UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

***Propriedades de ressonância paramagnética
eletrônica, absorção ótica e termoluminescência na
morganita***

Jorge Sabino Ayala Arenas

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

Comissão Examinadora

Orientador Prof. Dr. Shiguelo Watanabe (IFUSP)

Prof. Dr. Ana Regina Blak

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

Prof. Dr. Antonio Claret Soares Sabioni

Prof. Dr. Oswaldo Baffa Filho

Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz

São Paulo – 2003

SBI-IFUSP

305M810T3800

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação
INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3800
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Ayala Arenas, Jorge Sabino

Propriedades de Ressonância Paramagnética
Eletrônica, Absorção Ótica e Termoluminescência na
Morganita. São Paulo, 2003

Tese (Doutoramento) Universidade de São Paulo
Instituto de Física. Departamento de Física Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Termoluminescência;
2. Ressonância Paramagnética Eletrônica;
3. Absorção Ótica;
4. Morganita;
5. Berilo.

USP/IF/SBI-010/2003

*

**Aos meus pais
e a meus filhos Katherin y Ramiro**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Shiguelo Watanabe, pela sua incentivo, dedicação, motivação e pela sua orientação e apoio dado durante todo o presente trabalho.

Ao Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Ao amigo e colega Walter Faria Ayta pelo todo apoio e ajuda na finalização do presente trabalho.

Ao Prof. ao Prof. Medury Datatreya Sastry, pela ajuda na análise das medidas EPR. Ao Prof. Masao Matsuoka e ao Prof. Chinta M. Sunta pela disposição em ajudar durante o desenvolvimento do trabalho.

À Eng. Elizabeth Somessari Ribeiro e ao Eng. Carlos Gaia da Silveira do CTR - IPEN - SP pela atenção nas irradiações gama das amostras.

Ao Dr. Antônio Rubens B. de Castro, coordenador da linha TGM do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron-Campinas - SP e ao Dr. Paulo de Tarso, pelas irradiações VUV.

À secretária do LACIFID, Edna A. Toledo, por toda a ajuda proporcionada.

Aos amigos do LACIFID Lara e Susana que me brindaram sua amizade e ajudaram muito no presente trabalho.

Aos amigos do LACIFID: Chubaci, Gilberto, José Roberto, Walter, Juan Carlos, Henry, Wilmer, Jesica, pela amizade e ambiente agradável que me brindaram durante meu estadia.

Ao pessoal técnico e administrativo do IFUSP pela presteza no atendimento aos serviços solicitados.

A todos os amigos da Escola de Física da UNSA que me apoiaram durante mis estudos de doutoramento.

Ao Dra Teresa Twckler da Universidade Técnica de Delft pelos incentivos e por o apoio que me brindaram.

Ao CONCYTEC pela ajuda brindada na ultima etapa de meu doutoramento.

RESUMO

No presente trabalho foram investigadas as propriedades de centros de cor, de centros paramagnéticos e de centros de termoluminescência e, sua dependência com os defeitos intrínsecos e extrínsecos do berilo cor de rosa (chamada morganita) natural.

O berilo, de fórmula química $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, é um cristal de silicato de alumínio e berílio que, por ser natural, encerra na sua rede cristalina inúmeras impurezas. A análise por fluorescência de raios X revelou Na, Fe, Mn, Co, K, como átomos estranhos à rede cristalina com maior concentração e outros elementos em menor quantidade. O presente trabalho mostrou que somente Fe, Mn, e Na (talvez o K) como impurezas atuantes, as outras não tendo influência sobre as propriedades em estudo.

Uma amostra de morganita, tratada em 600°C por uma hora, depois de irradiada com raios gama de uma fonte de ^{60}Co , apresentou picos termoluminescentes (TL) em torno de 160°C , 220°C e 340°C . A altura do pico em 160°C cresce muito rapidamente com a dose da radiação tal que, os dois outros ficam escondidos. Estes podem ser destacados submetendo a amostra irradiada a um recozimento em 160°C por 5 a 10 minutos.

Quando uma amostra natural é tratada termicamente entre 500°C e 900°C por cerca de uma hora, a irradiação subsequente (no caso com 2 kGy de dose), produz pico TL em 160°C crescente com a temperatura, enquanto que os dois outros picos decrescem. O tratamento térmico provoca um rearranjo na rede cristalina que favoreceu o crescimento do pico TL em 160°C .

A irradiação com luz UV de uma lâmpada de Hg (e também de Xe) induziu termoluminescência. Como a energia de um fóton de UV é menor do que a largura da banda proibida, esse resultado foi interpretado à luz da absorção de dois fótons, mecanismo, estudado por Maria Göppert-Mayer em 1931.

O espectro de EPR da morganita natural apresenta sinais típicos de Mn^{2+} , Fe^{3+} e do átomo H^0 . O centro H^0 cresce com irradiação – gama, mas, é destruída por calor, a intensidade do sinal decaindo entre 160°C e 300°C . Na região do campo magnético entre 3100 e 3500 Gauss, são observados varias linhas EPR. A linha em $g \approx 2,0143$ foi identificado como sendo devido ao radical CO_3^- proveniente de $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^- + e^-$ ou $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^0 + \text{CO}_3^-$, ambas as reações ocorrendo durante a irradiação. As linhas entre 3350 Gauss e 3360 Gauss podem ser uma superposição das linhas de Fe^{3+} e CH_4 .

O espectro de absorção ótica de uma amostra natural entre 200 nm e 3200 nm apresentou bandas intensas de H_2O , que são encontradas grande quantidade nos canais do berilo. O limiar de absorção UV situa-se em cerca de 350 nm. Bandas muito fracas são observadas na região visível, entre elas, as conhecidas bandas de Maxixe. Uma banda típica devido a Fe^{2+} é observada em 820 nm, que não se altera muito quando a morganita natural sofre um tratamento térmico em 700°C por uma hora. As outras bandas, exceto de H_2O , sofrem decréscimos consideráveis. Esse tratamento térmico revela bandas em 205 e 235 nm na região de UV. Uma irradiação muito intensa até 68 kGy aumenta a absorção UV, incluindo as bandas em 205 e 235 nm, atingindo uma intensidade de absorção constante e patamar entre 200 e 250 nm. Essas irradiações intensas aumentam ligeiramente a banda de Fe^{2+} , mas, tornam evidentes as bandas de Maxixe e bandas em 430 nm e 555 nm.

São propostos dois mecanismos para a emissão TL do pico de 340°C .

- a) Sabe-se que, nos cristais de SiO_2 e de silicatos, o calor dá origem a vacâncias de O^{2-} ou centros E'_1 , isto é, um cristal natural de berilo contém considerável concentração de O^{2-} e E'_1 ; concentração esta que aumenta com tratamentos térmicos em temperaturas de algumas centenas de graus centígrados.

Durante a irradiação elétrons e buracos são liberados e:

Quando se aquece o cristal para a leitura TL,

e

- b) Segundo Edgar & Vance (1977) e Anderson (1979), durante a irradiação tem lugar as seguintes reações:

Nesse estágio não há luminescência.

Durante o aquecimento:

e

aumentando a intensidade das bandas Maxixe.

O aquecimento além de 200°C provoca as reações:

e

ABSTRACT

The relationship between point defects in a natural pink beryl (morganite) and its optical absorption, electron spin resonance and thermoluminescence properties has been investigated.

Beryl with chemical formula $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, is an aluminum silicate of beryllium, it is found in nature containing several impurities. A X-ray fluorescence analysis revealed Na, Fe, Mn, Co and F as impurities with large concentration and others in smaller concentration. The present work has shown that only Na, Fe and Mn have influence on properties of interest while others have none.

A sample of morganite heat treated at 600°C for one hour, after being irradiated with ^{60}Co gamma-rays exhibits thermoluminescence (TL) peaks at 160, 220 and 340°C . The TL peak at 160°C grows very fast with radiation dose and the two others become hidden. It is necessary to anneal at 160°C for few minutes in order to allow the TL peaks at 220 and 340°C to be isolated.

The UV light from Hg lamp (and also Xe lamp) induces TL. Since an UV photon has not enough energy to promote one electron from the valence band to the conduction band, this result was considered as the effect of two photon absorption. Reported long time ago by M. Göppert-Mayer.

The EPR spectrum of natural morganite shows the typical signals of Mn^{2+} , Fe^{3+} and H° -center. H° -center grows with irradiation, but it decreases with heat, its intensity decreases between 160 and 300°C .

In the interval of 3100 and 3500 Gauss of magnetic field, several EPR lines are observed, being the $g \approx 2.0143$ signal identified as the CO_3^- radical. This comes from the reaction $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^- + e^-$ or from $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^\circ + \text{CO}_3^-$, both of them induced by irradiation. The lines seen between 3350 and 3360 Gauss can be attributed to the superposition of Fe^{3+} and CH_4 lines.

The optical absorption spectrum between 200 and 3200 nm has presented very strong bands due to H_2O which are found in large amount in the beryl channels. The UV absorption edge occurs at around 350 nm. Few weak bands are present in visible region, three of them are known as Maxixe bands. A band at 820 nm is characteristic of Fe^{2+} , this band changes little on irradiation or heating. Except the H_2O bands, there are bands decaying considerably under heat treatment: at 500 to 800°C , 700°C for one hour annealing shows clearly

absorption bands at 205 and 235 nm, both in UV region. Irradiations up to about 70 kGy (very strong) increase highly the UV absorption including 205 and 235 nm. Such absorption is observed as a constant plateau located between 200 and 250 nm, for high dose. Strong irradiation changes slightly the Fe^{2+} band, and the other bands in the visible grow considerably.

Two mechanisms are proposed for the 340°C TL peak due to the study of the EPR signals behaviour under isochronous heat treatment.

- a) It is known that in SiO_2 and silicate crystal O^{2-} -vacancies are produced thermodynamically, that is, even at room temperature considerable concentration of O^{2-} - vacancies and E'_1 - centers can be found. Of course, at few hundred of °C the concentration of such vacancies becomes very large.

During irradiation electrons and holes are produced and:

and

- b) Edgar & Vance (1977) and Anderson (1979), proposed that during irradiation, following reaction take place:

No luminescence is emitted.

During heating up to about 200°C:

and

This result agrees with the fact that, heating from 100 to 200°C, Maxixe bands increases.

Beyond 200°C the heating produces:

and

INDICE

CAPÍTULO 1.	1
1.- INTRODUÇÃO.	1
1.1.- Cristais naturais de silicatos.....	1
1.2.- Ligações químicas nos silicatos e a estrutura de anéis.....	3
1.3.- Berilo e Morganita.....	6
1.4- Espectros óticos de metais de transição em cristais de silicatos.....	9
1.4.1- Níveis de energia de metal de transição no campo cristalino	9
1.4.2.- Espectros óticos de íons de metal de transição do campo cristalino de silicatos..	10
1.4.3.- Espectros óticos de silicatos de anéis; caso do berilo	11
i.- Íon Mn^{3+}	11
ii.- Íon Mn^{2+}	13
iii.- Íon Fe^{3+}	14
iv.- Íon Fe^{2+}	15
1.4.4.- Medidas em berilo realizadas por outros autores.	15
1.5 Ressonância paramagnética eletrônica em berilo.	16
1.6.- Termoluminescência (TL) no berilo.....	16
CAPÍTULO 2.	18
2.- OBJETIVOS.....	18
CAPÍTULO 3.	19
3.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	19
3.1.- Defeitos pontuais em sólidos	19
3.1.1.- Cristais iônicos e rede cristalina	19
3.1.2- Defeitos pontuais – vacâncias e intersticiais.....	19
3.1.3.- Centros de cor.....	20
3.1.4.- Bandas de energia e níveis localizados.....	21

3.1.5.- Defeitos pontuais e níveis de energia localizados (armadilhas).....	25
3.1.6.- Centro de cor, centro paramagnético e centro de termoluminescência.	26
3.2. Termoluminescência	27
3.2.1. Luminescência nos sólidos.....	27
3.2.2.- Termoluminescência (TL):.....	28
3.2.3. Modelos simples.....	29
3.2.3.1- Modelo de Randall e Wilkins, cinética de primeira ordem.	29
3.2.3.2.- Modelo de Garlick e Gibson, cinética de segunda ordem.....	30
3.2.3.3.- Cinética de ordem geral.	31
3.2.3.4.- Modelo de Halperin e Braner.	31
3.2.4. Termoluminescência por Fototransferência.....	33
3.2.5. Métodos de determinação dos parâmetros da termoluminescência	33
3.2.5.1.- Curva de emissão e parâmetros físicos que a determinam.	33
3.2.5.2.- Método das várias taxas de aquecimento.	34
3.2.5.3.- Método de decaimento isotérmico.....	35
3.2.5.4.- Método baseado na forma do pico TL.....	36
3.3.1 Bandas de absorção óptica	37
3.4. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	40
3.4.1 Introdução	40
3.4.2. Princípios de EPR	40
3.4.3.- As várias interações do spin eletrônico.	42
3.4.3.1.- Campo cristalino, acoplamento spin-órbita em campo externo estático.	43
3.4.3.2.- Estrutura hiperfina.....	46
3.4.3.3.- Estrutura Fina e Hiperfina	48
3.4.4. Anisotropia	51
CAPÍTULO 4.	52
4.- MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.	52
4.1.- Materiais e irradiações	52
4.1.1 Tratamentos térmicos.....	54
4.1.2. Irradiações	54
4.2. Aparelhos de medidas.....	57
4.2.1.- Aparelho de leitura Termoluminescente.	57
4.2.2.- Espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica.	61
4.2.3.- Espectrofotômetro de absorção óptica.	64

CAPÍTULO 5.	65
5.- RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	65
5.1.- Termoluminescência.	65
5.1.1.- Curvas de emissão termoluminescente da amostra natural.	65
5.1.2.- Dependência com a dose de radiação gama.....	66
5.1.3.-Decaimento Isócrono.	70
5.1.4.- Decaimento Isotérmico.....	71
5.1.5.- Efeito do tratamento térmico antes da irradiação.....	75
5.1.6.- Espectro de emissão TL.....	76
5.1.7.- Determinação da energia de ativação	78
a) Método de várias velocidades de aquecimento.....	78
b.- Método da forma da curva.	81
c) Deconvolução da curva de emissão TL.....	82
5.1.8.- Efeito da luz UV e VUV.	84
5.1.9.- Tratamentos térmicos pré-irradiação.....	87
5.1.10.- Irradiação com Fótons do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	93
5.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica.	95
5.2.1. EPR da amostra natural	95
5.2.2. Dependência do sinal de RPE em função da potência de microonda.....	96
5.2.3.-Dependência com a dose da radiação.	98
5.2.4.- Efeito do Tratamento térmico.	103
5.2.5.- Decaimento Isócrono.	108
5.2.6.- Decaimento Isotérmico.....	108
5.3.- Efeito da luz UV.....	113
5.4 Absorção Óptica (AO).....	117
5.4.1. AO da amostra natural	117
5.4.2 AO de amostras irradiadas.....	122
5.4.3.- AO de amostras tratadas termicamente.	127
CAPÍTULO 6.	132
6.- DISCUSSÕES.....	132

6.1.- Termoluminescência.	132
6.2.- Ressonância Paramagnética Eletrônica.	135
6.3.- Absorção Ótica.....	136
CONCLUSÕES	140
BIBLIOGRAFIA.....	143

CAPÍTULO 1.

1.- INTRODUÇÃO.

1.1.- Cristais naturais de silicatos

O silício é um dos elementos mais abundantes e mais espalhados em termos de sua massa total, número de fases, frequência de ocorrência e extensão de sua distribuição no universo.

No caso da Terra, não há ainda um conhecimento confiável da sua composição química total, pois, não há como analisar diretamente o material do núcleo e do manto terrestres. Contudo, dos estudos de geoquímica tem-se obtido uma estimativa razoavelmente boa da composição química, bem como de peso; o silício é ultrapassado somente pelo oxigênio na crosta terrestre. A tabela 1.1 apresenta alguns elementos mais abundantes depois do oxigênio e do silício, Ronov & Yanoshevsky (1972), Mielke & Siegel (1979).

Tabela 1.1 Abundâncias de alguns elementos na crosta terrestre

Elemento		abundância	
		Átomos/ 10^6 Si	Peso (ppm)
1	H	155140	1520
2	O	$2,4 \times 10^6$	456000
3	Na	101582	22700
4	Mg	116996	27640
5	Al	318763	83600
6	K	48411	18400
7	Ca	119615	46600
8	Fe	114582	62200
9	Ti	13574	6320
10	Mn	1985	1060

Mais de 95% do volume da crosta terrestre é composta de SiO_2 . O número pequeno de outros silicatos que formam rochas é dado na tabela 1.2, Wedepohl (1971).

Tabela 1.2 Abundância de minerais mais importantes na formação de rochas Wedepohl (1971).

Mineral	Vol %
Plagioclase	42
Feldspato potássico	22
Quartzo	18
Anfibólio	5
Piroxênio	4
Biotita	4
Magnetita, ilmenita	2
Olivina	1.5
Apatita	0.5

Os compostos de silício não são constituintes só da litosfera; eles estão, também, presentes na hidrosfera, principalmente como sílica dissolvida.

A importância do silício para a vida na Terra está, principalmente, no fato de que a fertilidade do solo depende, em grande parte, da capacidade de minerais argilosos absorverem e liberarem a água e vários cátions indispensáveis na nutrição da planta. Esse processo é fundamental para a vida das plantas superiores, portanto, para a dos animais em geral. Além do mais, os compostos de silício têm um papel considerável nas células de organismos vivos.

