudo, o equilíbrio das energias cinética e potencial no nível de energia mais baixo desse sistema é alcançado à distância de equilíbrio r_0 .

Segundo o princípio de exclusão de Pauli, não é possível ter mais do que dois elétrons ocupando o mesmo nível de energia. Cada orbital atômico original contribui com um nível de energia para cada banda. Do mesmo modo, as bandas de energia apresentadas por um cristal serão mais amplas para níveis superiores, pois os elétrons nesses níveis estão mais frouxamente ligados. Como consequência as bandas de energia (1s) serão estreitas, enquanto que, em níveis mais altos (2s, 2p e 3s) serão mais largas. Esta situação é apresentada na Fig. 3.1b.

Na Fig. 3.2 mostramos a formação das bandas de energia a partir dos níveis mais altos do sódio. Nesta figura distinguimos as *bandas permitidas* (bandas quase contínuas de níveis de energia para os elétrons) e as *bandas proibidas* (regiões onde não há níveis de energia atômicos).

Bandas permitidas correspondentes a subcamadas internas, como a 2p, do sódio, são muito estreitas a menos que o espaçamento interatômico se torne menor do que o valor encontrado no cristal. Se passamos a subcamadas mais externas as bandas tornam-se progressivamente mais largas para um dado valor de a . A origem disto é o fato que a medida que a energia dos elétrons aumenta o seu movimento torna-se mais amplo e portanto maior a interação com os íons vizinhos.

Fig. 3.2. Bandas de energia do sódio como função da distância internuclear. A linha tracejada indica a separação interatômica do sódio. As *bandas permitidas* são as regiões contínuas de níveis de energia e as *bandas proibidas* são as regiões onde não há níveis de energia. Observa-se que na distância de equilíbrio r_0 , a banda $3s$ meio cheia se superpõe à banda $3p$. Isto torna abundantes os estados de energia disponíveis para os elétrons naquela região, portanto o sódio é, então bom condutor de eletricidade (Eisberg & Resnick, 1979).

3.3 Teoria de bandas dos sólidos

Na abordagem anterior determinamos as energias permitidas dos elétrons no sódio considerando o efeito de se aproximar vários átomos para formar um cristal. Agora apresentaremos uma descrição teórica disto. Vamos considerar um *cristal ideal* aquele onde os núcleos são distribuídos em posições periódicas em uma rede tridimensional. Este arranjo produz um *potencial periódico* que pode ser representado como uma sucessão de poços como na Fig. 3.1, e o problema consiste em resolver a equação de Schrödinger para este potencial.

Movimento dos elétrons numa rede periódica

Um elétron passando através da estrutura do cristal ideal experimenta uma variação periódica em sua energia potencial. Num metal isto é devido aos caroços positivos dos íons metálicos. No sódio, por exemplo, o caroço do íon está simplesmente com 10 elétrons, enquanto que o último elétron, que num átomo livre é o elétron de valência $3s$, se converte, no metal, em um elétron de condução. A natureza periódica do potencial tem ampla repercussão nos elétrons de valência.

Natureza da função de onda

O efeito da periodicidade da rede é mudar a autofunção de onda progressiva, $\psi = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, da partícula livre. De forma que, no lugar de ter uma amplitude constante, (A), ela se torna variável, e muda com a periodicidade, a , da rede. Esta grandeza se for escrita $u_k(\mathbf{r})$, tem-se:

$$\psi(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.1)$$

As funções deste tipo são chamadas *funções de Bloch*, onde a função u depende em geral de $\mathbf{k}$ que é periódico em x , y e z junto com a periodicidade do potencial. Assim, esta periodicidade exige que:

$$u_k(x) = u_k(x + a) = u_k(x + Na) \quad (3.2)$$

N sendo um inteiro, então:

$$\psi(x + a) = u_k(x + a)e^{ik(x+a)} = \psi(x)e^{ika} \quad (3.3)$$

Isto quer dizer que a menos de uma diferença de fase e^{ika} , as funções de onda $\psi(x)$, são idênticas dentro de um período a .

Modelo de Kronig-Penney

Uma boa aproximação para o potencial $V(x)$ de um cristal é uma sucessão de poços e barreiras de potencial retangulares unidimensionais de periodicidade a como sugeriram Kronig e Penney. Na Fig. 3.3 cada poço é uma aproximação de um potencial produzido por um íon. Apesar, deste ser um tratamento simplificado, contém os seus aspectos mais importantes. Agora demonstraremos algumas características da propagação de elétrons em cristais com este potencial periódico.

A equação de onda do problema é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (3.4)$$

Fig. 3.3. Modelo de potencial unidimensional de Kronig-Penney. Potencial periódico do tipo poço quadrado visto por um elétron que se movimenta numa rede cristalina.

onde $V(x)$ é a energia potencial e E é o autovalor de energia.

As soluções desta equação poderiam ser da forma de onda plana modulada pela periodicidade da rede da forma:

$$\psi = u_k(x)e^{ikx} \quad (3.5)$$

onde $u_k(x)$ é uma função periódica em x com período $(a + b)$ e k é o número de onda. Substituindo (3.5) em (3.4) temos:

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik\frac{du}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_k - V(x))u = 0 \quad (3.6)$$

onde $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Na região $0 < x < a$, onde $V(x) = 0$, a equação tem solução:

$$u = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x} \quad (3.7)$$

onde $\alpha = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}$

Na região $a < x < (a + b)$ a solução é:

$$u = Ce^{(\beta-ik)x} + Ce^{-(\beta+ik)x} \quad (3.8)$$

onde $\beta = \left(\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}\right)^{1/2}$

As constantes A,B,C e D são escolhidas de tal forma que u e du/dx sejam contínuas em $x = 0$ e $x = a$. Por outro lado a periodicidade exige que $u(x)$ seja igual em $x = a = -b$. Isto produz um sistema de quatro equações homogêneas, cuja solução é da forma:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh \beta b \sin \alpha a + \cosh \beta b \cos \alpha a = \cos k(a + b) \quad (3.9)$$

uma boa aproximação deste potencial periódico é dado no limite, quando $b \rightarrow 0$ e $V_0 \rightarrow \infty$; e como $V_0 b$ é finito, então o produto βb é muito pequeno. Nesse caso temos que:

$$\cosh \beta b \approx 1 \quad \text{e} \quad \sinh \beta b \approx \beta b$$

aplicando estas condições na equação (3.9) obtemos:

$$\frac{m}{\alpha \hbar^2} V_0 b \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos ka \quad (3.10)$$

chamando de P :

$$P = \frac{maV_0b}{\hbar^2} \quad (3.11)$$

temos finalmente:

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka \quad (3.12)$$

Na Fig. 3.4 plotamos o lado esquerdo da equação (3.12) em função de αa para um valor arbitrário $P = 3\pi/2$. Como o coseno do lado direito da equação (3.12) pode ter valores entre $+1$ e -1 , então somente são permitidos aqueles valores de αa para os quais o lado esquerdo da equação cai nessa escala. Os intervalos permitidos para αa são indicados com linhas mais grossas nessa figura através da relação de $\alpha = [2mE/\hbar^2]^{1/2}$, que corresponde aos intervalos permitidos da energia E . As fronteiras desses intervalos permitidos de αa correspondem a valores $n\pi/a$ para k . Se o valor de P é pequeno, os intervalos proibidos desaparecem. Se $P \rightarrow \infty$, os intervalos permitidos de αa são reduzidos para pontos $n\pi$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$). Então o espectro de energia torna-se discreto com autovalores de energia $E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}$, que são justamente aqueles de um elétron numa caixa de largura a .

Fig. 3.4. Gráfico de $P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka$, quando $P = 3\pi/2$. Os valores permitidos da energia E são dados pelos intervalos de $\alpha = [2mE/\hbar^2]^{1/2}$ para o qual a função se situa entre $+1$ e -1 .

Na Fig. 3.5 é plotado E vs k . Um tratamento mais rigoroso para um potencial geral poder ser calculado através de métodos aproximados utilizando a teoria de perturbação como foi feito por [Ashcroft & Mermin \(1976\)](#).

Fig. 3.5. Bandas de Energia. (a) Comportamento da energia E em função de k segundo o modelo de Kronig-Penney. (b) Primeiras quatro bandas permitidas e as três primeiras bandas proibidas (*gaps*) δE_1 , δE_2 e δE_3 . Aqui, pode-se considerar que, a segunda e terceira banda são as bandas de *valência* e *condução* respectivamente.

3.4 Cristais iônicos

Como foi visto anteriormente, um arranjo de átomos ordenados numa rede tridimensional foi usado para explicar a aparição das bandas de energia num sólido. Nesta seção vamos ampliar mais um pouco esta idéia.

3.4.1 Rede cristalina e cristais iônicos

Um conceito fundamental na descrição de qualquer sólido cristalino é a *rede de Bravais*, que especifica o arranjo periódico em que as unidades repetidas são dispostas no cristal. As unidades por si mesmas podem ser simples átomos, grupos de átomos, moléculas, íons, etc. Contudo, as redes de Bravais resumem somente a geometria que está por trás da estrutura periódica sem levar em consideração as unidades usadas.

Sucintamente, uma rede de Bravais é uma rede tridimensional onde cada ponto é um átomo. Assim esta rede pode ser descrita pela combinação de uma rede cristalográfica e uma base. A rede cristalográfica é uma descrição geométrica e a base descreve como os átomos são colocados em torno de cada ponto da rede geométrica (Ashcroft & Mermin, 1976).

A rede é definida por meio de três vetores linearmente independentes $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ e $\mathbf{c}$ chamados vetores base (parâmetros de rede), tal que:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c} \quad (3.13)$$

sendo h , k e l inteiros, resultando que os $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}_0$ sejam idênticos, ou seja, ambos com os mesmos arranjos de átomos ao seu redor.

A existência da rede cristalina implica certo grau de simetria no arranjo e as simetrias dela decorrentes têm sido estudadas extensivamente. A classificação atualmente aceita indica catorze tipos de redes que por sua vez estão agrupadas em sete sistemas cristalográficos de acordo com sete tipos de células unitárias: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal (Kittel, 1998).

No entanto, uma falha no ordenamento dos átomos nesta rede, seja de curto ou longo alcance, constitui uma *imperfeição da rede* ou comumente chamado de “*defeito*”. Tais imperfeições podem ser *pontuais*, quando localizados em apenas alguns sítios atômicos, ou *extensos*, como deslocamentos de planos atômicos, *inclusões de fases* diferentes no volume do cristal, *aglomerados* de um grande número de defeitos pontuais ou mesmo a própria *superfície do cristal* que constitui uma quebra da periodicidade da estrutura. Neste trabalho nosso interesse concentrar-se-à nos defeitos pontuais.

3.4.2 Defeitos pontuais

Como já foi dito, muitas propriedades importantes nos sólidos são devido tanto a defeitos como ao próprio cristal que, além de atuar como uma matriz para defeitos e imperfeições, define um aspecto das propriedades.

Quanto à origem, os defeitos (doravante subentende-se os pontuais) podem ser *intrínsecos*, se ocorrem na própria rede cristalina e, *extrínsecos*, se são de origem externa à rede.

Sabe-se que, a uma dada temperatura $T \neq 0$, termodinamicamente, alguns íons da rede tem probabilidade de sair da sua posição normal da rede. O vazio deixado é um defeito e recebe o nome de *vacância*¹ e, o íon que saiu pode ter um dos dois seguintes

¹Alguns autores preferem a denominação *lacuna*, ao invés de *vacância*. Aqui usaremos *vacância*.

destinos. Um é se deslocar até a superfície, o outro é uma posição intersticial na rede é lá permanecer até ser expulso por algum motivo. O íon nesta posição é chamado de um defeito intersticial.

A neutralidade de carga na estrutura requer que estes defeitos ocorram em pares, ou seja: uma vacância aniônica precisa ser compensada, e isto pode acontecer, tanto pela ocorrência de um outro íon da mesma carga em posição intersticial nas imediações da vacância ou de uma outra vacância de carga oposta. À formação do par vacância/íon intersticial é chamado de *defeito Frenkel* enquanto que o par vacância aniônica/vacância catiônica constitui o *defeito Schottky* (Fig. 3.6).

Fig. 3.6. Representação bidimensional de defeitos pontuais intrínsecos no cristal de NaCl. (a) Pares de Frenkel, formados por pares de vacância e íon em posição intersticial na estrutura. (b) Par de Schottky, formado por um par de vacâncias catiônica e aniônica.

Em equilíbrio térmico num cristal ideal sempre existe um número não pequeno de vacâncias na rede, pois a entropia aumenta a medida que a desordem na estrutura aumenta. A uma temperatura finita a condição de equilíbrio de um cristal é a de ter um estado de energia livre mínima. Levando em conta isto, pode ser definida a probabilidade P de que um determinado sitio da rede possa estar vacante ou não. Esta probabilidade em geral vem dada pelo fator de Boltzmann para o equilíbrio térmico a temperatura T :

$$P = \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad (3.14)$$

onde E_v é a energia necessária para levar um átomo desde um sitio no interior do cristal a um sitio na superfície e k é a constante de Boltzmann.

Num sólido, a energia de ligação entre vizinhos mais próximos é tipicamente da ordem de 1,0 eV. Se há N átomos, o número n ($n \ll N$) de vacâncias em equilíbrio é

dado pela razão dos sítios vacantes aos ocupados segundo:

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad (3.15)$$

Portanto, a concentração de vacâncias em equilíbrio diminui com a diminuição da temperatura. A concentração real de vacâncias será maior que o valor de equilíbrio se o cristal é crescido a uma temperatura elevada e logo se esfria rapidamente *congelando as vacâncias*.

Em cristais iônicos a formação de quantidades aproximadamente iguais de vacâncias de íons positivos e negativos é energeticamente favorável. A formação destes pares de vacâncias mantém o cristal eletrostaticamente neutro a escala local. Realizando um cálculo estatístico obtemos a expressão:

$$n \cong N \exp\left(-\frac{E_p}{2kT}\right) \quad (3.16)$$

para o numero de pares, onde E_p é a energia de formação de um par.

Para um defeito Frenkel (Fig. 3.6a) pode-se admitir que o número de defeitos n é muito menor do que os sítios N na rede e as posições intersticiais N' , assim:

$$n \cong (NN')^{1/2} \exp\left(-\frac{E_I}{2kT}\right) \quad (3.17)$$

onde E_I é a energia necessária para levar um átomo da posição da rede a uma posição intersticial (Kittel, 1996; Mott & Gurney, 1940).

Não menos importantes são os defeitos extrínsecos, devido a freqüente presença de átomos estranhos ao cristal. Aliás, esses átomos são chamados de *impurezas*. As impurezas podem entrar na rede cristalina, ou substituindo íons da rede, ou ocupando espaço poliédrico formado no arranjo das moléculas (em geral óxidos) da rede. Quando entra substitucionalmente, se a carga do íon substituído não for igual à da impureza, o desequilíbrio da carga dá em geral, origem a novo tipo de defeito. O caso mais antigo e mais conhecido é o centro F. Num cristal de haleto de alcalino, como LiF, a impureza divalente, como o Mg^{2+} , ao substituir o íon Li^+ , devido ao desequilíbrio de carga faz com que outro íon Li^+ vizinho seja removido de sua posição normal criando uma vacância. O conjunto impureza I e vacância V constitui o que foi chamado de centro I-V, que passa a ter um papel importante. No quartzo e nos minerais de silicatos, o alumínio é um invasor constante e, tem o costume de deslocar o silício do tetraedro (SiO_4). Como o silício tem carga 4+ e alumínio, 3+, a falta de uma carga + é suprida, em geral, por um íon alcalino como Na^+ ou K^+ , ou às vezes H^+ . O novo complexo é indicado $[AlO_4/M^+]$. Como será visto depois, este defeito pode sofrer modificação e terminar num centro muito conhecido com o nome de centro de alumínio.

3.4.3 Estruturas decorrentes dos defeitos pontuais

Uma completa caracterização dos defeitos pontuais num cristal requer o conhecimento não só da sua natureza, mas também dos aspectos estruturais complementares envolvidos. Assim, quando mencionamos a *estrutura geométrica* do cristal estamos nos referindo à configuração no sítio e na vizinhança do defeito, pois em geral, átomos vizinhos sofrerão um deslocamento em relação a suas posições originais na estrutura de forma a acomodar o defeito, esta é a chamada *relaxação da rede*.

Outra mudança refere-se à *estrutura dinâmica* do cristal com relação aos modos normais de vibração que são induzidos pela presença do defeito, ou seja, podem ocorrer novas frequências de vibração fora das regiões ocupadas pelos modos acústicos e ópticos do cristal perfeito.

Estrutura eletrônica refere-se aos estados eletrônicos e níveis de energia associados com os defeitos. Como será visto, a seguir, em isolantes ou semicondutores a presença de defeitos pode induzir níveis de energia permitidos dentro da banda proibida, influenciando drasticamente as propriedades ópticas e outras do material.

3.4.4 Defeitos e centros de cor

A radiação ioniza átomos e moléculas produzindo elétrons livres, quando um sólido cristalino é irradiado. Além de elétrons, átomos são arrancados das suas posições na rede formando vacâncias e intersticiais.

Tomaremos como exemplo a estrutura do NaCl (Fig. 3.7). Um elétron numa vacância aniônica é chamado de centro F. O elétron neste centro pode ser excitado desde seu estado fundamental por absorção de luz. Dois ou mais centros F podem se associar formando divacâncias (ou centros F_n). Um defeito que tenha dois centros F na direção [110] é de natureza diamagnética e é chamado de centro M. Este centro tem largas bandas de absorção óptica do lado do centro F, mas não tem nenhum momento magnético. *Colóides metálicos* são formados a altas temperaturas devido à formação de Na^0 desde centro F e F_n .

Numa deficiência de elétron, centro de Cl^0 com “buracos” combina-se a baixas temperaturas com um Cl^- vizinho chegando a se converter em um íon molecular de Cl_2^- chamado de centro V_k . Um átomo intersticial de Cl^0 é formado por deixar o centro F fora da posição do Cl^- , e a chega ser também uma molécula Cl_2^- chamado centro H. Estes centros chegam a se movimentar sob temperatura ambiente recombina-se com um centro de elétron, emitindo luz termoluminescente. Alguns destes centros de cor absorvem luz em vários comprimentos de onda e também podem ser detectados

Fig. 3.7. Defeitos da rede chamados *centros de cor* criados por radiação ionizante em NaCl. Alguns têm um elétron desemparelhado e são considerados paramagnéticos (Ikeya, 1993).

magneticamente desde que possuam spins eletrônicos desemparelhados.

Alguns minerais que têm sido expostos a radiação natural de forma similar têm centros de elétron e buraco. Diversos trabalhos de geólogos têm estimado a idade do zircônio por simples observação da cor do mineral a olho nu. O acúmulo de centros de elétron ou de buraco e a formação de agregados durante a vida geológica podem produzir várias cores no mineral. Modelos de defeitos em minerais geológicos são descritos com maior detalhe em Ikeya (1993) e Marfunin (1979).

Como já foi mencionado atrás, um importante centro de cor é devido a impurezas incorporadas nos minerais de quartzo e silicatos. O exemplo mais importante é o cromo no berilo, que dá origem a valiosíssima esmeralda. Aliás o ferro no berilo dá origem a centro de cor responsável pela água-marinha.

3.4.5 Níveis de energia criados por defeitos pontuais

Um dos fatos muito importantes nas características de um cristal iônico, é a criação de níveis de energia na *banda proibida* (BP), a qual como já vimos, num cristal ideal não possui níveis de energia, que possam abrigar elétrons.

Os níveis de energia são de dois tipos: os que podem capturar elétrons e outros que podem receber buracos. Os buracos são uma consequência da saída de elétrons da *banda de valência* (BV), e se comportam como uma partícula de carga positiva com massa praticamente igual à do elétron.

Esses níveis de energia foram denominados de *armadilhas*. Há portanto *armadilhas de elétrons* e *armadilhas de buracos*. Dividindo a BP ao meio, temos a energia de Fermi

(E_F). As armadilhas entre o fundo da *banda de condução* (BC) e E_F são as de elétrons, e aquelas que ficam entre E_F e o topo da BV são as armadilhas de buracos (Fig. 3.8).

Fig. 3.8. Energia de Fermi (E_F) e armadilhas de elétrons e de buracos (McKeever *et al.*, 1985).

Como veremos adiante as transições dessas cargas das armadilhas de elétrons para BC, no caso de elétrons e, de armadilhas de buracos para BV explicam muitos dos processos eletrônicos que acontecem nesses sólidos.

3.5 Termoluminescência

Como já foi visto na seção anterior cristais ideais são tratados como sistemas quânticos com potencial periódico e a solução da equação de Schrödinger para esse potencial conduz a níveis de energia não localizados separados em bandas.

Em materiais isolantes formam-se bandas completamente vazias e completamente preenchidas, a primeira chamada de *banda de condução* (BC) e a última chamada de *banda de valência* (BV), com uma separação entre a BV e BC pela *banda proibida* (BP), cuja energia é de 7 a 10 eV. É importante notar que, para um elétron passar da BV para a BC é necessário fornecer-lhe uma energia superior entre 7 e 10 eV. Na BC, o elétron se move livremente.

Outro fato importante, como já mencionado, é que na natureza não existem cristais ideais, o que realmente existe é um grande número de cristais com estruturas complexas com vários defeitos que podem ser da própria rede cristalina ou devido a elementos estranhos como impurezas. Justamente esses defeitos são os que introduzem *níveis localizados de energia*, ou níveis metaestáveis, no interior da BP. Como já vimos o nível de Fermi² (E_F) delimita os níveis definidos como *armadilhas de buracos*, e estão

²O nível de Fermi é definido a temperatura 0K e está localizado na metade da banda proibida. Para temperaturas finitas é definido o *potencial químico*, o qual, em alguns casos, tende ao nível de Fermi quando $T \rightarrow 0$ (Ashcroft & Mermin, 1976).

abaixo desse nível e aqueles acima são chamados *armadilhas de elétrons*. As armadilhas de elétrons podem capturar elétrons da BC e as armadilhas de buracos podem capturar buracos da BV, quando elétrons são excitados para a BC, pela ionização causada pela radiação ionizante. Propriedades físicas como a cor, a termoluminescência e outras de um cristal são devidas a transições eletrônicas nessa banda.

Um estudo da natureza dos centros em um cristal é feito através do método de EPR e AO. No entanto, a correlação com a estabilidade térmica desses centros pode ser efetuada pelo estudo da termoluminescência (TL).

Segundo a maneira como estes centros são formados nos referirmos a um defeito natural quando centros de elétron ou buraco (armadilhas), existentes nos minerais, são formados sob condições naturais de temperaturas e pressões muito altas. No entanto, a *TL natural* é devido à *radiação natural* proveniente dos núcleos radioativos presentes no solo, os quais podem induzir transições e eventualmente alterar a quantidade de centros no cristal. Por outro lado, uma *TL artificial* é emitida quando *radiação artificial* de alta energia produz centros de elétron ou buraco no cristal.

Contudo, um completo entendimento do processo de termoluminescência inclui a adoção de um modelo que represente esses tipos de transições e será descrito a seguir.

3.5.1 Luminescência e termoluminescência

Quando algum tipo de excitação, podendo ser radiação de alta energia, incide sobre um material, parte da energia incidente pode ser absorvida e posteriormente, quase que de imediato, emitida em forma de luz. Esse fenômeno de emissão é chamado de *luminescência*³.

A luminescência pode ser classificada segundo o tempo médio, τ , que existe entre a *absorção de energia* (excitação) e a *emissão de luz*. Assim, quando τ é menor que 10^{-8} s o fenômeno é chamado de *fluorescência*, e quando $\tau > 10^{-8}$ s é chamado de *fosforescência*.

Com a ajuda do diagrama de níveis de energia da Fig. 3.9a faremos uma classificação mais formal da luminescência levando em conta a dependência de τ com a temperatura T do material.

Neste modelo, por excitação, elétrons podem passar de um estado fundamental “ g ” a um estado excitado “ e ” mediante um processo de absorção de energia. Em geral o tempo de vida, τ , do elétron, nesse estado excitado, é muito pequeno, mas

³O comprimento de onda da luz emitida é característico do material luminescente. A maioria dos estudos de luminescência aborda análises na região visível do espectro, no entanto podem existir emissões em outras regiões do espectro.

se a transição envolve mudanças de paridade ou estados de spin, τ pode chegar a ter valores de milissegundos. Assim, um processo de emissão luminescente ocorre quando o elétron excitado retorna ao estado fundamental (Fig. 3.9a). Não obstante, o retorno do elétron de e para g pode não ser direto; a passagem por um estado de energia intermediário m (estado metaestável) faz com que τ se incremente consideravelmente. Se isto acontecer o processo é chamado de fosforescência (Fig. 3.9b).

Fig. 3.9. Níveis de energia na luminescência. (a) Processo de absorção de energia e emissão de luz na fluorescência (b) Processo de fosforescência caracterizado pela presença do nível metaestável m .

Se considerarmos que transições ao nível m acontecem a uma temperatura T , e se a separação, em energia, entre e e m é aproximadamente $E \geq kT$ (k é a constante de Boltzmann), então é muito provável que o elétron permaneça em m por um período de tempo considerável. Se isto fosse assim, a *probabilidade por unidade de tempo* para liberar um elétron de um estado m é descrita pelo fator de Boltzmann segundo:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.18)$$

onde T a temperatura absoluta do material e s é uma constante com dimensão de inverso do tempo, chamada *fator de frequência*. Também chamado de fator pre-exponencial ou frequência de tentativa de escape. O valor de s em geral oscila entre 10^{12} e 10^{14} s^{-1} e pode ser explicado como sendo o número de vezes por segundo que um elétron interage com a rede cristalina (Chen & McKeever, 1997).

A forma de energia de excitação usada para estimular uma emissão de luz do material dá uma ampla variedade de nomes à luminescência. Por exemplo, o termo fotoluminescência se atribui à excitação pela luz (UV ou visível), radioluminescência descreve a excitação por radiação nuclear, raios γ , raios-x, etc., triboluminescência devido à excitação mecânica, entre outros (Chen & McKeever, 1997).

Seguindo esta análise o termo termoluminescência não é apropriado pois o calor não induz a absorção no modelo acima, o termo *Luminescência Termicamente Estimulada* é mais preciso, mas usaremos termoluminescência (TL) pois na atualidade é popularmente aceito.

3.5.2 Modelo matemático da termoluminescência

Nesta seção vamos desenvolver expressões matemáticas que descrevam a emissão de luz TL de uma amostra sob aquecimento controlado.

Como relatado acima, quando a radiação de alta energia ou ionizante como raios-x, raios UV⁴, raios γ , ou partículas carregadas incidem sobre o material, transfere-se uma energia suficiente para que elétrons passem da BV à BC por efeito fotoelétrico ou Compton. Na BC os elétrons movem-se livremente até serem capturados por níveis de energia, criados pelos defeitos pontuais na BP. Esses níveis de energia são chamados de *armadilhas*. As armadilhas de elétrons, neste esquema, ficam a uma profundidade E do fundo da BC. Com a saída do elétron da BV produz-se uma lacuna de carga, ou *buraco*, que também torna-se móvel na BV. De forma similar, este buraco pode ser capturado por uma armadilha de buracos cuja profundidade é medida desde o topo da BV.

A probabilidade por unidade de tempo de ocorrer excitação térmica de cargas armadilhadas é descrita pela equação (3.18), podendo ser interpretada da seguinte maneira: se as profundidades, tanto de armadilhas de elétrons como de buracos são pequenas, o elétron ou buraco preso tem uma grande probabilidade de escapar. Assim, um aumento na temperatura do material faz com que a quantidade de elétrons, ou buracos, liberados cresça continuamente até que a população de cargas armadilhadas seja esgotada.

Durante o aquecimento a grandeza monitorada é a luz TL emitida que é transformada em corrente elétrica pela válvula fotomultiplicadora, dessa forma pode ser estabelecida uma relação da intensidade luminosa com a dose de irradiação. Esta grandeza em geral é monitorada em função da temperatura (emissão TL) ou do comprimento de onda (espectro TL).

O resultado deste processo chama-se *curva de emissão TL*, onde um *pico TL* característico, numa posição de temperatura máxima, “ T_m ”, é relacionado à profundidade da armadilha chamada de *energia de ativação* E_t . A posição de “ T_m ” depende da taxa de aquecimento $\beta = dT/dt$ que na prática é considerada como constante. Assim, o número de picos observados na curva TL de um material reflete a quantidade de níveis de armadilhas conforme esquematizado na Fig. 3.10.

A descrição feita acima do fenômeno TL pode ser traduzida em um sistema de equações diferenciais de primeira ordem que definem as taxas de variações de concentrações de elétrons e buracos, mas antes disso enunciaremos algumas definições e suposições a serem levadas em conta:

⁴Os fótons de luz UV individualmente não são capazes de induzir a TL, mais pelo processo de absorção de dois fótons simultaneamente, luz UV pode induzir (Göppert-Mayer, 1931).

Fig. 3.10. Curva termoluminescente e alguns dos seus parâmetros. TL é a intensidade termoluminescente em unidades arbitrárias, T_{m1} , T_{m2} e T_{m3} são as temperaturas onde ocorre um máximo de emissão. A intensidade máxima emitida, a área sob um pico de emissão ou alternativamente a altura do pico é proporcional ao número de armadilhas ocupadas previamente (Marfunin, 1975).

1. Todas as transições dentro e fora de estados localizados envolvem passagem de portadores de carga (elétrons ou buracos) através dos estados não localizados⁵.
2. Transições entre estados localizados não existem, exceto no tunelamento.
3. Armadilhas são estados localizados. A probabilidade de excitação térmica desse nível localizado para o respectivo estado não localizado (BV ou BC) é maior do que a probabilidade de recombinação da carga armadilhada com uma carga livre de sinal oposto. Ao contrário, *centros de recombinação* são estados localizados nos quais a probabilidade de recombinação com cargas de sinal oposto é maior do que a probabilidade por excitação térmica da carga armadilhada. O nível de energia onde essas probabilidades são iguais é definido como nível de demarcação, sendo que para elétrons é E_{D_n} e para buracos é E_{D_p} (Fig. 3.11).

⁵Nesta definição, estados localizados são aqueles estados com nível de energia bem definido, tais como armadilhas de elétrons ou centros de buracos. Por outro lado os chamados estados não localizados são estados que têm um contínuo de energia, como a banda de condução e banda de valência.

4. Transições de elétrons da banda de condução ($E \geq E_c$) para armadilhas de elétrons de energia E_e , tal que $E_c > E_e > E_{D_n}$, são não-radiativas, sendo a energia liberada em forma de fônons. De igual forma, transições de buracos da banda de valência ($E \leq E_v$) para armadilhas de buracos de energia E_b , tal que $E_{D_p} > E_b > E_v$, também são não-radiativas (Fig. 3.11). Todas as armadilhas entre E_{D_n} e E_F e E_F e E_{D_p} são centros de recombinação.
5. Quando uma armadilha está vazia, a carga livre não a distingue de outras armadilhas do mesmo tipo.

Fig. 3.11. Níveis de energia num cristal e transições possíveis. Armadilhas de elétrons são estados localizados tais que $E_c > E > E_{D_n}$ e armadilhas de buracos $E_{D_p} > E > E_v$. Centros de recombinação são estados localizados tais que $E_{D_n} > E > E_{D_p}$ (Chen & McKeever, 1997).

Usando uma generalização das equações deduzidas por Haering & Adams (1960) e Halperin & Braner (1960) escrevemos as equações que descrevem o fluxo de carga durante a estimulação térmica.

Assim, para uma dada função de densidade de estados $N(E)$ arbitrária:

$$\begin{aligned} \frac{dn_c}{dt} = & \int_{E_{D_n}}^{E_c} p_n(E)N(E)f(E)dE - n_cn_v \int_{E_{D_n}}^{E_c} \sigma_n(E)N(E)(1-f(E))dE \\ & - n_cn_v \int_{E_{D_p}}^{E_F} \sigma_{mn}(E)N(E)(1-f(E))dE \quad (3.19) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \frac{dn_v}{dt} = & \int_{E_v}^{E_{D_p}} p_p(E)N(E)(1-f(E))dE - n_vv_p \int_{E_v}^{E_{D_p}} \sigma_p(E)N(E)f(E)dE \\ & - n_vv_p \int_{E_F}^{E_{D_n}} \sigma_{np}(E)N(E)f(E)dE \quad (3.20) \end{aligned}$$

onde $p_n(E)$ e $p_p(E)$ são as probabilidades de excitação térmica de cargas armadilhadas para estados não localizados, descritas pela equação (3.18); $N(E)$ é a função de densidade de estados; $f(E)$ é a função ocupação ou de preenchimento; n_c é a concentração de elétrons livres na banda de condução; n_v é a concentração de buracos livres na banda de valência; v_n e v_p são as velocidades térmicas de elétrons e buracos livres; $\sigma_n(E)$ e $\sigma_p(E)$ são as seções de choque de captura para “rearmadilhamentos” de cargas livres; $\sigma_{mn}(E)$ e $\sigma_{np}(E)$ são as seções de choque de recombinação de cargas livres.