No que tange a importância tecnológica de sílica e silicatos, basta lembrar o uso de granito e arenito nas construções, ao lado de milhões de toneladas de vidros de silicatos. Outra indústria que faz uso de silicatos, em grandes quantidades, é a de cerâmica.

Alguns cristais naturais de silicatos tornaram-se muito conhecidos pela sua beleza quanto à transparência e à cor, sendo por isso, usados como jóias, alguns de altíssimo valor comercial como a esmeralda, a água-marinha, a turmalina, o topázio, etc. Quando não são gemológicos, desses cristais extraem-se elementos químicos, como Be e Li.

É importante lembrar que os cristais naturais de quartzo, feldspato e zircão, têm grande importância nas datações arqueológicas e geológicas.

Os cristais naturais de berilo, espodumênio, topázio, andalusita, crisoberilo, etc., têm sido alvos de estudo de propriedades físicas, principalmente de centros de cor pela razão óbvia. A irradiação γ e tratamentos térmicos têm sido freqüentemente usados para verificar seus efeitos no comportamento dos centros de cor, embora, mais recentemente tenha sido investigada a variação na luminescência induzida pela radiação visando a sua aplicação na dosimetria.

Desde que o gradual acúmulo de CO_2 na atmosfera, produzido pela indústria sob várias formas, tais como a queima de carvão nas usinas termoelétricas, as queimadas das florestas, combustão de gasolina e diesel, etc., vêm agravando o efeito estufa e os países industrializados responsáveis vêm investigando processos que diminuem a emissão de dióxido de carbono na atmosfera ou métodos que transformam o CO_2 atmosférico em compostos inofensivos.

Ikeya & Yamaoka (1991) propuseram o uso de silicatos naturais abundantes e baratos que, em condições apropriadas de temperatura e pressão, reagiriam com o gás carbônico da atmosfera produzindo compostos não poluentes. Esse processo, se tiver sucesso, ajudará a diminuir o efeito estufa, usando alguns dos silicatos naturais encontrados abundantemente no Brasil.

1.2.- Ligações químicas nos silicatos e a estrutura de anéis.

A natureza das ligações químicas nos sólidos tem sido objeto de investigação por muito tempo. Apesar disso, muitas controvérsias permanecem e uma descrição completa ainda não existe.

A fórmula química de um silicato pode ser escrita ou na forma geral $M_1^{x_1}, M_2^{x_2}, M_3^{x_3}, \dots, \text{Si}_x\text{O}_y$, ou na forma de óxidos $q_1 M_1^{x_1}\text{O}, q_2 M_2^{x_2}\text{O}, q_3 M_3^{x_3}\text{O}, \dots, x\text{SiO}_2$. Os silicatos contêm ligações Si-O-M, onde a valência dos átomos metálicos M podem variar de monovalentes a heptavalentes, de muito pequenos a relativamente grandes e metálicos a não metálicos.

Em geral, os íons de metal são maiores e têm valência menor do que a do silício, por isso, suas ligações M-O são mais fracas do que as ligações Si-O. Em conseqüência, o íon de Si atrai mais fortemente o íon de oxigênio do que os íons metálicos, formando um tetraedro $[\text{SiO}_4]$ com uma distância média de ligação $\langle d(\text{Si}^{[4]} - \text{O}) \rangle = 1,62 \text{ \AA}$, Figura 1.1. O número de coordenação é indicado com [] e aparece como índice superior, descrito como em $\text{Si}^{[4]}$, silício com coordenação 4.

1.62Å	$\langle d(\text{Si} - \text{O}) \rangle$	1.77Å
2.64Å	$\langle d(\text{O} \cdots \text{O}) \rangle$	2.50Å

Figura 1.1. Tetraedro $[\text{SiO}_4]$ e octaedro $[\text{SiO}_6]$ e suas dimensões médias (Liebau, 1985).

Como já foi mencionado acima, em quase toda estrutura a ligação Si-O é mais forte do que a ligação M-O. Portanto, parece mais razoável usar os poliedros $[\text{SiO}_n]$ e a maneira como eles estão ligados entre si para classificar os silicatos. Embora ao silício tenha sido atribuído número de coordenação de um a seis, os únicos poliedros bem estabelecidos e encontrados até agora são o tetraedro $[\text{SiO}_4]$ e o octaedro $[\text{SiO}_6]$, ver Figura 1.1.

No momento, o número de compostos conhecidos contendo octaedros $[\text{SiO}_6]$ é bastante pequeno. Entre eles podem ser citados MgSiO_3 , CaSiO_3 , $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, KAlSiO_5 e ZnSiO_3 . Esses silicatos são chamados de hexaaxisilicatos.

A grande maioria de compostos oxigenados de silício tem coordenação tetraédrica. Em outras palavras, eles são silicatos no sentido normal. Em todos os silicatos, exceto um, os tetraedros $[\text{SiO}_4]$ ou estão isolados ou têm vértices comuns. A única fase em que os tetraedros têm arestas comuns é o polimorfo fibroso de Weiss & Weiss (1954), no qual os tetraedros estão ligados em cadeia, ver Figura 1.2.

Figura 1.2. Cadeia de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ que tem arestas comuns na sílica fibrosa de Weiss & Weiss (1954).

Esses silicatos contendo tetraedros $[\text{SiO}_4]$ são chamados de tetraoxisilicatos. A classe mais importante é a de silicatos anulares (ou em anéis); esses silicatos recebem o nome de ciclosilicatos. O número p de átomos de silício coincide, é claro, com o número de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ em cada anel. Somente anéis com $p = 3, 4, 5, 6, 8, 9$ e 12 são encontrados em cristais naturais ou artificiais de silicatos. A Figura 1.3 mostra esses anéis.

Figura 1.3. Anéis encontrados em silicatos cristalinos: a) anel com $p = 3$ $\text{BaTi} [\text{Si}_3\text{O}_4]$; b) anel com $p = 4$ - $\text{Ba}_4(\text{Fe}, \text{Ti})_4\text{B}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2\text{O}_5\text{Cl}_x$; c) anel com $p = 6$ berilo, $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$; d) Anel com $p = 8$, $\text{Ba}_{10}(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Ti})_4[\text{Si}_8\text{O}_{24}](\text{Cl}, \text{O}, \text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; e) anel com $p = 9$ $\text{Na}_{12}(\text{Ca}, \text{TR})_6(\text{Fé}, \text{Mn}, \text{Mg})_3 \text{Zr}_3(\text{Zr}, \text{Nb})_x[\text{Si}_9\text{O}_{27}]_2[\text{Si}_9(\text{CO}, \text{OH})_{27}]_2\text{Cl}_y$; f) anel com $p = 12$ (Liebau, 1985)

A estrutura do anel com 6 tetraedros (p) de berilo é também a da cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) e da turmalina, esta de fórmula complexa. Os tetraedros $[\text{SiO}_4]$ contribuem, com oxigênios ligantes sem-pontes, para os poliedros de coordenação, envolvendo cátions

em sítios octaédricos e tetraédricos. No berilo, os anéis $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ são arranjados em camadas paralelas ao plano basal e estão ligados lateral e verticalmente por íons de Be^{2+} e Al^{3+} com coordenações tetraédricas e octaédricas, respectivamente. Estão empilhados ao longo do eixo-c hexagonal. Substituições atômicas podem ocorrer nos sítios octaédricos do Al, o que é muito comum. Além disso, os canais que se formam, na direção *c* devido aos anéis de silicatos empilhados, podem acomodar com facilidade uma variedade de íons e moléculas, tais como H_2O , CO_2 , OH^- , F^- , CO_3^{2-} , gases inertes (He, Ar), terras raras e íons de metais de transição, incluindo Fe^{2+} e Fe^{3+} . Esses constituintes do canal dos silicatos de anéis interferem com as bandas do campo cristalino, nos espectros do visível e do infravermelho próximo.

1.3.- Berilo e Morganita

O Berilo de fórmula química $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ é um ciclosilicato sêxtuplo ($p = 6$), ver Figura 1.3-c. (os silicatos com estrutura tetraédrica tridimensional são chamados de tectosilicatos). Como já foi visto, no berilo, os anéis $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ estão arranjados em camadas paralelas ao plano da base. Lateralmente se ligam por meio do Be^{2+} com coordenação tetraédrica e, verticalmente por meio do Al^{3+} com coordenação octaédrica. Essas camadas estão empilhadas uma em cima da outra, ao longo do eixo-c (ortorrômbica), dando origem a canais, cujo diâmetro varia de 0,28nm, no plano dos anéis, a 0,5nm, a meia distância entre os anéis.

A estrutura cristalina do berilo foi estudada detalhadamente por Bragg & West (1926) e descrita por Wickoff (1931) como sendo hexagonal com a forma de favo, pertencente ao grupo $P6/mcc$. Os parâmetros axiais determinados foram $c = 0,917$ nm e $a = 0,921$ nm. De acordo com Bakakinr & Rylov (1979), a substituição de Al^{3+} e Be^{2+} por íons alcalinos provoca um aumento nos parâmetros *a* e *c*, porém, os íons e moléculas no canal não afetam o valor desses parâmetros.

O cálculo de Bragg e West (1926) mostra que a célula unitária da rede espacial hexagonal contém duas moléculas de $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ e a densidade relativa, obtida por medidas de raios X, é de 2,661.

A Figura 1.4 é uma representação esquemática da estrutura do berilo no plano *xy*, isto é, visto de um ponto de eixo-c. O círculo pequeno cheio representa átomos de Be, o maior, o

de Al e os círculos médios, átomos de oxigênio, em que os círculos brancos representam átomos em $z = 0$ (1), e os hachurados, em $z = 1/2$, O(2). Como já foi visto, a estrutura do berilo consiste de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ que se ligam ao seu vizinho compartilhando um átomo de oxigênio do tipo b O(1). Os anéis de tetraedros de sílica são ligados por intermédio de átomos de oxigênio tipo O(2) aos íons de Be e Al, interligando os anéis que se encontram em planos em $z = 0$ e $z = 1/2$.

A partir da medida das intensidades de reflexão nos planos $(000 \mid = 2i) \mid i = 1, 2, \dots, 10$, Bragg & West (1926) mostraram que os 4 átomos de alumínio devem estar localizados nos eixos trigonais ou nas alturas 0, $c/2$ ou $c/4$ e $3c/4$ da base da célula unitária. Nesse caso, os 6 átomos de berilo só podem ser equivalentes e se encontram nos eixos duplos paralelos a c . Como no caso dos átomos de Al, os de Be ou se localizam nas alturas 0, $c/2$ ou $c/4$, $3c/4$.

Os anéis de silicato se encontram nas alturas 0, $c/2$ ou $c/4$, $3c/4$ da célula unitária. No primeiro caso, cada átomo de Si fica no eixo duplo perpendicular ao eixo c e, no segundo caso, no plano de reflexão paralelo a (001). O arranjo de átomos, segundo Bragg & West (1926), é dado na Figura 1.5.

Figura 1.4. Estrutura do berilo no plano $z = 0$. Os círculos pequenos representam os íons de Be, os círculos pequenos e cheios, átomos de alumínio e os círculos grandes, átomos de oxigênio. Os átomos de Si encontrados nos centros dos tetraedros aparecem como círculos pequenos pretos (Sinkankas & Read, 1986).

A Figura 1.6 mostra uma secção longitudinal de um canal no berilo, passando pelo seu eixo. Como já foi mencionado, esse canal pode acomodar moléculas de H_2O , a hidroxila OH^- , íons alcalinos, íons de metais de transição, etc. Na Figura 1.6 tem-se H_2O do tipo I e tipo II, bem como íons alcalinos e íons de Fe^{3+} . Segundo Belov, os íons de Li^+ podem substituir os íons de Be^{2+} , enquanto outros íons alcalinos, de diâmetros maiores, são alojados nos canais e ficam retidos por moléculas de H_2O . O espectro de análise química, obtido por Koryagin & Grechushnikov (1966), mostra que esses canais contém em média 1,40% de K, 3,20% de Na e 1,5% de Cs. O cristal contém 2,8% de Li. Em geral, esses íons alcalinos servem como compensadores de carga quando um íon positivo for substituído por outro de menor carga. Um exemplo dessa substituição é o caso do Fe^{2+} entrando no lugar de Al^{3+} ou Fe^{3+} no lugar de Si^{4+} .

Fig 1.5. Arranjo de átomos nos planos paralelos a (0001) do berilo.

1.4- Espectros óticos de metais de transição em cristais de silicatos.

1.4.1- Níveis de energia de metal de transição no campo cristalino

Algumas das separações em energia entre os orbitais 3d resolvidos nas regiões médias e afastadas do infravermelho são tão pequenas que podem ficar não resolvidas nas bandas de absorção vibracionais e rotacionais.

Outras dificuldades existem na análise do espectro de cristais de silicato, mas não serão aqui discutidas, pois no presente trabalho esses problemas não serão tratados. Uma dessas dificuldades está ligada ao fato de que os sítios de coordenação nas estruturas do silicato têm simetrias baixas. Outra, se refere ao fato de ser muito difícil a interpretação do espectro dos cátions nos sítios de coordenação de baixa simetria usando teoria de grupo; e, assim por diante.

Os elementos de transição mais comumente encontrados nos cristais naturais de silicatos são Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e Mn^{3+} . Com menor frequência são, também, encontrados os íons de V^{3+} , Ti^{3+} e Ni^{2+} .

Figura 1.6. Seção longitudinal do canal de berilo. O eixo-c é vertical no diagrama (Sinkankas & Read, 1986)

1.4.2.- Espectros óticos de íons de metal de transição do campo cristalino de silicatos.

Segundo Kester & White (1966), os produtos finais de uma análise (medidas e interpretações de espectros de absorção em minerais pela teoria do campo cristalino) são alguns parâmetros, que podem ser relacionados às propriedades estruturais dos minerais.

As separações dos níveis de energia dos orbitais 3d podem ser deduzidas das posições das bandas num espectro ótico devido ao campo cristalino, possibilitando calcular as energias relativas de estabilização dos cátions no campo cristalino (EECC), em cada sítio de coordenação de uma estrutura mineral.

Várias complexidades podem, porém, ser encontradas nos espectros do campo cristalino dos silicatos, tornando, se não difícil, às vezes impossível obter uma estimativa

mais precisa das separações em energia entre os orbitais 3d e calcular as energias de estabilização dos íons individuais de metal de transição em cada posição na estrutura cristalina dos minerais de silicatos.

Uma das dificuldades provém do fato de que os sítios de coordenação em cristais de silicatos são, em geral, de simetrias baixas trazendo como consequência a resolução dos orbitais 3d em vários níveis de energia, o que produz muitas bandas no espectro de absorção.

1.4.3.- Espectros óticos de silicatos de anéis; caso do berilo

Foi visto nos itens anteriores que, os cristais de berilo, de cordierita e de turmalina contém anéis com seis membros de tetraedros ligados $[\text{SiO}_4]$, que contribuem com oxigênios ligantes sem ponte (non-bridging)* aos poliedros de coordenação, envolvendo cátions em sítios tetraédricos e octaédricos. A substituição atômica prevalece em cada um desses silicatos de anéis, particularmente nos sítios octaédricos de Al do berilo. Além disso, como também foi visto, os canais resultantes do empilhamento de anéis de silicatos podem e, efetivamente, acomodam uma variedade de íons e espécies moleculares, incluindo cátions de metais alcalinos, ânions como OH^- , F^- e CO_3^{2-} , moléculas de H_2O e CO_2 , gases inertes de He e Ar, elementos actínídeos e seus produtos de desintegração e íons de metal de transição incluindo Fe^{2+} e Fe^{3+} .

I.- Íon Mn^{3+}

O íon Mn^{3+} , como sua contrapartida isoeletrônica Cr^{3+} , com a configuração $3d^4$, é termodinamicamente instável e é facilmente oxidado ao estado de Mn (IV), podendo também se reduzir ao íon Mn^{2+} . No entanto, é encontrado em vários minerais em sítios octaédricos distorcidos, onde é estabilizado pelo efeito Jahn-Teller. Wood & Nassau (1968) detectaram bandas de absorção em 18020, 18520, 20200 e 28170 cm^{-1} namorganita devido ao Mn^{3+} nesses sítios.

A Figura 1.7(a) indica a orientação dos ligantes em relação aos eixo z cartesiano em uma coordenação octaédrica. A Figura 1.7(b) mostra o plano x-y de um íon de metal de transição em um campo cristalino octaédrico; os orbitais d_{xy} são hachurados e os $d_{x^2-y^2}$ são

* Em um anel de tetraedros, cada unidade possui dois oxigênios "ponte".

brancos; os ligantes são indicados com círculos pretos. Na Figura 1.8 se mostra as energias relativas dos orbitais 3d de um metal de transição

Figura 1.7. (a) Orientação dos ligantes com respeito aos eixos cartesianos; (b) plano x-y de um íon de metal de transição em um campo cristalino octaédricos.

A Figura 1.9 exibe um diagrama de níveis de energia para cátions com configuração 3d, tais como Cr^{2+} e Mn^{3+} , em um campo octaédrico.

Em um sítio octaédrico regular, espera-se que o íon Mn^{3+} dê origem a uma única banda de absorção, devido à transição ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$. Entretanto, os efeitos da distorção Jahn-Teller dinâmica e estática provocam, pelo menos, três bandas de absorção no espectro ótico de minerais contendo Mn^{3+} .