Estas equações podem ser simplificadas admitindo somente dois tipos de estados localizados, um estado discreto de armadilha de elétron com energia E_t , onde $E_c > E_t > E_{D_n}$, e outro estado discreto de centro de recombinação de buraco, com energia E , onde $E_F > E > E_{D_p}$.

Com estas condições, descritas acima, a concentração de elétrons armadilhados toma a forma:

$$\int_{E_{D_n}}^{E_c} N(E)f(E)dE \rightarrow n \quad (3.21)$$

a concentração de armadilhas vazias estaria dado por:

$$\int_{E_{D_n}}^{E_c} N(E)(1 - f(E))dE \rightarrow N - n \quad (3.22)$$

e a concentração de centros de recombinação disponíveis fica:

$$\int_{E_{D_p}}^{E_F} N(E)(1 - f(E))dE \rightarrow m \quad (3.23)$$

Adicionalmente, uma vez que os níveis de energia das armadilhas e centros de recombinação possuem somente um valor, o mesmo ocorrerá para as seções de choque $\sigma_n(E)$ e $\sigma_{mn}(E)$. Finalmente vamos supor que somente elétrons armadilhados são termicamente excitados durante a estimulação térmica (isto significa que $p_p = 0$), ou seja $n_v = 0$ ⁶.

Usando a equação (3.18) e as aproximações dadas pelas equações (3.21), (3.22) e (3.23), as equações (3.19) e (3.20) tornam-se:

$$\frac{dn_c}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) - n_c(N - n)A_n - n_cmA_{mn} \quad (3.24)$$

e

$$\frac{dn_v}{dt} = 0 \quad (3.25)$$

⁶No tratamento a seguir, sempre será assumido que o sinal TL é estimulado pelo desarmadilhamento de elétrons. Da mesma forma, pode-se adotar que os buracos são termicamente instáveis, porem isso não mudaria em nada a forma das equações.

onde $A_n = v_n \sigma_n$ é a probabilidade de rearmadilhamento e $A_{mn} = v_n \sigma_{mn}$ é a probabilidade de recombinação (ambas expressas em unidades de volume por unidade de tempo). As concentrações de elétrons nas armadilhas e de buracos nos centros de recombinação disponíveis são dadas por:

$$\frac{dn}{dt} = n_c(N - n)A_n - ns \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (3.26)$$

e

$$\frac{dm}{dt} = -n_c m A_{mn} \quad (3.27)$$

Além disso, levamos em conta a neutralidade de carga:

$$m = n_c + n \quad (3.28)$$

veja que:

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dn}{dt} \quad (3.29)$$

assim, a intensidade TL emitida é dada pelo retorno do sistema ao equilíbrio com:

$$I_{TL} = -\eta \frac{dm}{dt} \quad (3.30)$$

onde η é a eficiência radiativa do processo e é uma constante. Se todos os eventos de recombinação produzirem fótons e todos os fótons forem detectados tem-se $\eta = 1$.

As equações acima representam o sistema de equações de taxas que descrevem o tráfico de elétrons durante o aquecimento do sistema que foi inicialmente perturbado de seu equilíbrio. Elas formam um conjunto de equações diferenciais acopladas de primeira ordem, são não-lineares, e não possuem solução analítica. Quando sujeitas a restrições e simplificações, descrevem o modelo mais simples que pode ocorrer em um processo TL. Este modelo simples é conhecido como de 1-armadilha/1-centro e é base de muitas análises do fenômeno TL (Chen & McKeever, 1997).

Modelo de 1-armadilha/1-centro

Um esquema simples do modelo de 1-armadilha/1-centro pode ser visto na Fig. 3.12. No estado inicial, depois da irradiação, a concentração de elétrons nas armadilhas é $n(0)$ e a concentração de centros de recombinação disponíveis é $m(0)$. Quando o material está sendo aquecido, considera-se que a probabilidade de ocorrer liberação térmica dos elétrons armadilhados para a BC aumenta segundo a equação (3.18). Dessa forma a concentração de elétrons nas armadilhas $n(t)$, diminui, e a concentração na BC, $n_c(t)$ aumenta. Esses elétrons livres possuem uma probabilidade A_n de serem recapturados pela mesma armadilha e A_{mn} de se recombinarem em centros de recombinação.

Quando a recombinação acontece, há emissão de luz TL e a concentração de centros disponíveis $m(t)$ diminui. Na medida em que a temperatura cresce, a probabilidade de liberação térmica dos elétrons armadilhados é tão alta que não há mais recaptura, a população de elétrons na armadilha se esgota e o sinal TL diminui.

Fig. 3.12. Representação dos níveis de energia no modelo de 1-armadilha/1-centro.

Em seguida definiremos mais outras simplificações e aproximações para obter uma expressão analítica que relacione a intensidade TL (I_{TL}) com a temperatura.

3.5.3 Quasiequilibrium

A aproximação de quasiequilibrium (QE) é a mais importante para simplificação das equações (3.24) a (3.30). Nessa aproximação a variação da concentração de elétrons livres na BC é considerada sempre pequena durante a leitura TL, ou seja, esses elétrons têm um tempo de vida muito curto na BC. Mais precisamente, a variação da concentração de elétrons na BC é bem menor do que a variação da concentração de elétrons armadilhados e centros de recombinação disponíveis, ou seja:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right| \quad (3.31)$$

Essa aproximação, combinada com a suposição de que a concentração inicial de elétrons na BC é pequena ($n_c(0) = n_{c0} \simeq 0$), leva à não acumulação de cargas na BC, ou seja, o tempo de vida desses elétrons é pequeno. Dessa forma temos que:

$$-\frac{dn}{dt} \simeq -\frac{dm}{dt} = I_{TL} \quad (3.32)$$

de modo que:

$$I_{TL} = \frac{ns \exp(-E_t/kT) m \sigma_{mn}}{[(N - n) \sigma_n + m \sigma_{mn}]} \quad (3.33)$$

ou

$$I_{TL} = ns \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) m \sigma_{mn} \left[1 - \frac{(N - n) \sigma_n}{(N - n) \sigma_n + m \sigma_{mn}} \right]. \quad (3.34)$$

A equação (3.34) é chamada equação geral de uma armadilha para emissão TL, onde o termo entre colchetes é a probabilidade de elétrons excitados termicamente não serem rearmadilhados e a razão $(N - n)\sigma_n/m\sigma_{mn}$ é a razão da probabilidade de rearmadilhamento pela probabilidade de recombinação.

Agora serão introduzidas outras aproximações relacionadas às probabilidades de transição entre elétrons, pois não se conhece a forma de n e m que são funções de tempo e temperatura.

3.5.4 Cinética de primeira ordem

Randall & Wilkins (1945a,b) foram os primeiros a desenvolverem uma expressão analítica para explicar o processo da TL. Eles admitiram que o processo de rearmadilhamento é muito menor durante o período de relaxação térmica, ou seja, $m\sigma_{mn} \gg (N - n)\sigma_n$. Então a equação (3.34) fica:

$$I_{TL} = ns \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \quad (3.35)$$

pela equação (3.32), temos:

$$-\frac{dn}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right). \quad (3.36)$$

Note que $dn/dt \propto n$ que representa uma relação de primeira ordem.

Integrando de $t = 0$ até t , e usando uma taxa de aquecimento β constante:

$$T(t) = T_0 + \beta t \implies dT = \beta dt, \quad (3.37)$$

obtem-se a expressão de Randall-Wilkins para a intensidade TL:

$$I_{TL} = n_0 s \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{kT'}\right) dT'\right] \quad (3.38)$$

onde n_0 é o valor inicial de n em $t = 0$, e T' é a variável de integração que representa a temperatura. A área sob a curva pode ser calculada assim:

$$\text{Área} = \int_{T_0}^{\infty} I_{TL}(T) dT = - \int_{m_0}^{m_f} \frac{dT}{dt} dm = -\beta \int_{m_0}^{m_f} dm = \beta m_0 = \beta n_0 \quad (3.39)$$

Aqui foi considerado $m_f = n_f = 0$. Portanto quando são comparadas curvas TL obtidas com diferentes taxas de aquecimento e representadas em contagens por unidade de tempo, espera-se que tenham a mesma área, pois deve ocorrer o mesmo número de recombinações durante a leitura.

As propriedades da função (3.38) são ilustradas na Fig. 3.13, para:

- a. Variações com n_0 para E_t , β e s constantes
- b. Variações com E_t para n_0 , β e s constantes
- c. Variações com β para E_t , n_0 e s constantes
- d. Variações com s para E_t , n_0 e β constantes

É importante citar duas características importantes das curvas TL de cinética de primeira ordem. Uma é visualizada na Fig. 3.13a na qual a posição do pico se mantém fixa quando varia-se a concentração inicial de elétrons nas armadilhas. Isso ocorre por que n_0 aparece como uma constante multiplicativa na equação (3.38). Isso significa que a posição do pico é independente da dose absorvida e da aplicação dos tratamentos térmicos. Outra característica é a assimetria do pico TL, onde o lado esquerdo é mais largo que o direito.

3.5.5 Cinética de segunda ordem

Ao contrário da hipótese de Randall & Wilkins, Garlick & Gibson (1948) consideraram que o rearmadilhamento domina em relação a recombinação, ou seja $m\sigma_{mn} \ll (N - n)\sigma_n$. Substituindo esta inequação em (3.34) junto com as condições $N \gg n$ e $n = m$, temos:

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = s \left(\frac{\sigma_{mn}}{N\sigma_n} \right) n^2 \exp \left(-\frac{E_t}{kT} \right). \quad (3.40)$$

Nota-se que $dn/dt \propto n^2$ que representa uma relação de segunda ordem. Com a hipótese adicional de $\sigma_{mn} = \sigma_n$, a integração da equação (3.40) dá:

$$I_{TL} = \left(\frac{n_0^2}{N} \right) s \exp \left(-\frac{E_t}{kT} \right) \left[1 + \left(\frac{n_0 s}{\beta N} \right) \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_t}{kT'} \right) dT' \right]^{-2} \quad (3.41)$$

Note que esta equação, também pode ser obtida supondo que $\sigma_{mn} = \sigma_n$ e $m \cong n$. As propriedades da função (3.41) são ilustradas na Fig. 3.14, para as mesmas condições graficadas na cinética de primeira ordem.

As diferenças entre os modelos de primeira e segunda ordem são: a posição do pico move-se para temperaturas maiores quando varia-se a concentração inicial de elétrons armadilhados n_0 . Este comportamento pode ser explicado através da hipótese de que ocorre mais recaptura do que recombinação de elétrons, dessa forma, há um atraso da emissão TL, pois diferentemente do modelo de primeira ordem, elétrons que estão na banda de condução são recapturados pelas armadilhas antes de recombinarem-se, o que causa emissão TL em temperaturas mais altas; e as curvas TL são mais simétricas.

Fig. 3.13. Propriedades da equação (3.38) de cinética de primeira ordem. (a) Variando n_0 . (b) Variando E_t . (c) Variando β . (d) Variando s .

Fig. 3.14. Propriedades da equação (3.41) de cinética de segunda ordem. (a) Variando n_0/N . (b) Variando E_t . (c) Variando β . (d) Variando s .

3.5.6 Cinética de ordem geral

Considerando as expressões produzidas pelas hipóteses de Randall & Wilkins e Garlick & Gibson (equações (3.38) e (3.41)), May & Partridge (1964) propuseram uma equação empírica para cinéticas TL de ordem geral, dada por:

$$I_{TL} = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.42)$$

onde s' tem dimensões de $\text{m}^{3(b-1)}\text{s}^{-1}$ e b é definido como parâmetro de ordem geral, que pode ter qualquer valor, não necessariamente 1 ou 2. A integração desta equação para $b \neq 1$ produz:

$$I_{TL} = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \left((b-1)\frac{s''}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.43)$$

onde $s'' = s' n_0^{(b-1)}$. A dificuldade com o desenvolvimento empírico da equação de ordem geral reside principalmente na complexidade de dar um significado da mudança do parâmetro s' com relação à mudança da ordem da cinética. Para superar este problema [Rasheedy \(1993\)](#) introduziu uma modificação na equação (3.42) ficando:

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{n^b}{N^{b-1}}\right) s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.44)$$

que se reduz às equações de 1ª e 2ª ordem quando $b = 1$ e $b = 2$. A integração desta equação resulta:

$$I_{TL} = n_0^b s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) N^{(1-b)} \left[1 + \frac{s(b-1)(n_0/N)^{(b-1)}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.45)$$

que remove a dificuldade na interpretação de s' .

3.5.7 Análise das curvas TL e determinação de parâmetros

Muita informação relacionada ao processo de armadilhamento e liberação de elétrons na termoluminescência de um material pode ser obtida a partir de um espectro TL, no qual, a forma e a posição de um pico TL em particular pode dar informação sobre os diversos parâmetros do processo. Parâmetros como: profundidade de armadilha, E_t (eV), fator de frequência, s (s^{-1}), e taxas de rearmadilhamento, podem ser calculados facilmente através de análises gráficas convencionais.

Modelos e mecanismos físicos que governam a TL, junto com vários métodos de cálculo dos parâmetros TL, antes mencionados, são discutidos ao detalhe nos textos de [McKeever \(1985\)](#) e [Chen & McKeever \(1997\)](#). No entanto, aqui serão desenvolvidos alguns destes métodos em forma sucinta visando usá-los em conjunto em uma posterior análise experimental.

Método de subida inicial

Nos modelos de cinética de primeira e segunda ordem observa-se que para baixas temperaturas ($T \cong T_0$), a intensidade TL pode ser descrita como:

$$I(T) = C \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (3.46)$$

onde C é uma constante que inclui todas as dependências dos outros parâmetros. Nessa aproximação, todas as armadilhas, centros de recombinação e em alguns casos, estados interativos, podem ser considerados constantes, ou seja; $n \cong n_0$. Nesse sentido, a equação (3.46) não depende mais da ordem da cinética e pode ser utilizada para qualquer ordem de cinética TL com boa aproximação.

Um gráfico de $\ln(I)$ vs $\frac{1}{T}$ para pontos experimentais abaixo do 10% da altura máxima do pico, garante um desvio padrão menor que 5% no cálculo da energia de ativação, isto para picos isolados (Christodoulides, 1985). No entanto, como mencionado acima, em TL é muito comum ter vários picos sobrepostos. Para estes casos a amostra pode ser pré-aquecida até uma temperatura T_{STOP} depois esfriada e seguidamente aquecida, isto várias vezes, a medida que aumenta T_{STOP} . Neste esquema, para cada ciclo um gráfico de $\ln(I)$ vs $\frac{1}{T}$ é plotado, obtendo assim, várias energias de ativação que podem ser relacionadas aos picos TL presentes na curva (Nahum & Halperin, 1962; Gobrecht & Hofmann, 1966). Melhorias e limites de aplicação para este método são discutidos por Halperin *et al.* (1960).

Método de várias taxas de aquecimento

Como foi discutido na Sec. 3.5.4, se mudarmos a taxa de aquecimento β numa leitura TL, a forma do pico em questão é alterada, tanto na forma como na posição da sua temperatura máxima T_m .

Na equação (3.38), de cinética de primeira ordem, nota-se que para um máximo de intensidade TL como $\frac{dI(T_m)}{dT} = 0$, então aplicando esta condição chegamos a:

$$\frac{E_t \beta}{k T_m^2} = s \exp\left(-\frac{E_t}{k T}\right). \quad (3.47)$$

Agora se usamos dois valores diferentes de β , β_1 e β_2 , com máximos em T_{m1} e T_{m2} respectivamente, e os substituímos em (3.47) obteremos duas equações, que ao serem divididas, dá como resultado:

$$E_t = k \left(\frac{T_{m1} T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \right) \ln \left(\frac{\beta_1 T_{m2}^2}{\beta_2 T_{m1}^2} \right) \quad (3.48)$$

substituindo o valor de E_t na equação (3.47), podemos obter o valor de s .

Com relação a isto Hoogenstraaten (1958) propôs o uso de várias taxas de aquecimento linear, assim a equação (3.47) é arrumada de tal modo que:

$$\ln \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right) = \ln \left(\frac{s k}{E_t} \right) + \frac{E_t}{k} \left(\frac{1}{T_m} \right) \quad (3.49)$$

então um gráfico de $\ln(T_m^2/\beta)$ vs $1/T_m$ produziria uma reta com coeficiente angular $-E_t/k$ da qual E_t é facilmente avaliado. Por outro lado, a extrapolação quando $\frac{1}{T_m} \rightarrow 0$ fornece o valor de $\ln(sk/E_t)$ do qual s pode ser calculado. Toda esta análise foi feita considerando uma cinética de primeira ordem, no entanto ela pode-se estender para outras cinéticas com muito boa aproximação (Chen & McKeever, 1997).

Um desenvolvimento mais rigoroso foi aplicado por Chen & Winer (1970) mostrando que este método é aplicável para cinéticas de ordem geral. Assim, com o uso de argumentos similares aos aqui mostrados, Chen & Winer (1970) obtiveram uma expressão geral para o método de várias taxas de aquecimento:

$$I_m^{b-1} \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right)^b = (sn_0)^{-1} \left(\frac{n_0 E_t}{bk} \right)^b \exp \left(\frac{E_t}{kT_m} \right) \quad (3.50)$$

onde b representa a ordem da cinética e I_m é a intensidade máxima do pico posicionado em T_m . Um gráfico de $\ln \left[I_m^{b-1} (T_m^2/\beta)^b \right]$ vs $1/T_m$ produz uma linha com pendente E_t/k .

3.6 Teoria do campo cristalino

Em um cristal iônico, incluindo aí o de silicato, natural ou sintético, contendo átomos estranhos ao cristal, chamados de *impurezas*, a ação de íons do cristal vizinhos a uma impureza é um tema de muita importância. Esta ação é chamada de efeito de campo cristalino. Neste trabalho, o enfoque está nos minerais naturais (às vezes artificiais) de silicatos que, por terem sido formados no subsolo, em geral, há muito tempo passado, encerraram dentro da sua rede cristalina, um número muito grande de átomos estranhos.

Os estudos já concluídos em alguns minerais naturais nacionais, no nosso laboratório, têm revelado que, a maioria das impurezas não tem papel na definição das propriedades de centros de cor, de luminescência térmica (TL) ou ópticamente estimulada (OSL) e centros paramagnéticos, responsáveis pelo processo de EPR.

Os íons alcalinos em geral atuam como compensadores de cargas que, frequentemente acontecem. Por exemplo, é muito comum o Al^{3+} substituir o Si^{4+} no tetraedro SiO_4 , tijolo básico dos silicatos, causando um desequilíbrio de carga positiva. Um íon M^+ alcalino vizinho é então atraído para a compensação de carga.

Porém, as propriedades dos centros de cor, de TL e de EPR dependem muito dos íons de metais de transição, também chamados de íons do grupo do ferro, os mais importantes dentre eles sendo Fe, Mn, Cr, Co e Ti. Essas impurezas, via de regra, alojam-se num espaço poliédrico regular, ou distorcido, em cujos vértices ficam

ânions como O^{2-} , OH^- , etc., denominados *ligantes*. Este poliedro cria um campo cristalino (CC) eletrostático ao qual fica sujeito o íon de metal de transição. Os poliedros (ou ambientes) comuns são tetraedros, cubos, octaedros e dodecaedros, muito freqüentemente eles estão distorcidos.

Entre outros efeitos o CC ocasiona uma mudança significativa nos níveis de energia dos íons que auxiliam no estudo de coloração dos cristais por transições que ocorrem entre esses níveis quando excitados por algum agente. Outro efeito importante que veremos é sobre o espectro de EPR.

3.6.1 Estrutura de átomos com muitos elétrons

Na primeira metade do século XX, muitos físicos e químicos dedicaram-se ao estudo da estrutura dos átomos. Inúmeras importantes publicações trataram do assunto, mas, aqui vamo-nos referir a uma só, a de [Condon & Shortley \(1991\)](#), inicialmente lançada em 1935. O foco central consistia em calcular os níveis de energia de um átomo com vários elétrons onde as principais interações entre as partículas são coulombianas. O efeito relativístico é desprezado. Assim, em um átomo com N elétrons se movendo em torno de um núcleo de carga Ze , parte-se da hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2\mu} \mathbf{p}_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \xi(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.51)$$

onde $\xi(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$ é o termo de interação spin-órbita. Uma aproximação, que se tornou muito importante, é a chamada de campo central $U(r)$, onde cada elétron se move neste campo. Resolve-se, então, a equação de Schrödinger:

$$E\phi = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_i + U(r_i) \right] \phi \quad (3.52)$$

também se usa a teoria de perturbação, tomando como potencial de perturbação (V_p):

$$H - E = V_p = \sum_{i=1}^N \left[\xi(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i - \frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.53)$$

As soluções da equação (3.52) são especificadas por um conjunto completo de N conjuntos individuais de números quânticos n, l, m_l, m_s ou n, l, j, m . A imposição do princípio de Pauli e, em consequência para um dado conjunto n, l , devido aos possíveis valores de m_l , no total de $2l + 1$ e mais dois estados possíveis devido ao spin, forma-se uma *camada fechada* quando todos esses níveis estiverem ocupados. Cada camada fechada é indicada com $(nl)^\nu$, onde ν é o número total de elétrons que podem ser

acomodados. Assim, o argônio tem as seguintes camadas fechadas: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Os elétrons de uma camada incompleta são elétrons de valência.

Átomos de particular interesse neste trabalho foram em conjunto chamados de metais de transição de primeira espécie. São eles caracterizados por terem um ou mais (até nove) elétrons d de valência, exceto ^{24}Cr e ^{29}Cu , que têm um elétron $4s$ além de respectivamente, 5 e 9 elétrons d .

Assim, para estudar a ação externa, por exemplo; coulombiana, sobre um átomo de um metal de transição, é necessário conhecer os estados possíveis de energia de cada átomo. Uma aproximação que se adota para isso consiste em acrescentar ao potencial central $U(r)$, potenciais de interação direta e de “*exchange*” que os elétrons veriam da camada fechada. Detalhes desses potenciais podem ser vistos no livro de [Condon & Shortley \(1991\)](#).

O estudo das configurações atômicas tendo mais de um elétron fora da camada fechada, pode ser feito usando o chamado esquema de acoplamento $L-S$ ou de Russell-Saunders, ou de acoplamento jj . Nesse esquema admite-se que a interação spin-órbita é muito fraca. Por tal motivo a hamiltoniana comuta com o momento angular orbital total $\mathbf{L} = \sum_{i=1} \mathbf{L}_i$ e com o momento angular do spin total $\mathbf{S} = \sum_{i=1} \mathbf{S}_i$.

O momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, também, comuta com a hamiltoniana. Um estado neste esquema pode, por isso, ser indicado com L, S, M_L, M_S ou L, S, J, M . O número N' representa os elétrons fora da camada fechada e N nesta. Assim, além dos números quânticos dos elétrons da camada fechada, são necessários aqueles relativos a elétrons (nl) dos N' fora da camada.

No esquema de acoplamento $L-S$, o conjunto de $(2S+1)(2L+1)$ estados, pertencentes a uma configuração definida com L e S definidos, é chamado de termo. A quantidade $(2S+1)$ denomina-se *multiplicidade* (é o número de valores J , portanto o número de níveis no termo se $L \geq S$). $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ são designados por $S, P, D, F, \dots$. Na tabela [3.1](#) temos os termos de estado fundamental de íons de metal de transição, com as respectivas configurações.

3.6.2 Potencial eletrostático devido ao campo cristalino

O interesse central aqui consiste em estudar a estrutura de níveis de energia, que resultam devido à interação de elétrons d de um íon de metal de transição da tabela [3.1](#), com os ânions em sua volta dentro do cristal. Como já vimos, esses ânions são chamados ligantes e ocupam, em geral, vértices de um poliedro regular que, na maioria das vezes está distorcido. O problema é, portanto, resolver a equação de Schrödinger

Tabela 3.1: Estados de valência dos íons do grupo do ferro, configuração eletrônica e termos de desdobramento num campo cristalino octaédrico.

Cu $3d^{10} 4s^1$											Cu ²⁺	Cu ⁺
Ni $3d^8 4s^2$									Ni ⁴⁺	Ni ²⁺		
Co $3d^7 4s^2$								Co ³⁺	Co ²⁺			
Fe $3d^6 4s^2$					Fe ⁴⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ⁺				
Mn $3d^5 4s^2$	Mn ⁷⁺	Mn ⁶⁺	Mn ⁵⁺	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺	Mn ⁺	Mn ⁰				
Cr $3d^5 4s^1$	Cr ⁶⁺	Cr ⁵⁺		Cr ³⁺	Cr ²⁺	Cr ⁺						
V $3d^3 4s^2$	V ⁵⁺	V ⁴⁺	V ³⁺	V ²⁺								
Ti $3d^2 4s^2$	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	Ti ²⁺									
Configuração eletrônica	$3d^0$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$	
elétrons d^n	0	1	2	3	4	5	6(4)	7(3)	8(2)	9(1)	10(0)	
Spin $S = n \cdot \frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	
$2S + 1$	1	2	3	4	5	6	5	4	3	2	1	
^{2S+1}L	¹ S	² D	³ F	⁴ F	⁵ D	⁶ S	⁵ D	⁴ F	³ F	² D	¹ S	
Termo de desdobramento de campo octaédrico	S	D	F	F	D	S	D	F	F	D	S	
	¹ S ¹ A _{1g}	² D ² E _g ² T _{2g}	³ F ³ A _{2g} ³ T _{2g} ³ T _{1g}	⁴ F ⁴ A _{2g} ⁴ T _{2g} ⁴ T _{1g}	⁵ D ⁵ E _g ⁵ T _{2g}	⁶ S ⁶ A _{1g}	⁵ D ⁵ E _g ⁵ T _{2g}	⁴ F ⁴ A _{2g} ⁴ T _{2g} ⁴ T _{1g}	³ F ³ A _{2g} ³ T _{2g} ³ T _{1g}	² D ² E _g ² T _{2g}	¹ S ¹ A _{1g}	

com a seguinte hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_{i,j} \frac{Ze^2}{r_{ij}} \quad (3.54)$$

Ze sendo a carga dos ligantes (supondo todas iguais) e, $\mathcal{H}$ a hamiltoniana (3.51). O segundo termo de (3.54) é o potencial eletrostático devido aos ligantes e será indicado como V_{ij} . Este será tratado como um termo de perturbação.

Na Fig. 3.15 apresenta-se a disposição dos vetores posição no caso de um só elétron a uma distancia $\mathbf{r}_j$ da origem (núcleo do átomo) e do ligante $\mathbf{r}_i$

então o potencial de campo cristalino será dado por:

$$V_{ij} = \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (3.55)$$

Z_i é a carga do ligante e e é o módulo da carga do elétron. Agora para resolver este problema faremos uso de várias aproximações citadas no livro de Jackson (1999).

Fig. 3.15. Sistema átomo-ligante. Aqui $\mathbf{r}_i$ é o vetor de posição do ligante com relação ao núcleo e $\mathbf{r}_j$ é o vetor que liga o elétron com o núcleo.

O potencial em $\mathbf{r}_j$ devido a uma carga pontual em $\mathbf{r}_i$ é dado por:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \gamma) \quad (3.56)$$

onde $r_{<}$ ($r_{>}$) é o pequeno (grande) de $|\mathbf{r}_j|$ e $|\mathbf{r}_i|$, e γ é o ângulo entre esses dois vetores. Agora segundo o teorema de adição Harmônicos esféricos podemos expressar $P_l(\cos \gamma)$ em termos de seus harmônicos esféricos respectivos:

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_j) Y_{lm}(\theta_i, \phi_j) \quad (3.57)$$

juntando estas duas últimas equações temos:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_j) Y_{lm}(\theta_i, \phi_j) \quad (3.58)$$

no entanto observa-se que a relação $\cos \gamma = \cos \theta_i \cos \theta'_j + \sin \theta_i \sin \theta'_j \cos(\phi_i - \phi'_j)$ é válida, (Fig. 3.15), sendo que $\gamma \equiv \gamma(\theta_i, \theta_j)$. Então finalmente a expressão para o campo cristalino é:

$$V_{ij} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \left| \sum_i z_i e^2 Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_j) \right| \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}(\theta_i, \phi_j) \quad (3.59)$$

para simplificar esta expressão definimos:

$$C_l^m = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_i z_i e^2 Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_j) \quad (3.60)$$

$$R_l(r) = \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} = \frac{r_j^l}{r_i^{l+1}} \quad (3.61)$$

então temos:

$$V_{ij} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_l^m R_l(r) Y_{lm}(\theta_i, \phi_j) = \sum V_l^m \quad (3.62)$$

com $Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l-m}$. Certas limitações são impostas para C_l^m devido à simetria do seu entorno. Por exemplo, se o íon é um centro de inversão os harmônicos com l ímpar são anulados por simetria. Na verdade V_{ij} precisa que $C_l^m = (-1)^m C_l^{m*}$.

A atuação de cada termo sobre os níveis de energia do íon resultando nos desdobramentos desses níveis, depende da intensidade do CC em relação às interação eletrostática e spin-órbita (SO). A teoria de CC distingue 3 situações

1. Campo cristalino fraco: $\mathcal{H}_{CC} < \mathcal{H}_{SO}$. A influencia da interação do spin-órbita nos níveis de energia é maior do que a dos ligantes.
2. Campo cristalino intermediário: $\mathcal{H}_{CC} > \mathcal{H}_{SO}$. O potencial dos ligantes é mais forte do que o acoplamento spin-órbita.
3. Campo cristalino forte: $\mathcal{H}_{CC} >$ energia de repulsão eletrostática responsável pelo acoplamento spin-órbita.

Para metais de transição aplicam-se as aproximações de CC intermediário ou forte.

3.6.3 Parâmetros de campo cristalino e diagramas de Tanabe-Sugano

Em íons de metal de transição sob ação de um campo cristalino, para cada número de elétrons na camada $3d$, pode-se traçar um diagrama de energia mostrando a variação dos níveis desdobrados devido à ação desse CC com o parâmetro Δ o qual está relacionado à intensidade do campo ligante. Os arranjos mais comuns dos ligantes, obedecendo à condição de minimização de energia, são o octaédrico e o tetraédrico.

Os diagramas $E \times \Delta$ são conhecidos como diagramas de Orgel e foram expandidos por Tanabe & Sugano (1954a,b) e Sugano *et al.* (1970); em cujos trabalhos mostraram como o CC separa os estados, predizendo teoricamente os níveis de energia e a variação com a intensidade do CC para íons de metal de transição numa simetria octaédrica.

A complexidade dos diagramas de energia aumenta com o número de elétrons na camada $3d$ do íon em questão. Originalmente, Tanabe & Sugano apresentaram os diagramas em termos de E/B para as energias associadas às transições eletrônicas e Dq/B para a intensidade do campo cristalino, onde B é o parâmetro de Racah que é uma medida da intensidade de repulsão eletrônica entre os elétrons nos orbitais $3d$,

Fig. 3.16. Diagramas de níveis de energia para d^3 (Cr^{3+}) em campo octaédrico. (a) Termos de íon livre para o Cr^{3+} ($3d^3$). (b) Valores diferentes de B e C com $Dq = 0$. (c) Desdobramento dos termos baixos 4F , 4P e 2G em campo octaédrico (O_h) plotado contra um campo cristalino forte $\Delta = 10Dq$. (d) Níveis do Cr^{3+} em Al_2O_3 . (e) Espectro do Cr^{3+} em Al_2O_3 onde D é a densidade óptica.

que resultam nos estados ^{2S+1}L e apresenta valores menores em matrizes cristalinas em relação ao íon livre.

O parâmetro Δ pode ser determinado experimentalmente através do espectro de AO, é dado, para arranjo octaédrico, pela relação:

$$\Delta = 10Dq = \frac{Z_L e^2 r^4}{6R^5} = E(e_g) - E(t_{2g}) \quad (3.63)$$

onde: Z_L é a carga dos ligantes, e a carga do elétron, r é a distância média entre núcleo e elétron $3d$, R é a distância íon central - ligante.

Pela equação anterior se extrai que, como a perturbação dos níveis de energia do íon central cai com a quinta potência da distância entre o íon e o ligante, os espectros são determinados quase que completamente pelos íons vizinhos mais próximos, os ligantes. A coincidência entre os níveis de energia observados na prática e aqueles previstos pelo diagrama de Tanabe-Sugano é possível através de uma escolha conveniente de Δ/B nesse diagrama, possibilitando o conhecimento da intensidade de campo cristalino atuando sobre o íon de metal de transição.

3.7 Absorção óptica

Como já foi citado no início deste capítulo, a presença de defeitos num cristal, sejam estes intrínsecos ou extrínsecos, induzem a criação de níveis de energia no interior da banda proibida. É assim que um dos processos de absorção ou emissão de radiação eletromagnética ocorre através de transições dos centros entre seu estado fundamental e um dos seus estados excitados de menor energia. Neste processo estão envolvidos apenas os elétrons das camadas mais externas dos íons denominados elétrons ópticamente ativos. Mas nem sempre o fóton absorvido é emitido com o mesmo comprimento de onda λ . Na maioria dos casos existe uma perda de energia no processo.