Em consequência, todas as separações de energia de todos os orbitais 3d de Mn^{3+} podem ser observadas nos espectros do campo cristalino.

Figura 1.8. Energias relativas dos orbitais 3d de um metal de transição (a) níveis de energia de um cátion livre, (b) atração eletrostática entre o cátion e os ânions (c) repulsão entre os ânions e os elétrons no cátion, que não sejam os dos orbitais 3d, (d) repulsão entre os ânions e os elétrons 3d, (e) separação dos níveis 3d num campo cristalino octaédrico, Buris (1985).

ii.- Íon Mn^{2+}

O manganês divalente Mn^{2+} , que ocorre como cátion de alto spin em todos os minerais tendo a única configuração eletrônica $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ com uma ocupação simples de todos os cinco orbitais 3d, adquire a energia zero de estabilização no campo cristalino. O estado fundamental sexteto não-degenerado de Mn^{2+} é ${}^6A_{1g}$ na coordenação octaédrica (ou 6A_1 em sítios tetraédricos) e permanece não-degenerado na vizinhança de baixa simetria. As Figuras 1.10 e 1.11 mostram as configurações eletrônicas e diagrama de níveis de energia, respectivamente do estado fundamental e de alguns estados excitados, dos cátions $3d^5$, Fe^{3+} e Mn^{2+} , em campo cristalino octaédrico.

Figura 1.9. Níveis de energia de cátions com configuração 3d, como Cr^{2+} e Mn^{3+} , na coordenação octaédrica. A linha tracejada indica o ponto de passagem de alto spin para baixo.

Figura 1.10. Configuração eletrônica do estado fundamental e de alguns estados excitados dos cátions $3d^5$, Fe^{3+} e Mn^{2+} em campo cristalino octaédrico.

Figura 1.11. Diagrama parcial de níveis de energia para os íons de Fe^{3+} e Mn^{2+} com configuração $3d^5$ num campo cristalino octaédrico.

iii.- Íon Fe^{3+}

O íon Fe^{3+} , $3d^5$, que é isoeletrônico do Mn^{2+} , tem também um estado fundamental ${}^6A_{1g}$, sexteto. Por isso, todas transições aos estados excitados quartetos, no campo cristalino, são proibidas pelo spin. No berilo, porém, a transição ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, que dá origem à banda u_1 , além das transições aos estados ${}^4T_{2g}$ (banda u_2) e ${}^4A_{1g}$ (banda u_2) são, em geral, observadas. Essas ocorrem em 12.300 cm^{-1} , 17.500 cm^{-1} e 23.600 cm^{-1} respectivamente.

A banda estreita u_3 em 23.600 cm^{-1} é devido ao íon Fe^{3+} , Dvir & Low (1960).

iv.- Íon Fe^{2+}

Nos íons de Fe^{2+} de spin elevado somente uma transição é esperada no espectro ótico. Trata-se da transição ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ (octaédrico) que, no berilo, ocorre em 12.200 cm^{-1} e pode obscurecer a banda u_1 do Fe^{3+} .

1.4.4.- Medidas em berilo realizadas por outros autores.

Devido à importância gemológica, a esmeralda e a água-marinha foram as variedades mais estudadas de berilo.

Os íons de Cr^{3+} e/ou V^{3+} dão a coloração verde da esmeralda. A Figura 1.12 mostra o diagrama de níveis de energia conhecido com o nome de diagrama de Tanabe-Sugano, segundo o qual, na ausência do campo cristalino o íon de Cr^{3+} com orbitais $3d^3$ tem dois termos espectroscópicos de alta multiplicidade de spin 4F e 4P .

Figura 1.12. Diagrama de níveis de energia do Cr^{3+} , $3d^3$ em coordenação octaédrica. A linha tracejada indica a região das transições no Cr^{3+} em Al_2O_3 .

Na presença do campo cristalino octaédrico, o estado mais baixo é ${}^4A_{2g}$ (4F), representando a configuração única $(t_{2g})^3 (e_g)^0$. Segundo Neuhaus (1960) e Parkin & Burns (1980), há três transições possíveis com bandas em 16.130 cm^{-1} , 23.530 cm^{-1} e 19360 cm^{-1} [veja também Wood & Nassau (1968)].

Blak et al. (1982) mostraram que, no berilo verde (não esmeralda) e azul, a cor azul não muda com o aquecimento, mas, a cor verde muda para azul. A banda de absorção ótica em 12.000 cm^{-1} , que surge tanto no berilo azul quanto no berilo verde aquecido, é devido a Fe^{2+} . Com o aquecimento, essa banda cresce, enquanto que a linha EPR devido a Fe^{3+} decresce, indicando que Fe^{3+} perde um elétron com o aquecimento transformando-se em Fe^{2+} [Blak (1979)].

Na Morganita, a impureza principal é o Mn^{2+} que entra substituindo Al^{3+} . Blak & McKeever (1993) obtiveram espectros de AO em uma amostra de morganita natural e em outra pré-tratada em 800°C por 60 minutos, ambas com bandas em torno de 190 nm e em 240 nm, diferindo somente em intensidade de uma amostra para outra.

Não serão comentados nesta seção os espectros de absorção devido às moléculas de H_2O , CO_2 , etc., na região do infravermelho.

1.5 Ressonância paramagnética eletrônica em berilo.

Koryagin & Grechushnikov (1966), Bershov (1970) e Blak (1988), encontraram no berilo o espectro EPR do hidrogênio atômico H^0 , com $g = 2,00265$, que cresce com a irradiação e decresce com o aquecimento na região de 130°C a 175°C . Encontraram, também, sinais EPR do radical de CH^3 formado pela radiação.

O ferro aparece como impureza praticamente universal nos minerais naturais e apresenta um espectro EPR típico. Holuj et al. (1966); Holuj (1968) e Holuj & Manoogian (1968) registraram os espectros EPR de Fe^{3+} e Mn^{2+} no espodumênio, Figura 1.13. Dvir e Low (1960) fizeram uma análise das linhas do espectro EPR de Fe^{3+} em berilo.

1.6.- Termoluminescência (TL) no berilo

Pouquíssimos trabalhos têm sido publicados sobre as propriedades TL no berilo, em geral, e na morganita, em particular. Singha & Gartia (1985) obtiveram curvas de emissão de 3 berilos verdes gemológicos, que chamaram de berilo mineral e de três amostras de berilo crescido pelo método hidrotermal. Não existe similaridade entre as curvas de emissão dessas diferentes amostras, mesmo entre as das três amostras sintéticas. Contudo, o pico em torno

de 70°C parece ser um denominador comum, mas os de 110-120°C, 160°C, 215°C, 270-290°C e 315°C, aparecem em algumas amostras, mas não em outras. Blak & McKeever (1993) encontraram picos TL em 100°C, 225°C e ~280°C na morganita; mostraram, também, que a luz UV de λ entre 220 e 260 nm induz um pico TL em 150°C, que está relacionado com o centro H° .

Figura 1.13. (a) Espectros EPR dos íons do grupo do Fe. (b) Espectro EPR de Mn^{2+} com seis posições não-equivalentes no espodumênio, $LiAlSi_2O_6$ [Holuj & Manogiam (1968)].

CAPÍTULO 2.

2.- OBJETIVOS.

O berilo natural encerra, dentro de si, inúmeras impurezas (íons estranhos ao cristal básico do berilo), como o ferro, manganês, cromo, etc.

Muitas das suas propriedades dependem tanto de imperfeições na rede cristalina, como das impurezas.

São objetivos do presente trabalho:

- I – Determinar a natureza e quantidade das impurezas contidas na amostra a ser investigada, usando o sistema ICP-MS e / ou Fluorescência de raios X.
- II – Estudar especificamente as propriedades de centros de cor, de centros paramagnéticos e de centros de luminescência termicamente estimulada, usando o espectrofotômetro, espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e sistema leitor de termoluminescência (TL) e, as correlações entre essas propriedades e os defeitos na rede cristalina.
- III – Estudar os efeitos da irradiação gama e UV, de diferentes tratamentos térmicos, tendo em vista a modificação que esses tratamentos e irradiações podem causar nos diferentes defeitos responsáveis pelas propriedades físicas mencionadas no item II.
- IV – Entender o mecanismo de emissão da luz TL e propor mecanismo microscópico dessa emissão.
- V – Entender o processo de coloração e mudança da mesma sob intensa irradiação e, propor processos microscópicos envolvidos.

CAPÍTULO 3.

3.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

3.1.- Defeitos pontuais em sólidos

3.1.1.- Cristais iônicos e rede cristalina

Os cristais iônicos pertencem à família dos sólidos isolantes. São formados por íons positivos (cátions) e negativos (ânions) distribuídos periodicamente no espaço. Sua ligação química resulta da interação eletrostática dos íons com cargas opostas.

Os cristais mais simples tanto na formação como na estrutura são os de haletos alcalinos, resultado da atração coulombiana entre os íons alcalinos positivos e íons haletos negativos. No cristal da calcita, os íons alcalino-terrosos positivos atraem os íons divalentes negativos CO_3^{2-} . Há cristais cujas composições são muito mais complexas, como os de silicatos, entre eles o berilo e outros minerais encontrados na natureza ou produzidos artificialmente em laboratório. O berilo, por exemplo, é composto de BeO , Al_2O_3 e SiO_2 . Note-se que no caso de silicatos, uma parte de ligações envolvendo Si é covalente e outra parte iônica.

Um cristal perfeito é um arranjo periódico de átomos ou moléculas muito regular no espaço, formando uma rede cristalina. Como será visto na seção seguinte, um cristal real apresenta irregularidades, em geral microscópicas, de tal modo que, na natureza, encontram-se cristais de dimensões de milímetros a metros com formas externas poliédricas regulares. É o caso do quartzo, berilo, espodumênio, turmalina, calcita, etc., muito deles coloridos e que têm grande valor comercial.

3.1.2- Defeitos pontuais – vacâncias e intersticiais.

Defeito ou imperfeição numa rede cristalina é qualquer irregularidade, microscópica ou não, nesta rede. Uma variedade de imperfeições pode existir em um sólido devido à presença de átomos estranhos na rede normal, bem como devido à termodinâmica. É usual classificar as imperfeições em defeitos pontuais e defeitos extensos. Os defeitos pontuais, que envolvem poucos átomos, podem ser intrínsecos ou extrínsecos. As classes mais importantes de defeitos pontuais intrínsecos são: vacâncias

e intersticiais e seus agregados. Entre os defeitos extensos, tem-se: falhas lineares, discordâncias, etc. [Agullo-Lopez (1988)].

Muitas propriedades importantes nos sólidos são controladas por imperfeições no cristal, como por exemplo, a cor, a luminescência, a difusão atômica, as propriedades elétricas ou mecânicas, etc.

Os íons na rede cristalina estão em constante vibração, cuja amplitude depende da temperatura do cristal. Exceto em zero absoluto, por exemplo, na temperatura ambiente, estatisticamente um número nada pequeno de íons deixa sua posição normal na rede, ou alojando-se nos interstícios ou migrando para a superfície. A ausência de um íon da sua posição normal chama-se vacância, e o íon entre os pontos da rede, intersticial. Têm-se então vacâncias aniônica ou catiônica e o mesmo para o intersticial.

As vacâncias e os íons intersticiais podem aglomerar-se formando novos defeitos. Assim, uma vacância aniônica (catiônica) forma com uma vacância catiônica (aniônica) na vizinhança, o defeito Schottky, Figura 3.1(a). Uma vacância aniônica (catiônica) forma com um íon intersticial aniônico (catiônico) na vizinhança, o chamado defeito Frenkel, Figura 3.1(b). Há vacâncias duplas e outros aglomerados, mas não serão considerados aqui.

Figura 3.1. (a) Cristal iônico com defeito pontual tipo Schottky (b) Cristal iônico com defeito pontual tipo Frenkel.

3.1.3.- Centros de cor

Um cristal “puro” de halogeneto alcalino é transparente. Isto porque quando nele incide uma luz branca nenhuma frequência visível é absorvida. É possível, porém, colorir um cristal desse tipo por um dos seguintes métodos:

- a) Introduzindo o cristal em um vapor de metal alcalino, e resfriando rapidamente;
- b) por eletrólise;
- c) por irradiação com raios X, raios gama, nêutrons, elétrons ou prótons.

Por exemplo, se o cristal de NaCl for aquecido em vapor de Na e resfriado rapidamente, torna-se amarelo.

O centro de cor mais simples e muito conhecido é o centro F. No cristal de halogeneto alcalino pode haver, em uma temperatura T , um numero grande de vacâncias aniônicas, produzida termicamente, mas estas podem também ser criadas por irradiação que produz paralelamente ionizações, isto é, pares de elétron-buraco.

Uma vacância aniônica tem carga positiva (é uma armadilha) e pode capturar um elétron, e o centro assim formado chama-se centro F (F do alemão Farbezentrum). O cristal fica colorido e a passagem de uma luz branca pelo cristal produz uma banda de absorção. No NaCl esta banda localiza-se em 440 nm (2.7 eV).

Estendendo a definição, pode-se dizer que um centro de cor é um defeito pontual da rede cristalina que absorve luz visível. Na esmeralda, o íon de Cr^{3+} absorve luz amarelo – alaranjada, o que torna o cristal verde.

No quartzo, o centro F é formado por uma vacância de O^{2-} que captura dois elétrons; quando este centro F perde um elétron tem-se outro centro conhecido, denominado centro E'_1 .

Há também centros formados por captura de buracos, como o centro V_k , centro H, etc. No quartzo e nos cristais de silicatos, um centro muito importante surge do seguinte modo: o Si^{4+} do tetraedro SiO_4 é freqüentemente substituído por Al^{3+} ; a neutralidade de carga é garantida pela aproximação, em uma posição intersticial, de um íon alcalino M^+ (em geral Li^+ ou Na^+), formando o centro neutro $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$. A irradiação remove o íon alcalino e um elétron do complexo, deixando $[\text{AlO}_4/h]^0$, onde h é um buraco. Este é o centro de alumínio que tem papel importante na termoluminescência desses cristais.

3.1.4.- Bandas de energia e níveis localizados

Uma característica importante de um cristal metálico, isolante ou semiconductor, é o fato dos íons componentes se distribuírem periodicamente no espaço. Muitas das propriedades do material são ditadas pelo comportamento dos elétrons nesta rede cristalina, cujos estados são soluções da equação Schrödinger.

Um elétron livre pode assumir valores de energia, distribuídos continuamente de zero a infinito. Em termos do vetor de onda $\vec{k}$, a energia tem uma dependência parabólica com $|\vec{k}|$:

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (3.1)$$

A onda de elétron propagando-se em um cristal sofre a reflexões de Bragg, dando origem a “gaps” de energia.

Sem pretender entrar em detalhes será revista rapidamente a origem das bandas. Para isso, considere-se uma rede cristalina linear de constante a (Figura 3.2). Sendo $U(x)$ a energia potencial de um elétron nessa rede cristalina, a invariância de $U(x)$ com uma translação da rede é expressa por:

$$U(x) = U(x+a) \quad (3.2)$$

A figura 3.2 dá idéia do potencial $U(x)$.

Figura 3.2.- Energia Potencial de um elétron em um campo periódico da rede linear (Kittel, 1995).

É útil desenvolver $U(x)$ em uma série de Fourier sobre todos os vetores G da rede recíproca:

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \quad (3.3)$$

A equação de Schrödinger de um elétron nesse potencial é então:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + U(x) \right] \Psi(x) = \left[\frac{p^2}{2m} + \sum_G U_G e^{iGx} \right] \Psi(x) = \varepsilon \Psi(x), \quad (3.4)$$

onde ε é o autovalor de energia.

A solução $\Psi(x)$ pode também ser escrita como uma série de Fourier:

$$\Psi(x) = \sum_k C(k) e^{ikx} \quad (3.5)$$

substituindo $\Psi(x)$ na eq. (3.4) por $\Psi(x)$ da equação (3.5), obtém-se:

$$\sum_k \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c(k) + \sum_G U_G C(k-G) \right\} e^{ikx} = \varepsilon \sum_k C(k) e^{ikx} \quad (3.6)$$

pondo $\lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ e igualando os coeficientes de e^{ikx} na eq. 3.6, pode-se escrever:

$$(\lambda_k - \varepsilon) C(k) = \sum_G U_G C(k-G) \quad (3.7)$$

Na proximidade do contorno de uma zona é possível fazer aproximações e entender como surge a banda proibida. Suponha que, em um problema uni-dimensional, os valores dos coeficientes U_G da serie de Fourier de $U(x)$ são pequenos comparados à energia cinética do elétron livre. No contorno da zona $k = 1/2 G_1$ e como $(k - G_1)^2 = k^2$:

$$\lambda_{k-G_1} = \lambda_k \quad (3.8)$$

Na eq. (3.7), tem-se um conjunto infinito de equações, que relacionam $C(k)$ a outros $C(k-G)$. Mas, na prática, retendo alguns poucos coeficientes e um número correspondente de equações os sistemas fornecem soluções aproximadas na vizinhança do contorno da zona.