Basicamente, quando luz de um só comprimento de onda passa através de um cristal, a energia destes fótons correspondem à diferença em energia dos estados fundamental e excitado do íon no cristal. Se isto acontecer, então existe absorção de energia, tal que:

$$h\nu = E_{\text{exc.}} - E_{\text{fun.}} \quad (3.64)$$

essa absorção determinará a cor do mineral. Esse é justamente o motivo pelo qual os defeitos pontuais num cristal também são chamados de *centros de cor*. A aparição ou não desse tipo de centro no mineral se deve principalmente a irradiações sofridas pelo cristal em condições naturais ou artificiais. Um exemplo disto é o cristal de quartzo incolor que deve sua transparência ao fato de não absorver luz na região do visível do espectro ($\sim 380 - 740$ nm), ou como a tanzanita azul que não absorve luz com comprimentos de onda relativos à cor azul ($\sim 440 - 485$ nm) ou como a zoisita verde que absorve comprimentos de onda na região do vermelho ($\sim 625 - 740$ nm) e o azul (Hunt *et al.*, 1973).

3.7.1 Processos eletrônicos na absorção óptica em minerais

Fótons de luz visível são absorvidos em minerais por vários processos. A variedade de processos de absorção e sua dependência com seu comprimento de onda, permite que possamos obter informação muito valiosa das características químicas e físicas do mineral (Burns, 1993).

Efeitos do campo cristalino

A ação de um CC nos níveis de energia de um átomo no seu interior faz com que eles se desdobrem e desloquem de suas posições originais. Esse levantamento da degenerescência energética orbital é a que também permite que um elétron seja removido

de um orbital mais baixo a outro mais alto por absorção de um fóton.

Como o CC influencia a estrutura do mineral, espera-se que a separação em energia dos orbitais eletrônicos também mude para um mesmo íon dependendo do ambiente em que ele se encontre. Para íons de transição do grupo do ferro, o CC age sobre os termos de íon livre fornecendo novos termos (estados multieletrônicos) correspondentes às representações irredutíveis do grupo pontual de simetria local. Um exemplo disto é o íon de Fe^{2+} que pode produzir absorção em diferentes posições do espectro dependendo de se ele se encontra em um ambiente tetraédrico, octaédrico ou suas variantes distorcidas. Discutiremos brevemente o efeito do CC nos íons de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Cr^{3+} , de especial interesse em nosso trabalho (Clark *et al.*, 1990; Clark, 1995; White & Keester, 1966). Todos eles têm elétrons $3d$ de valência.

Fe^{2+} ($3d^6, {}^5D$)

O íon de Fe^{2+} (ferroso) possui números de coordenação 6 e 4. O estado atômico total, 5D , deste íon num ambiente de simetria octaédrica, O_h , fornece desdobramentos em dois estados multieletrônicos, 5E_g e ${}^5T_{2g}$, sendo este último o estado de menor energia, portanto fundamental. Por outro lado, em um ambiente tetraédrico, T_d , o estado atômico se desdobra nos mesmos estados multieletrônicos mas o nível mais baixo de energia é o 5E_g . Observa-se que a multiplicidade do spin do estado total do íon livre (5) é mantida nos níveis desdobrados no ambiente cristalino, isso é verdade uma vez que esse ambiente não interage diretamente com os spins dos elétrons.

A única transição permitida de spin para o Fe^{2+} , ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, resulta numa banda larga e intensa em torno de 1000 nm. Assim, transições do nível fundamental ${}^5T_{2g}$ a outro nível de maior energia são proibidas pelo spin. Caso elas apareçam, as bandas correspondentes a essas transições são fracas.

Além da banda citada acima, também existe uma banda entre 1800 e 1900 nm atribuída a transições do íon num ambiente tetraédrico ou octaédrico altamente distorcido. Valores das transições proibidas estão na tabela 3.2 (Hunt & Salisbury, 1970a).

Fe^{3+} ($3d^5, {}^6S$)

Em geral, os íons do estado S (Fe^{3+} , Mn^{2+}) não têm bandas permitidas de spin, pois esse estado fundamental é simétrico e não se desdobra em nenhum CC. Em um ambiente cristalino octaédrico, o estado atômico fundamental 6S do Fe^{3+} se transforma no nível ${}^6A_{1g}$. As bandas pouco intensas do Fe^{3+} (férico) correspondem a transições proibidas de spin do estado fundamental ${}^6A_{1g}$ a níveis de maior energia (tabela 3.2).

Mn²⁺ (3d⁵, ⁶S)

É igual ao caso anterior, o íon de Mn²⁺ não é desdobrado pelo CC, todas as transições são proibidas pelo spin com bandas pouco intensas (Hunt & Salisbury, 1970b; Hunt *et al.*, 1973; Hunt, 1977).

Tabela 3.2: Transições proibidas de spin para Fe²⁺, Fe³⁺ e Mn²⁺.

Fe ²⁺	λ (nm)	Fe ³⁺	λ (nm)	Mn ²⁺	λ (nm)
${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	550	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	870	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	340
${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$	510	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	700	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$	370
${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	450	${}^6A_{1g} \rightarrow [{}^4A_{1g}, {}^4E_g]$	400	${}^6A_{1g} \rightarrow [{}^4A_{1g}, {}^4E_g]({}^4G)$	410
${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	430	${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	550	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$	450
		${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$	510	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$	550

Cr³⁺ (3d³, ⁴F)

O cromo pertence à primeira série dos metais de transição, o grupo do ferro. Sob forma trivalente apresenta a configuração [Ar]¹⁸ 3d. Estando com a camada externa incompleta, quando o íon se encontra numa matriz hospedeira cristalina, os elétrons nos orbitais 3d são fortemente afetados pelo CC local que tem origem no campo elétrico dos ânions que passam a circundar o cátion. Esta interação, que provoca o desdobramento dos níveis de energia do íon livre. A Fig. 3.17 mostra esquematicamente o efeito do CC octaédrico sobre os níveis de energia do íon livre de Cr³⁺. Para os níveis desdobrados do estado fundamental ⁴F, aparecem também a interação spin-órbita com distorção trigonal ou tetragonal.

No íon livre, os níveis de energia do Cr³⁺ são consequência da interação entre os 3 elétrons nos orbitais 3d. Como se trata de um sistema d^3 , $l = 3$, o spin total é $S = \frac{3}{2}$. O estado eletrônico do íon é denotado pelo termo espectroscópico ${}^{2S+1}L$. A máxima multiplicidade de spin $2S + 1 = 4$, e o valor do momento angular orbital total L é 3. Como $J = L - S$, temos que o momento angular total é $J = \frac{3}{2}$. Para $L = 3$ se atribui a letra F , portanto o estado eletrônico total do nível fundamental do íon de Cr³⁺ livre é ${}^4F_{3/2}$ com degenerescência orbital $(2L + 1) = 7$ e degenerescência de spin $(2S + 1) = 4$.

Quando o íon se encontra em um meio sólido a estrutura eletrônica é determinada pela magnitude e simetria do campo cristalino local, somada à estrutura intrínseca do íon. Em silicatos o sítio do íon de Cr³⁺ considerado como sendo circundado por 6 oxigênios formando uma simetria octaédrica aparece com maior frequência. Em um

Fig. 3.17. Níveis de energia do íon de Cr^{3+} e o desdobramento devido ao campo cristalino octaédrico e distorção trigonal ou tetragonal. São indicadas as degenerescências orbital $\times$ spin (Aragam & Bleaney, 1986).

campo octaédrico, o nível fundamental $^4F_{3/2}$ $7 \times$ degenerado desdobra-se em 2 tripletos e um singlete. Os tripletos são desdobrados pelo efeito de uma distorção do campo octaédrico e interação spin-orbita. A multiplicidade de spin é mantida nos níveis desdobrados como sendo 4, uma vez que o campo elétrico não atua diretamente sobre o spin do elétron. A degenerescência de spin é removida pela componente trigonal ou tetragonal do campo cristalino. A Fig. 3.18 mostra a separação dos tripletos em um singlete e um dubleto.

Os níveis de energia do Cr^{3+} em sítios de simetria octaédrica a uma dada intensidade de CC podem ser obtidos a partir dos diagramas de Tanabe-Sugano. Na Fig. 3.16 é apresentado o diagrama dos níveis de energia eletrônicos dos vários estados do Cr^{3+} em função da intensidade do campo cristalino octaédrico, calculados por Y. Tanabe & S. Sugano (Sugano *et al.*, 1970).

Transferência de carga

Este processo é descrito dentro da teoria de orbital molecular. Pictoricamente pode-se afirmar que um elétron, quando absorve energia, pode-se transferir entre cátions vizinhos ou cátions ligantes. Não obstante o que realmente acontece é uma transição a um estado excitado do íon (entre diferentes estados de valência) tal como ocorre entre

Fig. 3.18. Desdobramento dos níveis de energia do estado orbita 4F do íon de Cr^{3+} devido a campos cristalinos de simetrias octaédrica e tetragonal (Orton, 1968).

o Fe^{2+} e o Fe^{3+} . Em geral bandas de absorção ocasionadas pela transferência de carga são utilizadas em mineralogia, sendo estas muito mais intensas do que as observadas devido ao campo cristalino. Na maioria de minerais as bandas devido a processos de transferência de carga são observadas na faixa do UV, mas podem-se estender para o visível. Um exemplo disto é a cor vermelha que os compostos de Fe adquirem quando eles se oxidam (Hunt, 1977; Marfunin, 1979).

Em alguns minerais seus dois níveis de energia nos quais elétrons podem residir são: a Banda de Condução (BC), onde elétrons se movimentam livremente através da rede, e a Banda de Valência (BV), onde elétrons estão unidos aos átomos individuais. A diferença entre a BC e a BV é a Banda Proibida (BP). Em metais a BP é muito pequena ou não existe, em dielétricos a BP é muito grande, e em semicondutores a BP corresponde à energia de fótons na faixa de energia do visível e o infravermelho.

3.7.2 Espectroscopia infravermelha e processos vibracionais

A espectroscopia na região do infravermelho fornece muita informação em quanto à estrutura molecular dos compostos. Isto é possível porque a energia dos fótons infravermelhos é tão baixa que não provocam excitações eletrônicas nos átomos componentes, mas é suficiente para ocasionar vibrações e rotações dos átomos ou grupos de átomos como um todo⁷.

Para uma molécula poliatômica com N átomos, o número de modos normais de

⁷As ligações em uma molécula poliatômica ou na estrutura de um cristal se realizam de forma similar a pequenas massas unidas por molas, assim um sistema composto por N átomos pode vibrar com uma frequência que depende da força de cada mola e do peso das massas.

vibração é $3N - 6$ (modos fundamentais). Isso se deve a que o movimento completo desses átomos pode ser descrito por $3N$ graus de liberdade que representam o movimento de translação. Outros três graus de liberdade descrevem o movimento de rotação em relação ao centro de massa da molécula. Portanto, sobram $3N - 6$ graus de liberdade para a descrição dos movimentos vibracionais.

Além dos modos normais descritos acima, outras vibrações também podem acontecer como um múltiplo inteiro de uma frequência fundamental ou combinações delas. Uma absorção vibracional só poderá ser vista no espectro do infravermelho se a molécula responsável apresenta um momento de dipolo. Por exemplo, uma molécula simétrica, como N_2 , normalmente não é ativa no infravermelho, a menos que ela seja distorcida. Contudo, vibrações provenientes de dois ou mais modos vibracionais podem ocorrer a uma mesma frequência sendo, portanto, considerados modos degenerados.

Uma molécula isolada com modos degenerados pode mostrar vibrações em frequências ligeiramente diferentes em um cristal, isto por causa de influências não simétricas do campo cristalino. Tradicionalmente as frequências de vibrações fundamentais são caracterizadas com a letra ν e um subíndice, a saber, se a molécula tem vibrações ν_1 , ν_2 e ν_3 , então esta pode também ter harmônicos nas combinações $2\nu_1$, $3\nu_1$, $2\nu_2$, $\nu_1 + \nu_2$, e assim por diante. Cada harmônico de alta ordem ou combinação destes é tipicamente 30 a 100 vezes mais fraco que o último. Conseqüentemente o espectro do mineral pode ser bastante complexo.

Moléculas de água e íons hidroxila

Moléculas de água (H_2O) e íons hidroxila (OH) produzem absorções particulares em minerais de silicato. Uma molécula de água com $N = 3$, tem 3 vibrações fundamentais. Na molécula isolada de água (vapor) os modos fundamentais apresentam-se em 2738 nm (ν_1 alargamentos simétricos), 6270 nm (ν_2 , H-O-H angular) e 2663 nm (ν_3 alargamento OH assimétrico). Na água líquida o deslocamento das frequências devido à ligação do hidrogênio está em $\nu_1 = 3106$ nm, $\nu_2 = 6079$ nm e $\nu_3 = 2903$ nm. Na água sólida estas frequências ocorrem em $\nu_1 = 3105$ nm, $\nu_2 = 6060$ nm e $\nu_3 = 2941$ nm.

Na refletância o primeiro harmônico de alargamentos do íon hidroxila (OH) ocorre em 1400 nm e as combinações dos modos angulares H-O-H com os alargamentos OH são definidos em 1900 nm. Portanto, um mineral que possua uma banda de absorção em 1900 nm é sinal de que tem água na sua estrutura, mas um espectro que tenha uma banda em 1400 nm e não em 1900 nm indica que só contém moléculas hidroxila.

O íon de hidroxila tem somente uma modalidade de alargamento, e a posição do comprimento de onda depende muito do íon ao qual esta unido. Nos espectros de

minerais que contem íons OH, a absorção tipicamente está em torno de 2700 e 2800 nm, mas pode ocorrer em qualquer posição no intervalo de 2670 e 3450 nm. Contudo, a aparição do íon OH em sítios cristalográficos múltiplos de um mineral específico, é tipicamente atribuído a íons metálicos. Assim, pode haver mais de uma característica do OH. O harmônico OH-metal ocorre perto de 10000 nm (comumente este sinal se superpõe a uma forte banda devido à ligação Si-O, fundamental em silicatos). A combinação do harmônico OH-metal e do OH alargado ocorre perto de 2200 e 2300 nm. Espectros típicos de minerais são mostrados mostrados por [Hunt *et al.* \(1973\)](#).

Muita informação é o que a espectroscopia no infravermelho fornece à mineralogia, convertendo-se assim, em um método muito poderoso para estudar a estrutura e a composição dos minerais. Para citar um exemplo simples, a estrutura da banda em torno de 2200 nm devido à ligação Al-OH tem mostrado ser uma prova concreta da desordem e do grau de cristalinidade na mistura dos minerais dickita e kaolinita.

3.7.3 Medida de absorção óptica

Uma medida de absorção óptica (AO) é simplesmente uma medida da quantidade de luz absorvida por determinado material. Nesse contexto, este tipo de medida só pode ser realizada em materiais transparentes e semitransparentes muito finos e com faces muito lisas; isto para evitar espalhamento.

O equipamento utilizado para esta medida é o espectrofotômetro descrito na Sec. 4.2.4. Um esquema simplificado do seu funcionamento é mostrado a seguir:

Fig. 3.19. Esquema do funcionamento do espectrofotômetro de absorção óptica.

Na aquisição do espectro de AO, luz de uma fonte policromática (F) passa através de um monocromador (M), o feixe monocromático emergente incide sobre a amostra de espessura d , atravessando-a e atingindo o detector. Da comparação entre a intensidade

de luz que chega ao detector (I) com a intensidade de referência (I_0) pode-se determinar a *absorvância* do cristal como uma função do comprimento de onda em *nanômetros* (nm) ou da energia dos fótons, em eV ou cm^{-1} . Experimentalmente observa-se que:

$$dI = -\alpha I dx \quad (3.65)$$

onde dI é a variação da intensidade I , dx é um elemento infinitesimal da espessura d da amostra e α é o coeficiente de absorção.

Se integramos a equação anterior obtém-se:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (3.66)$$

que é conhecida como lei de Bugar-Lambert-Beer ([Marfunin, 1979](#)).

O coeficiente α é uma função da concentração dos defeitos ou íons absorvedores presentes no material, tal que $\alpha = \epsilon C$, onde C é a concentração dos absorvedores ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) e ϵ é o coeficiente de absorção molar ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Uma ilustração de um espectro de AO típico é dado a seguir.

Fig. 3.20. Espectro de absorção óptica. Comprimento de onda (λ) em nm, número de onda (k) em cm^{-1} , energia de transição (E) em eV, absorvância (A) em unidades arbitrárias e coeficiente de absorção (α) em cm^{-1} .

Na Fig. 3.20 distinguimos três regiões espectrais; ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho (IV). Na região UV e Vis podem ser observadas as excitações eletrônicas

tanto de átomos constituintes como de defeitos pontuais no cristal, Assim, para o grupo de elementos de transição, os orbitais desocupados possuem energias semelhantes às de um íon isolado, no entanto estes níveis de energia podem ser separados quando o íon está sob ação de um forte campo cristalino. A estrutura desse campo cristalino, e portanto, a separação dos níveis de energia, é fortemente dependente do ambiente no qual o íon está inserido no cristal. Estes níveis, contudo, são determinados pelo estado de *valência* do íon, o *número de coordenação*, a *simetria* do lugar que ocupa, o *tipo de ligantes*, a *distancia interatômica* metal-ligante e a extensão da *distorção* do lugar.

Na região do IV podem ser identificados grupos moleculares no cristal. Se considerarmos as ligações no cristal como de molas que unem átomos ou moléculas, então todo este sistema pode vibrar.

3.8 Ressonância paramagnética eletrônica

Nesta seção daremos as características básicas do fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). A discussão, aqui apresentada, com relação a este tema estará restrita aos fundamentos necessários para entender o fenômeno de EPR com vista a uma aplicação em espectroscopia para identificar defeitos em sólidos. As referências usadas foram: [Poole \(1996\)](#), [Weil *et al.* \(1994\)](#), [Johann-Martin Spaeth \(1992\)](#), [Ikeya \(1993\)](#), [Low \(1960\)](#), [Orton \(1968\)](#), [Marfunin \(1975, 1979\)](#).

3.8.1 Propriedades magnéticas de elétrons e núcleos

Cada elétron em uma órbita atômica tem um *momento angular orbital* devido ao seu movimento ao redor do núcleo. Associado com o momento angular está o *momento de dipolo magnético* μ_L que é proporcional ao momento angular orbital, isto é:

$$\mu_L = -\mu_B \mathbf{L} \quad (3.67)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9,274015 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$. Agora o momento de dipolo magnético μ_S associado ao spin do elétron é dado por:

$$\mu_S = -g_e \mu_B \mathbf{S} \quad (3.68)$$

onde $g_e = 2,002319$ é conhecido como fator g do elétron livre e $\mathbf{S}$ é o momento angular de spin do elétron. Então o operador momento de dipolo magnético μ , pode ser escrito em termos de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ segundo:

$$\mu = -\mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \quad (3.69)$$

onde o sinal negativo indica que μ e $\mathbf{S}$ são antiparalelos.

3.8.2 Elétron num campo magnético externo

Num sistema atômico, os momentos angulares são quantizados e, portanto, também o são os momentos dipolares magnéticos. Os autovalores de $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$ e $\mathbf{I}^2$ são:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 : & L(L+1)\hbar^2, & L_z : & m_L\hbar, m_L = -L, (-L+1) \dots, +L; \\ \mathbf{S}^2 : & S(S+1)\hbar^2, & S_z : & m_S\hbar, m_S = -S, (-S+1) \dots, +S; \\ \mathbf{I}^2 : & I(I+1)\hbar^2, & I_z : & m_I\hbar, m_I = -I, (-I+1) \dots, +I. \end{aligned} \quad (3.70)$$

A direção z é escolhida como eixo de quantização por convenção, e m_L , m_S e m_I são os números quânticos magnéticos.

No caso do elétron livre temos que $S = \frac{1}{2}$ e $m_S = \pm\frac{1}{2}$. As autofunções para S_z são denotadas por $|+\frac{1}{2}\rangle$ e $|-\frac{1}{2}\rangle$ e em geral têm $(2S+1)$ estados.

O valor da energia E do momento dipolar magnético num campo magnético estático $\mathbf{B}$ é:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}. \quad (3.71)$$

Se este campo magnético externo $\mathbf{B}$ estiver orientado na direção z e seu módulo for B_0 , então:

$$E = \mu_z B_0 \quad (3.72)$$

dá a energia que revela os estados de spin.

No chamado *efeito Zeeman* para o elétron livre tem-se:

$$E_S = +g_e\mu_B B_0 m_S \quad (3.73)$$

A diferença de energia para um valor particular do campo magnético estático B_0 entre um estado de spin $\frac{1}{2}$ e seu vizinho imediato é dado por:

$$\Delta E_S = g_e\mu_B B_0, \quad (3.74)$$

Uma onda eletromagnética que induz uma transição ressonante poderia, portanto, precisar a energia que satisfaça a seguinte *condição de ressonância*:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E = g_e\mu_B B_0 \quad (3.75)$$

onde ν é a frequência de radiação e λ é seu comprimento de onda. Nos sólidos, os fatores g em muitas amostras diferem, embora pouco, do elétron livre, devido à interação spin-órbita. Devido ao efeito de campo cristalino, em certos casos g pode tomar valor bem diferente de 2. O exemplo é o caso de Fe^{3+} num mineral de silicato.

3.8.3 Processo de magnetização macroscópica

Em geral o operador momento angular dependente do tempo no esquema de *Heisenberg* é escrito como:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \mathbf{J}] = \frac{i}{\hbar}(\mathcal{H}\mathbf{J} - \mathbf{J}\mathcal{H}), \quad (3.76)$$

onde $\mathcal{H}$ é o operador *Hamiltoniano* do sistema. Para elétrons livres num campo magnético, B_0 , paralelo ao eixo z , $\mathcal{H}$ está de acordo com as equações (3.68) e (3.71), assim:

$$\mathcal{H}_S = g_e\mu_B \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S} = g_e\mu_B B_0 S_z. \quad (3.77)$$

Então a equação (3.76) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \mathbf{S}] = \frac{i}{\hbar}g_e\mu_B B_0 \begin{pmatrix} [S_z, S_x] \\ [S_z, S_y] \\ [S_z, S_z] \end{pmatrix} = \frac{g_e\mu_B B_0}{\hbar} \begin{pmatrix} -S_y \\ +S_x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.78)$$

reduzindo à forma vetorial temos:

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \frac{g_e\mu_B}{\hbar}(\mathbf{B}_0 \times \mathbf{S}). \quad (3.79)$$

Mas em nossos experimentos não medimos um elétron só, e sim um ensemble de spins, consequentemente nossa avaliação será feita através de valores esperados de movimento segundo a mecânica quântica. Pode-se admitir as seguintes relações:

$$\mathbf{M}_S = \langle \boldsymbol{\mu}_S \rangle = -g_e\mu_B \langle S \rangle, \quad (3.80)$$

$$\hbar \frac{d\langle \mathbf{S} \rangle}{dt} = -g_e\mu_B (\langle \mathbf{S} \rangle \times \mathbf{B}_0) \quad (3.81)$$

onde os valores esperados de $\langle \mathbf{S} \rangle$ e $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ são devido ao momento angular do spin do elétron e ao momento dipolar magnético respectivamente. Então segundo (3.80) e (3.81), podemos obter as equações clássicas de movimento para a magnetização:

$$\frac{d\langle \mathbf{M}_S \rangle}{dt} = -\frac{g_e\mu_B}{\hbar}(\mathbf{M}_S \times \mathbf{B}_0) \quad (3.82)$$

a frequência de precessão é dada por:

$$\omega_S = \frac{|M_S|}{|S|} |\mathbf{B}_0| = \frac{g_e\mu_B B_0}{\hbar} \quad (3.83)$$

que descreve a *precessão de Larmor* para elétrons.

3.8.4 Ressonância Magnética

Num experimento de ressonância magnética a transição dipolar magnética é induzida entre níveis de energia do spin do elétron num campo magnético estático. Para induzir esta transição, caracterizada pelo número quântico m_S , um campo de microondas de frequência ω satisfazendo a seguinte condição de ressonância $\hbar\omega = \Delta E_S$, deve ser aplicado, com o campo magnético oscilante B_1 perpendicular ao campo magnético estático B_0 (o qual é paralelo ao eixo z).

Então o campo magnético total sobre a amostra é igual a:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 2B_1 \cos \omega t \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (3.84)$$

e operador hamiltoniano dependente do tempo será:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(t) &= g_e \mu_B B_0 S_z + 2g_e \mu_B B_1 S_x \cos(\omega t) \\ &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_W \cos(\omega t). \end{aligned} \quad (3.85)$$

A probabilidade de transição do $|- \frac{1}{2}\rangle$ para $|+ \frac{1}{2}\rangle$ $W(- \Rightarrow +)$ (absorção) o que é igual a $W(+ \Rightarrow -)$ (emissão induzida), pode ser calculada pela teoria de perturbação dependente do tempo, claro é desde que $B_1 \ll B_0$, que é o caso para a espectroscopia EPR. E o resultado geral é dado por:

$$\begin{aligned} W(- \Rightarrow +) &= W(+ \Rightarrow -) \\ &= \frac{1}{4} \hbar^2 \left| \langle -\frac{1}{2} | \mathcal{H}_W | +\frac{1}{2} \rangle \right|^2 g(\omega) \end{aligned} \quad (3.86)$$

onde $g(\omega)$ é uma função de forma. Usando os operadores levantadores e abaixadores ($J_+ = J_x + iJ_y$ e $J_- = J_x - iJ_y$) pode se obter a probabilidade de transição EPR para os elétrons, denotado como W_{EPR} :

$$W_{\text{EPR}} = \frac{1}{4} \gamma_e^2 B_1^2 g(\omega) \quad (3.87)$$

onde $\gamma_e = -g_e \mu_B / \hbar$ é o fator giromagnético para elétrons.

Assim, ambos níveis, $m_S = +\frac{1}{2}$ e $m_S = -\frac{1}{2}$ têm a mesma ocupação, $N_+ = N_-$ (Fig. 3.21), pela indução de transições de dipolo magnético na energia de microondas, poderiam ser transferidas desde o campo de microondas para o sistema de spin, desde que as probabilidades de absorção e emissão sejam iguais.

Portanto a transferência de energia do campo de microonda para o sistema de spin só é possível se o número de ocupação satisfaz a condição $N_+ < N_-$. Isto está indicado na Fig. 3.21 admitindo uma distribuição de Boltzmann na ocupação.

Fig. 3.21. (a) Níveis do elétron de Zeeman para o campo B_0 e transição dipolar magnética induzida pela microonda. (b) Ocupação dos níveis Zeeman do sistema de spin no equilíbrio térmico com a rede para $T > 0$.

Neste caso, a absorção de microonda pode ser observada se a frequência de microonda ω satisfizer a condição de ressonância $\hbar\omega = g_e\mu_B B_0$. Mantendo a frequência de microonda constante, a ressonância pode ser medida variando o campo magnético B_0 (Fig. 3.22).

Assim, uma absorção de microonda pode ser obtida somente enquanto a diferença de ocupação $N_+ - N_-$ for mantida. Se a transição dipolar magnética for a única transição presente, então a transição EPR rapidamente cai a zero (satura) assim que $N_+ = N_-$ for alcançada. No entanto, os átomos de impureza (íons paramagnéticos) e núcleos contidos no meio cristalino originam a chamada *relaxação spin-rede* e, fornece a base para que uma observação estacionária do EPR seja possível.

3.8.5 Relaxação spin-rede

A relaxação em cristais isolantes ocorre devido à presença de impurezas paramagnéticas e à difusão de spins eletrônicos. O spin eletrônico da impureza, sofre transições aleatórias devido a sua interação com fônons da rede (dependentes da temperatura), isto gera um campo magnético variável no tempo que cai com $\frac{1}{r^3}$ à medida que se distancia da impureza. Como é pela interação deste campo que os spins relaxam para a rede, vê-se que apenas núcleos próximos à impureza possuem probabilidade apreciável de relaxar. Esse processo ocorre num tempo T_1 chamado *tempo de relaxação spin-rede*.

Ao mesmo tempo, através de trocas mutuas entre dois spins, ocorre difusão da magnetização de regiões com maior densidade de magnetização para regiões com menor densidade de magnetização, de forma que quando os núcleos próximos da impureza relaxam, um gradiente de densidade de magnetização é gerado e a difusão de spins

Fig. 3.22. Níveis do elétron *Zeeman* para $S = \frac{1}{2}$, $B = 0$ e $B \neq 0$. A transição dipolar magnética para o EPR é indicada quando $B = B_0$, e a energia de microonda igual a $h\nu$. A curva de absorção de microonda, centrada em $B = B_0$, e a derivada primeira, $\frac{dA}{dB}$, da curva de absorção também são apresentadas.

tendendo a homogeneizar a magnetização da amostra leva as regiões distantes da impureza a relaxarem. O tempo T_2 para que isso aconteça chama-se de *tempo de relaxação spin-spin*.

3.8.6 Variação de populações num sistema de dois níveis

Como foi mencionado anteriormente, um sinal de EPR depende da diferença de ocupação entre dois níveis eletrônicos *Zeeman*, porém é necessário considerar duas transições W_{12} e W_{21} induzidas pelo campo de microondas e duas transições de relaxação R_{12} e R_{21} . Seja N o número total de spins com N_2 spins no estado 2 e N_1 spins no estado 1 como

mostrado na Fig. 3.23, de modo que:

$$N = N_1 + N_2 \quad (3.88)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -(W_{12} + R_{12})N_1 + (W_{21} + R_{21})N_2, \\ \frac{dN_2}{dt} &= +(W_{12} + R_{12})N_1 - (W_{21} + R_{21})N_2, \end{aligned} \quad (3.89)$$

Fig. 3.23. Sistema de dois níveis, $S = \frac{1}{2}$, com transições de microonda W_{12} (absorção) e W_{21} (emissão) e transições de relaxação R_{12} e R_{21} .

Estas equações serão avaliadas para o caso em que a relaxação spin-rede é nula ($R_{12} = R_{21} = 0$). A evolução temporal na diferença de ocupação $\Delta N = N_1 - N_2$ para $N_1 > N_2$, é dada como:

$$\frac{d(\Delta N)}{dt} = -2W_{\text{EPR}}\Delta N, \quad (3.90)$$

onde $W_{\text{EPR}} = W_{12} = W_{21}$. A taxa de transição total é proporcional ao produto da diferença de ocupação ΔN com a probabilidade de transição W_{EPR} . Devido à dependência de W_{EPR} com B_1^2 , Eq. (3.87), a diferença de ocupação decresce para uma potência grande da microonda incidente na amostra, assim:

$$\Delta N \propto \exp\left(-\frac{t}{2W_{\text{EPR}}}\right) \quad (3.91)$$

para esta equação no limite $t \rightarrow \infty$ temos que $\Delta N \rightarrow 0$ e não se tem a absorção total de microonda. O sinal EPR fica “saturado”. Sem relaxação spin-rede não pode ser observado um sinal estacionário de EPR, como foi mencionado.

Considerando o equilíbrio térmico do sistema com as probabilidades $W_{12} = W_{21} = 0$, as populações N_1 e N_2 são estacionárias, isto é $dN_1/dt = dN_2/dt = 0$, portanto:

$$R_{12}N_1 = R_{21}N_2 \quad (3.92)$$

$$\frac{R_{12}}{R_{21}} = \frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (3.93)$$

Calculando a população em equilíbrio térmico tem-se:

$$\Delta N_0 = N_1 - N_2 = N_1 \left[1 - \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \right] \quad (3.94)$$

$$N = N_1 + N_2 = N_1 \left[1 + \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \right] \quad (3.95)$$

a combinação de ambos produz:

$$\Delta N_0 = N \tanh \left(-\frac{\Delta E}{2kT} \right). \quad (3.96)$$

Usualmente se permite que $\hbar\nu = \Delta E \ll kT$ para uma aproximação de alta temperatura, portanto ΔN_0 é aproximadamente:

$$\Delta N_0 = N \frac{\Delta E}{2kT}. \quad (3.97)$$

Agora é necessário considerar a ocupação estacionária que resulta de microondas induzidas simultaneamente e transições de relaxação entre os níveis 1 e 2. Como o sistema de spin retorna ao equilíbrio térmico desde um estado de não equilíbrio podemos calcular desde as equações (3.93) e (3.89) a evolução no tempo da diferença de ocupação:

$$\frac{d\Delta N}{dt} = R \left[1 - \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \right] N - R \left[1 + \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \right] \Delta N \quad (3.98)$$

onde $R = R_{12}$. A solução da equação diferencial é:

$$\Delta N = A \exp \left(-\frac{t}{T_1} \right) + N \tanh \left(\frac{\Delta E}{2kT} \right) \quad (3.99)$$

aqui numa aproximação $\Delta E \ll kT$, T_1 pode-se aproximar a:

$$T_1 = \frac{1}{R_{12} + R_{21}} = \frac{1}{2R}. \quad (3.100)$$

Finalmente podemos resolver as equações (3.89) para o estado estacionário na presença de transições induzidas pela microonda e a relaxação *spin-rede*. Usando a condição de estado estacionário $dN_1/dt = dN_2/dt = 0$, temos que:

$$-(W_{12} + R_{12})N_1 + (W_{21} + R_{21})N_2 = 0 \quad (3.101)$$

podendo ser escrita como:

$$2W_{\text{EPR}}\Delta N + 2R(\Delta N - \Delta N_0) = 0, \quad (3.102)$$

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + \frac{W_{\text{EPR}}}{R}} \quad (3.103)$$

inserindo (3.87) e (3.100) obtemos:

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + \frac{1}{2}\gamma_e^2 B_1^2 T_1 g(\omega)} \quad (3.104)$$

onde $\frac{1}{2}\gamma_e^2 B_1^2 T_1 g(\omega) = s$ é chamado de fator de saturação. A potência de microonda P , que pode ser absorvida por uma amostra paramagnética é dada por:

$$P_{MW} = W_{\text{EPR}} \Delta N h \omega = \frac{N(h\omega)^2 \gamma_e^2 B_1^2 g(\omega)}{8kT \left[1 + \frac{1}{2}\gamma_e^2 B_1^2 T_1 g(\omega)\right]}. \quad (3.105)$$

Então o sinal EPR máximo, que é proporcional a P_{MW} está limitado pelo tempo de *relaxação spin-rede* T_1 .