Para o propósito de ver o surgimento do “gap” de energia, basta reter duas equações:

$$\begin{cases} (\lambda_k - \varepsilon_k) C(k) + U_{G_1} C(k-G_1) = 0 \\ (\lambda_{k-G_1} - \varepsilon_k) C(k-G_1) + U_{-G_1} C(k) = 0 \end{cases} \quad (3.9)$$

Sem perda de generalidade pode-se considerar o potencial $U(x)$ uma função par, de modo que $U_{G_1} = U_{-G_1} = U_1$. Para que o sistema de eq. (3.9) tenha soluções não triviais:

$$\begin{vmatrix} \lambda_{k-\varepsilon_k} & U_1 \\ U_1 & \lambda_{k-G_1} - \varepsilon_k \end{vmatrix} = 0 \quad (3.10)$$

cujas soluções são duas e podem ser escritas:

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2} (\lambda_{k-G_1} + \lambda_k) \pm \left[\frac{1}{4} (\lambda_{k-G_1} - \lambda_k)^2 + U_1^2 \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

A figura 3.3 representa as curvas de ε_k em função de k .

Figura 3.3, Representação gráfica da eq. 3.11 (Kittel, 1996).

Pode-se ver que, em $k = \frac{1}{2} G$

$$\varepsilon_k\left(\frac{1}{2}G_1\right) = \lambda_k \pm U_1$$

onde ε_1 e λ_1 são os valores de ε_k e λ_k na primeira zona,

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(+) &= \lambda_1 + U_1 \\ \varepsilon_1(-) &= \lambda_1 - U_1\end{aligned}\tag{3.12}$$

Vê-se assim que na passagem da primeira zona para a segunda, ε apresenta uma descontinuidade de $2|U_1|$, isto é, uma estrutura de banda de energia. A inclusão de outros valores de G na eq. (3.7) dá origem a bandas e energia ε superiores às da segunda banda.

Uma outra maneira de entender a estrutura das bandas de energia nos sólidos, pode ser vista no exemplo abaixo.

Um cristal de NaCl é formado, por íons positivos Na^+ e íons negativos Cl^- . Um átomo neutro de Na tem as camadas $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$ completas e $3s$ com um elétron, enquanto que um átomo de Cl, as camadas $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$ $3s^2$ completas e a $3p$ com 5 elétrons. Na formação do cristal, o elétron $3s$ do Cl, tornando esta última camada completa. Com isso, tem-se o íon Na^+ e o íon Cl^- que se atraem eletrostaticamente formando o NaCl sólido.

Sendo N o número de átomos de Na por cm^3 e o mesmo número de átomos de Cl, também, por cm^3 , enquanto todos eles estiverem livres, tem-se um sistema com N estados degenerados de cada um das camadas acima mencionadas. Com a aproximação dos N átomos de Na dos N de Cl, a partir de uma certa distância internuclear, o princípio de Pauli começa atuar e, os N estados degenerados começam a ser separados, formando bandas 1s, 2s, 2p, etc. de energias, cada nível ocupado por 2 elétrons. Entre uma banda e a seguinte, há uma banda proibida aos elétrons. No cristal iônico, há então uma última banda totalmente ocupada. No NaCl, são os elétrons 3p de valência do Cl que a ocupa, por isso é chamada de banda de valência (BV) e a próxima banda permitida é vazia, chama de banda de condução (BC). Entre a BV e BC tem-se a banda proibida (BP) (band gap), veja a figura 3.4.

Figura 3.4 Banda de valência (BV), banda de condução (BC), banda proibida (BP) e o nível de Fermi (E_F) num cristal iônico.

Nos halogenetos alcalinos, a BP tem uma largura de 8 a 12 eV.

Nos cristais de composição química mais complexa, como os de silicatos, entre estes, o de berilo, a estrutura de bandas de energia existe e tem um papel muito importante na determinação de muitas das suas propriedades.

3.1.5.- Defeitos pontuais e níveis de energia localizados (armadilhas)

Uma propriedade interessante e muito importante é o fato dos defeitos intrínsecos e extrínsecos criarem níveis de energia metaestáveis na banda proibida, que são também chamados de armadilhas. Quando um cristal é irradiado com uma radiação energética, como raios X ou raios gama, elétrons da BV absorvem suficiente energia e fazem

transições para a BC, deixando “buracos” na BV (Figura 3.5). Esse buraco comporta-se como uma carga positiva, igual em módulo à de um elétron, com a mesma massa do elétron em geral. O elétron na BC move-se livremente até ser capturado por uma armadilha, e o mesmo acontece com o buraco na BV (Figura 3.5). Por isso, as armadilhas mais próximas da BC são as de elétrons e as armadilhas mais perto da BV são as de buracos; o nível de Fermi E_F separa os dois grupos de armadilhas.

Figura 3.5 (1) Ionização, (2) captura de um elétron, (3) captura de um buraco

Uma armadilha de elétron (buraco) quando captura um elétron (buraco) passa a ser chamada de centro.

3.1.6.- Centro de cor, centro paramagnético e centro de termoluminescência.

Considere um grupo de centros de elétrons de mesma energia E . Quando incide luz branca sobre o cristal, esses elétrons podem absorver uma faixa de frequências em torno de uma frequência ν_0 , produzindo uma banda de absorção e deixando o cristal colorido. Daí o nome de centros de cor dado a esses centros de elétrons.

No caso de impurezas em um cristal (como Cr^{3+} no rubi ou na esmeralda), não é necessário irradiá-lo para produzir centros de cor. Quando incide luz sobre o cristal, o elétron da impureza absorve uma banda, deixando transmitir somente parte da luz incidente, originando ou resultando na coloração característica da pedra. É claro que a irradiação pode, por exemplo, arrancar elétron(s) da impureza alterando o centro de cor.

O elétron desemparelhado em um centro tem momento magnético não nulo, e alinha-se a um campo magnético em dois estados possíveis: com seu spin paralelo ou antiparalelo ao campo. Pode-se cambiar a diferença de energia entre os dois estados variando o campo magnético. Incidindo-se um feixe de microondas, sobre esses centros paramagnéticos, a energia do feixe correspondente à frequência ressonância ν , é absorvida, causando a passagem dos elétrons de um estado a outro. Esse é o fenômeno de ressonância do spin eletrônico. Átomos com um elétron na última camada são paramagnéticos, mas, tendo dois elétrons não são. Excetuam-se átomos e moléculas no estado tripleto e íons de metal de transição e de terras raras com os elétrons d e f, respectivamente.

Durante o aquecimento de um cristal, um elétron (buraco) aprisionado numa armadilha recebe suficiente energia e faz uma transição para a banda de condução (BV), de onde faz outra transição à armadilha de buraco (elétron), recombinando-se com um buraco (elétron) e emitindo a energia resultante da recombinação sob a forma de luz, em geral, visível. Esse é o fenômeno da termoluminescência ou luminescência termicamente estimulada (TL). Nesse caso, o centro de elétron (buraco) de partida recebe o nome de centro termoluminescente, e armadilha de carga oposta onde ocorre a recombinação, centro de recombinação.

Em seções posteriores a seguir, a absorção ótica, a ressonância paramagnética eletrônica e a termoluminescência serão revistas com maiores detalhes.

3.2. Termoluminescência

3.2.1. Luminescência nos sólidos

Luminescência é o fenômeno da emissão de luz por um material quando este absorve parte da energia de uma fonte externa. A luminescência pode ser considerada como uma conversão em luz de outras formas de energia; dependendo do tipo de energia usada para a excitação, o fenômeno de luminescência é classificado em: catodoluminescência (excitação por elétron), radioluminescência (radiação ionizante), eletroluminescência (campo elétrico), triboluminescência (ação mecânica), quimioluminescência (reação química), fotoluminescência (luz visível ou UV).

A luminescência pode ser classificada, de acordo com o tempo (τ_c) de resposta após a ação da excitação, em: fluorescência ($\tau_c < 10^{-8}$ s) e fosforescência ($\tau_c > 10^{-8}$ s). A

fluorescência é quase instantânea, e por isso, independente da temperatura, enquanto a fosforescência tem uma forte dependência com a temperatura (Chen & McKeever (1997)).

A fluorescência pode ser explicada usando um diagrama de níveis de energia; quando elétrons absorvem energia, passam de um estado fundamental f a um estado excitado e , e a emissão luminescente ocorre quando o elétron excitado retorna ao estado base (Figura 3.6a). A fosforescência ocorre quando um elétron excitado passa do nível f ao nível e , e logo é armadilhado no nível metaestável m onde permanece até que absorva suficiente energia E para retornar ao nível e , passando então ao estado fundamental f e emitindo luz.

O atraso na emissão da luz na fosforescência corresponde ao tempo que o elétron permanece no nível metaestável m . Admitindo uma distribuição maxwelliana de energia, a vida média do elétron no nível metaestável m , a uma temperatura T , é dado pela equação de Arrhenius:

$$\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (3.13)$$

onde s é uma constante chamada fator de frequência, E é a diferença de energia entre os níveis m e e , conhecido como profundidade da armadilha; k é a constante de Boltzmann. Assim a fosforescência é um processo exponencialmente dependente da temperatura. Na fosforescência a emissão de luz se dá a temperatura ambiente. Quando a emissão da luz é estimulada por uma fonte térmica, o fenômeno é conhecido como termoluminescência.

Figura 3.6.(a) Processo de fluorescência, (b) processo de fosforescência.

3.2.2.- Termoluminescência (TL):

A termoluminescência ou luminescência termicamente estimulada é um processo no qual um sólido isolante ou semicondutor emite luz quando é aquecido, tendo sido

irradiado anteriormente. Como já foi visto, a luz emitida é devido à recombinação de cargas, liberadas pelo calor, com cargas opostas, em armadilhas destas. É importante notar que a luz TL é proporcional à energia absorvida pelo sólido durante sua prévia exposição à radiação ionizante.

No modelo simples de bandas de energia pode-se explicar o fenômeno de termoluminescência, conforme é ilustrado na figura 3.7. A radiação incidente excita um elétron da banda de valência à banda de condução, transição (1), deixando um buraco na banda de valência. O elétron e o buraco movem-se livremente até serem armadilhados nos níveis de energia localizados na banda proibida, transição (2) e (3). O estímulo térmica libera os elétrons armadilhados e estes se recombinam com buracos nos centros luminescentes, transição (6), com a emissão de luz TL (Chen & McKeever (1997)). Em alguns casos, uma parte dos elétrons retorna às armadilhas de onde saíram, transição (5), processo denominado de recaptura.

Figura 3.7. Representação do processo termoluminescente num digrama de níveis de energia: (1) processo de ionização, (2) e (3) processo de armadilhamento, (4) processo de liberação, (5) processo de recaptura e (6) processo de recombinação e emissão de luz TL.

3.2.3. Modelos simples

3.2.3.1- Modelo de Randall e Wilkins, cinética de primeira ordem.

A primeira formulação matemática do processo de termoluminescência foi dada por Randall & Wilkins [(1945a), (1945b)], baseado implicitamente no modelo de bandas de energia. Este formalismo admite que os elétrons liberados termicamente de seus centros TL recombina-se com buracos armadilhados em centros de recombinação.

Em primeiro lugar, sendo $n(t)$ o número de elétrons no centro TL, no instante t , supõe-se que a taxa de diminuição de n como o tempo é diretamente proporcional a n :

$$\frac{dn}{dt} = -pn \quad (3.14a)$$

onde $p = s \exp(-E/kT)$ é a probabilidade de liberação de elétrons por unidade de tempo, na temperatura T . Em segundo lugar, a intensidade da luz emitida $I(t) = -C \frac{dn}{dt}$, onde C é uma constante, em geral tomada igual a um (1), então:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.14b)$$

Para uma taxa de aquecimento β constante, isto é, $T = T_0 + \beta t$, a eq. (3.14b) fica:

$$n(T) = n_0 \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (3.15)$$

n_0 sendo a população inicial do centro TL.

A intensidade de emissão termoluminescente em função da temperatura é dada por:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (3.16)$$

Esta é a conhecida equação de Randall & Wilkins (1945a), (1945b). A equação da forma (3.14a) é considerada de cinética de primeira ordem.

3.2.3.2.- Modelo de Garlick e Gibson, cinética de segunda ordem.

Garlick & Gibson (1948) consideram que os portadores de carga podem rearmadilhar-se com igual probabilidade de recombinação, com a adicional hipótese de que a concentração de elétrons nas armadilhas e buracos nos centros de recombinação, são iguais durante tudo o processo, como no caso de Randall e Wilkins. A intensidade termoluminescente neste caso é dada por:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = s \frac{n^2}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3.17)$$

onde N é o numero total de armadilhas. Para um aquecimento linear a equação de Garlick e Gibson fica

$$I(T) = n_o^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \left(\frac{n_o s'}{\beta} \right) \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-2} \quad (3.18)$$

onde s' é chamado de fator pré-exponencial de dimensão $s^{-1}m^3$ ($\frac{dn}{dt}$ ser proporcional a n^2 define a cinética de segunda ordem).

3.2.3.3.- Cinética de ordem geral.

Há dados experimentais em que, a curva de emissão não concorda com a cinética de primeira ordem e nem com a de segunda ordem. May & Partridge (1964) propuseram então um processo de cinética de ordem geral, onde a Intensidade termoluminescente é dada por:

$$I(t) = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.19)$$

onde s' tem as dimensões de $m^{3(b-1)}s^{-1}$ e b é o parâmetro de ordem geral. A integração de eq. 3.19, dá:

$$I(T) = s'' n_o \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \left((b-1) \frac{s''}{\beta} \right) \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (3.20)$$

onde $s'' = s' n_o^{(b-1)}$.

3.2.3.4.- Modelo de Halperin e Braner.

Halperin & Braner (1960) propuseram um conjunto de equações diferenciais (chamadas "rate equation") para descrever as transições de cargas envolvidas durante o aquecimento da amostra. Essas equações baseiam-se naquelas desenvolvidas por Adirovich (1956) para explicar o fenômeno de fosforescência. As armadilhas envolvidas são ilustradas na figura 3.8.

Nos modelos de Randall-Wilkins e Garlick-Gibson, a concentração e tempo de permanência de elétron na BC, durante o aquecimento para a leitura TL, não foram,

explicitamente, levadas em consideração. Fisicamente, não é lícito admitir esse tipo de aproximação sem justificativa.

Figura 3.8. Diagrama de bandas de energia no modelo de Halperin & Braner (1960).

As equações propostas para o processo de emissão termoluminescente são:

$$\frac{dn}{dt} = n s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + A_n(N - n) n_c \quad (3.21)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = s n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c m A_m + n_c (N - n) A_n \quad (3.22)$$

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = -A_m m n_c \quad (3.23)$$

onde N é o número total de armadilhas, n é a concentração de armadilhas ocupadas por elétrons no instante t , n_c é a concentração de elétrons livres na banda de condução, A_n é a probabilidade de rearmadilhamento, A_m a probabilidade de recombinação e m , a concentração de buracos no centro de recombinação.

Uma condição essencial é a neutralidade de carga: $m = n + n_c$.

Halperin & Braner (1960), admitiram que não há acúmulo de elétrons na banda de condução e que, durante o aquecimento da amostra, a concentração de elétrons na banda de condução é muito menor que nas armadilhas cheias, isto é:

$$\left|\frac{dn_c}{dt}\right| \ll \left|\frac{dn}{dt}\right|; \quad (3.24a)$$

$$n_c \ll n \quad (3.24b)$$

A condição de eq. (3.24a) é conhecida com a condição de quase-equilíbrio (QE).

Então, a intensidade termoluminescente é dada por:

$$I = -\frac{dm}{dt} = \frac{s n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) A_m m}{A_m m + A_n(N-n)} \quad (3.25)$$

No caso de $A_m m \gg A_n(N-n)$, tem-se a equação de cinética de primeira ordem:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.26)$$

No caso de $A_n(N-n) \gg A_m m$, $n = m$ e $A_m = A_n$, tem-se a equação de cinética de segunda ordem:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{s}{N}\right) n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.27)$$

No modelo de Halperin e Braner não foram consideradas as transições de buracos para a banda de valência. O sistema de equações diferenciais que descrevem a passagem de buracos para a BV foi proposto por Braunlich (1967), e deu origem a um número grande de publicações, discutindo várias situações que surgem como consequência, principalmente pelo grupo de McKeever e Chen e pelo grupo de Sunta. Esses trabalhos não serão considerados aqui.

3.2.4. Termoluminescência por Fototransferência

A termoluminescência por fototransferência (PTTL) é a termoluminescência induzida por luz como resultado da transferência de cargas de uma ou mais armadilhas a outras armadilhas. Geralmente essa transferência tem lugar de armadilhas profundas (altas temperaturas) populadas a armadilhas pouco profundas (baixas temperaturas), esvaziadas por aquecimento que não esvazia as profundas, McKeever & Chen (1997).

O estudo das propriedades de PTTL conduz a uma útil informação a respeito das prováveis energias óticas mais eficientes na transferência de cargas entre os centros. O processo PTTL é usado como uma prova de que armadilhas profundas participam do processo de emissão TL das armadilhas mais rasas.

3.2.5. Métodos de determinação dos parâmetros da termoluminescência

3.2.5.1.- Curva de emissão e parâmetros físicos que a determinam.

A Figura 3.9 mostra a curva de emissão TL do LiF:Mg,Ti, observamos que possui vários picos TL. Os cristais iônicos, também, apresentam um ou vários picos TL. Cada pico é caracterizado pela temperatura T_m em que aparece e pela sua altura (ou área debaixo da curva de emissão). Tanto pela equação de Randall e Wilkins como pela de Garlick e Gibson pode-se ver que, para um dado valor de E (e s), tem-se um pico TL, isto é, há uma forte correlação entre E e T_m . Além disso, a forma do pico depende do processo obedecer à cinética de primeira ou segunda ordem.