3.8.7 Equações de Bloch

Na seção 3.8.3 foi deduzida a equação que descreve a magnetização, Eq. (3.82), aqui a redefiniremos como:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}) \quad (3.106)$$

esta equação não leva em conta o fato que a impureza paramagnética esta inserida numa rede cristalina e que experimenta uma relaxação *spin-rede*. Portanto, é necessário distinguir entre dois tempos de relaxação *spin-rede*, T_1 e T_2 . Assim, T_1 será associado à componente da magnetização paralela ao campo magnético B_0 , ao mesmo tempo que T_2 será associado às componentes transversais da magnetização. Estas componentes transversais de $\mathbf{M}$ não influenciam a energia do sistema, podendo mudar com o acoplamento da rede.

Em sólidos o mecanismo responsável por T_2 é a interação dipolo-dipolo tal que; $T_2 \ll T_1$. A perda de relaxação para a componente transversal da magnetização tem um comportamento de queda exponencial segundo:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (3.107)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (3.108)$$

as soluções de (3.106) junto com (3.107) e (3.108) podem ser obtidas facilmente se consideramos um sistema de coordenadas, x', y', z' , que gira com a frequência de microondas ao redor do eixo z , Fig. 3.24, expressando isto temos:

$$\frac{d\mathbf{M}'}{dt} = \gamma \mathbf{M}' \times \mathbf{B}_e, \quad (3.109)$$

Fig. 3.24. Sistema de coordenadas de rotação x', y', z' e sistema de coordenadas de laboratório x, y, z .

$$\mathbf{B}_e = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 + (\omega/\gamma) \end{pmatrix} \quad (3.110)$$

onde ω é a frequência do campo de microondas e $\mathbf{B}_e$ é o campo efetivo. O campo de microondas polarizado linearmente $B_1(t) = 2B_1 \cos(\omega t)$ conduz a transições magnéticas dipolares e pode ser em duas componentes (esquerda e direita) circularmente polarizadas ao redor do eixo z .

$$\mathbf{B}(t) = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega t) \\ B_1 \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega t) \\ -B_1 \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.111)$$

No sistema em rotação, a segunda componente de (3.111) tem o mesmo sentido da precessão de *Larmor*, $\omega_0 = -\gamma B_0$, e a primeira componente se move na direção oposta, portanto esta última não afeta o sistema de spin.

Sendo ω_0 a frequência de ressonância, as equações de Bloch para o sistema x', y', z' para o sistema em rotação podem ser escritas como:

$$\frac{dM'_{x'}}{dt} = (\omega - \omega_0)M'_{y'} - \frac{M'_{x'}}{T_2} \quad (3.112)$$

$$\frac{dM'_{y'}}{dt} = -(\omega - \omega_0)M'_{x'} - \frac{M'_{y'}}{T_2} + \gamma B_1 M'_{z'} \quad (3.113)$$

$$\frac{dM'_{z'}}{dt} = -\gamma B_1 M'_{y'} - \frac{M'_{z'} - M_0}{T_1} \quad (3.114)$$

onde M_0 é a magnetização no equilíbrio térmico na ausência de transições devido ao campo de microondas. A solução destas equações para o estado estacionário onde

$dM'_{x'}/dt = dM'_{y'}/dt = dM'_{z'}/dt = 0$ são definidas como:

$$M'_{x'} = \frac{\gamma B_1 (\omega_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (3.115)$$

$$M'_{y'} = \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (3.116)$$

$$M'_{z'} = \frac{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (3.117)$$

levando estas equações para o sistema de laboratório x, y, z temos:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M'_{x'} \cos(\omega t) + M'_{y'} \sin(\omega t) \\ -M'_{x'} \sin(\omega t) + M'_{y'} \cos(\omega t) \\ M'_{z'} \end{pmatrix} \quad (3.118)$$

A magnetização transversal tem uma componente $M'_{x'}$ que gira sincronizadamente com B_1 ao redor do eixo z , na vez que $M'_{y'}$ é mudado na sua fase por 90° (x' é paralelo a B'_1). Então $M'_{x'}$ constitui a parte *dispersiva* χ' da susceptibilidade magnética complexa $\chi = \chi' - i\chi''$ entretanto que $M'_{y'}$ determina a parte *absortiva* χ'' :

$$\chi' = \frac{M'_{x'}}{2B_1} \quad (3.119)$$

$$\chi'' = \frac{M'_{y'}}{2B_1} \quad (3.120)$$

para $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, (sem saturação) obtemos $M_z = 0$, e também:

$$\chi'' = \frac{\gamma T_2 M_0}{2 [1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2]} \quad (3.121)$$

$$\chi' = \frac{\gamma (\omega - \omega_0) T_2^2 M_0}{2 [1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2]} \quad (3.122)$$

Note-se que χ'' segue a forma de uma distribuição *Lorentziana* de forma $f(x) = 1/(1+x^2)$ (Fig. 3.25). Segundo [Johann-Martin Spaeth \(1992\)](#) uma boa aproximação para uma curva deste tipo com forma homogênea pode ser dada através de:

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{2}{T_2} \quad (3.123)$$

o valor máximo de χ'' da-se quando $\omega = \omega_0$

$$\chi''_{max} = \frac{1}{2} \gamma T_2 M_0 = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 = \chi_0 \frac{\omega_0}{\Delta\omega_{1/2}} \quad (3.124)$$

onde $\chi_0 = M_0/B_0$. Uma análise da equação (3.123) indica que o tempo, T_2 , de relaxação *spin-spin* pode ser obtido a partir da largura da lorentziana simétrica. O valor máximo de χ'' pode ser interpretado como a susceptibilidade do sistema em equilíbrio térmico multiplicado pelo fator de qualidade $\omega_0/\Delta\omega_{1/2}$ do sistema ressonante. Além disso, note-se que χ'' satisfaz a relação:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' d\omega = \frac{1}{4} \omega_0 \chi_0 \quad (3.125)$$

onde χ_0 representa o número total de spins ou defeitos paramagnéticos na amostra. Esta relação demonstra que a área sob a curva de absorção de EPR é independente da relação dos tempos T_1 e T_2 .

Pake & E. M. Purcell (1948, 1949) analisaram a dispersão χ' e a absorção χ'' da susceptibilidade magnética χ :

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (3.126)$$

para linhas lorentzianas temos:

$$\chi' = \frac{x}{1+x^2} \quad e \quad \chi'' = \frac{1}{1+x^2} \quad (3.127)$$

onde a dimensão da variável x corresponde a um valor normalizado de $(B - B_0)$. As linhas correspondentes a estas grandezas estão plotadas na Fig. 3.25.

Fig. 3.25. Comportamento das curvas da parte real χ' e imaginária χ'' da susceptibilidade complexa. χ'' tem a forma de uma *Lorentziana* e representa a absorção. χ' representa a parte dispersiva.

3.8.8 Análise das curvas de absorção e dispersão

Informação muito valiosa pode ser obtida de uma análise da largura e a forma da linha de absorção EPR. Como já vimos, a área A sob a curva de absorção é proporcional ao número de spins na amostra paramagnética, no entanto a medida dos momentos só tem significado físico em termos das teorias de Van Vleck (1948).

Curva de absorção EPR

A área A sob a curva de absorção EPR, Y , (Fig. 3.26a), pode ser definida como:

$$A = (B_j - B_{j-1}) \sum_{i=1}^m y_i \quad (3.128)$$

onde y_i é a amplitude da linha de absorção num campo magnético B_j para m intervalos iguais $(B_j - B_{j-1})$. Se a curva de absorção é simétrica, então B_0 é a posição do campo magnético que divide a curva em duas partes iguais:

$$\int_{-\infty}^{B_0} Y(B) dB = \frac{1}{2} A = \int_{B_0}^{\infty} Y(B) dB \quad (3.129)$$

onde Y é a função que descreve a curva, podendo ter a forma de uma *gaussiana* ou *lorentziana*. Em nosso caso admitiremos um comportamento lorentziano, tal que:

$$Y(B) = \frac{y_m}{1 + [(B - B_0) / \frac{1}{2} \Delta B_{1/2}]^2} \quad (3.130)$$

substituindo esta equação em (3.129), pode-se demonstrar que:

$$A = 1,57 y_m \Delta B_{1/2} \quad (3.131)$$

Primeira derivada da curva de absorção

Se nosso registro de EPR é dado como a 1ª derivada da absorção pode-se admitir que:

$$Y' = \left(\frac{d}{dB} \right) Y \quad (3.132)$$

isto é apresentado na Fig. 3.26b. Outra vez com o uso de intervalos iguais $(B_j - B_{j-1})$ podemos escrever:

$$y_i = (B_j - B_{j-1}) \sum_{i=j}^m y'_i \quad (3.133)$$

usando a equação (3.128), a área A pode ser expressa como:

$$A = (B_j - B_{j-1})^2 \sum_{j=1}^m \sum_{i=j}^m y'_i = (B_j - B_{j-1})^2 \sum_{j=1}^m j y'_j. \quad (3.134)$$

Fig. 3.26. Linhas de absorção e sua primeira derivada. Os parâmetros da curva de absorção são definidos em (a) e o método de integração é ilustrado em (b) (Poole, 1996).

Então a derivada da curva *lorentziana* tem a forma normalizada:

$$Y'(B) = \frac{16y'_m [(B - B_0)/\frac{1}{2}\Delta B_{pp}]}{\left\{3 + [(B - B_0)/\frac{1}{2}\Delta B_{pp}]^2\right\}^2} \quad (3.135)$$

onde $y_m = \frac{4}{3}(\Delta B_{pp})y'_m$, e que facilmente pode ser avaliada a partir das seguintes relações:

$$A = \frac{2\pi}{\sqrt{3}}y'_m (\Delta B_{pp})^2 \quad (3.136)$$

$$\Delta B_{1/2} = \sqrt{3}\Delta B_{pp} \quad (3.137)$$

3.9 Interpretação dos espectros EPR e a hamiltoniana de spin

Um experimento EPR nos fornece a resposta de uma amostra paramagnética em um campo magnético estático quando a amostra é irradiada com fótons de microondas de frequência ν . Portanto, para interpretar o espectro EPR precisamos considerar todas as interações entre a amostra paramagnética e o campo externo.

Para um átomo isolado com momento magnético nuclear nulo ou para um elétron livre, de fato, teremos somente o termo de interação Zeeman. Mas em casos gerais, além desse termo se considera outras interações, como a interação Zeeman nuclear, interação elétron-núcleo, interação entre núcleos e em sistemas onde há mais de um elétron desemparelhado, interações elétron-elétron.

Cálculos dos sub-níveis de energia em EPR são feitos através de métodos aproximados. O mais usado é o método perturbativo o qual permite a inclusão do acoplamento spin-órbita e efeitos de campo magnético sobre os estados de campo não nulo os quais são obtidos por tratamentos usuais de mecânica quântica em sistemas de muitos corpos. Assim, com o uso do método perturbativo em segunda ordem, pode-se demonstrar que a principal interação magnética é representada por uma hamiltoniana efetiva que inclui somente os operadores de spin eletrônico e nuclear e os vetores de campo magnético. Esta aproximação é conhecida como *Hamiltoniana de spin*.

Um tratamento formal da *hamiltoniana de spin* dá-se descrevendo as coordenadas dos elétrons e dos núcleos por operadores de momento angular, explorando com isto, as propriedades de simetria do sistema. A seguir apresentaremos os principais termos da hamiltoniana de spin⁸, definidos como as interações: Zeeman eletrônica, elétron-núcleo e elétron-elétron. Os termos de segunda ordem como as interações Zeeman nuclear e núcleo-núcleo não serão apresentados.

Interação Zeeman eletrônica

A interação dos elétrons com o campo magnético estático externo $\mathbf{B}$ pode ser representada por um termo linear em $\mathbf{B}$ e $\mathbf{S}$:

$$\mathcal{H}_{Z_e} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (3.138)$$

onde $\mathbf{S}$ é um operador de momento angular e $\mathbf{g}$ é uma matriz, a qual caracteriza a interação Zeeman eletrônica. A diagonalização de $\mathbf{g}$ fornece seus valores e direções principais. Na verdade somente $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}$ pode ser diagonalizado e os valores principais de $\mathbf{g}$, g_i são obtidos com $g_i = \sqrt{g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2}$, onde l , m e n são os cossenos diretores do campo magnético em relação aos eixos x , y e z do sistema.

Num caso geral os valores de g_x , g_y , e g_z são diferentes, ou seja, $\mathbf{g}$ é anisotrópico. Em geral $g_z = g_1$ possui maior separação entre os outros dois; $g_y = g_2$ é a componente de g com valor intermediário e $g_x = g_3$ é a restante.

Se o sistema tem simetria axial $g_x = g_y = g_\perp$ e $g_z = g_\parallel$. Em simetria cúbica $\mathbf{g}$ é isotrópico, portanto $g_x = g_y = g_z = g_{iso}$. Os valores e direções principais de $\mathbf{g}$ dependem da estrutura eletrônica do centro paramagnético. A hamiltoniana (3.138) opera na base das funções $2S + 1$, as quais são autovalores de $\mathbf{S}^2$ caracterizadas pelo número quântico S . Estas funções podem corresponder a um valor verdadeiro do spin do sistema ou a um valor de spin efetivo.

⁸Admitiremos que o estado fundamental do sistema é orbitalmente não degenerado como consequência dos efeitos do campo cristalino.

Interação elétron-núcleo

O termo que descreve a interação elétron-núcleo é:

$$\mathcal{H}_{SI} = -\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{I}_N \quad (3.139)$$

onde $\mathbf{A}_N$ é uma matriz simétrica. Essa matriz tem propriedades matemáticas similares às das propriedades de $\mathbf{g}$. Para aproximação de campos magnéticos fortes, as transições permitidas são as de dipolo magnéticos com: $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta I = 0$. Nessa aproximação, a interação Zeeman eletrônica é bem mais forte do que a elétron-núcleo. Se nosso sistema for isotrópico de spin $S = \frac{1}{2}$ interagindo com um núcleo de spin $I_N = \frac{1}{2}$, as ressonâncias ocorrem em campos:

$$B_{\pm} = \frac{g_e}{g} \mu_B B_0 \pm \frac{1}{2} A. \quad (3.140)$$

Portanto uma única linha seria observada na ausência da interação elétron-núcleo é dividida em duas linhas, separadas por A . Essa separação é chamada de *estrutura hiperfina*

Interação elétron-elétron

Quando há mais de um elétron desemparelhado, suas interações devem ser, em princípio, consideradas. O termo que descreve essa interação na hamiltoniana de spin é:

$$\mathcal{H}_{ee} = -\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (3.141)$$

onde $\mathbf{D}$ é um tensor de segunda ordem com traço nulo e simétrico, chamado de desdobramento de campo nulo. Este termo é não nulo somente quando $S > \frac{1}{2}$ e em simetrias menores do que a cúbica.

3.10 Espectros de poli-cristais

Muitas vezes a obtenção de um mono-cristal a partir de uma amostra de um mineral natural não é possível devido a que eles se apresentam em formas diversas fazendo difícil a localização do eixo principal de crescimento (eixo z). Por este motivo é que, de forma alternativa, se adota o uso de amostras em forma de pó para a obtenção dos espectros de EPR.

As propriedades dos centros paramagnéticos em cristais em forma de pó (poli-cristais) são as mesmas que em mono-cristais. No entanto, espera-se que os eixos principais dos centros paramagnéticos estejam distribuídos em todas as direções possíveis

em relação ao campo magnético externo. Desse modo o espectro de EPR se espalhará por todo o intervalo de campo magnético ΔB determinado pelas componentes principais de g do sistema. Apesar disso, nota-se que as linhas não são uniformemente distribuídas. Este fato faz possível extrair importantes informações dos centros.

Para ilustrar isto vamos considerar um sistema com simetria axial⁹, onde $S = \frac{1}{2}$ e sem interação magnética nuclear. Sabe-se que para um mono-cristal as posições das linhas de EPR dependem da orientação do cristal em relação ao campo magnético. Quando este mesmo cristal é suficientemente pulverizado, espera-se que todas as orientações de um único eixo de g sejam igualmente prováveis. Portanto encontramos ressonâncias em todos os campos magnéticos B entre $B_{\perp}$ (para $g_{\perp}$) e $B_{\parallel}$ (para $g_{\parallel}$). Os valores de B são dados por:

$$B = \frac{h\nu}{g\mu_B} \quad (3.142)$$

$$B = [g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta]^{-1/2} \frac{h\nu}{\mu_B} \quad (3.143)$$

$$B = [g_{\perp}^2 - (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \cos^2 \theta]^{-1/2} \frac{h\nu}{\mu_B} \quad (3.144)$$

onde θ é o ângulo entre o campo magnético e a direção do eixo de simetria de algum grão particular da amostra poli-cristalina. Precisamos somar para todos os valores de θ .

Consideremos uma pequena porção de pó no centro de uma esfera, como na Fig. 3.27. Neste esquema vemos que em uma dada direção, todas as orientações dos eixos dos grãos de cristais são igualmente prováveis. Ou seja, o número de eixos de grãos de cristais orientados na direção de um ângulo sólido unitário é igual para todas as regiões da esfera. Adotando um sistema de coordenadas fixo em relação à direção do campo magnético, a orientação de cada grão de cristal é medida pelo ângulo θ em relação à direção do campo magnético aplicado $\mathbf{B}$, o qual é colocado na direção z .

Um elemento infinitesimal do ângulo sólido $d\Omega$ é dado por:

$$d\Omega = \frac{2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{r^2} = 2\pi \sin \theta d\theta. \quad (3.145)$$

Então $P(\theta)d\theta = d\Omega/4\pi$ será a fração de eixos de simetria que estão entre os ângulos θ e $\theta + d\theta$. Isso é proporcional à probabilidade de um sistema de spin sentir uma *ressonância* entre B e $B + dB$ que é:

$$P(\theta)d\theta = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \propto P(B)dB \quad (3.146)$$

⁹Num sistema com simetria axial $g_x = g_y = g_{\perp}$ e $g_z = g_{\parallel}$

Fig. 3.27. Elemento de área na superfície de uma esfera. O ângulo sólido é definido por $\Omega = \frac{A}{r^2}$ que é 4π vezes a razão da superfície de área A para a área total da superfície da esfera (Weil *et al.*, 1994).

ou

$$P(B) = C \frac{1}{2} \frac{\sin \theta}{dB/d\theta} \quad (3.147)$$

onde C é uma constante de normalização e vale 2. A proporcionalidade de $P(B)$ com $\sin \theta$ na equação (3.147) reflete o grande número de centros com seus eixos de simetria perpendiculares à direção do campo, ou seja, grãos com seus eixos de simetria aproximadamente no plano equatorial à direção do campo. Em contraste, há muito poucos grãos com seus eixos de simetria alinhados com a direção do campo magnético. Além disso, nota-se que o valor de $P(B)$ é maior se $dB/d\theta$ for pequeno. Isto quer dizer que observaremos absorção em valores de campos $B(\theta)$ próximos dos valores das posições extremas das linhas. Tanto $B_{\perp}$ e $B_{\parallel}$ representam os extremos de campos magnéticos onde ocorrerá absorção.

Se derivamos a equação (3.144) com relação a θ e substituirmos na equação (3.147), teremos:

$$P(B, \theta) = \frac{C}{2} \left(\frac{h\nu}{\mu_B} \right)^2 \frac{1}{B^3 |(g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \cos \theta|} \quad (3.148)$$

onde a ligação entre B e $\cos \theta$ na equação (3.144) facilita a obtenção de $P(B)$.

É claro que $P(B) = 0$ fora da região dada pela equação (3.144). Para $\theta = 0$, $P(B)$ é finita quando $(g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2)B \neq 0$. Neste caso, como $h\nu = g_{\parallel}B_{\parallel}$, teremos $P(B) \propto B_{\parallel}^{-1}$. Considerando o $\cos \theta$ no denominador da equação (3.148), $P(B)$ cresce para o infinito quando B se aproxima de $B_{\perp}$, ou seja, quando $\theta \rightarrow \pi/2$. Este comportamento é mostrado na Fig. 3.28a, onde cada linha individual do espectro EPR de pó é considerada com largura desprezível. Quando são acrescentadas larguras iguais para cada

Fig. 3.28. (a) Idealização da forma da linha de absorção de um poli-cristal contendo centros de spin num sistema com simetria axial (com $g_{\parallel} < g_{\perp}$) e sem interação hiperfina. (b) Simulação das curvas de absorção de um sistema aleatoriamente orientado com simetria axial. As formas das curvas são lorentzianas com larguras de 1) 0,1; 2) 1,0; 3) 5,0 e 4) 10,0 mT respectivamente. Por claridade as intensidades foram normalizadas. (c) Primeira derivada de um espectro EPR de uma amostra poli-cristalina com simetria axial ($g_{\parallel} < g_{\perp}$) (Ibers & Swalen, 1962)

linha, a linha de absorção tem a forma mostrada na Fig. 3.28b (curva 1). Assim, $P(B)$ pode ser convoluída com uma função adequada que descreva a forma da linha para simular um espectro experimental de EPR de uma amostra me pó. A Fig. 3.28c mostra o espectro da primeira derivada correspondente à curva 1 da Fig. 3.28b. Na derivação acima ignoramos qualquer anisotropia na probabilidade de transição.

No caso de um sistema com simetria rômica na forma de pó, o padrão de absorção exibe três linhas características principais. Formas típicas da absorção e de sua derivada estão representadas na Fig. 3.29. Para sistemas de simetria rômica é conveniente definir o eixo z na direção do valor principal de g que está *mais separado* dos outros dois ($g_z = g_1$); $g_y = g_2$ é o valor intermediário e $g_x = g_3$ é o outro. Na representação da primeira derivada do espectro EPR, Fig. 3.29b, a forma dos extremos da região de absorção é equivalente à forma da soma das linhas individuais de um mono-cristal.

Na prática, nota-se que as posições e intensidades das linhas são as mesmas para os grãos com orientações invertidas, portanto somente a metade da esfera da Fig. 3.27 deve ser considerada.

Em amostras pulverizadas, cada espécie paramagnética provavelmente tenha o

Fig. 3.29. (a) Forma da linha de absorção de um sistema aleatoriamente orientado com centros de spin numa simetria rômica. (b) Primeira derivada da curva (a), onde $g_x > g_y > g_z$. (c) Espectro de EPR (9,1 GHz) do íon de CO_2^- sobre a superfície de MgO em pó. O pico a extrema esquerda foi interpretado como sendo de um outro centro (Lunsford & Wayne, 1965).

mesmo ambiente que em um mono-cristal. Segundo isto espera-se obter espectros EPR semelhantes. De qualquer forma, o fato de triturar um cristal para obter um pó fino, tende a gerar altas temperaturas locais, agora se aplicamos a teoria desenvolvida acima, teremos que aceitar que não há mudanças nos ambientes que contem o centro paramagnético e que novas espécies EPR não são criadas.

CAPÍTULO 4

Materiais, equipamentos e procedimentos experimentais

Um estudo das propriedades de TL, EPR e AO de um mineral natural, como a zoisita, implica a utilização de equipamentos apropriados, que, em geral, possuam boa estabilidade, isto para garantir a reprodutibilidade das medidas. Junto com esses aparelhos, procedimentos padrões são usados de maneira a diminuir erros experimentais e reduzir as incertezas nas medidas. Em nosso caso foram adotados estes procedimentos, tanto na preparação das amostras, como nas medidas. Toda esta metodologia é o resultado da experiência que nosso laboratório tem ao trabalhar com minerais naturais, que até o momento somam 16. O capítulo começa com a descrição da preparação das amostras de zoisita natural, as irradiações artificiais e os tratamentos térmicos empregados. No que se refere aos equipamentos, estes são apresentados de forma geral e esquemática.

4.1 Preparação das amostras de zoisita

A zoisita investigada neste trabalho foi obtida em Teófilo Otoni - Minas Gerais. O cristal em geral tem uma cor verde intensa com algumas partes pretas (Fig. 4.1). Originalmente tivemos duas peças de zoisita, pulverizamos uma delas utilizando um almofariz e um pistilo, ambos de cerâmica com dureza maior que a zoisita. Após a trituração, foi feita a separação granulométrica com uso de duas peneiras de marca Bertel, obtendo amostras pulverizadas com granulação entre 80 e 180 μm . Este pó muito fino foi usado para análise por fluorescência de raios-x, difração de raios-x e experimentos de TL e EPR. A outra peça de zoisita foi utilizada para a preparação de um pequeno mono-cristal e lâminas necessários em experimentos de ressonância paramagnética eletrônica e absorção óptica respectivamente.

Fig. 4.1. Amostra de zoisita natural obtida em Teófilo Otôni - Minas Gerais.

A medida da quantidade de pó utilizada em uma leitura individual TL foi feita com um dosador de latão, ele é um cilindro de 19 mm de diâmetro por 39 mm de altura com um pequeno furo em uma das bases com volume aproximado de 0,25 mm³ correspondente a 4,8(2) mg de amostra de zoisita. O pó mais fino foi utilizado na análise química e para medidas de difração de raios-x em diferentes quantidades.

Para as medidas de absorção óptica foram cortadas lâminas finas de faces paralelas de 1,00(5) mm de espessura utilizando uma serra de precisão Isomet, que possui uma lâmina recoberta de diamante. Adicionalmente cada lâmina foi cuidadosamente polida com lixas e diferentes granulações de alumina. Em medidas de EPR foi utilizado um tubinho de quartzo de 0,50(5) cm de diâmetro e 20,00(5) cm de altura com 150 mg de pó de zoisita com granulação entre 80 e 180 μm .

4.1.1 Irradiação e tratamentos térmicos

Irradiação γ , UV, β e elétrons

Algumas das amostras foram irradiadas com raios- γ para induzir os centros TL e de EPR e que, eventualmente, poderiam criar defeitos pontuais adicionais na amostra natural ou tratada termicamente. A irradiação com raios- γ foi realizada no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN. Foram usadas duas fontes de ^{60}Co , uma fonte Gama Cell com taxa de 2,04 kGy/h, para doses altas, e outra fonte tipo panorâmica com taxa de 0,37 kGy/h, para doses baixas.

Exposições com luz ultravioleta (UV) foram feitas usando uma lâmpada de Hg de 60 W. Neste caso as amostras foram uniformemente espalhadas em papel vegetal e colocadas a uma distância de 15,0(1) cm da lâmpada no interior de uma câmara fechada em nosso laboratório.

Adicionalmente, uma fonte β , de ^{90}Sr , fabricada pela ELSEC - Littlemore Scientific Engineering, modelo 733 e um feixe de elétrons de 1,4 MeV também foram usados para induzir, em uma leitura posterior, a termoluminescência em amostras de zoisita natural (Sec. 5.6). A fonte β se encontra em nosso laboratório enquanto que a fonte que produz o feixe de elétrons está no CTR do IPEN.

Todas as amostras, em pó e em lâminas, foram condicionadas em pequenos pacotes de papel vegetal, cobertos de papel alumínio para protegê-las da luz visível e de possíveis elementos estranhos, durante a irradiação gama. Todas as irradiações, γ , UV, β e com elétrons sempre foram feitas a temperatura ambiente (TA).

Tratamentos térmicos

É sobejamente conhecido que a energia térmica provoca modificações internas nos cristais, seja através da dissolução de alguns agregados e formação de outros, da migração de defeitos pontuais ou desarmadilhamento de portadores de carga.

Para provocar o desarmadilhamento dos portadores de carga (elétrons ou buracos) e, observar o comportamento de amostras sem o efeito da radiação natural, foram aplicados tratamentos térmicos (TT) em 500, 600, 700, 800 e 900 °C, tanto nas amostras de zoisita na forma de pó como para as lâminas empregadas em AO.

O processo se consistiu basicamente em aquecer a amostra até uma temperatura T de TT durante uma hora, após deste TT as amostras foram esfriadas rapidamente com ajuda de pranchetas de alumínio. O motivo de usar este intervalo de temperaturas para o TT, é por que trabalhos feitos anteriormente em nosso laboratório com outros silicatos, mostraram que os cristais de silicato apresentam pouca mudança com

relação a suas faces cristalinas. Isto por que tais minerais são extremamente fortes com uma temperatura de fusão muito alta, em torno de 1000 °C. Os fornos empregados, no tratamento das amostras, estão montados no laboratório LACIFID. Todos eles possuem um termopar (tipo K - chromel alumel) conectado a um controlador de temperatura localizado em posição bem próxima à amostra, assegurando assim uma boa acurácia e precisão nas temperaturas estabelecidas.

4.2 Equipamentos de medida

4.2.1 Leitor termoluminescente

Na aquisição das curvas de emissão TL foi utilizado o leitor de termoluminescência Daybreak - 1100, fabricado pela Daybreak Nuclear and Medical Systems, INC. que está montado no LACIFID do Instituto de Física da USP (Fig. 4.2). Uma característica importante deste aparelho é a presença de um disco giratório porta-amostras que possibilita fazer até 20 leituras automáticas sucessivas.

O sistema funciona basicamente com duas funções: aquecimento controlado e detecção de luz. O sistema de aquecimento é composto por uma placa (prancheta) de liga de platina, de $2,0 \times 5,0$ cm de área (chamada também de panela ou de porta-amostra), que é aquecida pela passagem controlada de corrente elétrica. Um termopar (Chromel-alumel) soldado na parte inferior monitora continuamente a temperatura da panela, permitindo ao controlador de temperatura, a cada instante, aplicar ou não tensão ao porta-amostra para o aquecimento controlado. A panela e o termopar ficam situados numa câmara escura, na qual há também uma entrada para o nitrogênio.

Quando a panela é aquecida, os fótons emitidos pela amostra são detectados por uma fotomultiplicadora EMI 9235QA montada sobre a câmara escura, cujo sinal de saída é transformado em um sinal elétrico, que é enviado a um microcomputador, juntamente com a informação da temperatura.

O gerenciamento de todo este sistema é feito pelo software TLAPPLIC desenvolvido pelo fabricante. Uma das vantagens deste software é que o usuário pode configurar parâmetros experimentais, como taxa de aquecimento (1 - 25 °C/s) e intervalo de temperatura (50 a 700 °C). Todas as leituras TL foram feitas em um ambiente com um pequeno fluxo de nitrogênio, para evitar o sinal de TL espúria (Aitken, 1985).

Além disso o leitor Daybreak utiliza dois filtros, um azul escuro, Corning 7-59, e outro azul claro, Schott BG-39, que juntos atenuam fótons com λ na região do infravermelho próximo, podendo registrar emissões luminescentes entre 300 e 500 nm.

Fig. 4.2. Esquema do leitor TL Daybreak 1100. O sistema está equipado com um disco giratório porta-amostras que possibilita fazer até 20 leituras automáticas sucessivas.

Fig. 4.3. Esquema do funcionamento do leitor TL Daybreak 1100.

4.2.2 Leitores do espectro TL

Para obter o espectro de emissão TL da zoisita e posteriormente as curvas TL monocromáticas (Sec. 5.4), foram utilizadas duas leitoras TL. A primeira esta montada em nosso laboratório (LACIFID) e a outra localiza-se no Laboratório de Dosimetria das Radiações do Departamento de Física da Universidade de Sergipe.

Leitora TL G01 com monocromador

A leitora do LACIFID, esta equipada com um monocromador (Unicrom 100 - FUN-BEC) ao qual foi acoplado um pequeno motor que permite a varredura do espectro durante a emissão TL em taxas entre 1 e 20 nm s⁻¹. O monocromador posiciona-se entre a amostra, colocada sobre um suporte de platina (panela) ligado a um circuito de controle de temperatura que permite o aquecimento linear a diferentes taxas, entre 0,8 e 5,3 °C s⁻¹, e a fotomultiplicadora (Hamamatsu 551S) que apresenta uma ampla sensibilidade espectral, entre 190 e 800 nm. Um eletrômetro analógico (610C - Keithley Instruments) detecta a corrente gerada na fotomultiplicadora, que convertida em tensão passa por um registrador (ECB RB202), onde é convertida a digital. O mesmo registrador recebe também a tensão proveniente do termopar (tipo K, chromel-alumel) que controla a temperatura na panela.

Leitora TL do Dep. de Física da UFS

Esta leitora é um sistema multiusuário montado no Laboratório de Dosimetria das Radiações da UFS. Para os espectros de emissão utilizamos um monocromador UNICROM 100 adaptado a uma fotomultiplicadora do tipo EMI 9789QB.

4.2.3 Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de EPR foram obtidos num espectrômetro Bruker EMX, que opera na banda X (entre 9,2 e 9,9 GHz), com frequência do campo de modulação de 100 kHz, e utilizando uma cavidade retangular modelo ER 4102ST. Este equipamento pertence ao grupo de multiusuários do IFUSP e encontra-se instalado nas dependências do laboratório do Grupo de Biofísica. As componentes básicas do espectrômetro são quatro: um controlador de campo magnético (eletroímã), uma fonte de microondas, uma cavidade ressonante e um sistema de detecção de microondas (Fig. 4.4).

O *controlador de campo magnético* consta de duas partes, uma que ajusta os valores de campo e controla o tempo de varredura do campo e a outra que regula a corrente nas bobinas. Permitindo, assim, obter um campo magnético estático controlado e de

Fig. 4.4. Componentes do espectrômetro Bruker EMX. O console contém o processador de sinais e a eletrônica dos controles. O eletroímã é usado para separar os níveis de energia eletrônicos (separação Zeeman), a cavidade modelo ER 4102ST contém um tubinho de quartzo com a amostra e a ponte de microondas contém a fonte de microondas (Weber *et al.*, 1998).

boa precisão. O campo magnético estático produzido pelos eletroímãs é estabilizado com o auxílio de uma sonda Hall.

A *ponte de microondas* aloja a fonte de microondas, um diodo de microondas e um detector. A fonte de microondas, que é um oscilador de válvula eletrônica, emite radiação eletromagnética monocromática de 9,75 GHz e é conduzida por um guia de ondas até a cavidade ressonante. O detector de diodo de barreira Schottky capta o sinal absorvido pela amostra quando esta é atingida pelas microondas, e transforma a potência das microondas refletidas em corrente elétrica. Um atenuador é o encarregado de controlar tanto a intensidade como a potência das microondas.

A *cavidade de ressonância* usada foi a ER 4102ST, que amplifica sinais fracos de amostras paramagnéticas. Nela é posicionado um tubinho de quartzo (diâmetro $\sim 0,5$ cm) contendo a amostra (Fig. 4.5). Esta cavidade é colocada entre os pólos de dois eletroímãs. O nome deste dispositivo deve-se ao fato de que armazena energia de microondas, de tal modo que para uma frequência de ressonância, nenhuma energia de microondas será refletida para o detector. Um parâmetro que caracteriza a cavidade é o fator de qualidade “Q” que determina a eficiência com que a energia é armazenada.

$$Q = \frac{2\pi \cdot \text{energia armazenada}}{\text{energia dissipada por ciclo}} \quad (4.1)$$

Aqui a energia dissipada é aquela perdida por efeito Joule nas paredes internas da cavidade. Um sinal de EPR é detectado quando a amostra absorve energia de microondas, diminuindo o fator Q, e alterando a estabilidade da ponte.

Fig. 4.5. Cavidade de microondas modelo ER 4102ST (Weber *et al.*, 1998).

Fig. 4.6. Esquema do espectrômetro Bruker EMX.

O *canal de sinais* é uma unidade que contém os requisitos eletrônicos necessários para a detecção sensível de fase. Este componente é utilizado para aumentar a sensibilidade do espectrômetro (Fig. 4.6).

De forma geral os espectrômetros de EPR utilizam um conjunto de processos para obter um aumento na sensibilidade. A técnica consiste em modular a intensidade do campo magnético externo, senoidalmente com uma frequência de modulação apropriada. Considerando que no intervalo de modulação do campo magnético o sinal de absorção de ressonância inicialmente é linear, o sinal resultante da modulação é uma onda senoidal com amplitude proporcional à derivada da curva de absorção na região. Então, esse sinal é comparado com outro de referência (frequência igual à modulação do campo). Assim, apenas sinais que possuem a mesma frequência e mesma fase de

modulação do campo são detectados. Isto faz com que sinais provenientes de ruído e interferências elétricas sejam reduzidos. A escolha dos parâmetros experimentais tais como amplitude de modulação, frequência de modulação e constante de tempo é de extrema importância para ter espectros com boa resolução.

Espectrômetro EPR na banda K

Neste trabalho, além de usar um espectrômetro de EPR na banda X foi usado um outro espectrômetro que opera na banda K, com frequência de microondas em torno de 24 GHz. Este aparelho pertence ao Laboratório de Biomagnetismo do Departamento de Física e matemática FFCLRP da USP de Ribeirão Preto. Ao utilizar uma frequência intermediária ao de banda X e banda Q, o espectrômetro em banda K constitui uma tentativa de fazer medidas EPR com alta resolução.

O espectrômetro de banda K é constituído por um eletroímã de 12 polegadas (Variam V-12), controlador de campo magnético (Bruker Field Controller BH-15), uma ponte de microondas (Bruker Microwave Controller ER 048 R e Bruker Microwave Bridge K-BAND ER 067 KG), frequencímetro (Hewlett Packard 53151), amplificador lock-in (EG & G 7220) e uma cavidade cilíndrica. Todos esses equipamentos são controlados por um microcomputador através de placas GPIB (General Purpose Interface Board) e software escrito em ambiente HP-VEE. Esse software permite ao usuário a escolha dos parâmetros de aquisição do espectro: tempo, largura e número de varreduras, intensidade e frequência de modulação. A sensibilidade do amplificador lock-in é ajustada automaticamente, de acordo com o sinal de entrada. O valor da frequência de microondas é lido e registrado em arquivo. É mostrada também a média entre várias varreduras. Essas características contribuem para a obtenção de espectros com melhor relação sinal/ruído.

4.2.4 Espectrofotômetro

Nas medidas de absorção óptica foi utilizado um espectrofotômetro Varian modelo Cary 500 UV-Vis-NIR. A resolução do equipamento é da ordem de 0,1 nm, e o intervalo de operação esta entre 175 e 3500 nm para absorção óptica e de 250 até 2500 nm para refletância.

Para gerar o feixe de luz, o espectrofotômetro possui uma lâmpada de deutério para a região UV e outra lâmpada de quartzo-halogênio para a região visível e infravermelho próximo do espectro. Esse feixe de luz, proveniente da fonte (Fig. 4.7), passa por um monocromador e posteriormente se divide em dois feixes, sendo que um feixe atravessa

a amostra e outro o meio de referência (Fig. 4.7). Os espectros de absorção são detectados por uma válvula fotomultiplicadora (175-700 nm) e um diodo fotocondutor de Sulfeto de Chumbo PbS na faixa de 700 até 3300 nm . O registro dos dados é feito por um microcomputador junto com o software do próprio equipamento.

Os espectros de absorção, no Cary 500, podem ser espectros relativos, cujo meio de referência pode ser outro cristal ou espectros absolutos onde o meio seria o ar. Em nosso caso obtivemos espectros a partir de 200 nm já que na ausência de purga da atmosfera no interior do equipamento, ocorre uma considerável absorção pelo ar de comprimentos de onda baixos. Em todas nossas medidas de A.O., amostras de zoisita (laminas de 1,00(5) mm de espessura) foram fixadas a um porta-amostra de alumínio que possui um orifício circular de 5 mm de diâmetro. Seguidamente todo o conjunto foi posicionado num suporte no interior do compartimento. No outro lado um porta-amostras, similar ao anterior, foi colocado na posição de referência. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

4.2.5 Espectrômetro de infravermelho

Um espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, FT-IR, da Perkin Elmer, modelo Spectrum, série GX, equipado com uma cela de quartzo de caminho óptico de 1.0 cm e gerenciado por um microcomputador foi usado para registrar os espectros NIR das amostras de zoisita em forma de pó.

Fig. 4.7. Espectrofotômetro Varian Modelo Cary 500 UV-Vis-NIR. O intervalo de operação para medidas de absorção óptica é de 175 até 3500 nm. O sistema de detecção está composto por uma válvula fotomultiplicadora e um diodo fotocondutor de PbS (Cary, 1997).

CAPÍTULO 5

Resultados experimentais

Neste capítulo apresentamos resultados experimentais da análise química e estrutural da amostra de zoisita natural, bem como os diferentes métodos de caracterização descritos no Cap. 3. Iniciamos com uma análise química visando descobrir quais óxidos, e em que quantidades, compõem a amostra natural. Depois mostramos a caracterização de fases cristalinas da amostra mediante o uso da técnica de difração de raios-x. Uma discussão mais pormenorizada é feita à medida que descrevemos as várias medidas de TL, AO e EPR na amostra natural submetida a tratamentos térmicos e irradiações γ sob diferentes condições. Na TL, além de raios- γ , comumente usados na irradiação, foram usados: luz UV, raios- β e elétrons. Na AO foram feitas medidas na região do infravermelho usando a técnica de FT-IR. E por último, nas medidas de EPR, além de fazer medidas na banda X foram feitas medidas na banda K.

5.1 Amostra utilizada

O exemplar de zoisita empregado em nosso estudo provém da região de Teófilo Otoni-MG (Fig. 4.1). Pelo fato de a amostra ser natural, espera-se que a sua estrutura contenha elementos diferentes (*impurezas*) aos da zoisita pura ($\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$). Algumas dessas *impurezas*, como discutido anteriormente, têm um papel fundamental na definição das suas propriedades. Portanto, para quantificar o teor de impurezas presentes na amostra, foram usadas as técnicas de fluorescência de raios-x e difração de raios-x.

5.1.1 Fluorescência de raios-x

A fluorescência de raios-x é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação de elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente em um determinado composto. Esta técnica é muito utilizada na análise de minerais, pois identifica concentrações da ordem de partes por milhão para os quais a espectroscopia óptica se mostra deficiente.

Na fluorescência de raios-x usa-se uma fonte de raios-x de elevada energia para provocar a excitação dos átomos da substância a ser analisada. Assim, fótons emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando-os em estados excitados. Quando o átomo se desexcita, fótons “x” correspondentes às transições $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$, podem ser observados. Por intermédio de uma análise do espectro pode-se correlacionar: ângulos de reflexão e intensidades de radiação das transições, possibilitando, assim, a identificação dos elementos constituintes e sua quantidade na amostra.

A análise química da amostra de zoisita foi feita no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP. Um espectrômetro de fluorescência de raios-x sequencial (Philips, PW2404), equipado com tubo de raios-x com ânodo de ródio, com potência máxima de 4 kW, foi usado na análise quantitativa de óxidos. O resultado é apresentado em forma de histogramas na Fig. 5.1.

Como esperado, na amostra, além dos constituintes principais (SiO_2 , Al_2O_3 e CaO), o Fe_2O_3 e o MgO estão presentes em quantidades consideráveis. Outras impurezas que aparecem com concentrações da ordem de ppm, mas aqui apresentados em % mol, são: Cr_2O_3 , NaO , K_2O , SrO , TiO_2 , BaO , MnO , P_2O_5 , SO_3 , ZnO e NiO . Note a quantidade nada pequena de Cr_2O_3 .

Fig. 5.1. Análise química da zoisita por fluorescência de raios-x. Nos histogramas são apresentados concentrações de óxidos da amostra natural em % mol. Os compostos principais: SiO₂ (40,2), Al₂O₃ (23,2) e CaO (25,1), são confrontados com o padrão. Além dos componentes principais, quantidades consideráveis de Fe₂O₃ (2,87), MgO (2,55), Cr₂O₃ (1,21) e MnO (0,06) também foram determinadas.

5.1.2 Difração de raios-x

A difratometria de raios-x é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. O uso mais importante desta técnica está na identificação qualitativa de fases cristalinas ou compostos, uma vez que a maioria dos métodos químicos de análises dão informação somente sobre elementos presentes na amostra. Uma breve descrição desta técnica é dada a seguir.

Os raios-x ao atingirem um material cristalino podem ser espalhados elasticamente pelos elétrons de um átomo (dispersão coerente). O fóton de raios-x após da colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo porém a mesma fase e energia do fóton incidente. Se átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios-x podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra difração de raios-x (interferência construtiva) vão depender da diferença percorrida pelos raios-x e o comprimento da onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) onde λ é o comprimento de onda da

radiação incidente, n é a ordem de difração, d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência dos raios-x.

Os espectros de difração de raios-x da zoisita foram obtidos no Laboratório de Cristalografia do IFUSP e no Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP. Em ambos os casos foram utilizados amostras em pó muito fino. Todas as análises dos difratogramas foram feitas com auxílio do programa Match! - Phase Identification from Powder Diffraction e a base de dados da American Mineralogist (AMCSD).

Através desta análise verificou-se a estrutura cristalina da zoisita. Nas Figuras 5.2 e 5.3 são cotejados os padrões PDF-13-0562 e PDF-99-100-4380¹, os quais possuem aproximadamente o 80% das linhas de difração. Outras fases foram identificadas e elas correspondem à Fluoropargasita ($\text{Si}(5,8)\text{Al}(3,1)\text{Mg}(8,1)\text{Fe}_2\text{Ca}(2,2)\text{Na}(0,8)\text{O}_{22}\text{F}_2$), FeOHSO_4 (FeSO_5) e Metavoltina ($\text{K}_2\text{Na}_6\text{Fe}(6,6)\text{Cu}(0,3)\text{Zn}(0,1)\text{S}_{12}\text{O}_{68}\text{H}_{36}$) as quais completam o espectro.

Efeito dos tratamentos térmicos

De modo geral, um tratamento térmico (TT) consiste em aquecer um material a temperatura constante durante um tempo determinado seguido de um resfriamento rápido. Em minerais com estrutura cristalina, como da zoisita natural, os defeitos ou impurezas afetam muitas propriedades físicas, mecânicas e elétricas do material. Tais defeitos, como mostrado na Sec. 3.4.2, podem se incrementar ou modificar a medida que a temperatura do cristal cresce. Um resfriamento muito rápido pode praticamente congelar esses defeitos, permanecendo assim em estados metaestáveis no cristal. No entanto, a experiência mostra que tratamentos térmicos a elevadas temperaturas, perto do ponto de fusão, podem mudar sensivelmente as fases cristalinas do mineral, chegando até, em alguns casos, converte-los em espécies muito diferentes da original.

Levando isso em consideração, foram adquiridos difratogramas de raios-x para amostras de zoisita natural submetidas a TT em 500, 600, 700, 800 e 900 °C. Embora as linhas de difração apresentem mudanças em intensidade, o resultado (Fig. 5.4) mostra que as fases cristalinas da zoisita não mudam, pois as posições dos picos permanecem constantes.

¹O PDF (Powder Diffraction File) padrão de cada espécie cristalina é um compilado de diversas informações relacionadas aos padrões de difração em pó.

Fig. 5.2. Padrão de difração de raios-x da zoisita natural comparada com o padrão PDF 13-0562.

Fig. 5.3. Análise do padrão de difração de raios-x. (a) Outros compostos além da zoisita. (b) Zoisita natural. (c) Padrão da zoisita PDF 13-0562. As análises foram feitas com o programa Match!.

Fig. 5.4. Análise da zoisita submetida a TT entre 500 e 900 °C.

5.2 Termoluminescência

Como foi discutido na Sec. 3.5, uma medida TL é simplesmente uma medida da quantidade de luz emitida pela amostra quando ela é aquecida tendo sido previamente irradiada. O equipamento utilizado para medir esta luz é o leitor de termoluminescência descrito na Sec. 4.2.1. O resultado desta medida é uma curva de emissão TL onde é relacionado as contagens de fótons por segundo e a temperatura. Dependendo do material cuja TL está sendo medida pode-se observar um ou vários picos na curva de emissão.

5.2.1 Amostra Natural

Nosso estudo começou fazendo uma medida de TL da amostra natural da zoisita com o intuito de saber qual é a quantidade de TL que ela possui antes de qualquer irradiação artificial, pois ela deve ter sofrido irradiação por núcleos naturais como ^{40}K , ^{238}U e ^{232}Th presentes no solo.

A Fig. 5.5 mostra a curva de emissão TL do cristal natural de zoisita, na qual podemos identificar três prováveis picos em 150(5), 285(5) e 473(5) °C e um pico bem definido em torno de 435(5) °C.

Fig. 5.5. Curva de emissão TL do cristal de zoisita natural obtida com uma taxa de aquecimento $\beta = 4 \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$. A curva apresentada é a média de 10 leituras.

5.2.2 Irradiação com diferentes doses de radiação gama

O procedimento experimental nesta parte foi o seguinte: uma parte da amostra natural foi separada, distribuída em 12 pacotes iguais e posteriormente irradiada com doses crescentes de radiação gama entre 10 Gy e 50 kGy. Feito isso, foi realizada a leitura TL de cada conjunto. Nas Figuras 5.6 e 5.7 é mostrado o comportamento das curvas de emissão TL em dois grupos por separado. O primeiro grupo está composto por amostras irradiadas com doses entre 10(N10Gy) e 1000 Gy (N1kGy) (Fig. 5.6), e o segundo grupo formado por amostras irradiadas com doses entre 1 kGy (N1kGy) e 50 kGy (N50kGy) (Fig. 5.7).

Aqui podemos observar claramente o crescimento do pico entre 130 e 150 °C com a dose, e a partir de uma dose de 5 kGy, o aparecimento de um pico extra de alta temperatura em aproximadamente 350 °C. Tanto o pico de baixa temperatura como o pico em 350 °C experimentam um deslocamento na sua temperatura máxima (T_m) para temperatura mais baixa a medida que a dose aumenta. Este comportamento não era esperado e será explicado na Sec. 5.2.4.

Segundo a literatura, sabe-se no quartzo e em alguns silicatos picos no intervalo de 100 - 150 °C decaem rapidamente com o tempo pois, de acordo com a teoria de bandas, essas armadilhas estão mais perto da banda de condução, isto é, a energia E é pequena e a probabilidade de liberação é grande.

Depois dessa análise qualitativa foi feita uma análise quantitativa. O comportamento das intensidades dos picos TL com a dose extra, além da natural, são representados na Fig. 5.8. Aqui nota-se que: as intensidades TL dos picos P1 (~ 150 °C) e P2 (~ 350 °C) têm uma resposta supralinear com relação à dose, sendo a supralinearidade para P1 desde 10 Gy até 0,1 kGy e para P2 até 10 kGy. Também nota-se, que P1, torna-se sublinear a partir de uma dose de $\sim 0,1$ kGy tendendo à saturação ao redor de 2 kGy. O crescimento do pico P2 só pode ser visualizado com clareza a partir de 5 kGy e depois satura rapidamente em 10 kGy.

Limpeza térmica até 150 °C

Com a finalidade de observar melhor o comportamento dos picos no intervalo de 200 e 500 °C, foi feita uma limpeza térmica até 150 °C. Na Fig. 5.9 pode-se visualizar o comportamento dos picos em 180 °C e 435 °C. Aqui nota-se que o pico em torno de 180 °C satura rapidamente com 100 Gy de dose. No entanto o pico em 435 °C cresce linearmente com a dose até 200 Gy, a partir daí experimenta uma queda até atingir um patamar equivalente à intensidade com dose extra zero (amostra natural).

Fig. 5.6. Termoluminescência da zoisita natural irradiada com doses gama entre 10 Gy e 1 kGy. O pico de baixa temperatura experimenta um deslocamento na sua temperatura máxima de 150 até 130 °C. Os picos de alta temperatura, 435 e 478 °C não mudam de posição.

Fig. 5.7. Termoluminescência da zoisita natural irradiada com doses gama entre 1 kGy e 50 kGy. O pico de baixa temperatura, em torno de 130 °C, e outro em torno de 350 °C crescem com a dose.

Fig. 5.8. Intensidade dos picos TL das figuras 5.6 e 5.7 em função da dose de radiação. O pico P1 tem um comportamento supralinear até 1 kGy, a partir daí experimenta saturação. O crescimento do pico P2 só pode ser visualizado a partir de 5 kGy, atingindo rapidamente à saturação em 10 kGy. As linhas pontilhadas são somente guias para os olhos.

Fig. 5.9. Limpeza térmica até 150 °C da amostra de zoisita natural irradiada com doses γ entre 10 Gy e 1 kGy. Os picos em torno de 180 e 435 °C crescem linearmente saturando em 100 e 200 Gy respectivamente.

5.2.3 Tratamentos térmicos (TT)

Foram aplicados tratamentos térmicos (TT) à amostra natural para investigar a dependência da TL na zoisita com a temperatura de TT. Para isso, separamos uma grande quantidade de amostra e em seguida dividimos em cinco partes iguais. Cada uma dessas partes foi submetida a TT entre 500 e 900 °C por um tempo de uma hora seguido de um resfriamento rápido. Depois disso as amostras foram irradiadas com doses γ , entre 10 Gy e 20 kGy. O resultado desta experiência está registrado na Fig. 5.10 que mostra o comportamento das curvas de emissão (picos TL) com relação aos TT. Para melhor visualização todos os gráficos estão na mesma escala.

Fig. 5.10. Curvas de emissão TL da zoisita natural submetidas a tratamentos térmicos de 500, 600, 700, 800 e 900 °C por uma hora e posteriormente irradiada com doses gama entre 10 Gy e 20 kGy.

Nota-se claramente que o TT tem um efeito significativo na intensidade dos picos TL da zoisita. A intensidade TL aumenta até o TT de 600 °C. A partir dali a intensidade dos picos TL decresce, só que agora os picos entre 250 - 400 °C podem ser vistos com mais facilidade.

Curvas de emissão TL da zoisita submetida a diferentes TT e posteriormente irradiadas com 1 kGy de dose γ são apresentadas na Fig. 5.11. Nela se vê o efeito que os TT provocam na intensidade TL dos picos dessa amostra. Especificamente nota-se que a sensibilidade do pico em torno de 150 °C cresce para tratamentos térmicos de 500, 600 e 700 °C, depois decai. O pico em torno de 190 - 210 °C cresce até um TT de 600 °C e, depois decresce, mas deslocando-se para 300 °C. O pronunciado crescimento deste pico (~ 300 °C) e em geral de toda a curva TL para TT entre 600 e 700 °C é um indício de alta sensibilidade TL do cristal para esse intervalo de TT.

Esse comportamento das curvas TL é pouco esperado, pois na maioria dos outros silicatos naturais, estudados em nosso laboratório, tratamentos térmicos nos mesmos intervalos de temperatura (500 - 900 °C), têm causado o aumento contínuo na emissão TL, isto é, o mineral torna-se mais sensível à radiação (Paião, 2005; Yauri, 2005; Sullasi, 2005; Mamani, 2007).

Fig. 5.11. Efeito dos tratamentos térmicos na amostra de zoisita irradiada com 1 kGy de dose gama. A sensibilidade dos picos em 150 °C e 300 °C se vê incrementada para TT de 500, 600 e 700 °C, depois decaem.

5.2.4 Desvanecimento da TL em função do tempo (Fading)

O desvanecimento na temperatura ambiente, mais conhecido pela denominação em inglês, Fading, é um fato característico de todo material TL. Consiste na liberação espontânea dos elétrons das armadilhas na temperatura ambiente. Portanto, um material TL irradiado nunca vai reter 100% das cargas armadilhadas. O grau desse efeito varia de cristal para cristal. Experimentalmente observa-se um decaimento expontâneo pós-irradiação. Nesta fase é devido a maior ou menor relaxação do cristal. Em alguns poucos casos, o efeito de tunelamento pode causar o fading; é conhecido como fading anômalo. Para saber em que porcentagem o sinal TL da zoisita decaí com o passar do tempo, fizemos múltiplas medidas da mesma amostra em diferentes tempos.

Amostra Natural

Com a finalidade de observar melhor o comportamento dos picos entre 100 e 250 °C, foi feita a releitura de uma amostra natural irradiada com uma dose de 1 kGy, sem tratamentos térmicos prévios. Na Fig. 5.12 observamos o comportamento deste pico, que numa primeira observação (Fig. 5.6) admitiu-se como um pico isolado com temperatura máxima entre 130 e 150 °C.

Fig. 5.12. TL da zoisita natural irradiada com 1 kGy em dois tempos diferentes. Leituras após de 2 semanas e 2 anos da irradiação. O armazenamento foi a Temperatura Ambiente (TA) e a 5 °C numa Geladeira (G).

Segundo este resultado observa-se que o único pico, considerado no começo (Sec. 5.2.2), é na verdade a composição de dois picos, um centrado em 130 °C e outro em 150 °C. Um cálculo das energias de ativação, a través do método de subida inicial (ver Sec. 5.3.1), destes dois picos, mostra que o primeiro pico tem uma energia de ativação de $E_1 = 1,18(2)$ eV e o outro $E_2 = 1,34(2)$ eV. Este fato poderia explicar o deslocamento da posição do pico desde 150 °C até 130 °C quando a amostra natural é irradiada entre 10 Gy e 1 kGy (Fig. 5.6). Então, pode-se dizer que o pico em 130 °C tem uma taxa de crescimento maior do que o pico em 150 °C, e como existe uma forte superposição entre eles o resultado é um pico só. Esta informação é muito valiosa para uma análise dos parâmetros TL dos picos que compõem a curva de emissão.

Amostra com tratamento térmico em 600 °C

Nesta experiência uma amostra com TT em 600 °C e 1 kGy de irradiação γ foi lida em diferentes instantes; após 1 hora, 2 semanas, 3 meses e 2 anos da irradiação. Na Fig. 5.13 são apresentadas as curvas TL, onde (T.A.) indica que a amostra foi armazenada à Temperatura Ambiente e (G) na Geladeira a 5 °C. Nesta mesma figura nota-se que os picos menores a 230 °C experimentam um decaimento muito pronunciado. Já os picos maiores a 250 °C têm maior estabilidade.

Fig. 5.13. TL da zoisita com TT 600 °C e 1kGy. Leituras feitas após de 1 hora, 2 semanas, 3 meses e 2 anos da irradiação. Picos menores a 230 °C experimentam um decaimento muito pronunciado.

5.3 Análise das curvas de termoluminescência

Nesta parte iremos analisar as curvas TL da zoisita. Avaliaremos a posição em temperatura e a cinética dos picos TL usando o método $T_m - T_{STOP}$, e junto com a técnica de deconvolução CGDC - Computerized Glow Curve Deconvolution - calcularemos a energia de ativação (E) e o fator de frequência (s) dos picos TL separadamente.

5.3.1 Método $T_m - T_{STOP}$, cinética e posição dos picos TL

No método $T_m - T_{STOP}$, desenvolvido por [McKeever \(1980\)](#), para ver se um dado pico TL é de 1ª ou 2ª ordem, faz-se um pré-aquecimento para diminuir parcialmente a concentração de portadores de carga nas armadilhas, ou seja, variar a concentração n_0 nos modelos termoluminescentes de primeira e segunda ordem (visto nas Seções. [3.5.4](#) e [3.5.5](#)). Os picos de primeira ordem mantêm-se na mesma posição de temperatura, pois estes são independentes de n_0 , enquanto que picos de segunda ordem se deslocam para temperaturas maiores quando n_0 diminui e, isto serve para definir a ordem da cinética do pico.

Outra utilidade deste método é que ele pode ser usado para estimar o número de picos na curva de emissão TL e suas posições em temperatura. Um esquema das curvas $T_m - T_{STOP}$ com cinética de primeira ordem e cinética de ordem diferente de 1 é apresentado na figura [5.14](#).

Fig. 5.14. Curvas TL e $T_m - T_{STOP}$ para diferentes cinéticas (A) curvas TL com (a) um pico, (b) três picos próximos e (c) distribuição de energias; (B) perfil $T_m - T_{STOP}$ com cinética de primeira ordem e (C) com cinética diferente de 1 ([McKeever, 1980, 1985](#)).

Procedimento do método $T_m - T_{STOP}$

Para a aplicação deste método, foi escolhida uma amostra com TT em 600 °C por uma hora e irradiada com 1 kGy de dose γ , pois ela tem o maior número de picos TL visíveis. O procedimento experimental foi o seguinte:

1. A amostra é pré-aquecida com taxa constante ($\beta = 4 \text{ °C s}^{-1}$) até uma temperatura T_{STOP} .
2. Atingida a temperatura T_{STOP} paramos o aquecimento e resfriamos a amostra até a temperatura ambiente.
3. Seguidamente a amostra é aquecida novamente, com a mesma taxa de aquecimento, até uma temperatura que contenha todos os picos TL.
4. Anotamos a temperatura T_m que é a temperatura máxima do pico mais próximo à T_{STOP} .
5. Esta sequência é repetida várias vezes em amostras novas aumentando a temperatura T_{STOP} até varrer toda a curva TL. Os valores obtidos são colocados em um gráfico T_m vs T_{STOP} . As temperaturas T_{STOP} para esta experiência foram variadas de 4 em 4 °C.

Foram analisadas um total de 70 curvas TL. Na Fig. 5.15 são apresentadas apenas 19 para melhor visualização. O perfil da curva T_m vs T_{STOP} para a zoisita apresenta-se na Fig. 5.16. Segundo esta análise o primeiro pico, a temperatura de aproximadamente 133(5) °C, está sobreposto a um pico de maior intensidade, $\sim 155(5)$ °C. Note que a posição do primeiro pico foi determinada através da análise das curvas da zoisita natural na Sec. 5.2.4 e Fig. 5.12.

O segundo pico a temperatura de aproximadamente 155(5) °C, permanece inicialmente na mesma temperatura. Um pequeno deslocamento ocorre quando a intensidade desse pico fica baixa e se sobrepõe a outro pico em 175(5) °C. Segundo as características desse pico pode-se afirmar que tem grande chance de ser de segunda ordem.

Quando diminuída a concentração de portadores de carga em suas armadilhas (n_0) os picos em 200(5), 260(5), 280(5) e 300(5) °C têm um forte deslocamento para temperaturas mais altas. Essa é uma característica de picos de segunda ordem ou picos sobrepostos.

Fig. 5.15. Curvas TL da zoisita com TT em 600 °C por uma hora, irradiada com 1 kGy de dose γ e submetida ao método T_m vs T_{STOP} . São apresentadas apenas 19 curvas de um total de 70 para melhor visualização do comportamento dos picos.

Fig. 5.16. Perfil T_m vs T_{STOP} da zoisita submetida a TT de 600 °C por 1 hora e irradiada com 1 kGy de dose γ .

5.3.2 Método de deconvolução de curvas (CGCD)

O método de deconvolução CGCD - Computerized Glow Curve Deconvolution - foi desenvolvido inicialmente por [Kitis *et al.* \(1998\)](#) para determinar parâmetros termoluminescentes de forma precisa. Este método torna-se mais eficiente quando é empregado junto com o método $T_m - T_{STOP}$.

A metodologia CGCD consiste basicamente em construir uma curva teórica, T_{teor} , a partir de cinéticas de primeira e de ordem geral, isto é:

$$T_{teor} = \sum_{i=1}^m a_i I_i(T) \quad (5.1)$$

onde a_i é uma constante de escala, $I_i(T)$ é a equação da curva de emissão de cinética escolhida para picos individuais e m representa o número de picos (armadilhas TL ativas) presentes na curva TL completa. Um ajuste da curva teórica é feita mudando os parâmetros de ajuste: a_i , I_m (sendo a intensidade para $T = T_m$), E_i e b_i (ordem da cinética).

Para reduzir os parâmetros de ajuste calculamos a energia de ativação E e o fator de frequência s dos primeiros dois picos (135 e 155 °C) utilizando o método de várias taxas de aquecimento, logo depois ajustamos os demais picos, levando em conta as posições em temperatura e as cinéticas correspondentes achadas com o método T_m vs T_{STOP} .

Na Fig. 5.17 apresentamos o efeito da mudança da taxa de aquecimento, β , na temperatura T_m da curva TL da zoisita. Como visto na Sec. 3.5.7, a expressão geral que descreve o método de várias taxas de aquecimento é a equação (3.50), segundo ela fizemos aproximações de 1ª e 2ª ordem. Na Fig. 5.18 estão plotadas as curvas dos logaritmos do primeiro membro vs $\frac{1}{T_m}$ da equação (3.50) nas duas aproximações. Aqui o valor de $E_{1a} = 1,07(5)$ eV quando $b = 1$ e $E_{2a} = 2,54(15)$ eV quando $b = 2$. Destes resultados E_{1a} está mais próximo do valor antes calculado com o método de subida inicial (Sec. 5.2.4), portanto é razoável supor o pico (P1) em 135 °C como sendo de primeira ordem.

Conhecendo as posições dos picos e sua cinética fizemos a deconvolução da curva TL da zoisita com ajuda do programa “TLanal” desenvolvido por [Chung *et al.* \(2005, 2007\)](#). A deconvolução (Fig. 5.19) mostra que a curva de emissão TL da zoisita está, na verdade, conformada pela soma de 9 picos. A maioria desses picos não podem ser observados diretamente já que existe uma forte superposição entre eles.

Os valores de E e s para cada pico ajustado com a curva experimental (Fig. 5.19) são apresentados na tabela 5.1.