Figura 3.9. Curva de emissão termoluminescente de LiF:Mg,Ti e irradiado com fonte de amerício-241.

Uma das tarefas de quem estuda a TL de um material, consiste em determinar os parâmetros E e s a partir de uma curva de emissão termoluminescente experimental.

3.2.5.2.- Método das várias taxas de aquecimento.

Mudando a velocidade de aquecimento altera-se a posição de T_m da curva de emissão termoluminescente. Isto pode ser visto mais facilmente derivando a eq. (3.16) de

Randall e Wilkins em relação à temperatura e igualando a zero a expressão resultante, de onde se chega a:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (3.28)$$

Desta equação podem ser obtidos E e s . Tomando-se o logaritmo de ambos os lados da equação, tem-se:

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m}\right) + \ln\left(\frac{sk}{E}\right) \quad (3.29)$$

Hoogenstraaten (1958), usando a eq. (3.29) e várias taxas de aquecimento, determinou a energia de ativação e fator de frequência do sulfeto de zinco.

O Gráfico de $\ln(T_m^2/\beta)$ em função de $1/T_m$ dá uma reta com inclinação igual a E/k , e a intersecção com o eixo vertical dá o valor de $\ln(sk/E)$, e portanto do fator de frequência s . Essa dependência T_m - β pode ser vista, também, na equação de Garlick e Gibson.

3.2.5.3.- Método de decaimento isotérmico.

A fosforescência pode ser considerada como a termoluminescência em uma temperatura constante; isto é, a fosforescência é o decaimento da luminescência termicamente estimulada em função do tempo numa temperatura constante. Esta propriedade pode ser usada para avaliar a energia de ativação e o fator de frequência da curva de emissão termoluminescente. Este método consiste em medir o decaimento da intensidade luminescente em função do tempo t , em uma determinada temperatura T_i . Este processo repete-se seqüencialmente em diferentes temperaturas T_i ($T_i < T_m$) (Chen & McKeever, 1997).

Na cinética da primeira ordem, o decaimento isotérmico da intensidade luminescente pode ser obtido da equação:

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-s t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right) \quad (3.30)$$

O gráfico de $\ln I(t)$ em função do tempo dá uma reta com inclinação m igual a $s \exp(-E/kT_i)$, para cada T_i . O gráfico de $\ln(m(T_i))$ em função de $1/T_i$ dá uma reta com inclinação igual a $(-E/kT)$ e a intersecção da reta com o eixo vertical dá o valor de $\ln s$.

Para uma cinética de segunda ordem, tem-se:

$$I(t) = I_o \left[1 + n_o s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) t \right]^{-2} \quad (3.31)$$

O gráfico de $\sqrt{\frac{I_o}{I}}$ em função do tempo t dá uma reta com inclinação $m = n_o s' \exp(-E/kT)$.

Variando T_i , pode-se determinar a energia de ativação e o fator de frequência, similarmente ao caso da cinética de primeira ordem.

Na prática, a curva de decaimento isotérmico na escala log-linear, não é na maioria dos casos, uma reta. A razão parece estar no fato de que o valor dos níveis de um centro TL, tem uma distribuição, como no caso do alargamento da linha espectral de átomos, devido à vibração, ou da absorção ou emissão da luz por elétrons de um centro, também devido à vibração da rede.

Watanabe e Morato (1972) analisaram os picos TL, e o decaimento isotérmico desses, em termos de uma distribuição gaussiana de energia em torno de um valor E_o das armadilhas que compõem um dado centro TL no CaF_2 natural.

3.2.5.4.- Método baseado na forma do pico TL.

Na figura 3.10 tem-se um pico TL, com a temperatura da intensidade máxima T_m , e as temperaturas na metade da intensidade máxima de pico T_1 e T_2 . Os seguintes parâmetros: $\omega = T_2 - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$ e $\tau = T_m - T_1$ caracterizam a forma do pico.

Grossweiner (1953) propôs o primeiro método da forma do pico para determinar a energia de ativação em picos TL de primeira ordem:

$$E = 1.41 k T_m \frac{T_1}{\tau}$$

Chen propôs uma equação para determinar a energia de ativação, baseado nas equações de Lushchik (1956) e Halperin & Braner (1960), englobando picos de primeira e segunda ordem:

$$E_\alpha = C_\alpha \left(k \frac{T_m^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2 k T_m) \quad (3.32)$$

Onde α é δ , τ ou ω e os valores de C_α e b_α para cinéticas de primeira ordem e segunda ordem são dados na tabela 3.1.

Figura 3.10. Esquema de pico termoluminescente mostrando, os diferentes parâmetros usados para a determinação da energia de ativação pelo método da forma do pico

Tabela 3.1. Valores dos coeficientes da equação 3.32 para determinar a energia de ativação pelo método da forma de pico, Chen & McKeever (1997).

	Primeira ordem			Segunda ordem		
α	τ	δ	ω	τ	δ	ω
C_α	1.51	0.976	2.52	1.81	1.71	3.54
b_α	$1.58 + a/2$	$a/2$	$1 + a/2$	$2 + a/2$	$a/2$	$1 + a/2$

3.3. Absorção óptica

3.3.1 Bandas de absorção óptica

Quando um feixe de luz atravessa uma substância (sólida, líquida ou gasosa) sua intensidade se reduz, devido à absorção de parte da energia do feixe à medida que penetra no meio.

Por absorção seletiva entende-se a redução significativa da intensidade de algum comprimento de onda específico. Praticamente todas as substâncias coloridas são devido à absorção seletiva.

Do espectro do feixe de luz transmitida em uma absorção seletiva, a parte absorvida está, é claro, ausente. Na prática, em torno de uma dada frequência λ_0 , frequências vizinhas são, também, absorvidas, porém com intensidades decrescentes à medida que se afasta de λ_0 , formando uma banda de absorção cuja largura varia caso a caso. Para uma mesma substância pode haver mais de uma banda de absorção.

O interesse aqui é a absorção óptica em um cristal iônico. Já foi mencionado que, nesse caso, a absorção óptica se deve a defeitos na rede cristalina, tanto intrínsecos como extrínsecos. O centro F em cristais de halogenetos de alcalinos é nada mais que uma vacância aniônica que captura um elétron; ele absorve uma faixa de luz em torno de um comprimento de onda, característico de cada cristal, causando sua coloração. Em cristais contendo íons de metal de transição como impurezas (íons nos quais a configuração eletrônica característica é d^3), a absorção de comprimentos de onda apropriados provoca transições entre o estado fundamental 4A_2 e níveis excitados 2E , 4T_2 , 4T_1 , etc., produzindo, em consequência, bandas típicas de cada metal de transição em um dado cristal. Espectros ópticos de alguns metais de transição foram comentados na seção 1.4.1.

A intensidade da banda de absorção óptica é determinada pela transição entre o estado fundamental e um estado excitado representado pelas funções de onda ψ_1 e ψ_2 , respectivamente. A transição é causada pelo momento dipolar $\mathbf{M}$, tal que:

$$I = \int \psi_1 M \psi_2 d\tau \quad (3.33)$$

Para transições permitidas a intensidade é determinada pela intensidade de oscilador f , que pode ser encontrada da seguinte equação:

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \psi_1 M \psi_2 d\tau \quad (3.34)$$

onde m é a massa do elétron, q é a sua carga e c é a velocidade da luz. A intensidade do oscilador f está relacionada ao coeficiente de extinção molar ϵ e à frequência ν , da seguinte forma:

$$f = \frac{m c}{\pi e^2} \int \epsilon d\nu \quad (3.35)$$

O decréscimo da intensidade da luz ao atravessar o cristal depende da espessura deste. Essa dependência é dada pela lei de Beer-Lambert. Segundo esta lei o decréscimo

da intensidade de luz ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional á intensidade da luz incidente I_o , isto é:

$$I = I_o e^{-\alpha x} \quad (3.36)$$

onde I é a intensidade da luz emergente do cristal, I_o é a intensidade da luz incidente, α é a constante de absorção e x é a espessura do cristal.

A transmitância é definida como:

$$T = \frac{I}{I_o} \quad (3.37)$$

A absorbância é definida como:

$$A = 1 - \frac{I}{I_o} = 1 - T \quad (3.38)$$

A Intensidade da luz incidente no cristal relaciona-se com a densidade óptica DO , pela equação:

$$DO = \log\left(\frac{I_o}{I}\right) \quad (3.39)$$

A densidade óptica é diretamente proporcional ao número de centros absorvedores por cm^3 do cristal, e é independente da distribuição desses ao longo do caminho percorrido pela luz. O numero de centros por cm^3 pode ser calculado a partir da constante de absorção (Perkampus (1992)):

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{I_o}{I}\right)}{x} = 2.303 \frac{\log\left(\frac{I_o}{I}\right)}{x} = 2.303 \frac{DO}{x} \quad (3.40)$$

Com o valor de α determinado experimentalmente, pode-se determinar a concentração de centros pela equação de Smakula:

$$N f = 1.29 \times 10^7 \frac{n}{(n^2 + 2)} \alpha_{max} W \quad (3.41)$$

onde N é a concentração dos centros por cm^3 , f é a intensidade de oscilador (relacionado à probabilidade de transição óptica, equação (3.34)), n é o índice de refração do cristal para o comprimento de onda no pico da banda, e W é a meia largura da banda em elétron volts.

Como já foi mencionada acima, uma banda de absorção em um cristal está, em geral, associada a um defeito intrínseco ou extrínseco. Por isso, o estudo da variação da intensidade de uma banda em função da dose da radiação, da temperatura e da

concentração dos defeitos, torna-se muito importante. No caso de cristais naturais, como a摩根ita e outras variedades de berilo, usando amostras contendo diferentes concentrações de impurezas, que talvez estejam afetando as propriedades ópticas desses cristais, é possível, em princípio, descobrir qual é a natureza da impureza divalente associada a uma dada banda de absorção. Essa identificação será importante para desvendar, por exemplo, o mecanismo de emissão de luz termoluminescente.

3.4. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

3.4.1 Introdução

A ressonância paramagnética eletrônica (EPR), ou ressonância do spin eletrônico (ESR), é um método espectroscópico baseado na absorção de microondas por elétrons não emparelhados em armadilhas, dentro de um campo magnético. A primeira observação experimental de ressonância paramagnética eletrônica foi reportada em 1945 por Zavoiski.

A EPR tem muitas aplicações em bioquímica, química, física do estado sólido e medicina.

3.4.2. Princípios de EPR

Classicamente, um elétron é considerado uma esfera minúscula carregada, girando em torno de um eixo próprio, o que equivale a um ímã de momento magnético $\vec{\mu}$ de módulo $\mu = -g\beta S$, onde S é o número quântico do momento angular do spin $\vec{S}$, β é o magnéton de Bohr, igual a $e\hbar/2m$, e g é o fator de separação espectroscópica ($g = 2,00023$ para um elétron livre). Dentro de um campo magnético externo $\vec{H}$, a energia do momento magnético $\vec{\mu}$ é $-\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H$ (Ikeya, 1993). Quantizada, tem-se a energia de Zeeman:

$$E_z = g\beta H m \quad (3.42)$$

onde $m = \pm 1/2$, H é medido em Tesla (T) ou Gauss, com $1 \text{ T} = 10^4 \text{ Gauss}$.

Já foi visto que, quando um cristal iônico é irradiado, elétrons e buracos produzidos pela ionização são capturados nas armadilhas devidas a defeitos, e criam centros paramagnéticos. Num campo magnético externo, as energias desses elétrons sofrem efeito Zeeman, e alguns têm seus spins paralelos ao campo H , e outros opostos

(Figura 3.11). Quando um feixe de microondas incide sobre essa amostra, os fótons de frequência ν tais que $h\nu = g\beta H$ são absorvidos. Tem-se, então, a ressonância paramagnética eletrônica (EPR) ou ressonância do spin eletrônico (ESR).

Em muitos casos, o fator g nos sólidos tem valor pouco distante do valor para o elétron livre, devido ao efeito do acoplamento spin-órbita do momento magnético do movimento orbital ao momento magnético do spin do elétron. Situações mais complexas podem existir e serão vistas depois.

Na prática, mantém-se a frequência ν fixa e varia-se o campo magnético H , e a ressonância ocorre para um valor H_0 . A Tabela 3.2 dá os valores de H_0 para diferentes valores de ν e para $g = 2.0$. Esses valores de ν são denominados de bandas (Jonas, 1997).

Tabela 3.2. O campo magnético H_0 para $g = 2.0$ e diferentes bandas de frequência de microondas.

Banda	Comprimento de onda (cm)	ν (GHz)	H_0 (Gauss)
L	20,0	1,5	535
S	9,4	3,2	1140
X	3,2	9,5	3390
K	1,2	25	8920
Q	0,96	35	12500

Figura 3.11. Desdobramento do nível de energia de um elétron livre em um campo magnético externo.

Sendo EPR um processo quântico, existe uma incerteza na transição entre níveis de energia (eq. (3.42)), e portanto no valor do campo de ressonância H_0 estando relacionado à vida média efetiva τ , do estado excitado, isto é, ao tempo de relaxação spin-rede. Idealmente, isto significa que a potência de absorção de microondas $I(H)$ tenha a forma de uma Lorentziana com largura Γ , isto é:

$$I(H) \propto \frac{1}{(H - H_r)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.43)$$

Como o tempo de relaxação τ decresce com o aumento da temperatura, Γ aumenta:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{g\mu\tau} \quad (3.44)$$

Contudo, em sólidos este efeito é freqüentemente mascarado pelas oscilações térmicas da estrutura atômica, o que causa flutuações estatísticas no campo local circundante, resultando em uma curva gaussiana de largura 2σ , isto é:

$$I(H) \propto e^{-(H - H_r)^2/2\sigma^2} \quad (3.45)$$

O espectro é obtido pela medida da amplitude de modulação da potência absorvida de microondas, e permite a detecção de pequenas intensidades de absorção. O espectro EPR obtido em um registrador é a primeira derivada, $dI(H)/dH$, do espectro de absorção $I(H)$ (ver Figura 3.12).

Figura 3.12.(a) Curva de absorção e método de modulação do campo magnético, (b) Espectro EPR registrado na forma de primeira derivada em relação ao campo magnético H (Ikeya, 1993).

3.4.3.- As várias interações do spin eletrônico.

Vale lembrar que, no uso da ressonância magnética nuclear (RMN), as propriedades nucleares, como o spin, momento magnético e o momento de quadrupolo, são pouco afetadas pela vizinhança, enquanto para os elétrons essas propriedades são mais fortemente influenciadas devido a uma dimensão física relativamente muito maior e, energias de excitação muito menores envolvidos. Assim, o momento angular, o momento magnético e o momento quadrupolar de um átomo livre podem ter valores bem diferentes aos dos valores para o mesmo átomo dentro de um cristal. Por exemplo, os átomos livres de metais alcalinos têm spin $\frac{1}{2}$ e, portanto, momento magnético não nulo. Mas, num cristal iônico como de halogenetos de alcalinos, ao cederem o elétron da última órbita para os átomos halogênicos, passam a ter spin total zero, e não apresentam ressonância magnética eletrônica (EPR).

Os átomos do grupo do ferro e das terras raras, com camadas internas incompletas, mesmo dentro de sólidos podem exibir a propriedade paramagnética. No presente trabalho serão estudadas as propriedades de EPR devido a íons de metais de transição.

Na análise de EPR em cristais iônicos e sólidos paramagnéticos em geral, a hamiltoniana do elétron contém os seguintes termos:

1. A energia cinética.
2. A energia potencial, composta da energia potencial do "íon livre" e daquela devida ao campo cristalino, dentro do qual se movimenta.
3. O acoplamento spin-órbita, proveniente do movimento do elétron em um campo elétrico $\vec{E}$ do movimento orbital. O acoplamento spin-órbita H_{SO} pode ser escrito:

$$H_{SO} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \vec{S} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) \quad (3.46)$$

Na maioria das vezes, o campo elétrico é uma função só do raio vetor, tal que:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{\vec{r}}{r} E(r) \quad (3.47)$$

como $\frac{1}{r} E(r) \vec{r} \times \vec{p} = \left(\frac{\hbar}{r} \right) E(r) \vec{L}$, introduzindo a constante λ de acoplamento, tem-se:

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3.48)$$

4. Interação do spin do elétron e dos momentos magnéticos orbitais com o campo magnético externo aplicado.
5. Interação magnética do spin nuclear, o spin eletrônico com os momentos orbitais.

6. Interação do momento quadripolar elétrico nuclear com a carga do elétron.

3.4.3.1.- Campo cristalino, acoplamento spin-órbita em campo externo estático.