Fig. 5.17. Método de várias taxas de aquecimento. Este método utiliza a mudança do parâmetro β ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) das equações de taxa de 1ª e 2ª ordem respectivamente.

Fig. 5.18. Logaritmo do primeiro membro da equação (3.50) contra $1/T_m$ para o primeiro pico da Fig. 5.17. Aproximações com cinéticas de 1ª e 2ª ordem segundo [Chen & Winer \(1970\)](#).

Fig. 5.19. Deconvolução da curva de emissão TL da zoisita com TT em 600 °C e uma dose de 1 kGy. Os valores de E e s para P1 foram confirmados através dos métodos de subida inicial e várias taxas de aquecimento. O resto de picos foi ajustado segundo as informações $T_m - T_{STOP}$ junto com o programa TLanal.

Tabela 5.1: Valores de E e s ajustados à curva experimental da Fig. 5.19.

Pico	Cinética	T_m (°C)	E (eV)	s (s ⁻¹)
1	1	135	1,08(5)	$5,56(74) \times 10^{12}$
2	2	155	1,97(5)	$1,26(62) \times 10^{13}$
3	1	175	1,14(4)	$1,74(98) \times 10^{12}$
4	1	200	1,18(4)	$9,70(41) \times 10^{11}$
5	1	225	1,24(5)	$7,69(40) \times 10^{11}$
6	1	255	2,17(4)	$2,63(73) \times 10^{10}$
7	2	285	2,28(3)	$2,34(82) \times 10^9$
8	2	320	2,30(5)	$2,88(90) \times 10^9$
9	2	360	2,32(6)	$1,00(63) \times 10^9$

5.4 Espectro de emissão TL

De acordo com os resultados de TL, até agora obtidos, a zoisita é muito sensível à irradiação, não obstante, até este ponto, nada é conhecido no que se refere aos centros que participam no processo de emissão TL. Para desvendar estes centros, fizemos medidas do espectro de emissão TL. No entanto, levando em conta a intrincada estrutura dos defeitos em silicatos naturais, é razoável pressupor que os mecanismos dos fenômenos termoluminescentes na zoisita sejam complexos. Trabalhos como os de Nambi *et al.* (1974) e McKeever (1985) tentam explicar este fenômeno.

O espectro de luz TL depende dos centros de recombinação, isto é, medindo esse espectro é possível definir se há um, dois ou mais centros de recombinação. A medida do espectro TL da zoisita foi realizada em nosso laboratório (LACIFID) e no Laboratório de Dosimetria das Radiações do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe com os equipamentos descritos na Sec. 4.2.2. A amostra selecionada foi aquela com TT em 600 °C e irradiada com uma dose 1 kGy.

Uma primeira medida foi feita examinando a emissão TL entre 230 e 790 nm. O resultado desta medida foi a detecção de uma banda no intervalo de 240 e 360 nm. Feito isso realizamos medidas monocromáticas no intervalo de 250 e 350 nm. A Fig. 5.20 mostra o espectro TL da zoisita em um gráfico 3D. Uma visualização em duas dimensões desse gráfico se dá através de curvas de nível na Fig. 5.21. Segundo estas figuras uma banda de emissão TL muito intensa está centrada em 310(5) nm e outra banda fraca em 270(5) nm.

5.5 Efeito da Luz UV

Como foi mencionado na Sec. 3.5.1 a indução da TL em um cristal iônico requer a passagem de elétrons da BV à BC. Para que essa passagem aconteça é necessário que fótons incidentes transfiram energia suficiente aos elétrons para que possam transpor a BP que, nos cristais iônicos, é da ordem de 7 a 10 eV².

A aplicação de fótons de raios-x ou gama, com energias acima de dezenas de keV, podem, portanto, induzir a TL. No entanto, fótons de luz UV, por exemplo, de uma lâmpada de Hg ou Xe, com energias que não chegam a 4 eV em princípio não deveriam ser capazes de induzir a TL. Mas, a experiência tem mostrado que esse tipo de radiação induz a TL sim.

²Fótons com comprimentos de onda de 222 e 300 nm possuem energias de 5,6 e 4,1 eV respectivamente e são considerados como raios UV próximos.

Fig. 5.20. Espectro de emissão TL da zoisita em representação 3D. A amostra foi tratada termicamente em 600 °C, irradiada com 1 kGy e lida com uma taxa de aquecimento de 4 °C·s⁻¹. As medidas foram feitas no Laboratório de Dosimetria das Radiações do Departamento de Física da UFS.

Fig. 5.21. Curva de nível do espectro TL da Fig. 5.20. Nota-se uma forte emissão em 310(5) nm.

Esta questão foi abordada teoricamente por Göppert-Mayer (1931) quem, na sua tese de doutoramento, demonstrou a existência da probabilidade, não-pequena, de absorção simultânea de dois fótons, tal que; se a soma das energias é superior à energia da BP, é possível a indução de TL pela luz UV (Göppert-Mayer, 2009; Sachs, 1979).

Trabalhos como os de Hopfield *et al.* (1963), Blak *et al.* (1993), de Souza (2002), Arenas (2003), Sullasi (2005), Yauri (2005) e Mamani (2007), têm mostrado experimentalmente este efeito quando silicatos naturais como esses são expostos à luz UV. Nesse sentido, e tendo como referência os trabalhos antes mencionados, amostras de zoisita natural foram expostas a luz UV de uma lâmpada de Hg de 60 W (Sec. 4.1.1) sob duas condições de medida.

5.5.1 Amostra natural

Uma primeira amostra foi exposta durante diferentes intervalos de tempo à luz UV (Fig. 5.22). Note-se na ampliação da Fig. 5.22, que a amostra com apenas 1 min de exposição, um pico em $\sim 165^\circ\text{C}$ começa a aparecer e cresce muito rapidamente. Por outro lado o resultado da análise da intensidade dos picos TL (Fig. 5.23) mostra que o pico em torno de $150(5)^\circ\text{C}$ cresce linearmente até 4 min e daí experimenta saturação. Já os picos em $440(5)^\circ\text{C}$ e $473(5)^\circ\text{C}$ em termos gerais não mudam de intensidade.

Fig. 5.22. Curvas de emissão TL da amostra natural de zoisita exposta à luz UV.

Fig. 5.23. Intensidade TL vs tempo de exposição à radiação UV dos picos em 150, 440 e 473 °C.

5.5.2 Amostra natural com TT em 600 °C

Uma segunda amostra, desta vez com TT em 600 °C, foi exposta à mesma luz UV durante tempos que vão de minutos até 2 horas. O resultado (Fig. 5.24) é muito interessante, pois indica um sensível crescimento dos picos TL entorno de 100 e 150 °C para tempos de exposição relativamente curtos (1 - 60 min). Note-se que a medida que o tempo de exposição aumenta a posição dos picos de baixa temperatura sofrem um deslocamento à direita.

Como foi tratado anteriormente, os picos TL da zoisita têm uma acentuada sobreposição. Este fato também pode ser observado aqui (Fig. 5.24) com o deslocamento do topo do pico, inicialmente posicionado em 100 °C para 130 °C. Este comportamento indica que a curva TL está composta por vários picos TL, dos quais o pico em torno de 110 °C tem menor crescimento comparado com os outros picos.

Limpeza térmica até 120 °C

Para visualizar melhor o comportamento dos picos acima de 130 °C foi feita uma limpeza térmica até 120 °C. O resultado (Fig. 5.25) mostra o comportamento do pico em 160(5) °C. Um gráfico da área sob a curva de emissão TL vs o tempo de exposição à luz UV revela uma relação linear até 30 min., e a partir daí experimenta saturação.

Fig. 5.24. Curva de emissão TL da zoisita natural com TT em 600 °C e exposta à luz UV em diferentes tempos.

Fig. 5.25. Limpeza térmica até 120 °C da zoisita natural com TT em 600 °C e irradiada com luz UV. Nota-se uma relação linear entre a área sob a curva TL e o tempo de exposição até ~ 30 min.

5.5.3 Fotoesvaziamento com luz UV

Outro efeito conhecido da luz UV consiste em transferir parte dos elétrons de uma armadilha de energia E para outra de menor energia E' . Este fenômeno, conhecido como Termoluminescência Fototransferida (FTTL), pode ser explicado admitindo que os elétrons capturados em armadilhas profundas podem ser liberados durante a iluminação UV, estes elétrons podem ser capturados por armadilhas menos profundas ou podem se recombinar emitindo luz.

A luz UV fotoesvazia as armadilhas populadas. Para mostrar isto amostras de zoisita com TT em 600 °C e irradiadas com 1 kGy foram submetidas a irradiação UV. Na Fig. 5.26 observamos que os picos TL sofrem um decaimento pronunciado. Na Fig. 5.27, a equação que se ajusta ao comportamento dos picos é do tipo decaimento exponencial onde os parâmetros $(TL)_0$, C e τ são constantes. Especificamente o parâmetro $(TL)_0$ representa a intensidade da emissão TL residual após o decaimento devido à radiação UV. Podemos observar que, tanto o pico em 130 °C como o pico em 200 °C decaem com a mesma intensidade e deixam mais resíduo do que o pico em 280 °C.

Fig. 5.26. Curvas de emissão TL da zoisita natural com o tempo de exposição à luz UV, as amostras foram previamente tratadas termicamente a 600 °C por 1 hora e irradiadas com 1 kGy de dose gama.

Fig. 5.27. Decaimento dos picos TL da Fig. 5.26 com o tempo de exposição à luz UV.

5.6 Irradiação com outras fontes

Com o intuito de conhecer como outras fontes de radiação ionizante, além da γ , têm efeito na TL da zoisita natural, amostras com TT em 600 °C foram irradiadas com uma fonte β e um feixe de elétrons em diferentes tempos e doses respectivamente.

5.6.1 Irradiação com fonte β

Uma amostra de zoisita com TT em 600 °C foi irradiada com uma fonte β de ^{90}Sr em intervalos de tempo de 1, 2, 4, 8, 20, 30 e 40 min. As curvas de emissão TL destas amostras são apresentadas na Fig. 5.28. Aqui observa-se que o pico (P1) aparece no intervalo de 110 a 130 °C, já o pico (P2) pode ser visualizado entre 200 e 210 °C.

Uma análise pormenorizada da posição destes picos indica que existe um pequeno deslocamento na sua temperatura máxima (T_m). Para P1 se tem um pequeno deslocamento à direita e para P2 à esquerda. Isto se deve possivelmente ao maior crescimento de picos intermediários, entre 110 e 210 °C, com relação aos picos P1 e P2.

O comportamento, tanto de P1 como de P2 é analisado na Fig. 5.29. Aqui nota-se que P1 (110 e 130 °C) e P2 (200 e 210 °C) crescem linearmente com o tempo de irradiação até 10 min., a partir daí ambos experimentam um pequeno deslocamento, mas sempre conservando a linearidade.

Fig. 5.28. Termoluminescência da zoisita natural tratada termicamente em 600 °C e irradiada com uma fonte β de ^{90}Sr durante diferentes intervalos de tempo.

Fig. 5.29. Intensidade TL dos picos P1 e P2 da Fig. 5.28 em função do tempo de irradiação.

5.6.2 Irradiação com elétrons

Por outro lado, a mesma amostra natural de zoisita, com TT em 600 °C, também foi irradiada com um feixe de elétrons de 1,4 MeV . As doses aplicadas foram de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 kGy. Na Fig. 5.30 são apresentadas as curvas de emissão TL onde podemos observar dois picos TL bem definidos, o primeiro em torno de 120 °C e o segundo em 200 °C. Ambos picos saturam rapidamente numa dose de 2 kGy.

Fig. 5.30. Termoluminescência da zoisita com TT em 600 °C e irradiada com elétrons de 1,4 MeV.

5.7 Ressonância paramagnética eletrônica

Como visto na Sec. 3.8, o fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é um fenômeno de absorção de fótons de microondas por um material dado. Aqui o fóton absorvido possui energia relativa à de microondas (na ordem de 10^{-4} eV).

Em uma medida EPR o comprimento de onda, ou frequência da radiação (ν), é mantido constante e através de um aumento de intensidade do campo magnético aplicado à amostra, verifica-se a condição de absorção do fóton. Em geral um espectro de EPR está formado por um grande número de *linhas* de absorção, porém, na forma de primeira derivada da absorção. Esta visualização é feita para uma melhor distinção entre uma e outra linha de absorção.

5.7.1 Amostra natural

As medidas de EPR da amostra natural em forma de pó, foram feitas utilizando uma potência de microonda de 20,166 mW com uma frequência de 9,77 GHz. Na Fig. 5.31 é apresentado o espectro EPR da amostra de zoisita natural em um intervalo de campo magnético de 0 até 5000 Gauss. Nessa figura nota-se um espectro EPR complexo com várias linhas em diferentes posições.

Para uma melhor análise o espectro será dividido em quatro regiões de absorção; entre 800 - 1500 G, 1500 - 2000 G, 2000 - 2500 G e 3100 - 3900 G.

Na primeira e segunda região (800 - 1500 G e 1500 - 2000 G) o espectro EPR da zoisita apresenta dois conjuntos de linhas muito intensas. No primeiro conjunto se destacam dois picos em $g = 6,3605$ e $g = 5,6219$. No segundo conjunto, como no primeiro, dois picos são visualizados em $g = 4,1333$ e $g = 3,7189$.

Pouco foi encontrado na literatura com relação à ocorrência destas linhas EPR nessa posição de campo baixo. Estudos feitos por Tsang & Ghose (1971) e Ghose & Tsang (1971) relacionaram a linha anisotrópica, da zoisita azul (tanzanita), em campo baixo, como sendo devido ao íon de Fe^{3+} que entra como impureza na estrutura do cristal, substituindo o Al na posição II das cadeias octaédricas. Note-se, em geral se observa o sinal fraco de ferro em $g \sim 4,3$

No entanto um estudo similar feito por Hutton *et al.* (1971) deram uma inter-

Fig. 5.31. Espectro EPR da zoisita natural. Medida feita numa temperatura ambiente com uma frequência de microonda de 9,77 GHz e uma potência de 20,166 mW.

pretação muito diferente. Eles atribuíram ao íon de Cr^{3+} como sendo o responsável pela aparição dessa linha na extrema esquerda do espectro EPR. Transições devido ao ingresso deste íon nas cadeias octaédricas da zoisita fazem com que o fator g mude de valores em torno de 2 para 4, isto como uma transição de $-\frac{1}{2}$ para $+\frac{1}{2}$ no dubleto $|\pm\frac{1}{2}\rangle$ de um sistema de spin $S = \frac{3}{2}$. Esta transição pode ser devido a um Campo Cristalino muito intenso num ambiente octaédrico de baixa simetria.

Na região de 2000 - 2500 G, observa-se uma linha pouco intensa, com relação às outras, em torno de $g = 3,1318$. Para esta transição também não temos referências bibliográficas.

Na região de 3100 até 3900 G foi observado o espectro típico de Mn^{2+} e que é formado por seis linhas muito intensas indicando que o spin eletrônico efetivo é $S = \frac{1}{2}$ e $I = \frac{5}{2}$. Os valores experimentais de $g = 2,028(2)$ e de $A = 90(1)$ são típicos do Mn^{2+} em diferentes posições da rede. Um trabalho anterior feito por [Srinivasulu et al. \(1992\)](#) com a variedade de zoisita cor de rosa, *Tulita*, apresentou estas mesmas linhas numa posição similar em $g = 2,001(1)$ e com o mesmo valor para o parâmetro A .

Embora, estas seis linhas de Mn^{2+} já tenham sido reportadas por [Ghose & Tsang \(1971\)](#); [Tsang & Ghose \(1971\)](#); [Hutton \(1971\)](#); [Hutton et al. \(1971\)](#), todos esses espectros EPR não apresentaram a pronunciada inclinação que só apresenta a tulita de [Srinivasulu et al. \(1992\)](#) e a nossa. Nesse sentido, e como discutido por [Srinivasulu et al. \(1992\)](#), essa inclinação pode ser atribuída à presença do íon de Fe^{3+} em quantidades importantes no mineral.

Medidas na banda K

Com o objetivo de verificar a ocorrência das linhas EPR na região de $g > 2,0$ na amostra policristalina de zoisita, um espectrômetro EPR que opera na banda K (ver Sec. 4.2.3), com frequência de microondas de 23,86 GHz e potencia de 10 mW foi utilizado. Espectros nessa banda poderiam, além de confirmar as posições das linhas EPR, resolver linhas que na banda X não são observadas devido a superposição.

O resultado desta medida (Fig. 5.32) confirmou a presença das seis linhas devidas ao Mn^{2+} com $A = 91,6$. Uma linha a extrema direita do espectro exhibe um crescimento pronunciado o qual pode ser devido ao íon de Ti^{3+} . A intensidade, posição e inclinação dessas 6 linhas de Mn^{2+} , é devido ao Fe^{3+} numa simetria ortorrômbica. O primeiro e segundo conjunto de linhas (entre 800 - 1500 G e 1500 - 2000 G na banda X) também foram corroboradas na banda K, só que desta vez entre 2350 - 3350 G e 3350 - 5100 G respectivamente.

Fig. 5.32. Espectro EPR da zoisita natural. Medida feita numa temperatura ambiente com uma frequência de microonda de 23,86 GHz (banda K) e uma potência de 10,0 mW.

5.7.2 Irradiação com diferentes doses de radiação gama

Amostras naturais de zoisita foram irradiadas com doses entre 10 Gy e 50 kGy. O efeito da dose γ nos espectros EPR é pequeno. Na Fig. 5.33 são apresentadas cinco medidas, em todas elas o comportamento é repetitivo, com sinais praticamente constantes.

Cabe salientar que, embora o espectro, como um todo, não muda, conseguiu-se identificar uma pequena mudança para doses aplicadas acima de 10 kGy na região de 3100 até 3900 G. Esta mudança está centrada no valor de $g = 2,010$ e será analisada com maior detalhe nas seções seguintes.

5.7.3 Tratamentos térmicos (TT)

Com o objetivo de provocar mudanças nos sinais EPR da amostra de zoisita natural, foram feitos três tratamentos térmicos, em 500, 600 e 900 °C. Na Fig. 5.34 são apresentados estes espectros junto com o sinal da amostra natural sem TT. Nota-se que sinais em $g = 6,3605$ (1087 G), $g = 5,6219$ (1224 G), $g = 4,1333$ (1676 G) e $g = 3,7189$ (1863 G) crescem ligeiramente para um TT de 500 °C, mas esses mesmos sinais caem para TT de 600 e 900 °C. No entanto a linha em $g = 3,1318$ (2220 G) desaparece a medida que os TT são incrementados.

Na região de campo magnético entre 3100 e 3900 G, percebe-se o mesmo efeito, só que agora um pequeno sinal em torno de $g = 2,010$ cresce com a dose e os TT, pos-

Fig. 5.33. Espectros de EPR do cristal de zoisita natural irradiado com doses entre 10 Gy e 50 kGy. A intensidade dos espectros não mudam com a dose.

sivelmente este sinal é devido ao centro peróxido (OHC) que aparece por uma vacância de oxigênio no SiO_4 da estrutura cristalina da zoisita (Ikeya, 1993). Para observar melhor o comportamento deste sinal nessa região, foram feitas medidas complementares submetendo a zoisita a vários TT e múltiplas irradiações de forma sistemática.

Uma amostra de zoisita natural foi irradiada com doses γ entre 10 Gy e 50 kGy (Fig. 5.35). Para esta amostra, tanto o fator g centrado em $g = 2,014$ como o parâmetro A com valor $A = 14,43$ G caracterizam a mudança do sinal EPR nessa região. Note-se que este sinal só aparece para doses acima de 2 kGy. Por outro lado medidas EPR em amostras de zoisita, submetidas a TT em 500 e 600 °C e irradiadas com doses de 10 Gy até 50 kGy, mostraram comportamentos ligeiramente diferentes com relação da amostra natural (Fig. 5.35b,c). Para o TT em 500 °C o sinal aparece a partir de 5 kGy na posição $g = 2,012$ com $A = 18,86$ G. No entanto para um TT em 600 °C o sinal se centraliza em $g = 2,009$ com $A = 22,03$ G.

Entende-se então que a mudança do possível centro peróxido está fortemente relacionada a altas doses de irradiação γ na zoisita.

Fig. 5.34. Efeito dos tratamentos térmicos na amostra de zoisita irradiada com 50 kGy.

Fig. 5.35. Efeito da dose γ e os TT no EPR da zoisita. (a) Mudança do sinal em $g = 2,014$ na zoisita natural. (b) Mudança do sinal em $g = 2,012$ na zoisita com TT em 500 °C. (c) Mudança do sinal em $g = 2,009$ na zoisita com TT em 600 °C.

5.7.4 Mono-cristal de zoisita

Devido às características do cristal de zoisita na sua forma natural é muito difícil orienta-lo com relação aos seus eixos cristalinos. Ainda assim, fizemos a tentativa de obter um mono-cristal. As medidas EPR desta amostra foram feitas assumindo um eixo de rotação arbitrário (eixo z). Os espectros (Fig. 5.36) desta amostra apresentam uma sensível variação com relação aos espectros em pó.

A primeira característica a ser notada na Fig. 5.36 é a forma do espectro. Tanto na rotação a 0° e 40° o espectro tem a mesma forma. De igual maneira na posição de 30° e 60° as linhas EPR coincidem. Já em uma rotação de 50° o espectro é diferente aos anteriores.

Uma sobreposição destes espectros poderia evidenciar o fato de que o espectro EPR está composto por três valores diferentes do fator g .

Fig. 5.36. EPR da zoisita natural em forma de monocristal.

5.7.5 Amostras sintéticas de zoisita

Uma mistura estequiométrica com os principais óxidos componentes da zoisita (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3) foi homogeneizada tentando obter policristal de zoisita dopada com Cr e Cr + Fe.

A mistura foi fundida em cadinho de platina em forno de alta temperatura até 1400 °C por 2 horas, seguido de um incremento até 1450 °C por mais 30 min. A partir desse patamar a mistura foi esfriada lentamente por 48 h até atingir a temperatura ambiente. Seguidamente as amostras foram preparadas para medidas EPR como mencionado na Sec. 4.1. O resultado desta medida está registrado na Fig. 5.37.

Apesar dos óxidos de partida serem relativamente puros, na amostra dopada com Cr o sinal de Fe^{3+} aparece em $g = 4,27$. Já um forte sinal em torno de $g = 2,0$, típico de $S = \frac{1}{2}$ domina o espectro EPR.

Com relação à amostra dopada com Cr e Fe a figura 5.37 mostra um sinal típico de interação de dipolos magnéticos. Além disso, nota-se uma mudança muito acentuada com relação a amostra dopada só com Cr, note que na Fig. 5.37 o espectro da zoisita dopada com Cr está multiplicado por um fator 10.

Fig. 5.37. EPR das amostras de zoisita artificial.

5.8 Absorção Óptica

Os estudos descritos nesta seção tiveram como objetivo identificar os centros responsáveis pelas bandas de Absorção Óptica (AO) nas regiões do ultravioleta próximo, visível e infravermelho próximo na zoisita. Para tal fim lâminas de zoisita natural de 1,00(5) mm de espessura (ver Sec. 4.1) foram tratadas termicamente em 500, 600, 700 e 800 °C e posteriormente irradiadas com doses γ entre 500 Gy e 50 kGy. Infelizmente não foi possível realizar o TT em 900 °C devido ao esfrelamento da lâmina nessa temperatura.

O espectro de AO da zoisita natural apresenta várias bandas nas três regiões do espectro (Fig. 5.38). Na região de UV próximo pode ser identificada uma banda em 385 nm. Já na parte visível do espectro, bandas em 427 nm, 453 nm, 658 nm e 691 nm foram determinadas. Na região do infravermelho próximo, o espectro de AO apresenta várias bandas de absorção. As bandas mais intensas apresentam máximos em 1666 nm, 1847 nm, 1935 nm, 2300 nm e 2474 nm .

Fig. 5.38. Espectro de absorção óptica da zoisita natural. No quadro superior a região do visível é ampliada.

Estudos feitos por [Schmetzer & Berdesinski \(1978\)](#) numa amostra de zoisita com alto conteúdo de Cr atribuíram as bandas em 662 nm ($15\,100\text{ cm}^{-1}$) e 458 nm ($21\,800\text{ cm}^{-1}$) como sendo do íon de Cr^{3+} num ambiente octaédrico. As transições observadas foram: $15\,100\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_1, {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$) e $21\,800\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_2, {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$).

Em nosso caso essas mesmas bandas foram observadas nas mesmas posições, indicando que a banda em torno de 662 nm ($15\,100\text{ cm}^{-1}$) se divide em 691 nm ($14\,470\text{ cm}^{-1}$) e 658 nm ($15\,200\text{ cm}^{-1}$). Isto mostra que o nível 4T_2 é quebrado pela redução da simetria do poliedro Al(Cr)-O ou também devido à superposição de ν_1 pela transição proibida de spin do Cr^{3+} ($^4A_2 \rightarrow ^2T_1$), sugerindo a substituição do Al pelo Cr^{3+} na posição M3 da estrutura da zoisita.

Por outro lado [Koziarska et al. \(1994\)](#) estudaram a tanzanita natural com altos teores de $\text{V}^{2+/3+}$ e Cr^{3+} com relação ao Fe e Mn. As bandas de AO dessa amostra estão em torno de 750 nm ($13\,330\text{ cm}^{-1}$) e 585 nm ($17\,100\text{ cm}^{-1}$). Com relação a este resultado, vê-se que, mesmo tendo alta concentração de Cr na tanzanita, é a banda do V^{3+} quem domina o espectro. Tendo isto em consideração, nota-se que a análise química de nossa amostra (Sec. 5.1.1) excluiu completamente a presença de vanádio na estrutura da zoisita, aqui estudada. Por tanto, na região do visível, as bandas devido ao Cr^{3+} são as que dominam o espectro.

Uma conclusão importante do trabalho de [Koziarska et al. \(1994\)](#) é a designação do íon de Cr^{3+} como sendo responsável pela luminescência na tanzanita azul. Adicionalmente, [Koziarska et al. \(1994\)](#) demonstraram que o amplo espectro luminescente observado no infravermelho, poderia fazer com que a zoisita (tanzanita) seja interessante em futuras aplicações, embora processos radiativos relativamente intensos apaguem a luminescência.

Embora exista numerosos trabalhos que visam o estudo da AO de diversos minerais naturais, o trabalho de [Hunt et al. \(1973\)](#) é um dos mais representativos pois abrange muitos silicatos dos quais se obtém informação muito importante. Portanto usando os resultados desse trabalho, no espectro da zoisita natural podemos identificar uma banda muito fraca em 1400 nm ($7\,143\text{ cm}^{-1}$), a qual corresponde ao primeiro e segundo modo de vibração longitudinal do íon de OH^- . De igual modo, as bandas em 1666 nm ($6\,000\text{ cm}^{-1}$), e 2300 nm ($4\,347\text{ cm}^{-1}$) também foram atribuídas ao íon de OH.

Por outro lado, as bandas em 1847 nm ($5\,414\text{ cm}^{-1}$), 1935 nm ($5\,168\text{ cm}^{-1}$) e 2474 nm ($4\,042\text{ cm}^{-1}$) foram identificadas como moléculas de água presentes na estrutura da zoisita. Segundo [Hunt et al. \(1973\)](#) o íon hidroxila ligado a um metal produz modos *metal*-O-H, onde a posição típica está entre 2200 e 2300 nm. Em nosso espectro essa banda é muito intensa o que revela uma forte ligação da hidroxila com o Al ou Fe.

Espectros mais detalhados, na região do infravermelho, serão analisados usando a técnica de FT-IR na Sec. 5.9.

5.8.1 Parâmetros de campo cristalino nos sítios do Cr^{3+} na zoisita

A intensidade do campo cristalino Dq e o parâmetro de Racah B para os íons de Cr^{3+} em sítios de simetria local tetraédrica e octaédrica podem ser obtidos a partir dos máximos das bandas de AO. Na amostra de zoisita aqui estudada as duas bandas largas na região do visível correspondem a transições eletrônicas do nível fundamental 4A_2 para os níveis excitados 4T_2 e 4T_1 , respectivamente. Na região do UV existe uma banda em $25\,974\text{ cm}^{-1}$ (385 nm).

Os valores experimentais das energias de transição entre os estados do íon de Cr^{3+} obtidos da leitura dos espectros de AO da zoisita são $15\,100\text{ cm}^{-1}$ (662 nm) para $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ e $22\,075\text{ cm}^{-1}$ (453 nm) para $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$.

Os parâmetros de CC calculados com os diagramas de Tanabe-Sugano (Fig. 3.16) são: $\Delta = 15100\text{ cm}^{-1}$, $B = 739,5\text{ cm}^{-1}$ e $Dq/B = 2,19$.

A combinação das bandas localizadas nas regiões vermelha (662 nm) e azul (453 nm) do espectro da origem à coloração característica verde associada aos íons de Cr^{3+} na zoisita. O espectro é consistente com os sítios em que o Cr^{3+} é circundado por um octaedro formado por 6 oxigênios, os íons vizinhos mais próximos (Fuxi & Huimin, 1986). O espectro cobre a maior parte da região do visível. A largura das bandas é característica de uma estrutura de baixa simetria dos sítios ocupados pelos íons de Cr^{3+} , efeito que se soma ao das vibrações locais da rede tornando a largura da banda consideravelmente larga.

5.8.2 Tratamentos térmicos

Com o intuito de observar mudanças no espectro de AO, uma lâmina de zoisita de 1,0(2) mm de espessura foi submetida a TT em 500, 600, 700 e 800 °C por uma hora. O resultado desta experiência se encontra na Fig. 5.39 a qual está plotada em unidades espectroscópicas de cm^{-1} . A mudança de nm a cm^{-1} é feita para uma melhor comparação de nossos resultados com os da literatura.

Na Fig. 5.39 nota-se que: para o tratamento térmico em 500 e 600 °C, a banda em 385 nm ($25\,974\text{ cm}^{-1}$) permanece constante ao igual que todas as bandas na região visível. No entanto, para esses mesmos TT, as bandas em 1666 nm ($6\,000\text{ cm}^{-1}$) e 2474 nm ($4\,042\text{ cm}^{-1}$) têm um crescimento aparentemente constante. Para o TT em 700 e 800 °C, todas as bandas de AO experimentam um ligeiro crescimento em intensidade, mas sempre conservando a suas posições.

Fig. 5.39. Espectro de absorção óptica da zoisita natural submetida a TT entre 500 e 800 °C.

5.8.3 Efeito do tratamento térmico e as doses de irradiação

Outra lâmina, muito similar à anterior foi submetida a um TT em 600 °C por uma hora e posteriormente irradiada com 500 Gy, 10 kGy e 50 kGy de radiação gama. Não se conseguiram observar mudanças significativas com relação ao espectro de AO da zoisita natural (Fig. 5.40). Todas as bandas permanecem nas mesmas posições e crescem ligeiramente com a dose de radiação.

5.9 Espectros de absorção no infravermelho

O espectro de absorção FT-IR para uma lâmina de zoisita natural e com TT em 700 °C mostrou bandas muito intensas em $1\,796\text{ cm}^{-1}$, $2\,167\text{ cm}^{-1}$, $3\,174\text{ cm}^{-1}$, $4\,042\text{ cm}^{-1}$, $4\,347\text{ cm}^{-1}$ e $6\,000\text{ cm}^{-1}$. Outras bandas, porém mais fracas que as anteriores, estão em $1\,668$, $1\,889$, $2\,430$, $2\,478$, $2\,709$, $3\,440$, $3\,527$, $3\,610$, $3\,816$, $5\,178$ e $5\,413\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 5.42). Uma característica importante deste espectro é a banda bem pronunciada em torno de $3\,000 - 3\,600\text{ cm}^{-1}$ que inclui outras pequenas bandas.

A aplicação de um TT em 700 °C faz com que todos os picos cresçam em intensidade, uns mais do que os outros. Na região de $3\,000$ a $3\,600\text{ cm}^{-1}$ o TT induz a

Fig. 5.40. Espectro de absorção óptica da zoisita natural submetida a TT em 600 °C e irradiada com 500 Gy, 10 kGy e 50 kGy.

aparência de pequenas bandas intermediárias. Segundo a literatura essa banda deve-se ao modo de vibração do íon OH e à combinação dele com outros íons.

Na literatura são poucos os estudos da zoisita na região do infravermelho, podemos citar a Ventura *et al.* (1996) e Langer & Raith (1974); Langer & Lattard (1980), que estudaram o epídoto de Praborna - Itália e a zoisita de Utersulzbachtal - Áustria respectivamente. Segundo Ventura *et al.* (1996), bandas entre 3 326 e 3 365 cm^{-1} são devido à vibração das ligações do íon OH com o Fe^{3+} . A posição dessa banda depende de que tão forte seja a ligação O-H, que por sua vez depende das ligações de hidrogênio H...O4. Nesta notação O4 representa o oxigênio na posição 4 da estrutura ligada ao íon OH como visualizado na Fig. 5.41.

Contudo, o principal efeito da substituição do Fe^{3+} pelo Al na zoisita está no sítio M3 da estrutura (Fig. 1.2 e 5.41a) que aumenta a distância da ligação O4-O10 com o incremento de Fe^{3+} . Conseqüentemente a ligação O10-H se torna mais forte e a banda de absorção dessa região (em cm^{-1}) cresce (Fig. 5.41b).

Fig. 5.41. (a) Estrutura do epidoto. As linhas pontilhadas representam as principais ligações discutidas no texto. (b) Esquema do ambiente do grupo OH no epidoto (Ventura *et al.*, 1996).

Fig. 5.42. Espectro de absorção da zoisita natural e com TT 700 °C.

CAPÍTULO 6

Discussões

Neste capítulo faremos uma análise dos dados apresentados no capítulo anterior baseando nas teorias introduzidas no Cap. 3 e principalmente através de uma revisão da literatura. Análises complementares, às apresentadas no Cap. 5, serão desenvolvidas aqui, visando dar um maior entendimento ao processo de emissão dos picos TL, a produção de bandas de AO e as linhas de EPR na zoisita.

Finalmente, focalizaremos-nos nas correlações entre as medidas de TL, EPR e AO, tentando explicar, de forma esquemática, que centros paramagnéticos participam do processo de termoluminescência.

6.1 Amostra natural de zoisita

Na Fig. 5.1 estão apresentados os resultados da análise de componentes químicas por fluorescência de raios-x da amostra de zoisita, aqui usada, e de um padrão. A discrepância de Al_2O_3 entre o resultado experimental e o padrão (~ 10 unidades) não é suficiente para dizer que a amostra não é de zoisita. O que pode estar acontecendo é que essa deficiência de Al na estrutura é preenchida pelos íons paramagnéticos de Fe, Cr e Ti, pois eles, além de terem tendência a esse tipo de substituição, aparecem em quantidades consideráveis na amostra natural (Fig. 5.1).

O resultado da Sec. 5.1.1, além de exibir % em mol de Fe_2O_3 e MgO , Cr_2O_3 , NaO , K_2O e TiO_2 acentuado, também mostra outras impurezas em porcentagens menores. O MnO entra com cerca de 0,05% mol. Nos resultados experimentais de EPR e AO não foram observados efeitos de Mg, Sr, Ba, etc. Sabe-se que; tanto o sódio como o potássio têm papel de compensador de carga, pois frequentemente o Si^{4+} no tetraedro de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ é substituído por Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e o desequilíbrio de cargas é compensado pelos alcalinos Na e/ou K. Não há presença de terras raras, o que é observado em outros silicatos estudados anteriormente em nosso laboratório.

Um aumento na sensibilidade TL da zoisita com TT em 600 °C (Fig. 5.11) nos leva a pensar que mudanças na estrutura do cristal são ocasionadas devido a TT. Uma tentativa de averiguação desta hipótese foi feita determinando-se os parâmetros de rede de 5 amostras tratadas termicamente em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por uma hora (Fig. 5.4). Não foi verificada nenhuma variação perceptível dos parâmetros de rede. Toda esta análise foi feita com o auxílio dos programas “Match!” e “Diamond” da Crystal Impact (www.crystalimpact.com).

6.2 Análise dos resultados de termoluminescência

A curva de emissão TL da amostra de zoisita natural da Fig. 5.5 é resultado da ação da redondeza de onde o material esteve durante longo tempo, isto é, deve ter o efeito da pressão, mas, principalmente da temperatura. Como veremos mais adiante, além dos picos de muito alta temperatura, há picos abaixo de 300 °C, mas estes na curva da Fig. 5.5 quase não aparecem pelo efeito da temperatura.

Já as curvas de emissão de zoisita, que recebeu irradiação adicional no laboratório mostram mais picos; um entre 130 e 150 °C (como veremos depois, este é composto por dois picos), e outros em 265, 350 e 435 °C. O primeiro pico, como foi observado em outros silicatos, cresce muito rapidamente com a dose e os outros bem mais lentamente.

O resultado que aparece na Fig. 5.8 mostra que o pico no intervalo de 130 e 150 °C cresce supralinearmente entre cerca de 20 Gy e 200 Gy; acima de 200 Gy torna-se sublinear e se satura para doses acima de 400 Gy. Quanto ao pico entre 340 e 360 °C observa-se quase constância de intensidade TL, por que a amostra já continha TL anteriormente induzida. O efeito da irradiação adicional só se tornou observável acima de 1 kGy. Vê-se que, aqui também o comportamento é supralinear, mas a sublinearidade e saturação só se inicia a partir de ~9,0 kGy.

O aquecimento em 150 °C antes de completar a leitura TL mostra, claramente um pico em cerca de 180 °C, o que mostra que o pico entre 130 - 150 °C, observado na Fig. 5.6, é composto de dois. O comportamento do pico em 180 °C com a dose é muito similar daquele visto na Fig. 5.8 (Pico 1).

Porque a intensidade do pico em 180 °C não é muito acentuada (máximo de 5 em unidades arbitrárias contra 63 do pico em 130 - 150 °C) ainda não podemos fazer nenhuma afirmação. O pico em torno de 435 °C torna-se visível mas não cresceu muito com a dose.

Tratamentos térmicos entre 500 °C e 900 °C apresentam uma variação pouco esperada, comparada com o que tem acontecido com outros minerais de silicatos; nestes a resposta TL cresceu com a temperatura. Aqui:

1. a intensidade TL aumenta de 500 °C a 700 °C, mais depois decresce;
2. o pico em 130 - 150 °C permaneceu mais ou menos inalterado quanto a posição variando em intensidade;
3. o pico em 180 °C passou para 220 °C em TT em 600 °C e 700 °C, para TT em 700 °C e 800 °C chegou perto de 270 °C, mas em TT em 900 °C voltou a 200 °C.

O tratamento térmico em alta temperatura (menos acima de 850 °C) mais a irradiação possivelmente ativaram o pico entre 230 - 250 °C, inicialmente pouco acentuado e não observável, de tal modo que, o efeito é o de aparentar o deslocamento do pico em 200 °C para temperatura mais alta. O TT além de 800 °C parece ter afetado os picos TL, que decresceram, principalmente aqueles em torno de 250 °C.

Tanto na Fig. 5.12 como na Fig. 5.13 observe que o pico em 130 °C sendo de baixa temperatura decai rápido. Porque os picos de 150 °C e 180 °C decaem tanto em 2 semanas e por que depois não decaem mais ainda nada pode ser afirmado. O fato do pico em 150 °C decair só 10 a 15 % em 2 anos, também não tem explicação, pois, a expectativa é a de que em 150 °C, qualquer pico tenha meia vida bem menor do que 2 anos. O pico em torno de 275 °C é estável apesar da curva abaixo de 200 °C

depois de 3 meses de armazenamento ter decaído muito. Tudo indica que o modo de armazenamento das amostras após irradiação influencia na intensidade dos picos TL abaixo de 200 °C.

Há vários métodos de se determinar os parâmetros E e s de um pico de uma curva de emissão TL. Sabe-se que, em geral os diferentes métodos dão diferentes valores de E e s , os mais confiáveis sendo o de $T_m - T_{STOP}$ e ajuste das curvas a partir da deconvolução de uma curva experimental. Estes métodos tornam-se ainda mais robustos quando são combinados com os métodos de subida inicial e várias taxas de aquecimento. Os resultados das Figuras 5.16 e 5.19 têm uma razoável concordância. A discrepância fica por conta da Fig. 5.16, é difícil, às vezes, decidir quando se forma um *plateau*; por exemplo, em 300 °C.

A medida do espectro da luz TL da zoisita (Fig. 5.20 e Fig. 5.21) mostrou uma banda em torno de 310 nm e outra em 270 nm. Segundo o modelo da termoluminescência, qualquer elétron/buraco que chegou na BC/BV, quando o cristal é aquecido recombina-se com o buraco/elétron num único centro de recombinação. Portanto a identificação de duas bandas no espectro TL indica que só há dois centros de recombinação na zoisita.

A exposição da zoisita natural à luz UV induz um sensível crescimento do pico TL em torno de 150 °C, o crescimento deste pico é linear até 4 min, depois tende à saturação. O comportamento dos picos acima de 300 °C é praticamente constante. Trabalhos anteriores em nosso laboratório têm demonstrado que num cristal de silicato, tratado termicamente em 600 °C, a luz UV induz TL pelo processo de absorção de dois fótons. Já na zoisita com TT em 600 °C e exposta à luz UV entre 1 e 120 min, uma curva de emissão bem larga com um pico entre 100 - 150 °C foi encontrado. O deslocamento da posição deste pico à direita nos faz supor que, como o caso da irradiação γ , existe uma forte superposição de dois picos nessa região. Com relação a isto uma limpeza térmica em 120 °C foi feita para isolar picos maiores a 110 °C.

Na Fig. 5.25 é apresentado esse resultado plotando a área sob a curva TL vs o tempo de exposição em minutos. Este resultado é extremamente importante pois mostra que a zoisita é um forte candidato para dosimetria de luz UV. A sensibilidade TL da zoisita nessas condições experimentais faz com que ela se torne muito elevada comparada com outros silicatos já estudados em nosso laboratório. Um trabalho de dosimetria UV com a zoisita não será feito aqui, ficando como sugestão de trabalhos futuros.

Por outro lado, a luz ultravioleta foto-esvazia (*bleaches*) as armadilhas previamente preenchidas. Segundo o resultado experimental, o fotoesvaziamento não é total, sem-

pre deixa uma TL residual, mas, o decaimento nos primeiros momentos se processa rapidamente, como se vê na Fig. 5.27. Além disso, quanto mais profundo, o pico TL mais rapidamente decai, além da TL residual ser menor.

As curvas de emissão TL quando a zoisita é tratada previamente em 600 °C, e depois irradiada com raios β de 0,546 MeV, assemelham-se com as da zoisita tratada termicamente antes da irradiação γ , em 700 e 800 °C (Fig. 5.10). No entanto a zoisita com TT em 600 °C e irradiada com elétrons de 1,4 MeV, assemelham-se às da zoisita com TT em 700, 800 e 900 °C e depois irradiada com 1 kGy de raios- γ (Fig. 5.11). Possivelmente, os elétrons secundários tanto da irradiação γ como β e, ainda, com elétrons produzem efeitos similares.

6.3 Análise dos espectros de EPR na zoisita

O quartzo é um dos cristais mais abundantes na crosta terrestre, ele forma parte de rochas sedimentárias, ígneas e metamórficas (ver Sec. 1.2).

Um agregado tetraédrico é representado por: $[\text{XO}_4]^q$ onde X é um íon substitucional no lugar do Si e q a carga total do agregado. Portanto, $[\text{SiO}_4]^0$ denota a estrutura perfeita do quartzo. Neste caso, o Si está ligado a quatro átomos de oxigênio cedendo um elétron a cada oxigênio, ficando Si^{4+} . Quando cátions X com valência 3+ entram em uma posição substitucional do Si^{4+} o agregado formado será $[\text{XO}_4]^-$ que possui um estado de carga negativo. Desse modo há uma considerável tendência para elementos alcalinos, M ou H, deslocarem-se no canal iônico para posições intersticiais próximas do agregado afim de neutralizá-lo, produzindo o agregado $[\text{XO}_4^-/\text{M}^+]^0$.

O SiO_2 é um cristal parcialmente covalente e parcialmente iônico. A natureza dos defeitos associados às impurezas intersticiais no SiO_2 cristalino (quartzo α) e no SiO_2 amorfo (vidro de silica) com os seus ions OH^- , é resumido nos trabalhos de Griscom (1990), Halliburton (1989) e Weil (1984).

6.3.1 Íons de Cr^{3+} e Fe^{3+} na EPR da zoisita

A nós parece bastante fora de normal o espectro EPR apresentado pela zoisita natural (Fig. 5.31). O “fora do normal” reside no fato de que, os dois grupos de sinais na região de $g > 3,5$, são muito mais intensos do que aqueles que aparecem em torno de $g \cong 2,0$. Até agora tem sido observado casos contrários, onde sinais na região de $g < 3,5$ são bem mais intensos.

Entre 2000 e 3800 G, os sinais típicos hiperfinos de Mn^{2+} aparecem superpostos

Fig. 6.1. Espectro dos íons de Fe^{3+} em espodumenio com o campo magnético ao longo do eixo z . Os números 1-5 denotam as cinco linhas de Fe^{3+} , a-e indicam os cinco grupos de linhas do Mn^{2+} . A linha do padrão DPPH é 6 Gauss maior que a linha central do ferro (Manoogian *et al.*, 1965).

ao sinal de Fe^{3+} . O espectro típico de Fe^{3+} é composto de 5 linhas, o mais intenso em torno de $g = 2,0$, os segundos em torno de $g = 3,0$ à esquerda e à direita do sinal central e os dois outros, simetricamente em torno do central com $g = 4,3$ na região de 1500 G (Fig. 6.1).

De fato, na literatura não foi encontrado nenhum caso em que sinais tão intensos são observados em 1100 e 1700 G. Esses sinais não são afetados pela irradiação, porém, é interessante observar que, com o TT entre 500 e 900 °C, os sinais entre $g = 3,72$ e $g = 4,13$ diminuem de intensidade, enquanto que o sinal de Fe^{3+} que se sobrepõe ao de Mn^{2+} aumenta nesse intervalo de temperatura. Este efeito fica mais evidente no TT de 900 °C (Fig. 5.34). Tudo indica que os sinais em $g = 3,72$ e $g = 4,13$ são devido ao Fe^{3+} . Os sinais em $g = 5,36$ e $g = 6,36$ são atribuídos, tentativamente, a Cr^{3+} , que aparece na zoisita com uma concentração considerável, de 1,2% mol. De outras experiências sabe-se que Ca e Mg não produzem sinais de EPR.

Usando o programa WINEPR foram encontradas as bandas de absorção de microondas, que, em princípio, dão origem ao espectro EPR da Fig. 5.31, basicamente, entre 500 e 2500 Gauss. A deconvolução, todavia, deu origem a oito bandas (Fig. 6.2). Os parâmetros de cada linha de absorção são apresentados na tabela 6.1.

Em princípio a curva de absorção experimental integrada poderia ser ajustada com um número maior de curvas de absorção, mas neste caso em particular, admitiremos que cada conjunto de linhas entre 800 - 1500 Gauss e 1500 - 2000 Gauss está conformado por três linhas de absorção. Trabalhos como os de Boesman & Schoemaker (1961), Pontuschka *et al.* (2001), Angel *et al.* (1974), Jones *et al.* (1974), Castner *et al.* (1960), Aasa (1970), Kedzie *et al.* (1965) e Mikailov *et al.* (2005) reforçam esta hipótese,

Fig. 6.2. Linhas de absorção do espectro EPR da zoisita na banda X. A deconvolução da curva experimental integrada entre 500 e 2500 Gauss da Fig. 5.31 foi feita com o programa WINEPR.

Tabela 6.1: Parâmetros das curvas de absorção obtidas da deconvolução feita com o programa WINEPR. Os oito picos foram ajustados usando a equação (3.130).

Pico	B_0 (G)	Fator g	$\Delta B_{1/2}$ (G)	Int. (10^4 u.a.)	Área (10^6 u.a.)
1	1167.08	5.979	120.91	1.79	2.17
2	1279.18	5.455	198.34	3.60	7.14
3	1419.78	4.915	230.49	1.87	4.31
4	1578.52	4.321	284.00	1.35	3.83
5	1761.00	3.963	250.83	2.50	6.27
6	1920.85	3.633	270.07	3.50	9.46
7	2080.13	3.355	230.07	1.78	4.09
8	2220.02	3.143	210.54	2.46	5.17

já que, os materiais por eles estudados também apresentaram a mesma forma na linha de absorção. Além disso, é necessário que uma curva de absorção centrada em $g = 4,3$ esteja presente nesta deconvolução, pois esta é justamente a linha devido ao Fe^{3+} num ambiente octaédrico. A presença desta banda no espectro EPR da zoisita está confirmada devido ao sinal superposto às seis linhas do Mn^{2+} na região de 3100 a 3900 G (como visto na Sec. 5.7.1).

Boesman & Schoemaker (1961) comunicaram na sessão de 27 de março de 1961 da Academia de Ciências de Paris um estudo de EPR numa amostra de Kaolinita, na qual foram observados dois espectros predominantes, um em torno de $g = 2,0$ e outro em $g_x = 3,52$, $g_y = 4,20$ e $g_z = 5,00$. O primeiro é atribuído ao Fe^{3+} em um CC fraco de simetria axial mas o outro devido ao Fe^{3+} em um CC forte.

Landry *et al.* (1967) e Fournier *et al.* (1971) mostraram, primeiro, que em um vidro de fosfato, numa concentração de 0,098 wt% de Cr_2O_3 , apresenta um espectro de EPR com um sinal em cerca de 900 Gauss com o que eles chamam de valor efetivo de $g_{\text{ef}} \cong 5,25$ e um sinal fraco em torno de $g \sim 2,0$. A medida que a concentração de Cr_2O_3 aumenta, o sinal em 900 Gauss diminui e outro aumenta. Para uma concentração alta de 8,69 wt% de Cr_2O_3 o sinal em $g \sim 5,0$ praticamente desaparece e um sinal gigante na forma de primeira derivada de uma curva de absorção, em torno de $g = 1,97$, predomina. O sinal em campo baixo é atribuído a íons de Cr^{3+} individuais e é descrito por:

$$\mathcal{H} = g_0 \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (6.1)$$

com $g_0 = g_e - \frac{g\lambda}{\Delta}$, onde g_e é o valor g do elétron livre, λ é a constante de acoplamento spin-órbita, e Δ é a separação entre os níveis excitado e fundamental. Os parâmetros

Fig. 6.3. Curva experimental EPR da kaolinita obtida por Boesman & Schoemaker (1961).

D e E são termos de campo cristalino associados às distorções axial (trigonal ou tetragonal) e ortorrômbico respectivamente. O termo D promove o desdobramento do nível fundamental, resultando nos dubletos de Kramers.

A parte de $g \sim 1,97$ é atribuída a uma interação de exchange:

$$\mathcal{H} = JS_1 \cdot S_2 + g\mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \quad (6.2)$$

Segundo Landry *et al.* (1967) os autovalores de (6.2) podem ser escritos:

$$E = \frac{1}{2}[JS(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] + g_e\mu_B BM_S \quad (6.3)$$

sendo que $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$. Como cada spin do Cr^{3+} tem valor $\frac{3}{2}$, conseqüentemente o spin total pode ser avaliado com $S = 3, 2, 1, 0$.

No caso de $g_{\text{ef}} \sim 5,25$, Landry *et al.* (1967) mostraram, por outro lado que, para descrever o espectro óptico do Cr^{3+} é suficiente admitir um componente axial forte de campo cristalino e componente ortorrômbico fraco. O efeito do campo cristalino sobre o estado fundamental 4A_2 pode, então ser obtido usando a hamiltoniana:

$$\mathcal{H}' = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] \quad (6.4)$$

A Fig. 6.4 mostra o dubleto resultante da componente axial do campo cristalino. É suposto que $2|D| > h\nu$, onde $h\nu$ é a energia do fóton de microonda.

Fig. 6.4. Separação do nível 4A_2 na presença de um campo axial e um campo magnético externo **B**.

Os dubletos caracterizados por $m_S = \pm\frac{1}{2}$ e $m_S = \pm\frac{3}{2}$ estão separados pelo valor $2|D|$ e suas energias são dadas por:

$$E_{m_S=\pm 1/2} = \pm\frac{1}{2}g\mu_B[B_z^2 + 4(B_x^2 + B_y^2)]^{1/2} \quad (6.5)$$

$$E_{m_S=\pm 3/2} = \pm\frac{3}{2}g\mu_B B_z. \quad (6.6)$$

Usando a condição de ressonância $h\nu = g_{\text{ef}}\mu_B B$, Landry *et al.* (1967) mostraram que $g_{\text{ef}} \sim 5,25$ obtido experimentalmente, só pode ser explicado a através dos valores de energia da equação (6.6).

Pontuschka *et al.* (2001) obtiveram um resultado similar no vidro de alumino borato de bário dopado com cerca de 0,3% em peso de Cr_2O_3 . Das quatro amostras preparadas, uma continha 0,02% em peso de Cr_2O_3 e outra além de 0,3% em peso de Cr_2O_3 . Em ambos os casos o Na_2O_3 aparece com 2,0 % em peso.

6.3.2 Análise dos espectros de absorção óptica

No espectro de absorção óptica (Fig. 5.38) da zoisita foram identificadas bandas muito intensas nas regiões do UV-próximo, visível e IV-próximo.

Para a banda em 385 nm ($25\,974\text{ cm}^{-1}$), no UV-próximo, não lhe foi atribuída nenhuma transição específica. No entanto na região do visível nota-se quatro bandas bem definidas. A primeira em 427 nm devido ao centro de alumínio, e as outras três restantes, 453, 658 e 691 nm, produzidas pelo íon de Cr^{3+} num ambiente octaédrico sob ação de uma forte componente axial de campo cristalino. Segundo a literatura um campo cristalino dessas características faz com que a simetria do octaedro que contém o íon de Cr^{3+} se reduza, ocasionando que a banda centrada em 662 nm se quebre dando origem às bandas em 658 e 691 nm (Fig. 6.5). Um resumo destas transições está na tabela 6.2.

Fig. 6.5. Região do visível no espectro de absorção óptica da zoisita natural

$$662 \text{ nm} = \left[\begin{array}{l} 658 \text{ nm } (15\,200 \text{ cm}^{-1}) \\ 691 \text{ nm } (14\,470 \text{ cm}^{-1}) \end{array} \right] \Leftrightarrow {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2, {}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1 \quad (\textit{proibida})$$

Tabela 6.2: Bandas de absorção óptica e suas transições na zoisita

Banda (nm)	Banda (cm ⁻¹)	centro/transição	cor
427	23 420	[AlO ₄ /h]	Violeta
453	22 075	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	Azul-violeta
662	15 100	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	Vermelha

Note na Fig. 6.5 a largura das bandas que é uma característica de estruturas com baixa simetria. A coloração verde intensa da zoisita deve-se à combinação da cor azul-violeta (banda em 453 nm) e à cor vermelha (bandas em 658 e 691 nm). Não há banda de Fe²⁺, quase sempre observada em minerais de silicato contendo ferro.

Existem várias bandas estreitas na região do IV-próximo até 2800 nm. As bandas em 1400, 1666 e 2300 nm foram atribuídas aos modos vibracionais do íon OH⁻, e as bandas em 1847, 1935 e 2474 nm foram identificadas como água estrutural. Nesta mesma região do espectro, medidas de FT-IR mostraram muitas bandas, em especial notou-se uma banda muito larga entre 3000 e 3600 cm⁻¹ que é devido à vibração do íon de OH⁻ e a combinação dele com outros íons paramagnéticos, em especial o Fe³⁺.

6.3.3 Mecanismo TL

No presente trabalho não foi observado o sinal do centro E'_1 com $g = 2,0010$ pois ele está superposto às intensas linhas do Mn^{2+} , por isso não estudamos seu comportamento com a temperatura de tratamento térmico.

Por outro lado, em um trabalho que ficou muito conhecido, [Toyoda & Ikeya \(1991\)](#), mostraram que, o conhecido centro de alumínio, $[AlO_4/h]$, h sendo o buraco, começa a se desfazer em 200 °C desaparecendo em 400 °C liberando h e capturando um íon alcalino M^+ para formar $[AlO_4/M^+]$. Num cristal com titânio, como na zoisita deste trabalho onde TiO_2 aparece com 0,14% mol, forma-se também, o centro similar $[TiO_4/h]$. Este libera h a partir de 150 °C, terminando em cerca de 250 °C. Como constantemente o centro E'_1 começa a se formar em torno de 150 °C, a sua concentração atinge o máximo em cerca de 300 °C. A partir desta temperatura, o centro E'_1 começa a desaparecer terminado em cerca de 400 °C.

No quartzo e em silicatos já estudados, sabe-se que, há formação de vacâncias de oxigênio, já por motivo termodinâmico. A irradiação forma novas vacâncias. A vacância de O^{2+} tem carga $2+$.

Quando o cristal é irradiado, elétrons produzidos na ionização são capturados por vacâncias de oxigênio formando os centros $[V_{-}O^{2-}]$ que é a vacância de O^{2-} que captura 2 elétrons. Quando o centro de Ti e de Al começam a liberar o buraco, a captura de 1 buraco pelo centro $[V_{-}O^{2-}]$ da origem ao centro E'_1 . A recombinação do buraco com o elétron emite a luz TL e da origem ao pico entre 110 e 150 °C.

Depois de 300 °C o centro de $[AlO_4/h]$ continua liberando o buraco, mas a partir deste momento, o centro E'_1 começa a capturar elétron e volta a ser uma vacância de O^{2-} ; emite nesse estágio o pico de 300 a 400 °C.

O relatado acima pode ser resumido da seguinte maneira: Na zoisita inicialmente temos $[V_{-}O^{2-}]$, para estabilizar este centro, $2e^- \Rightarrow [V_{-}2e^-]^0$. Na leitura TL:

110 - 150 °C

O e^- liberado se recombina com o h liberado pelo $[TiO_4/h]$

150 - 300 °C

O centro $[AlO_4/h]$ continua liberando h que se recombina com o e^- da $[V_{-}2e^-]^0$, originando os picos nessa região.

300 - 400 °C

O e^- de E'_1 é liberado e se recombina com h do $[AlO_4/h]$

CAPÍTULO 7

Conclusões

Cristais naturais são altamente complexos. Além disso, as concentrações e os tipos de impurezas existentes em cristais provenientes de um local para outro podem variar significativamente. Isso faz com que, às vezes, o estudo de caracterização fique restrito somente à uma determinada amostra. Entretanto, é possível ir além de um estudo específico quando utilizam-se diversas técnicas que possibilitem desvendar processos microscópicos relacionados a fenômenos físicos envolvidos. Dessa forma é possível extrair informações mais gerais, que poderão ser usadas em um contexto mais amplo.

Neste capítulo apresentamos as principais conclusões obtidas neste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

7.1 Conclusões

1. A análise química e estrutural por fluorescência e difração de raios-x da zoisita natural proveniente da região de Teófilo Otoni - MG mostrou que além dos seus óxidos componentes principais, SiO_2 , Al_2O_3 e CaO , o Fe_2O_3 , o MgO e o Cr_2O_3 estão presentes em quantidades consideráveis. Outras impurezas como NaO , K_2O , SrO , TiO_2 , BaO , MnO , P_2O_5 , SO_3 , ZnO e NiO aparecem em concentrações da ordem de ppm. Além disso, foi verificada a estrutura cristalina da zoisita a qual não é afetada em extensão considerável quando submetida a tratamentos térmicos até 900 °C.
2. A curva de emissão TL da zoisita natural e com irradiação γ artificial de 10 Gy até 50 kGy apresentaram picos em 130, 150, 265, 350 e 435 °C. Destes picos os de 130 e 150 °C apresentam uma forte superposição aparecendo como um pico só. O crescimento desse pico composto com relação à irradiação γ é supralinear entre 20 Gy e 200 Gy. Enquanto ao pico em 350 °C só é observável acima de 1 kGy seguindo um crescimento supralinear até 8 kGy.
3. Se bem que a estrutura da zoisita é afetada muito pouco com os tratamentos térmicos entre 500 e 900 °C, eles fazem com que os picos TL mudem em intensidade de um TT para outro. Um máximo de emissão TL de todos os picos foi encontrado entre TT de 600 e 700 °C.
4. Através do uso dos métodos $T_m - T_{\text{STOP}}$, CGDC, subida inicial e várias taxas de aquecimento foram obtidos os parâmetros E e s da zoisita natural. O resultado mostra que a curva de emissão TL da zoisita está composta por 9 picos os quais apresentam uma forte superposição uns com os outros.
5. O espectro TL da zoisita mostrou emissão em torno de 310 nm e outra em 270 nm indicando que existe dois centros de recombinação que participam no processo TL.
6. A luz UV produz um esvaziamento de armadilhas seguindo um comportamento exponencial negativo acentuado. No entanto esse fotoesvaziamento não é total, pois sempre deixa uma TL residual. Além disso, notou-se que quanto mais profundo seja o pico TL, maior é o decaimento deste o que resulta em uma TL residual menor. Já uma exposição da zoisita natural a luz UV induziu um sensível crescimento linear do pico em 150 °C até 4 minutos de exposição.

7. A zoisita com TT em 600 °C e exposta a luz UV revelou uma curva de emissão extremamente sensível com máximo entre 100 e 150 °C. A relação da área sob a curva contra o tempo de exposição é linear até 30 minutos de exposição. Este resultado coloca à zoisita como um forte candidato para dosimetria UV.
8. A irradiação com raios β de 0,546 eV e elétrons de 1,4 MeV produziram picos TL na zoisita similares aos já encontrados com irradiação γ . A única discrepância está na indução de um pico TL em 110 °C para os raios β . Possivelmente todos estes tipos de radiação ionizante produzem elétrons secundários os quais produzem efeitos similares na TL da zoisita.
9. O espectro de EPR em pó mostrou sinais típicos de Mn^{2+} em $g = 2$, os quais aparecem superpostos ao sinal do íon de Fe^{3+} num ambiente octaédrico. Por outro lado dois grupos de sinais na região $g > 3,5$ muito mais intensas do que as do Mn^{2+} também foram identificadas. O primeiro grupo entre 800 e 1500 G foi atribuído a um componente axial forte de campo cristalino e componente ortorrômbico fraco, assim o estado fundamental 4A_2 do íon de Cr^{3+} é desdobrado em dois dubletos $m_S = \pm\frac{1}{2}$ e $m_S = \pm\frac{3}{2}$ separados pelo valor $2|D|$ com energias:

$$E_{m_S=\pm 1/2} = \pm\frac{1}{2}g\mu_B[B_z^2 + 4(B_x^2 + B_y^2)]^{1/2} \text{ e } E_{m_S=\pm 3/2} = \pm\frac{3}{2}g\mu_B B_z$$

onde a linha de absorção centrada em $g = 5,45$ pode ser explicada usando a condição de ressonância e $E_{m_S=\pm 3/2}$.

O segundo grupo de linhas entre 1500 e 2000 G foi atribuído ao íon de Fe^{3+} sob ação de um campo tetraédrico ou um campo octaédrico altamente distorcido. Tanto a posição como a intensidade das linhas do Cr^{3+} , do Fe^{3+} e do Mn^{2+} não são afetadas com a irradiação γ nem com os tratamentos térmicos, portanto não estão relacionadas com a termoluminescência.

10. Medidas EPR de um mono-cristal de zoisita natural confirmaram as posições das linhas de absorção deconvolvidas do espectro de absorção da zoisita em forma de pó. Por outro lado a tentativa de medir o espectro EPR de amostras sintetizadas de zoisita dopadas com Cr e Cr + Fe, deram resultados muito diferentes aos obtidos com a amostra natural. Os sinais EPR destas amostras sintéticas são típicos da interação de dipolos magnéticos.
11. O espectro de AO na região do visível mostrou bandas em 427, 453 e 662 nm. Estas duas últimas foram atribuídas como sendo devido às transições permitidas

de spin, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ do Cr^{3+} . Os parâmetros de campo cristalino calculados para estas transições são: $\Delta = 15100 \text{ cm}^{-1}$, $B = 739,5 \text{ cm}^{-1}$ e $Dq/B = 2,19$. Ao igual que o trabalho de [Schmetzer & Berdesinski \(1978\)](#) a banda em 662 nm se divide em 691 e 658 nm mostrando que o nível 4T_2 é quebrado pela redução da simetria do poliedro $\text{Al}(\text{Cr})\text{-O}$ ou também devido à superposição da transição proibida de spin ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ o que sugere a substituição do Al pelo Cr^{3+} na posição M3 da estrutura da zoisita.

12. A banda na região do infravermelho próximo a 1400 nm corresponde ao primeiro e segundo modo de vibração longitudinal do íon de OH^- . Outras bandas em 1666 e 2300 nm também foram atribuídas ao íon de OH. A presença de moléculas de água na estrutura da zoisita foram confirmadas nas posições 1847, 1935 e 2474 nm do espectro. Fortes ligações do íon hidroxila com o Al ou Fe foram identificadas nas posições 2200 e 2300 nm. Todas estas bandas permanecem constantes para tratamentos térmicos até 800 °C e irradiações γ até 50 kGy.
13. Foi proposto um mecanismo de emissão TL baseado no comportamento dos centros de $[\text{AlO}_4/h]$, $[\text{TiO}_4/h]$ e E'_1 . A hipótese admitida neste modelo baseia-se na presença de vacâncias de oxigênio na estrutura da zoisita. Estas vacâncias capturam dois elétrons para estabilizar formando $[\text{V}_{-2}\text{e}^-]^0$. Quando o cristal é aquecido, na leitura TL, um e^- pode ser removido de $[\text{V}_{-2}\text{e}^-]^0$ dando origem ao centro E'_1 , e o elétron liberado pode-se recombinar com os buracos liberados pelos centros de Al ou Ti, dependendo da temperatura. Já para temperaturas acima de 300 °C o centro E'_1 é quem libera o e^- . O resultado de todo este processo são os picos TL observados na zoisita separados em três regiões 110 - 150 °C, 150 - 300 °C e 300 - 400 °C.