Segundo Slichter (1990), será visto o exemplo de um átomo na origem com um elétron-p, sobre o qual atuam quatro cargas eqüidistantes da origem, duas positivas e duas negativas, todas de mesmo valor. Essas cargas simulam um campo cristalino (Figura 3.13). Desprezando a interação com o núcleo, a hamiltoniana do elétron de carga $q < 0$ pode ser escrita:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + V_o + V_1 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + 2\beta \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (3.49)$$

onde $\vec{A}$ é o potencial vetorial associado ao campo magnético estático $\vec{H}$ aplicado; V_o é o potencial do “átomo livre”, V_1 , o potencial devido às quatro cargas e, $2\beta \vec{H} \cdot \vec{S}$ é o termo de acoplamento do momento do spin do elétron com o campo externo $\vec{H}$ e β é o magnéton de Bohr:

$$\vec{\mu}_e = -\gamma_e \hbar \vec{S} = -2\beta \vec{S} \quad (3.50)$$

Figura 3.13. Duas cargas positivas e duas negativas, eqüidistantes da origem

Como:

$$\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{q}{2mc} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{q^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \quad (3.51)$$

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{r} \quad (3.52)$$

$$\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{q\hbar}{2mc} \vec{H} \cdot \vec{L} + \frac{q^2}{8mc^2} H^2 (x'^2 + y'^2) \quad (3.53)$$

onde foi usado: $\vec{L} = \frac{1}{i} \vec{r} \times \nabla$.

O termo em H^2 é desprezível se comparado ao termo $\vec{H} \cdot \vec{L}$. Com $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$, tem-se:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \beta \vec{H} \cdot \vec{L} + V_o + V_1 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + 2\beta \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (3.54)$$

A energia cinética $\frac{p^2}{2m}$ e o potencial V_o do “átomo livre” são termos predominantes, de modo que os outros serão considerados como perturbações.

O potencial devido a quatro cargas varia de 100cm^{-1} a 10000cm^{-1} , as constantes de interação spin órbita, de 10 a 2000cm^{-1} e os termos $\vec{H} \cdot \vec{L}$ e $\vec{H} \cdot \vec{S}$ são da ordem de 1cm^{-1} . Assim, em muitos casos, V_1 é dominante, embora haja situações em que a interação spin-órbita é maior.

Considerando o caso em que $V_1 > \lambda$, Slichter (1990) mostrou que, em primeiro lugar, V_1 elimina a degenerescência orbital, exceto pela degenerescência do spin. Em seguida, levando em conta os termos $\beta \vec{H} \cdot \vec{L} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$, Slichter mostrou que os termos $\beta \vec{H} \cdot \vec{L} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ podem ser substituídos por uma hamiltoniana efetiva:

$$H_{ef} = 2\beta \left(\frac{\lambda}{E_x - E_z} S_y H_y + \frac{\lambda}{E_z - E_y} S_z H_z \right) \quad (3.55)$$

Incluindo-se agora o termo de Zeeman $2\beta \vec{H} \cdot \vec{S}$, obtém-se uma hamiltoniana do spin para o estado fundamental orbital H:

$$H = \beta (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z) \quad (3.56)$$

$$\text{onde : } g_{xx} = 2, \quad g_{yy} = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{E_z - E_x} \right), \quad g_{zz} = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{E_y - E_x} \right).$$

Usando a notação de diadico:

$$\vec{g} = \vec{i} g_{xx} \vec{i} + \vec{j} g_{yy} \vec{j} + \vec{k} g_{zz} \vec{k} \quad (3.57)$$

H pode ser escrito:

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (3.58)$$

No lugar de: $2\beta \vec{H} \cdot \vec{S}$.

Assim, o efeito global da interação spin-órbita e do termo de Zeeman equivale a substituir o campo real $\vec{H}$ por um $\vec{H}_{eff}$:

$$\vec{H}_{ef} = \frac{\vec{H} \cdot \vec{g}}{2} = \bar{i} H_x \frac{g_{xx}}{2} + \bar{j} H_y \frac{g_{yy}}{2} + \bar{k} H_z \frac{g_{zz}}{2} \quad (3.59)$$

Nesse caso, a ressonância magnética é dada por:

$$H = 2 \beta \vec{H}_{ef} \cdot \vec{S} \quad (3.60)$$

Em geral g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} têm valores diferentes, por isso torna o campo efetivo diferente do campo real, tanto em magnitude como em direção. Assim, se z'' for a direção do campo efetivo, a equação fica:

$$H = 2 \beta H_{ef} S_{z''} \quad (3.61)$$

Sendo ω_o a frequência de ressonância, tem-se:

$$\hbar \omega_o = 2 \beta H_{ef} = \beta \sqrt{H_z^2 g_{xx}^2 + H_y^2 g_{yy}^2 + H_x^2 g_{zz}^2} \quad (3.62)$$

$$\hbar \omega_o = \beta H \sqrt{\alpha_1^2 g_{xx}^2 + \alpha_2^2 g_{yy}^2 + \alpha_3^2 g_{zz}^2}$$

onde α_1 , α_2 e α_3 são os cossenos dos ângulos entre $\vec{H}$ e os eixos x , y e z .

Muitas vezes escreve-se:

$$\hbar \omega_o = g \beta H \quad (3.63)$$

onde o fator g é dado pela equação:

$$g = \sqrt{\alpha_1^2 g_{xx}^2 + \alpha_2^2 g_{yy}^2 + \alpha_3^2 g_{zz}^2} \quad (3.64)$$

3.4.3.2.- Estrutura hiperfina.

Em muitos casos, é necessário considerar a interação entre o spin do elétron e o spin do núcleo próximo. Ao escrever essa interação, costuma-se distinguir os estados s e os estados diferentes de s .

Estados – s :

$$H_{IS_r} = \frac{8\pi}{3} \gamma_I \gamma_n \hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r}) \quad (3.65)$$

Estados – diferentes de s :

$$H_{IS_r} = \frac{\gamma_I \gamma_n \hbar^2}{\gamma^3} \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{I} \cdot \vec{S} \right] \quad (3.66)$$

onde $\vec{r}$ é o raio vetor do núcleo ao elétron e $\vec{I}$, o spin nuclear.

$$\vec{\mu}_I = -\gamma_I \hbar \vec{S} \quad \text{e} \quad \vec{\mu}_n = \gamma_n \hbar \vec{I} \quad (3.67)$$

O efeito desse acoplamento, chamado acoplamento hiperfino, pode ser ilustrado considerando, novamente, o caso de $V_1 \gg \lambda$. Na hamiltoniana haverá então termos de interação hiperfina diagonais na energia do orbital eletrônico, bem como aqueles que acoplam diferentes energias do cristal, como $x f(r)$ e $y f(r)$. Desprezando os elementos não diagonais, haverá somente elementos de matriz da forma:

$$\langle x, m_S, m_I | H_{IS_r} | x, m'_S, m'_I \rangle = \int \phi_{m_I}^* u_{m_S}^* x f(r) H_{IS_r} \phi_{m_I} u_{m_S} x f(r) d\tau d\tau_S d\tau_I \quad (3.68)$$

m_S e m_I sendo autovalores de S_z e I_z ; ϕ_{m_I} e u_{m_S} são funções do spin nuclear e eletrônico, respectivamente. A interação sobre as coordenadas espaciais eletrônicas é dada por:

$$H_{IS} = \int x f(r) H_{IS_r} x f(r) d\tau \quad (3.69)$$

e segundo Slichter (1990) pode ser escrita:

$$H_{IS} = \sum_{\alpha, \alpha' = x, y, z} A_{\alpha\alpha'} S_{\alpha} I_{\alpha'} \quad (3.70)$$

onde os A 's são simétricos, $A_{\alpha\alpha'} = A_{\alpha'\alpha}$, portanto diagonais e:

$$H_{IS} = A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z \quad (3.71)$$

$$H_{IS} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (3.72)$$

onde o diadico $\vec{A}$ é:

$$\vec{A} = \vec{i} A_x \vec{i} + \vec{j} A_y \vec{j} + \vec{k} A_z \vec{k} \quad (3.73)$$

Levando em conta o termo $\beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$ visto na seção anterior, a hamiltoniana do spin, que inclui o núcleo e o spin para o caso de $V_1 \gg \lambda$, pode ser escrita:

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} - \gamma_n \hbar \vec{H}_I \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} \quad (3.74)$$

Em princípio, não há razão para que os eixos principais de $\vec{g}$ e $\vec{A}$ coincidam, embora em muitos casos simples isto aconteça. Admitindo que esses dois eixos principais são coincidentes, que tipo de efeito trazem a eq. (3.74).

Admitindo que $\vec{H}$ é paralelo a um dos eixos principais, pode-se escrever para $\mathbf{H}$:

$$H = \beta H g_{zz} S_z - \gamma \hbar H I_z + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z \quad (3.75)$$

Sem algumas aproximações, esta equação não pode ser resolvida analiticamente. Pode então ser admitido que a energia Zeeman $\beta H g_{zz}$ é muito maior que as energias de interação hiperfina, A_x , A_y e A_z . Dentro dessa aproximação H comuta com S_z , com autovalor m_S . Os termos $A_x I_x S_x$ e $A_y I_y S_y$ podem então ser excluídos em primeira ordem. Assim, tem-se:

$$H = \beta H g_{zz} S_z - \gamma_n \hbar H I_z + A_z I_z S_z \quad (3.76)$$

H comuta com I_z , e os estados são autofunções de I_z com autovalores m_I . Em primeira ordem, a energia obtida de H toma a forma:

$$E = \beta g_{zz} H m_S - \gamma_n \hbar H m_I + A_z m_S m_I \quad (3.77)$$

As autofunções de H são então produtos de autofunção do spin nuclear e do spin eletrônico:

$$\psi_{m_I m_S} = \phi_{I m_I} u_{S m_S} \quad (3.78)$$

Se, agora, for usado um operador magnético

$$H_m(t) = (\gamma_e \hbar S_x - \gamma_n \hbar I_x) \cos \omega t \quad (3.79)$$

é possível produzir transições entre estados do tipo $\psi_{m_I m_S}$ acima mencionados. Pode-se ver então que S_x introduz a seleção $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$, enquanto I_x implica $\Delta m_S = 0$ e $\Delta m_I = \pm 1$. Esse resultado pode ser considerado em ressonância eletrônica e ressonância nuclear, respectivamente. A condição de conservação de energia para haver transição é:

$$\hbar \omega_e = g_{zz} \beta H_o + A_z m_I \quad \text{para o elétron}$$

$$\hbar \omega_n = \hbar \gamma_n H_o + A_z m_S \quad \text{para o núcleo.}$$

3.4.3.3.- Estrutura Fina e Hiperfina

Na interação spin-órbita, o momento angular orbital do elétron e do spin acoplam-se para formar um momento angular total $\mathbf{J}$, cuja componente z tem $2J + 1$ valores permitidos, com energia:

$$E = g \beta H J_z \quad (3.80)$$

Esta equação fornece um conjunto de níveis de energia igualmente separados. Todas as transições são iguais na ausência de desdobramentos por ação do campo

cristalino, isto é, em um cristal cúbico só uma linha EPR pode ser observada (Figura 3.14a). Em um cristal com anisotropia, por outro lado, os níveis em $H = 0$ são já divididos de acordo com os valores de J_z , resultando em que as transições ocorrem para diferentes valores de campo aplicado, para uma dada energia fixa de transição, isto é, frequência de microondas (Figura 3.14b).

A Figura 3.14(a) apresenta o desdobramento Zeeman, por exemplo, em um sistema de spin $3/2$, em um campo externo, devido à estrutura fina. Neste caso há quatro possíveis orientações do spin em relação ao campo magnético ($+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$), e três transições são permitidas em primeira ordem ($+3/2 \leftrightarrow +1/2, +1/2 \leftrightarrow -1/2, -1/2 \leftrightarrow -3/2$). A transição de energia é determinada pela frequência de microondas, a qual é constante durante a medida experimental do espectro.

Figura 3.14. Desdobramento de um sistema com spin $3/2$, estrutura fina (a) num cristal cúbico, (b) em um cristal não cúbico (Jonas, 1997).

O núcleo do átomo tem um momento magnético nuclear, o qual produz um campo magnético local que interage com o elétron. A interação entre o elétron e o núcleo é conhecida como interação hiperfina, como já foi visto.

Um desdobramento adicional resulta da interação do spin do elétron, $\mathbf{S}$, com o spin nuclear, $\mathbf{I}$. Em um campo suficientemente forte, como em EPR, $\mathbf{S}$ e $\mathbf{I}$ não se acoplam. Neste caso cada nível de energia é dividido em $2I + 1$ sub-níveis correspondentes às $2I + 1$ orientações possíveis de I_z . Neste caso, as transições permitidas são aquelas que cumprem as regras de seleção: $\Delta S_z = \pm 1$ e $\Delta I_z = 0$.

Para ilustração, a figura 3.15 apresenta o desdobramento Zeeman para o caso de um sistema com spin $S = 1/2$ e spin nuclear $I = 1/2$. Neste caso há duas possíveis orientações do spin nuclear, resultando em quatro níveis de energia. As transições permitidas de primeira ordem são: $(S_z = +1/2; I_z = +1/2) \leftrightarrow (S_z = -1/2; I_z = +1/2)$ e $(S_z = +1/2; I_z = -1/2) \leftrightarrow (S_z = -1/2; I_z = -1/2)$. Portanto o espectro exibe duas linhas em H_A e H_B .

Figura 3.15. Desdobramento em sistema com spin elétron $S = 1/2$ e spin nuclear $I = 1/2$. Estrutura hiperfina.

3.4.4. Anisotropia

Para uma estrutura cristalina geral, o campo interno^(*) será diferente ao longo do eixo principal do cristal. Nesse caso, g dependerá da orientação do cristal em relação ao campo externo e deve ser expresso por um tensor com componentes g_x , g_y , g_z . Em um cristal com simetria cúbica (isotrópico) os três valores de g são idênticos e não são observados efeitos por mudanças na orientação. Em todos os outros casos, os únicos espectros EPR úteis são aqueles de monocristais com orientação perfeita do eixo; ou espectros de pó, o qual seus eixos se mediam perfeitamente sobre todas as orientações. O valor observado de g para um monocristal depende dos ângulos de seus eixos principais em relação ao campo H . Para simetria rômica, temos:

$$g^2 = l^2 g_x^2 + m^2 g_y^2 + n^2 g_z^2$$

para simetria axial, temos:

$$g^2 = g_x^2 \cos^2 \Phi + g_z^2 \sin^2 \Phi$$

Onde l , m , n são os cossenos diretores dos ângulos principais, e Φ é o ângulo entre o eixo do cristal e o campo H .

E m um espectro de uma amostra em pó, todas as orientações são igualmente possíveis, e os ângulos variam aleatoriamente de elétron a elétron, o que resultará em um sinal dado pela sobreposição das linhas de EPR individuais dos elétrons, distribuídos entre H paralelo e H perpendicular (Matsuoka, 1992).

^(*) O campo interno é criado pela estrutura atômica do material

CAPÍTULO 4.

4.- MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.

4.1.- Materiais e irradiações

O Material usado neste trabalho é a morganita ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), também conhecida como berilo rosa, que foi obtido em Governador Valadares do Estado de Minas Gerais. A Figura 4.1 apresenta duas das amostras de morganita usada no presente trabalho.

As amostras foram lavadas com água destilada e em seguida com acetona, para retirar a sujeira da superfície. Depois, as amostras foram quebradas sob pressão hidráulica, até conseguir grãos suficientemente pequenos para em seqüência serem moídos num almofariz de porcelana. A fim de selecionar grãos de 0,085 a 0,180 mm de diâmetro, a massa moída foi peneirada apropriadamente. As amostras submetidas a esses tratamentos receberam o nome de “amostras naturais”.

Todas as medições experimentais de termoluminescência (TL) e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram feitas com grãos de 0,085 a 0,180 mm de dimensão. Para análise por fluorescência de raios-x e pela a difração de raios-x foram usados grãos de diâmetros menores que 0,085 mm.

Para as medidas de absorção óptica foram preparadas lâminas finas do cristal com espessura de 1,0 mm e 5,0 mm. As lâminas foram cortadas com faces perpendiculares ao eixo c do cristal, com uma serra de precisão marca ISOTEMT-1000 contendo disco de diamante da Buehler com 0,5 mm de espessura. Este aparelho permite realizar cortes em diferentes velocidades, dependendo da dureza do cristal a ser cortado.

As lâminas foram primeiro polidas, com “lixa dé água” de diferentes granulações, depois, foi usado polimento de sílica gel micronizada até conseguir a transparência da amostra.

Todas a medições foram realizadas à temperatura ambiente.

Figura 4.1. Amostras de Morganita natural usadas neste trabalho.

As medidas de difratometria de pó de raios-X foram feitas no Instituto de Geociências da USP; os resultados confirmaram que nossas amostras são berilo. O difratograma obtido é apresentado em Figura 4.2, que é característico do berilo.

As análises químicas por fluorescência de raios-X foram realizadas, também, no Instituto de Geociências da USP. O resultado das análises é apresentado na tabela 4.1.

Também foram realizadas análises por ativação de nêutrons, mas a baixa atividade apresentada pela amostra, após a irradiação, não permitiu a detecção de impurezas.

Tabela 4.1. Resultados da análise da morganita por fluorescência de raios-X

Elemento	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO
% mol	1.08	17.40	66.30	0.015	0.006	0.007	0.042	0.007	0.013

Elemento	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	ZnO	Ga ₂ O ₃	Rb ₂ O	Rh	Au	Cs ₂ O	WO ₃
% mol	0.116	0.14	0.041	0.0055	0.041	0.0037	0.014	0.17	0.13

Elemento	Au	Hg	La ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃				
% mol	0.014	0.008	0.074	0.031	0.017				

4.1.1 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos das amostras foram feitos em fornos elétricos, monitorados por um controlador de temperatura através de um termopar chromel-alumel. Os fornos foram montados em nosso laboratório. Após atingir a temperatura desejada, a amostra foi colocada no interior do forno durante um tempo determinado. Foi usado um becker de porcelana para o tratamento térmico das amostras. Depois de retiradas do forno as amostras foram colocadas sobre uma placa de alumínio em temperatura ambiente para um resfriamento rápido.

4.1.2. Irradiações

Irradiação com radiação gama

As irradiações das amostras com radiação gama foram realizadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Foi usada uma fonte panorâmica de ⁶⁰Co, com atividade de $4,983 \times 10^{13}$ Bq (1346,778 Ci) em 01/07/01, e taxa de dose, a 10 cm da fonte, de 0,417 kGy/h. Foi usada ainda uma fonte Gammacell com atividade de $2,796 \times 10^{14}$ Bq(7557,43 Ci) em 01/07/01 e taxa de dose de 5.43 kGy/h.

As amostras ao serem irradiadas foram colocadas em pequenos envelopes de papel vegetal e estes eram colocados em um saco plástico preto, devidamente selado, para proteger as amostras da luz solar e luz UV da sala, durante e após a irradiação. Todas as irradiações foram realizadas à temperatura ambiente.

Figura 4.2. Difractograma de amostra de manganita natural.

Irradiação com radiação UV

As irradiações das amostras com luz ultravioleta (UV) foram realizadas usando uma lâmpada de Hg de 200W. A lâmpada de Hg foi colocada em uma caixa de alumínio montada em nosso laboratório. As irradiações foram feitas colocando as amostras a uma distância de 40 cm da lâmpada. Também foi usada uma lâmpada de Xenônio de 1000 W marca Oriel do grupo de multiusuários de EPR do Instituto de Física da USP.

As irradiações foram feitas, distribuindo uniformemente os grãos da morganita numa folha de papel e colocando a uma distância de 60cm da fonte de luz. A luz é guiada por um tubo de alumínio de 90mm de diâmetro, tal como se mostra na Figura 4.3. Todas as irradiações foram feitas à temperatura ambiente.

Figura 4.3, Lâmpada de Xenônio 1000 W da Oriel. Procedimento de irradiação de amostras com radiação UV.

Em um dos experimentos foram usadas duas lentes que filtram a luz UV, para avaliar o efeito da luz visível nas amostras. As curvas de transmitância das lentes usadas são mostradas na Figura 4.4. Todos os comprimentos de onda inferiores de cerca de 360 nm foram absorvidos, com 82 a 86 % de luz visível transmitida.

Figura 4.4. Curvas de transmitância das lentes 1 e 2

4.2. Aparelhos de medidas.

4.2.1.- Aparelho de leitura Termoluminescente.

O sistema de leitura TL consta fundamentalmente de um sistema de aquecimento controlado, um sistema de detecção de luz e conversão desta em sinal elétrico e um microcomputador. É importante nessas medidas que a taxa de aquecimento da amostra seja à velocidade constante, de forma de permanecer linear $T = T_0 + \beta t$, onde β = constante.

O sistema de aquecimento consiste de uma prancheta de kanthal (alta resistência) alimentada por uma corrente elétrica controlada, que passa pelo elemento aquecedor. A alimentação ao controle da temperatura é feita por meio de um termopar (Cr/Al) soldado na prancheta. O aquecimento é controlado por um controlador de temperatura que pode gerar várias funções de pré-aquecimento e velocidade de aquecimento linear, Horowitz (1984).

O sistema de detecção da luz consta de uma válvula fotomultiplicadora (PMT) que é um tubo contendo vácuo e que possui um cátodo fotossensível, vários dinodos (multiplicador de elétrons) e um anodo normalmente mantido em 1000V, ver a Figura 4.5. Os fótons de luz interagem com o foto-catodo (potássio - césio) causando a emissão de elétrons, que são atraídos devido à voltagem positiva do primeiro dinodo. Dependendo do material do dinodo (antimônio - cesium), dois a três elétrons são emitidos por cada elétron que nele incide. Esses elétrons são novamente atraídos pelo dinodo seguinte e, assim sucessivamente, resultando em vários milhões de elétrons que alcançam o anodo, por cada elétron emitido do catodo. Isto é, o fóton que chega ao foto-catodo é convertido em um pulso elétrico considerável no anodo. Como, a sensibilidade do fotomultiplicador depende do comprimento de onda dos fótons, nem todos os fótons são convertidos em pulsos. Isto resulta numa variação na eficiência da PMT, que depende do comprimento de onda.

A válvula fotomultiplicadora pode ser operada de dois modos. Um modo é baseado na medida de cargas que chegam ao anodo da PMT, e esta conectada diretamente a um integrador de carga, gerando uma corrente DC que podem ser medidas por técnicas padronizadas; este modo é muito popular devido ao fato de ser simples. Outro modo é pela medida de pulsos, que consiste na contagem direta dos mesmos que chegam ao anodo da PMT.

Um fator limitante na medida da luz termoluminescente é a radiação do corpo negro, produzido pela prancheta durante o aquecimento em altas temperaturas. Para ser capaz de distinguir o sinal TL é importante o uso de um filtro ótico combinado com um filtro absorvedor de calor que permita suprimir o sinal do fundo térmico.

Figura 4.5. Diagrama de um leitor TL.

As medidas das curvas de emissão termoluminescente (TL) foram feitas em um aparelho de leitura TL Daybreak modelo 1100. Este aparelho permite fazer medições de TL e luminescência opticamente estimulada (OSL). A Figura 4.6 mostra um leitor TL usado neste trabalho.

As principais características deste leitor são: capacidade de leitura automática e seqüencial de 20 amostras, velocidade de aquecimento de 1 a 25°C/s, temperatura máxima de aquecimento 700°C. Este leitor TL é controlado por um computador via uma interface serial RS-232 através de um "software" operando em um sistema MS-DOS, desenvolvido pelo fabricante. O "software" permite o controle automático da leitura das 20 amostras, do preaquecimento, da velocidade de aquecimento linear e da temperatura máxima de leitura. Controla ainda a atmosfera da câmara onde se coloca a amostra (vácuo e fluxo de nitrogênio), etc.

Figura 4.6. Leitor TL Daybreak 1100 do LACIFID.

A válvula fotomultiplicadora deste aparelho é um EMI6935QA da “Electron Tubes Ltd”, cuja curva de sensibilidade radiante é mostrada em Figura 4.7.

Os filtros ópticos usados neste aparelho são os Corning 7-59 e Schott BG-39, cujas curvas de transmissão características são apresentadas na Figura 4.8.

O uso desse sistema de leitura automática de 20 amostras é adequado para trabalhos de rotina, como datações arqueológicas, geológicas, dosimetria, etc. Em nosso trabalho, não foi usado o sistema automático de leitura. Todas as medidas de TL foram feitas colocando uma quantidade de, aproximadamente, 2 mg de amostra em pó, sobre a prancheta de aquecimento, cada vez.

Figura 4.7. Curva de sensibilidade radiante em função do comprimento de onda do PMT do Daybreak 1100.

Figura 4.8. Curvas de transmitância dos filtros Corning 7-59 e Schott BG-39, às vezes usadas nas medidas deste trabalho.

4.2.2.- Espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica.

Todas as medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram feitas no espectrômetro da BRUKER modelo EMX, pertencente ao grupo de multiusuários do Instituto de Física de USP que opera na banda X. Uma foto do espectrômetro RPE da Bruker é apresentada na Figura 4.9.

Figura 4.9. Espectrômetro RPE da Bruker, usado neste trabalho.

Um espectrômetro RPE tem as seguintes partes fundamentais: fonte de radiação eletromagnética e detector, cavidade de microonda e campo magnético externo, EMX (1985). Além disso, está ele acoplado a um computador.

Fonte de radiação eletromagnética e detector:

A fonte de radiação eletromagnética, assim como o detector encontram-se numa caixa denominada ponte de microondas, ver Figura 4.10. A fonte é um oscilador de válvula eletrônica chamado Gunn, provido de um atenuador, um dispositivo que bloqueia ou transmite a radiação de microonda. Com este dispositivo pode-se regular aproximadamente a intensidade da microonda com que a amostra está interagindo. Também, a ponte de microondas possui um dispositivo que conduz o sinal de entrada e saída de microondas à cavidade onde se encontra a amostra.

O detector é um diodo Schottky que permite detectar a onda refletida na cavidade. O detector converte a potência da microonda em corrente elétrica. A ponte possui um dispositivo adicional que regula a corrente do detector. Quando a corrente supera os 400 μ A, a ponte de microonda protege automaticamente o diodo.

Cavidade de microonda

A cavidade é uma simples caixa de metal retangular, a qual entra em ressonância com a microonda e é usada para aplicar à amostra um campo magnético que oscila à frequência da microonda à intensidade adequada. A cavidade é caracterizada pelo fator de qualidade Q que indica a eficiência com que é gerada a energia de microonda na cavidade.

Campo magnético

Em espectroscopia EPR é necessário ter um campo magnético estático B o qual deve ser muito estável. O controle da estabilidade deste campo se faz por um detector de efeito Hall. Este produz uma voltagem que é dependente do campo magnético perpendicular ao dispositivo de Hall.

Para cada medida de EPR foram usados 100 mg da amostra, que foi colocada no fundo de um tubo de quartzo de diâmetro externo de 4mm. Todas as medições foram feitas à temperatura ambiente.

Figura 4.10. Diagrama de bloco do espectrômetro EPR

4.2.3.- Espectrofotômetro de absorção óptica.

As medidas dos espectros de absorção óptica foram feitas no espectrofotômetro Varian modelo Cary 500 UV-Vis-NIR. Este espectrofotômetro tem uma cobertura de comprimentos de onda de 175 nm a 3300 nm. Na Figura 4.11 é mostrado o equipamento usado neste trabalho.

O espectrofotômetro possui uma lâmpada de deutério usada para a região UV e uma lâmpada de quartzo-halogênio usada para a região visível e infravermelho próximo. A luz passa por um monocromador antes de atingir a amostra. O sistema de detecção se faz através de um tubo fotomultiplicador e um diodo fotocondutor de PbS. Em 800 nm o detector PbS é substituído pelo tubo fotomultiplicador. A faixa de detecção de PMT é de 175 nm a 900 nm e a do PbS é de 700 nm a 3300 nm. Este espectrofotômetro opera com um sistema de duplo feixe, um deles atravessa a amostra e o outro é usado como referência. Em nosso experimento foi usado o ar como meio de referência.

Figura 4.11. Espectrofotômetro usado em este trabalho

CAPÍTULO 5.

5.- RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

5.1.- Termoluminescência.

5.1.1.- Curvas de emissão termoluminescente da amostra natural.

A curva de emissão termoluminescente (TL) de uma amostra de morganita natural é mostrada na Figura 5.1. As leituras da curva de emissão TL foram feitas com uma taxa de aquecimento de 4°C/s .

Figura 5.1. Curva de emissão TL de amostra de natural

Na Figura 5.1 observa-se que a curva de emissão TL da morganita natural apresenta dois picos com intensidades máximas observadas em temperaturas de 230 e 370°C . Essas curvas de emissão TL são devido à radiação natural presente no meio, de onde foi extraída a amostra.

5.1.2- Dependência com a dose de radiação gama.

A amostra de morganita natural e amostra com tratamento térmico em 600°C, foram irradiadas com diferentes doses. Depois da irradiação foram obtidas as curvas de emissão TL, com os mesmos parâmetros que usamos na leitura da amostra natural. Na figura 5.2 apresentam-se as curvas de emissão TL de amostra natural com doses adicionais de 20, 60, 200, 500 e 1000 Gy. Nesta Figura, depois da irradiação, observa-se um novo pico, com intensidade máxima observada em temperatura de 160°C. Devido à sua grande largura sobrepõe-se ao pico TL de amostra natural em 230°C, acima de 100 Gy. Doravante, o primeiro pico TL da amostra irradiada que aparece com uma intensidade máxima aproximadamente em 160°C, será identificado como pico I, picos de 230°C e 360°C, apresentados em Figura 5.2 são identificados como pico II e III, respectivamente. Também, na Figura 5.2 nota-se que a temperatura máxima do pico III muda de posição para temperaturas menores com o incremento da dose; este comportamento é característico dos picos de cinética de segunda ordem, isso indica que pico III obedece a uma cinética de segunda ordem. A temperatura máxima do pico I não muda, este comportamento é característico de pico de cinética de primeira ordem.

A intensidade de emissão termoluminescente, observada em temperaturas de 163, 220 e 360°C, em função da dose absorvida, aparece na Figura 5.3. Segundo esse resultado, o pico I de 163°C parece crescer supralinealmente e os outros dois não. Como os picos II e III, na amostra natural, já tinham alturas não pequenas, uma irradiação adicional no laboratório não mostra a variação da altura com a dose, de modo claro. Por isso, foi efetuada uma medida do crescimento dos picos II e III (e pico I também) após um tratamento térmico em 600°C por uma hora, tratamento este que elimina toda TL induzida e contida na amostra natural.

A Figura 5.4 apresenta as curvas de emissão TL da amostra natural submetida a um tratamento térmico de 600°C por uma hora, depois, irradiada com diferentes doses gama.

Figura 5.2. Curvas de emissão TL de amostra natural com diferentes dose adicional

Figura 5.3. Intensidade de emissão termoluminescente, observada em temperaturas de 163, 220 e 360°C, em função da dose absorvida, para amostra de morganita natural

Na Figura 5.4 observa-se que depois da irradiação três picos aparecem pouco deslocados em aproximadamente 160, 240 e 350°C, e podem ser identificados como pico I, pico II e pico III, respectivamente. Tanto o pico I, como II e III da amostra tratada termicamente aparecem praticamente na mesma temperatura que o pico I, II e III da amostra natural com dose adicional. Este fato indica que o tratamento térmico de 600°C não provoca mudanças na estrutura de amostra, quanto á posição dos picos

A sensibilidade à dose absorvida do pico I é muito maior que a dos picos II e III, fato confirmado na amostra natural com dose adicional, bem como no caso de amostra com tratamento térmico.

Figura 5.4. Curvas de emissão TL de amostra com tratamento térmico a 600°C por uma hora, depois irradiada com diferentes doses.

Na Figura 5.4, observa-se, também, que a temperatura máxima do pico I, não muda com o aumento da dose, o que corrobora a hipótese de que o pico I obedece a uma cinética de primeira ordem. Por outro lado, devido à alta sensibilidade à dose do pico I, o

pico II fica quase que completamente escondido. Para observar melhor o comportamento com a dose do pico III, foi feito um pré-aquecimento em 220°C durante 60s e a leitura TL em seguida.

Na figura 5.5 mostram-se as curvas de emissão TL de pico III agora isolado, em função da dose da radiação, quando o máximo ocorre agora em 330°C.

As Intensidades de emissão TL, observadas nas temperaturas de 160 e 330°C, em função da dose absorvida estão representadas na figura 5.6. Observa-se que o pico I e III apresentam um crescimento supralinear até aproximadamente 1000 Gy, e depois sub-linear, saturando-se em cerca de 20 kGy.

Figura 5.5. Curvas de emissão TL de amostra natural com tratamento térmico 600°C 1h, e irradiada com dose gama. As leituras foram feitas com um pré-aquecimento a 270°C durante 60s.

O pico II, isolado, de uma amostra pré-tratada em 600°C/1h não sofre deslocamento com a irradiação. O que mostra que, na realidade, ele é de cinética de primeira ordem. Na figura 5.2 esse pico sofreu deslocamento para temperaturas menores porque a amostra natural apresenta o pico natural devido à radiação natural. Durante o longo tempo geológico, a parte de $T < T_{\text{pico}}$ sofre decaimento natural deslocando T_{pico} . Assim, quando é dada uma dose adicional, dá-se a impressão de que o pico se desloca

para T menor, pois a TL acrescida tende para T menor, principalmente porque a posição real do pico ocorre em $T < T_{\text{pico}}$.

Figura 5.6. Intensidade TL, em função da dose de amostra natural tratada termicamente a 600°C por 1 hora: (a) do pico em 160°C , (b) pico em 330°C .

5.1.3.-Decaimento Isócrono.

Uma amostra de morganita natural com dose adicional de 2 KGy foi submetida a diferentes tratamentos térmicos sucessivos de 130, 150, 160, 180, 200, 240, 280, 300, 350 durante 10 minutos cada um. Na figura 5.7 mostram-se as curvas de emissão termoluminescente registradas para as diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Na figura 5.8 tem-se a intensidade de emissão termoluminescente observadas em temperaturas de 170, 230 e 340°C (de Figura 5.7), em função da temperatura e tratamento térmico. Na figura observa-se que a intensidade de emissão TL em 170°C decai muito rápido com o tratamento térmico, e acima de 200°C a intensidade é zero. As intensidades de emissão TL observadas em 230 e 340°C permanecem constantes até a temperatura de tratamento térmico de 150 e 200°C , respectivamente, logo decaem até que a intensidade se torna zero às temperaturas de 250 e 350°C , respectivamente.

Na Figura 5.9 tem-se as curvas de emissão termoluminescente de amostra de morganita natural com tratamento térmico de 600°C por 1 hora e com dose adicional de 2 KGy é, depois, submetida a diferentes tratamentos térmicos sucessivos de (200, 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600) durante 10 minutos. Parece existir um pico em torno de 420°C, até então não observado.

A Figura 5.10 mostra a intensidade de emissão termoluminescente observadas em temperaturas de 240 e 360°C em função da temperatura de aquecimento.