7.2 Propostas para trabalhos futuros

1. Estudar teoricamente o por que das linhas EPR em campo baixo devido aos íons de Cr^{3+} e Fe^{3+} sob ação de um forte campo cristalino são mais intensas do que as linhas do Mn^{2+} na zoisita natural.
2. Caracterizar a zoisita natural visando o seu uso como dosímetro de luz UV.
3. Estudar as propriedades de EPR e AO das amostras de zoisita natural irradiadas com luz UV.

4. Produzir de forma sistemática policristal de zoisita dopado com Fe, Mn, Ti e Cr em concentrações iguais às encontradas na amostra natural para ver que papel cumprem essas impurezas nas propriedades de TL, EPR e AO.
5. Fazer medidas de condutividade termicamente estimulada da amostra natural para estudar se são os elétrons ou os buracos os primeiros liberados no processo de leitura TL.

Referências

- AASA, ROLAND (1970). Powder line shapes in the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of High-Spin Ferric complexes. *Journal of Chemical Physics*, **52(8)**, pp. 3919–3930.
- ABRAGAM, ANATOLE & BLEANEY, BREBIS (1986). *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Dover Publications, INC. Mineola, New York, 31 East 2nd Street, Mineola, N. Y. 11501.
- AITKEN, MARTIN J. (1985). *Thermoluminescence Dating*. CC78.8. Academic Press, Inc., 1ª edição.
- AL-KHALIFA, I. J. M. & DURRANI, S. A. (1988). Thermoluminescence amission spectra of mineral Epidote. *Nuclear Tracks and Radiation Measurement*, **14(1-2)**, pp. 51–56.
- AL-KHALIFA, I. J. M.; KHALIFA, M. S. & DURRANI, S. A. (1987). Effect of annealing on the phototranfer - thermoluminescence (PTTL) properties of Epidote and Spheene. *Nuclear Tracks and Radiation Measurement*, **13(4)**, pp. 171–175.
- ANDERSON, B W (1968). Three items of interest to gemmologists. *J. Gemmol*, **11**, pp. 1–6.
- ANGEL, B. R.; JONES, J. P. E. & HALL, PETER L. (1974). Electron Spin Resonance Studies of Doped Synthetic Kaolinite. I. *Clay Minerals*, **10(4)**, pp. 247–255. doi: 10.1180/claymin.1974.010.4.03.
- ARENAS, JORGE SABINO AYALA (2003). *Propriedades de ressonância paramagnética eletrônica, absorção ótica e termoluminescência na morganita*. Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- ASHCROFT, NEIL W. & MERMIN, N. DAVID (1976). *Solid State Physics*. Saunders College, USA.

- BLAK, ANA REGINA; & MCKEEVER, STEPHEN W. S. (1993). Optical Absorption and Thermoluminescence in Natural Beryl. *Radiation Protection Dosimetry*, **47**(1-4), pp. 95–98. doi: rpd.oxfordjournals.org/cgi/reprint/47/1-4/95.pdf.
- BOESMAN, ETIENNE & SCHOEMAKER, DIRK (1961). Résonance paramagnétique de l'ion Fe^{+++} dans la kaolinite. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de L'académie des Sciences*, **252**(13), pp. 1931–1933.
- BURNS, ROGER GEORGE (1993). *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge University Press, Great Britain, 2^a edição.
- CARY, HOWARD (1997). *Varian Cary 100/300/400/500 Spectrophotometers*. Varian.
- CASTNER, THEODORE; NEWELL, GEORGE S.; HOLTON, W. C. & SLICHTER, C. P. (1960). Note on the Paramagnetic Resonance of iron in Glass. *The Journal of Chemical Physics*, **32**(3), pp. 668–673.
- CHEN, REUVEN & MCKEEVER, STEPHEN W. S. (1997). *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. volume 1. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1^a edição.
- CHEN, REUVEN & WINER, S. A. A. (1970). Effects of Various Heating Rates on Glow Curves. *Journal of Applied Physics*, **41**(13), pp. 5227–5232.
- CHRISTODOULIDES, C. (1985). Errors involved in the determination of activation energies in TL and TSDC by the initial rise method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **18**, pp. 1665–1671.
- CHUNG, K. S.; CHOE, H. S.; LEE, J. I.; KIM, J. L. & CHANG, S. Y. (2005). A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves. *Radiation Protection Dosimetry*, **115**(1-4), pp. 345–349.
- CHUNG, K.S.; CHOE, H.S.; LEE, J.I. & KIM, J.L. (2007). A new method for the numerical analysis of thermoluminescence glow curve. *Radiation Measurements*, **42**(4-5), pp. 731–734. Proceedings of the 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2006).
- CLARK, ROGER N. (1995). *Rock Physics & Phase Relations. A Handbook of Physical Constants*. volume 3 de *AGU Reference Shelf*, capítulo Reflectance Spectra, pp. 178–188. American Geophysical Union, Florida Avenue, N.W. Washington, DC 20009, 1^a edição.

- CLARK, ROGER N.; KING, TRUDE V. V.; KLEJWA, MATTHEW & SWAYZE, GREGG A. (1990). High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research*, **95**(B8), pp. 12653–12680.
- COMODI, PAOLA & ZANAZZI, PIER FRANCESCO (1997). The pressure behavior of clinozoisite and zoisite: An X-ray diffraction study. *American Mineralogist*, **82**(1), pp. 61–68.
- CONDON, E. U. & SHORTLEY, G. H. (1991). *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press, London and New York.
- COOPER, A. F. (1980). Retrograde alteration of chromian kyanite in metachert and amphibolite whiteschist from the Southern Alps, New Zealand, with implications for uplift on the Alpine Fault. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **75**, pp. 153–164.
- DE SOUZA, SUSANA OLIVEIRA (2002). *Efeito da Radiação UV e Gama nas Propriedades de Absorção Ótica, de Ressonância Paramagnética Eletrônica e de Termoluminescência na Kunzita*. Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1996). *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Prentice Hall.
- DOLLASE, W. A. (1968). Refinement and comparison of the structures of Zoisite and Clinozoisite. *American Mineralogist*, **53**(1), pp. 1882–1898.
- DORSAM, G.; LIEBSCHER, A.; WUNDER, B.; FRANZ, G. & GOTTSCHALK, M. (2007). Crystal chemistry of synthetic $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$ $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$ solid-solution series of zoisite and clinozoisite. *American Mineralogist*, **92**, pp. 1133–1147.
- EISBERG, ROBERT & RESNICK, ROBERT (1979). *Física Quântica: Átomos Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Campus, Rio de Janeiro, 20^a edição.
- FOURNIER, J. T.; LANDRY, R. J. & BARTRAM, R. H. (1971). ESR of Exchange Coupled Cr^{3+} Ions in Phosphate Glass. *The Journal of Chemical Physics*, **55**, pp. 2522–2526. doi: 10.1063/1.1676442.
- FRANZ, GERHARD & LIEBSCHER, AXEL (2004). Physical and Chemical properties of the Epidote Minerals - An Introduction. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **56**(1), pp. 1–82.

- FUXI, GAN & HUIMIN, LIU (1986). Spectroscopy of transition metal ions in inorganic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **80(1-3)**, pp. 20–33. doi: 10.1016/0022-3093(86)90376-5. International Symposium on Glass Proceedings of the Second Beijing Symposium on Glass.
- GABE, ERIC J. & PORTHEINE, JAN C. (1973). A reinvestigation of the Epidote structure: Confirmation of the iron location. *American Mineralogist*, **58(1)**, pp. 218–223.
- GAME, P. M. (1954). Zoisite-amphibolite with corundum from Tanganyika. *Mineralogical Magazine*, **30**, pp. 458–466.
- GARLICK, G. F. J. & GIBSON, A. F. (1948). The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, volume 60, pp. 574–590.
- GHOSE, SUBRATA & TSANG, TUNG (1971). Ordering of V^{2+} , Mn^{2+} , and Fe^{3+} Ions in Zoisite, $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$. *Science*, **171(3969)**, pp. 374–376.
- GOBRECHT, H. & HOFMANN, D. (1966). Spectroscopy of traps by fractional glow technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **27**, pp. 509–522. doi: 10.1016/0022-3697(66)90194-6.
- GÖPPERT-MAYER, MARIA (1931). Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Annalen der Physik*, **401(3)**, pp. 273–294. doi: 10.1002/andp.19314010303. John Hopkins University, Göttinger Dissertation.
- GÖPPERT-MAYER, MARIA (2009). Elementary processes with two quantum transitions. *Annalen der Physik*, **18(7-8)**, pp. 466–479. doi: 10.1002/andp.200910358.
- GRAPES, RODNEY H. (1981). Chromian epidote and zoisite in kyanite amphibolite, Southern Alps, New Zealand. *American Mineralogist*, **66(9-10)**, pp. 974–975.
- GRISCOM, D. L. (1990). Electron spin resonance investigations of defects and defects process in amorphous silicon dioxide. *Rev. Solid State Sci.*, **4**, pp. 565–599.
- HAERING, RUDOLPH R. & ADAMS, EDWARD N. (1960). Theory and application of thermally stimulated currents in photoconductors. *Physical Review*, **117(2)**, pp. 451–454.

- HALLIBURTON, L. E. (1989). ESR and optical characterization of point defects in quartz. *Applied Radiation Isotopes*, **40**(10-12), pp. 859–863.
- HALPERIN, A. & BRANER, A. A. (1960). Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Physical Review*, **117**(2), pp. 408–415.
- HALPERIN, A.; BRANER, A. A.; BEN-ZVI, A. & KRISTIANPOLLER, N. (1960). Thermal Activation Energies in NaCl and KCl Crystals. *Physical Review*, **117**(2), pp. 416–422. doi: 10.1103/PhysRev.117.416.
- HAÜY, PAR LE C. (1801). *Traité de Mineralogie*. volume 2. Chez Louis, Libraire Rue de Savoye.
- HOOGENSTRAATEN, W. (1958). Electron traps in ZnS phosphors. *Philips Research Repts*, **13**(1), pp. 515–562.
- HOPFIELD, J. J.; WORLOCK, J. M. & PARK, KWANGJAI (1963). Two-Quantum Absorption Spectrum of KI. *Physical Review Letters*, **11**(9), pp. 414–417. doi: 10.1103/PhysRevLett.11.414.
- HUNT, GRAHAM R. (1977). Spectral Signatures of Particulate Minerals in the Visible and Near Infrared. *Geophysics*, **42**, pp. 501–513. doi: 10.1190/1.1440721.
- HUNT, GRAHAM R. & SALISBURY, JOHN W. (1970a). Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: I. Silicate minerals. *Modern Geology*, **1**, pp. 283–300.
- HUNT, GRAHAM R. & SALISBURY, JOHN W. (1970b). Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: II. Carbonates. *Modern Geology*, **2**, pp. 23–30.
- HUNT, GRAHAM R.; SALISBURY, JOHN W. & LENHOFF, CHARLES J. (1973). Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: VI. Additional Silicates. *Modern Geology*, **4**(1), pp. 85–106.
- HURLBUT, CORNELIUS SEARLE (1969). Gem zoisite from Tanzania. *American Mineralogist*, **54**(1), pp. 703–709.
- HUTTON, D. R. (1971). Paramagnetic resonance of VO^{2+} , Cr^{3+} and Fe^{3+} in zoisite. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **4**(1), pp. 1251–1257.
- HUTTON, D. R.; TROUP, G. J. & STEWART, G. A. (1971). Paramagnetic Ions in Zoisite. *Science*, **174**(4015), p. 1259. doi: 10.1126/science.174.4015.1259.

- IBERS, JAMES A. & SWALEN, J. D. (1962). Paramagnetic Resonance Line Shapes and Magnetic Parameters of Polycrystalline Substances. *Physical Review*, **127**(6), pp. 1914–1917.
- IKEYA, MOTOJI (1993). *New Applications of electron spin resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..
- ITO, BY T.; MORIMOTO, N. & SADANAGA, R. (1954). On the Structure of Epidote. *Acta Crystallographica*, **7**(1), pp. 53–59.
- JACKSON, JOHN DAVID (1999). *Classical Eletrodinamics*. John Wiley & Sons, INC., 3^a edição.
- JOHANN-MARTIN SPAETH, RALPH H. BARTRAM, JURGEN R. NIKLAS (1992). *Structural analysis of point defects in solids: an introduction to multiple magnetic resonance spectroscopy*. Número 43 em Springer series in solid-state sciences. Springer-Verlag (Berlin, New York), Berlin, New York.
- JONES, J. P. E.; ANGEL, B. R. & HALL, PETER L. (1974). Electron Spin Resonance Studies of Doped Synthetic Kaolinite. II. *Clay Minerals*, **10**(4), pp. 257–270. doi: 10.1180/claymin.1974.010.4.04.
- KEDZIE, R. W.; LYONS, D. H. & KESTIGIAN, M. (1965). Paramagnetic Resonance of the Fe^{3+} Ion in CaWO_4 (Strong Tetragonal Crystal Field). *Physical Review*, **138**(3A), pp. A918–A924.
- KHALIFA, M. S.; ; AL-KHALIFA, I. J. M.; & DURRANI, S. A. (1988). Radiation damage and its effect on the termoluminescence properties of minerals Sphepe and Epidote. *Nuclear tracks and Radiation Measurements*, **15**(1-4), pp. 65–68.
- KHALIFA, M. S.; AL-KHALIFA, I. J. M. & DURRANI, S. A. (1987). Effects of radiation damage on thermoluminescence spectra and crystal structure of natural sphene and epidote. *Nuclear Tracks and Radiation Measurement*, **13**(4), pp. 161–169.
- KHALIFA, M. S.; KHALIFA, I. J. M. AL & DURRANI, S. A. (1986). Analysis of thermoluminescence glow curves of minerals Sphepe and Epidote for radiation damage studies. *Radiation Protection Dosimetry*, **17**(1), pp. 407–410.
- KITIS, G.; GOMEZ-ROS, J. M. & TUYN, J. W. N. (1998). Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **31**, pp. 2636–2641.

- KITTEL, CHARLES (1996). *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, INC., 7^a edição.
- KITTEL, CHARLES (1998). *Introducción a la Física del estado sólido*. volume 1. Editorial Reverté, S.A., 3^a edição.
- KOZIARSKA, B.; GODLEWSKI, M. & SUCHOCKI, A. (1994). Optical properties of zoisite. *Physical Review B*, **50**(17), pp. 12297–12300.
- LANDRY, R. J.; FOURNIER, J. T. & YOUNG, C. G. (1967). Electron Spin Resonance and Optical Absorption Studies of Cr³⁺ in a Phosphate Glass. *The Journal of Chemical Physics*, **46**, pp. 1285–1290. doi: 10.1063/1.1840846.
- LANGER, K. & LATTARD, D. (1980). Identification of a low -energy OH- valence vibration in zoisite. *American Mineralogist*, **65**(1), pp. 779–783.
- LANGER, K. & RAITH, M. (1974). Infrared spectra of Al-Fe(III)-epidotes and zoisites, Ca₂(Al_{1-p}Fe_p³⁺)Al₂O(OH)[Si₂O₇][SiO₄]. *American Mineralogist*, **59**(11-12), pp. 1249–1258.
- LIEBSCHER, AXEL (2004). Spectroscopy of epidote minerals. Em: Axel Liebscher & Gerhard Franz (Eds.), *Epidotes*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, pp. 125–170. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Washington, DC.
- LIEBSCHER, AXEL; GOTTSCHALK, MATTHIAS & FRANZ, GERHARD (2002). The substitution Fe³⁺-Al and isosymmetric displacive phase transition in synthetic zoisite: A powder X-ray and infrared spectroscopy study. *American Mineralogist*, **87**(1), pp. 909–921.
- LOW, WILLIAM (1960). *Paramagnetic Resonance in solids*. Academic Press, Inc. New York and London.
- LUNSFORD, JACK H. & WAYNE, JOHN P. (1965). Formation of CO₂⁻ radical ions when CO₂ is absorbed on irradiated Magnesium Oxide. *Journal of Physical Chemistry*, **69**, pp. 2182–2184.
- MALISA, E (1987). Geology of the Tanzanite gemstone deposits in the Lelanterna area N E Tanzania. *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, **A**, pp. 111–146.

- MAMANI, NILO FRANCISCO CANO (2007). *Propriedades de termoluminescência, de Ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor de diopsídio*. Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- MANOOGIAN, A.; HOLUJ, F. & CARSWELL, J. W. (1965). The electron spin resonance of Fe^{+3} in single crystals of spodumene. *Canadian Journal of Physics*, **43**, pp. 2262–2275.
- MARFUNIN, ARNOLD S. (1975). *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- MARFUNIN, ARNOLD S. (1979). *Physics of Minerals and Inorganic Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- MAY, C.E. & PARTRIDGE, J. A. (1964). Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides. *Journal of Chemical Physics*, **40**(5), pp. 1401–1409. doi: 10.1063/1.1725324.
- MCKEEVER, STEPHEN W. S. (1980). On the analysis of complex thermoluminescence Glow-Curves: Resolution into individual Peaks. *Physica Status Solidi*, **62**(1), pp. 331–340.
- MCKEEVER, STEPHEN W. S. (1985). *Thermoluminescence of solids*. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, Great Britain.
- MCKEEVER, STEPHEN W. S.; CHEN, C. Y. & HALLIBURTON, L. E. (1985). Point defects and the pre-dose effect in natural quartz. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **10**(1), pp. 489–495.
- MIKAILOV, F. A.; RAMEEV, B. Z.; KAZAN, S.; YILDIZ, F.; MAMMADOV, T. G. & AKTAS, B. (2005). EPR spectra of Fe^{3+} centers in layered TlGaSe_2 single crystal. *Solid State Communications*, **133**, pp. 389–392.
- MOTT, N. F. & GURNEY, R. W. (1940). *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Oxford University Press: London.
- NAHUM, J. & HALPERIN, A. (1962). Excitation spectra and temperature dependence of luminescence and photoconductivity of diamond. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **23**(4), pp. 345–358. doi: 10.1016/0022-3697(62)90102-6.

- NAMBI, K S V; BAPAT, V N & GANGULY, A K (1974). Thermoluminescence of CaSO_4 doped with rare earths. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **7(23)**, pp. 4403–4415.
- ORTON, JOHN WILFRED (1968). *Electron paramagnetic resonance: an introduction to transition group ions in crystals*. Gordon and Breach (New York).
- PAIÃO, JOSÉ ROBERTO BRAZ (2005). *Propriedades de termoluminescência, ressonância paramagnética eletrônica e absorção óptica da rodonita natural e sintética*. Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- PAKE, G. E. & E. M. PURCELL, E. M (1948). Line Shapes in Nuclear Paramagnetism. *Physical Review*, **74(9)**, pp. 1184–1188. doi: 10.1103/PhysRev.74.1184.
- PAKE, G. E. & E. M. PURCELL, E. M (1949). Erratum: Line Shapes in Nuclear Paramagnetism. *Physical Review*, **75(3)**, p. 534. doi: 10.1103/PhysRev.75.534.2.
- POHL, HELBERT A. (1971). *Introdução à Mecânica Quântica*. Editora Edgard Blücher Ltda. - São Paulo - Brasil.
- PONTUSCHKA, W. M.; KANASHIRO, L. S. & COURROL, L. C. (2001). Luminescence Mechanisms for Borate Glasses: The Role of Local Structural Units. *Glass Physics and Chemistry*, **27(1)**, pp. 37–47. doi: 10.1023/A:1009507803955.
- POOLE, JR CHARLES P. (1996). *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. Dover Publication, INC. Mineola, New York, 2^a edição.
- RANDALL, J. T. & WILKINS, M. H. F. (1945a). Phosphorescence and Electron Traps I. The Study of Trap Distributions. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, volume 184, pp. 365–389.
- RANDALL, J. T. & WILKINS, M. H. F. (1945b). Phosphorescence and Electron Traps II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, volume 184, pp. 390–407.
- RASHEEDY, MAHMOUD SAID (1993). On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **5**, pp. 633–636. doi: 10.1088/0953-8984/5/5/014.
- SACHS, ROBERT G. (1979). *Biographical Memoirs*. volume 50. National Academy of Sciences.

- SCHMETZER, K & BANK, H (1979). Bluish-green zoisite from Merelani, Tanzania. *J. Gemmol*, **16**, pp. 512–513.
- SCHMETZER, VON KARL & BERDESINSKI, HEIDELBERG WALDEMAR (1978). Das Absorptionsspektrum von Cr^{3+} in Zoisit. *Neues Jahrbuch für mineralogie Monatshefte*, **5**, pp. 197–202.
- SRINIVASULU, G.; SUDHANA, B. MADHU; REDDY, B. J.; NATARAJAN, R. & RAO, P. S. (1992). Electron microprobe analysis: optical and electron paramagnetic resonance studies on Mn-rich zoisite (thulite). *Spectrochimica Acta*, **48A(10)**, pp. 1421–1425.
- SUGANO, SATORU; TANABE, YUKITO & KAMIMURA, HIROSHI (1970). *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. volume 33 de *Pure and Applied Physics*. Academic Press, Inc. New York and London.
- SULLASI, HENRY SOCRATES LAVALLE (2005). *Centros de cor, centros paramagnéticos e centros de luminescência dependentes de defeitos em zirconita*. Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- TANABE, YUKITO & SUGANO, SATORU (1954a). On the Absorption Spectra of Complex Ions. I. *Journal of the Physical Society of Japan*, **9(5)**, pp. 753–766.
- TANABE, YUKITO & SUGANO, SATORU (1954b). On the Absorption Spectra of Complex Ions. II. *Journal of the Physical Society of Japan*, **9(5)**, pp. 766–779.
- TOYODA, S. & IKEYA, M. (1991). Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: basis for ESR dating of thermal history. *Geochemical Journal*, **25(6)**, pp. 437–445.
- TSANG, TUNG & GHOSE, SUBRATA (1971). Electron paramagnetic resonance of V^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , and Optical Spectra of V^{3+} in blue Zoisite, $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$. *Journal of Chemical Physics*, **54(3)**, pp. 856–862.
- VENTURA, GIANCARLO DELLA; MOTTANA, ANNIBALE; PARODI, GIAN CARLO & GRIFFIN, WILLIAM L. (1996). FTIR spectroscopy in the OH-stretching region of monoclinic epidotes from Praborna (St. Marcel, Aosta valley, Italy). *European Journal Mineral*, **8(1)**, pp. 655–665.
- VLECK, J. H. VAN (1948). The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals. *Physical Review*, **74(9)**, pp. 1168–1183. doi: 10.1103/PhysRev.74.1168.

- WEBER, RALPH T.; JIANG, JINJIE & BARR, DAVID P. (1998). *EMX Users Manual*. Bruker Instruments, Inc., Billerica, MA USA, 2^a edição.
- WEIL, JOHN A. (1984). A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, **10**(4), pp. 149–165. doi: 10.1007/BF00311472.
- WEIL, JOHN A.; BOLTON, JAMES R. & WERTZ, JOHN E. (1994). *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons, INC..
- WHITE, WILLIAMN B. & KEESTER, KENNETH L. (1966). Optical absorption spectra of iron in the rock-forming silicates. *American Mineralogist*, **51**(1), pp. 774–791.
- YAURI, JESSICA MOSQUEIRA (2005). *Propriedades de absorção óptica (AO), de ressonância paramagnética (EPR) e de termoluminescência (TL) do Grossular: cálculo do campo cristalino*. Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Índice Remissivo

A

absorção óptica.....47, 123
 medida de 53, 83
 absorção EPR.....67
 absorção no IV.....126
 absorbância 54
 agregado 133
 alumínio 23
 $[\text{AlO}_4/h]$ 140
 $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]$ 23
 Al^{3+} 3
 amostra natural 88, 93, 109, 116, 130
 amostra sintética.....122
 amostra TT em 600 °C.....110
 análise
 curvas de absorção.....67
 curvas TL 38
 análise TL 101, 130
 ângulo sólido.....71
 aproximação
 quasiequilibrium 34
 armadilha
 buracos 26, 27
 elétrons 26, 27
 átomos com muitos e^- 41
 axial 71

B

banda
 condução 25
 proibida 25
 valência 25
 banda K 117
 banda X 135
 bandas 14
 energia 20
 formação 15
 permitidas 15
 proibidas 15

sódio 16
 teoria.....16
 $\beta = dT/dt$29
 β 77
 bleaches.....133
 Bloch 63
 Bohr 55
 Boltzmann 22
 fator.....28
 Bravais..... *veja* rede cristalina
 Bruker EMX 80
 Buger-Lambert-Beer 54

C

célula unitária.....21
 campo cristalino 40, 44
 efeitos do 47
 parâmetros 125
 Cary 500 83
 cavidade de ressonância 81
 centro
 E'_1 140
 $[\text{AlO}_4/h]$ 140
 $[\text{TiO}_4/h]$ 140
 $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]$ 23
 buraco.....25
 de cor.....24, 47
 elétron.....25
 F 23–25
 M.....24, 25
 peróxido.....119
 V_k25
 CGDC.....101
 χ' 66
 χ'' 66
 ciclossilicatos 4
 cinética
 ordem geral.....37
 primeira ordem 35

- segunda ordem 36
- composição
- zoisita 9
- conclusões 143
- condição de ressonância 58, 138
- controlador de campo 81
- cor 24, 47
- cristal
- iônico 20
- ideal 16
- Cr^{3+} 46, 49–51, 133
- níveis de energia 49
- CTR 77
- curva
- absorção EPR 67
- D**
- Daybreak 78
- decaimento TL 99
- deconvolução
- EPR 136
- TL 104
- defeito
- Frenkel 22
- Schottky 22
- defeitos
- estruturas 24
- pontuais 21
- TL 27
- Δ 45
- derivada da absorção 67
- desvanecimento TL 99
- difração de raios-x 89
- dipolo 55
- dipolo-dipolo 63
- discussões 129
- dosador 76
- DPPH 134
- Dq 46
- E**
- E 106
- E'_1 140
- efeito
- campo cristalino 41
- luz UV 107
- ultravioleta 107
- Zeeman 56
- efeito dos TT 97
- elétrons 55, 56, 77
- emissão TL 29
- E_t 38, 39
- energia *veja* bandas
- ativação 38, 106
- ativação zoisita 100
- de Fermi 26
- ensemble de spins 57
- epídoto 5, 6
- minerais relacionados 6
- substituições 6
- EPR
- irradiação γ 118
- monocristal 121
- TT 118
- EPR da zoisita 115, 116
- EPR na banda K 83, 117
- equação
- campo cristalino 44
- Schrödinger 41, 43
- equações de Bloch 63
- equações TL 32
- equipamentos 75, 78
- espectrômetro de IV 84
- espectrômetro EPR 80
- espectro
- análise de 138
- AO 54
- EPR 68, 116
- poli-cristais 70
- TL 29, 80, 107
- zoisita 116
- espectrofotômetro 53, 83
- espectroscopia
- infravermelha 51
- estado
- excitado 28
- fundamental 28

- metaestável 28
- estado sólido 14
- estrutura hiperfina 70
- exchange 42, 137
- excitado *veja estado*
- F**
- fônons 31
- fading 99
- fator
- g 55, 69
- Boltzmann 22, 28
- de qualidade 66, 81
- frequência 28, 38, 106
- giromagnético 58
- pre-exponencial 28
- saturação 63
- Fermi 26
- E_F *veja Fermi*
- Fe^{2+} 48
- Fe^{3+} 48, 133
- filossilicatos 4
- fluorescência 27
- fluorescência de raios-x 88
- fonte β 77, 113
- fonte γ 77
- fornos 78
- fosforescência 27
- fotovesvaziamento 112, 133
- Frenkel 22, 23
- frequência *veja fator*
- Larmor 57
- microonda 59, 63, 64, 68
- microondas 117
- ressonância 64
- vibracional 52
- FT-IR 84, 126
- função de onda 17
- funções de Bloch 17
- fundamental *veja estado*
- fundamentos 13
- G**
- g 55, 69
- γ 77
- Garlick-Gibson 36
- gaussiana 67
- Goeppert-Mayer 109
- grupo do ferro 41
- grupo epidoto 5
- H**
- H-O-H 52
- hamiltoniana
- de spin 41, 68, 69
- operador 57
- Heisenberg 57
- hiperfino 70
- I**
- índice remissivo 160
- inossilicatos 4
- interação
- dipolo-dipolo 63
- elétron-elétron 70
- elétron-núcleo 70
- Zeeman 68, 69
- íon hidroxila 52
- íons de Cr^{3+} e Fe^{3+} 133
- irradiação 77
- irradiação β 113
- irradiação γ 94
- irradiação com e^- 115
- J**
- jóias 10
- K**
- k 18
- Kramers 137
- Kronig-Penney 17
- L**
- lâminas 76
- lâmpada de Hg 77
- LACIFID 78
- Larmor 57, 64
- LCT 88
- leitores TL 78

- limpeza térmica 94, 110
- lorentziana 65, 67
- luminescência 27
- luz UV 109
- M**
- método
- CGCD 104
 - subida inicial 38
 - várias taxas de aquecimento 39
- método $T_m - T_{STOP}$ 101
- magnetização 57, 65
- magnetização macroscópica 57
- magneton de Bohr 55
- Mn^{2+} 49
- Match 90
- materiais 75
- mecanismo TL 140
- metaestável *veja estado*
- microonda 63, 64, 68
- Miller 90
- modelo
- 1-armadilha/1-centro 33
 - da termoluminescência 29
 - primeira ordem 36
 - segunda ordem 36
- modos fundamentais 52
- moléculas de água 52
- momento angular orbital 55
- momento de dipolo magnético 55
- mono-cristal 70, 76, 121
- N**
- núcleos 55
- número de onda *veja k*
- níveis de energia 49, 60
- NaCl 24, 25
- nesossilicatos 4
- O**
- objetivos 11, 12
- octaedro 3
- OH 52, 119
- $[V-O^{2-}]$ 140
- P**
- p:q 3
- parâmetros
- E & s 104
 - campo cristalino 125
 - de campo cristalino 45
 - de Racah 46
 - de rede 21, 130
 - Dq 46
 - TL 38, 106
- peróxido
- centro de 119
- Perkin Elmer 84
- perturbação 41
- picos TL 94
- plateau 132
- poli-cristais 70
- ponte de microondas 81
- potência de microonda 63
- potencial
- eletrostático 42
- potencial periódico 17
- precessão de Larmor 57, 64
- preparação da zoisita 76
- procedimentos experimentais 75
- programa
- Diamond 130
 - Match 130
 - TLanal 104
 - WINEPR 134
- propriedades magnéticas 55
- $\psi(\mathbf{r})$ 17
- Q**
- Q *veja fator Q*
- QE *veja quasiequilibrium*
- quartzo 2, 94
- quasiequilibrium 34
- R**
- Racah 46
- radiação
- natural 27
- Randall-Wilkins 35

- rede cristalina 14, 20
rede periódica 17
relaxação spin-rede 59
ressonância magnética 58
Russell-Saunders 42
- S**
 s 28, 38, 106
sódio 15
 bandas 16
 NaCl 24, 25
saturação 63
Schottky 22
Schrödinger 41
seções de choque 32
sensibilidade TL 130
silício 23
 quartzo 1
 SiO₂ 1
Si⁴⁺ 3
silicatos 2
 classificação 4
 SiO₄ 2, 23, 40
 substituições 23
 tabela de 5
 zoisita 2
simetria axial 71, 73
simetria rômica 73
SiO₄⁴⁻ 130
sorossilicatos 4
spin
 hamiltoniana 41
spin-órbita 49, 137
subida inicial 38
substituições 9
supralinearidade 94
- T**
tabela
 grupo do ferro 43
Tanabe-Sugano 45, 50, 125
tanzanita 10
 τ 27
taxa de aquecimento 29
- Teófilo Otoni 76, 88
tectossilicatos 4
 T_m 29
 T_1 59
 T_2 60
teoria
 bandas 14, 16
 campo cristalino 40
 perturbação 41
termoluminescência 26, 93
 análise 130
 análise das curvas 101
 definição 28
 leitores de 78
 mecanismo TL 140
tetraedro 2, 3
[TiO₄/ h] 140
TL 26, 94
TLanal 104
transferência de carga 50
transições
 não-radiativas 31
 proibidas 49
tratamento termico
 600 °C 100
tratamentos térmicos ... 77, 90, 97, 118, 125, 126
 $T_m - T_{STOP}$ 101, 102
tubinho de quartzo 76
- U**
UV 77
- V**
 V_k 25
várias taxas de aquecimento 39
vacância 22
vacância de oxigênio 140
Van Vleck 67
- Z**
Zeeman 56, 68, 69
zoisita
 absorção no IV 126
 amostra natural 88, 93
 amostras naturais 76

campo cristalino.....	125
definição.....	7
efeito UV.....	107
EPR.....	115
EPR banda K.....	117
espectro TL.....	107
estrutura.....	8
estrutura cristalina.....	90
irradiação β , γ	113
mecanismo TL.....	140
medidas de AO.....	123
mono-cristal.....	121
natural fading.....	99
parâmetros TL.....	106
picos TL.....	94
sintética.....	122
Tanabe-Sugano.....	125
trabalhos.....	10