5.1.4.- Decaimento Isotérmico.

A Figura 5.11 apresenta as curvas de emissão termoluminescente de amostra de morganita natural com uma dose adicional de 2 KGy e submetida a um tratamento térmico de 310°C durante diferentes tempos (2, 4, 6, 10, 20, 40, 60, 120 min).

Observa-se que o pico III decai com o tempo de tratamento térmico e sua temperatura máxima desloca-se para as temperaturas mais altas. O decaimento do pico em 350°C, em função do tempo de tratamento térmico com 310°C pode ser visto na Figura 5.12. Com um tratamento térmico durante 40 minutos, a intensidade TL cai a zero.

Figura 5.7. Curvas de emissão TL de morganita natural com dose adicional de 2k Gy submetida a diferentes temperaturas de recozimento durante 10 min.

Figura 5.8. Intensidade TL de morganita natural com dose adicional de 2kGy em função das temperaturas de recozimento (10 min).

Figura 5.9. Curvas de emissão TL de morganita natural submetida a tratamento térmico de 600°C durante 1 hora, depois, irradiada com uma dose adicional de 2kGy, em seguida, submetida a diferentes tratamentos térmicos.

Figura 5.10. Intensidade TL de morganita natural submetida a tratamento térmico em 600°C durante 1 hora, depois, irradiada com uma dose adicional de 2kGy, em função da temperatura de tratamento térmico.

Figura 5.11-a Curvas de emissão TL de amostra com dose adicional de 2kGy e tratamento térmico 310°C durante diferentes tempos

Figura 5.11-b Curvas de emissão TL de amostra com dose adicional de 2kGy e tratamento térmico 180°C durante diferentes tempos

Figura 5.12. Intensidade TL de uma amostra com dose adicional de 2kGy e tratamento térmico em 310°C e 190°C, em função do tempo. Intensidade TL observadas em temperaturas de $T = 330^{\circ}\text{C}$ e 200°C .

5.1.5.- Efeito do tratamento térmico antes da irradiação.

Blak e McKeever (1993) mostraram que o tratamento térmico, em certa região de temperatura, pode afetar a sensibilidade TL do berilo. No presente caso, as amostras de morganita natural foram submetidas a recozimento em 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C por 1 hora, depois irradiados com dose de 2 KGy. A figura 5.13 mostra as curvas de emissão das amostras acima mencionadas. A figura 5.14 mostra as intensidades TL dos picos I, II e III em função da temperatura de tratamento térmico a que foi submetida a amostra. Na Figura observamos que a sensibilidade de pico I aumenta com o tratamento térmico de amostra e as do pico II e III diminui com o tratamento térmico.

Figura 5.13. Curvas de emissão TL de amostra Morganita natural com diferentes tratamentos térmico e com dose adicional de 2kGy.

Figura 5.14. Intensidade máxima TL dos picos I, II e III, em função da temperatura de tratamento térmico, antes da irradiação.

5.1.6.- Espectro de emissão TL.

A intensidade TL em função do comprimento de onda a uma dada temperatura é conhecida como espectro TL. O espectro TL dá informação sobre os centros de recombinação de cargas.

Foram medidas as curvas de emissão termoluminescente monocromáticas da amostra natural com dose adicional de 2kGy em um aparelho montado em nosso laboratório e descrito no capítulo 4 do presente trabalho. A Figura 5.15 mostra as curvas de emissão termoluminescente monocromáticas para diferentes comprimentos de onda registrada a uma taxa de aquecimento de 3,5°C/s. Observa-se que em 660nm a curva de emissão termoluminescente apresenta maior intensidade.

A Figura 5.16 apresenta as curvas e os espectros termoluminescentes registrados em um intervalo de comprimentos de onda de 400 a 800 nm a uma taxa de aquecimento de 0.9°C/s. Nesta Figura observa-se para todas as temperaturas uma banda em torno de aproximadamente 660nm.

Este resultado experimental evidencia que a amostra de morganita apresenta um só centro de recombinação.

Figura 5.15. Curvas de emissão termoluminescente tridimensional para diferentes comprimentos de onda de amostra de morganita natural com dose adicional de 2kGy.

Figura 5.16. Espectros de emissão TL observados em diferentes temperaturas para uma amostra de morganita natural com dose adicional de 2kGy.

5.1.7- Determinação da energia de ativação

As energias de ativação dos picos TL de morganita natural com dose adicional de 2kGy foram determinadas pelo método de várias velocidades de aquecimento e de subida inicial.

a) Método de várias velocidades de aquecimento.

Como foi visto na secção 3.2.4.2, sendo T_m a temperatura em que um dado pico TL tem altura máxima, derivando a equação 3.16 de Randall e Wilkins, obtém-se:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right)$$

Esta expressão diz que a posição T_m de um pico TL é uma função da taxa de aquecimento β . Assim, das curvas de emissão registradas para diferentes valores de β é possível construir gráfico de $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ em função de $\frac{1}{T_m}$, cujo coeficiente angular fornece

o valor de $\frac{E}{k}$. Essas retas interceptam o eixo vertical no valor $\ln\left(\frac{E}{sk}\right)$, de modo que,

uma vez conhecido $\frac{E}{k}$, pode-se obter s .

Para determinar a energia de ativação dos picos I, II e III da curva de emissão TL de amostra de morganita, Figura 5.2, pelo método de várias taxas de aquecimento, três amostras foram submetidas a diferentes processos: (a) amostra de morganita pré-recozida em 500°C durante 1 hora e com dose adicional de 40 Gy, (b) amostra natural e (c) amostra natural com dose adicional de 2KGy. Essas amostras serão identificadas como amostras a, b e c, respectivamente.

Na Figura 5.17 tem-se a curva de emissão termoluminescente de amostras a, b e c, registradas com diferentes taxas de aquecimento. Vê-se que à medida que a taxa de aquecimento aumenta, a temperatura máxima de pico (T_m) desloca-se para temperaturas mais altas e a intensidade máxima de pico (I_m) diminui. A teoria (ver item 3.2.4(a)) prevê que com o aumento da taxa de aquecimento, T_m desloca-se para temperaturas mais altas, e I_m aumenta, tanto na cinética de primeira ordem como na de segunda ordem. No

presente resultado experimental observou-se uma contradição, isto é, a intensidade máxima de pico, diminui com o aumento da taxa de aquecimento. Este fato não altera os resultados na determinação da energia de ativação.

A Figura 5.18 é de um gráfico de $\ln(T_m^2/\beta)$ em função de $1000/T_m$ para os picos I, II e III das amostras *a*, *b* e *c*. Foram feitos ajustes lineares destas curvas, e de acordo com equação 3.17, a inclinação destas curvas é igual a E/k e a interseção com eixo vertical dá o valor de $\ln(sk/E)$. Os valores obtidos de E e s , são apresentados na tabela 5.1.

Figura 5.17. Curvas de emissão termoluminescente com diferentes taxas de aquecimento, a) da amostra de morganita pre-recozida a 500°C durante 1 hora e com dose adicional de 40Gy, b) da amostra de morganita natural e c) da amostra de morganita natural com dose adicional de 2kGy.

Figura 5.18. Gráfica de $\ln(T_m^2/\beta)$ em função de $1000/T_m$ para a determinação da energia de ativação do Pico I e II da morganita natural com dose adicional de 2kGy, pelo método de várias velocidades de aquecimento de várias amostras.

Tabela 5.1 Valores da energia de ativação (E) e fator de frequência (s)

Amostra	Inclinação	E (eV)	s
(a) Pico I	12,84899	1.10	5.10×10^{12}
(b)	Pico II	15.21235	2.03×10^{13}
	Pico III	21.63447	3.77×10^{14}
(c)	Pico II	14.9951	1.00×10^{14}
	Pico III	22.7351	7.56×10^{14}

A aparente discrepância dos valores de E e s de pico I, deve-se ao fato de os picos TL da amostra natural possuírem TL previamente irradiada, enquanto que a amostra pré-recozida não sofre o efeito da termoluminescência anteriormente induzida.

b.- Método da forma da curva.

A energia de ativação foi, também, determinada pelo método da forma dos picos TL, explicado no item 3.2.4(c). Foram usadas uma amostra de morganita natural e uma amostra natural com tratamento térmico em 500°C durante 1 hora e com dose adicional de 20Gy. Elas foram chamadas de amostra *A* e amostra *B*, respectivamente.

Na Figura 5.19(a), a curva (1) é a da morganita natural, lembrando-se que o pico em 160°C decaiu na temperatura ambiente^(*) (ver Figura 5.1); os picos II e III permaneceram. A curva (2) foi obtida com a leitura TL depois do recozimento em 280°C por 5 s; isto deixa o pico III isolado. Subtraindo da curva (1) a curva (2) obtém-se a curva (3) do pico II isolado.

A curva da Figura 5.19(b) é obtida com um tratamento térmico em 500°C por 1 hora, da amostra natural, e depois irradiada com 20 Gy, onde o pico I é dominante.

A partir dessas curvas de emissão, dos três picos foram obtidos os parâmetros ω_I , ω_{II} e ω_{III} que são as larguras dos picos a meia altura; δ_I , δ_{II} , δ_{III} , τ_I , τ_{II} e τ_{III} são as meia-larguras definidas no item 3.2.4.4.

Como foi visto na secção 3.2.4.4, a energia de ativação pode ser determinada pela equação 3.32, isto é:

$$E_{\alpha} = C_{\alpha} \left(k \frac{T_m^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha} (2 - k T_m)$$

onde α é δ , τ ou ω e os valores de C_{α} e b_{α} , para cinéticas de primeira ordem e segunda ordem, podem ser obtidos de tabela 3.1; o valor de T_m é obtido das Figuras 5.19(a, b).

Os valores de T_1 , T_2 , T_m , τ , δ e ω dos picos I, II e III, obtidos de Figura 5.19, são apresentados em tabela 5.2.

Tabela 5.2 Valores de T_1 , T_2 , T_m , τ , δ e ω dos picos I, II e III de Figura 5.19

	T_1 (K)	T_2 (K)	T_m (K)	τ (K)	δ (K)	ω (K)
Pico I	396	471	427	31	44	75
Pico II	457	551,7	494,7	37,7	55	94,7
Pico III	587,4	665,3	628,6	41,2	36,7	77,9

^(*) Durante o tempo geológico.

Os valores $\frac{\delta_I}{\omega_I} = 0.586$, $\frac{\delta_{II}}{\omega_{II}} = 0.530$, $\frac{\delta_{III}}{\omega_{III}} = 0.470$ indicam, segundo Halperin e Braner (1960) e Chen (1969), que os picos I, II poderiam ser de segunda ordem e o pico III poderia ser de primeira ordem.

Os valores da energia de ativação calculados, de amostra A e B, são apresentados em tabela 5.3.

Tabela 5.3. Valores da energia de ativação, em Ev, pelo método da forma da curva para amostra A e B

Amostra		Cinética	E_t	E_δ	E_ω
Amostra A	Pico II	1ª ordem	0,710	0,361	0,476
		2ª ordem	0,842	0,632	0,703
	Pico III	1ª ordem	1,076	0,905	0,993
		2ª ordem	1,279	1,586	1,438
Amostra B	Pico I	1ª ordem	0,649	0,348	0,454
		2ª ordem	0,770	0,610	0,668

c) Deconvolução da curva de emissão TL.

Na Figura 5.1 tem-se a curva de emissão termoluminescente de amostra natural com dois picos, identificados como pico 1 e 2, respectivamente. O decaimento isócrono de amostra natural com dose adicional de 2 kGy, apresentado em Figura 5.7, evidencia que a curva de emissão TL de amostra natural, apresentada na Figura 5.1, é uma superposição de mais de dois picos TL.

Com os valores da energia de ativação e do fator de frequência, avaliada nos itens anteriores, foi feita a deconvolução da curva de emissão termoluminescente de amostra natural (Figura 5.1). Assumindo os valores da energia de ativação e fator de frequência dos picos II e III (apresentados nas tabelas 1 e 2), a curva de emissão de amostra natural foi submetida à deconvolução admitindo cinética de primeira ordem e de segunda ordem. O resultado desta deconvolução não deu certo em nenhum caso. Admitiu-se então a existência de um pico entre o pico I e pico II da curva de emissão TL de amostra natural. O resultado da deconvolução, assumindo cinética de segundo ordem, é apresentado em Figura 5.20, e os valores da energia de ativação e fator de frequência dos picos 1', 2' e 3' são apresentados em tabela 5.4.

Tabela 5.4. Energia de ativação e fator de frequência obtidos a partir da curva de emissão TL para cinética de segunda ordem.

Pico TL	Energia de Ativação (eV)	Fator de frequência (1/s)
Pico 1'	1.07	1.39×10^{10}
Pico 2'	1.40	1.74×10^{12}
Pico 3'	1.31	2.35×10^9

Figura 5.19. Curvas de emissão termoluminescente de amostra natural (a) e de amostra natural com tratamento térmico e dose adicional de 20Gy (b), na que se destacam os picos I, II e III e os parâmetros requeridos para determinar a energia de ativação pelo método da forma da curva dos respectivos picos TL.

Figura 5.20. Deconvolução da curva de emissão de amostra natural

5.1.8.- Efeito da luz UV e VUV.

Como foi mencionado na seção 3.2.2, a indução de termoluminescência num cristal iônico requer a transferência de elétrons da banda de valência à banda de condução. Para essa transferência é necessária uma energia suficiente para transpor a banda proibida que, nos cristais iônicos, é da ordem de 6 a 7 eV ou superior. Os fótons de raios X ou gama, com energias acima de dezenas de keV, podem, portanto, induzir a termoluminescência, porém, a luz UV, por exemplo, de uma lâmpada de Hg ou de Xe, com energias que não chegam a 4 eV não poderiam induzir a termoluminescência. Blak e McKeever (1993) têm mostrado, por outro lado, a emissão de luz TL na morganita usando luz UV.

Como foi demonstrado teoricamente, por Goppert-Mayer (1931) na sua tese de doutoramento, existe probabilidade não-pequena de absorção simultânea de dois fótons, tal que se a soma das energias desses dois fótons seja superior à energia da banda proibida, sendo possível a indução de termoluminescência pela luz UV.

Trinta e dois anos depois, Hopfield et. al. (1963) realizaram, pela primeira vez, experimentos de espectroscopia de absorção de dois fótons. Seu arranjo experimental, consistia essencialmente de duas fontes de luz, uma de laser de energia fixa do fóton $h\nu_1$ e outra de fóton de energia variável $h\nu$ (feixe de “probe” (vasculhador)). A primeira deve fornecer um feixe intenso. A absorção de dois fótons permite então efetuar a espectroscopia de absorção variando a frequência ν .

Nos experimentos de Blak e McKeever (1993), somente uma fonte foi usada. No nosso laboratório Souza (2002) repetiu experimento semelhante ao citado acima, usando cristais naturais de espodumênio lilás e uma só fonte de luz UV. Como nessas experiências, a energia do fóton é menor do que a largura do banda proibida, a interpretação que se deu é a de que um processo de dois fótons esteja tendo lugar.

Na parte experimental, uma amostra de morganita natural foi exposta à radiação UV proveniente de uma lâmpada de Hg de 200 W. Na Figura 5.21 apresentam-se as curvas de emissão TL de amostra natural para diferentes tempos de exposição à radiação UV. Observa-se que com a radiação UV não aparecem novos picos, ao contrário, o pico I não aparece. A Figura 5.22 mostra as intensidades TL dos picos II e pico III em função do tempo de exposição à radiação UV. Os dois picos crescem até 200 min de exposição, enquanto o pico III diminui sua intensidade depois de 200 min de exposição à radiação UV, o pico II entra em saturação.

A amostra natural, com tratamento térmico em 600°C, foi exposta à luz UV proveniente de uma lâmpada de Hg durante 30 min. Entre a amostra e a lâmpada, foi colocado um filtro que bloqueia a luz UV (ver Figura 4.4) e só deixa passar a luz visível. Na leitura realizada no aparelho de TL não aparece pico algum. Isso mostra que a luz visível, mesmo a violeta, não tem suficiente energia para promover elétrons da banda de valência à banda de condução, mesmo absorvendo dois fótons.

Figura 5.21. Curvas de emissão TL de amostra natural exposta à luz UV proveniente de uma lâmpada de Hg.

Figura 5.22. Intensidade TL em função do tempo de exposição à radiação UV do pico II e pico III (Figura 5.21) da amostra de morganita natural.

5.1.9.- Tratamentos térmicos pré-irradiação.

Dois grupos de amostras de morganita natural foram tratados termicamente, um em 350°C e outro em 400°C por meia hora e, em seguida, foram expostos à luz UV de uma lâmpada de Hg por tempos diferentes à temperatura ambiente.

Os resultados são mostrados nas Figuras 5.23 (a) e (b). Todas as curvas de emissão apresentam pico TL em torno de 180°C, mas os picos em 230°C e 360°C induzidos pela radiação-gama não foram observados. Algo irregular, sem características de um pico claramente definido, aparece em altas temperaturas, na região de 450 a 500°C. Na Figura 5.24 apresenta-se o comportamento da intensidade TL em função do tempo de exposição à luz UV. Um crescimento linear em ambos casos é observado.

Figura 5.23 Curvas de emissão TL de amostra da Morganita Natural: (a) com tratamento térmico de 350°C por ½ hora e (b) com tratamento térmico de 400°C por ½ hora, expostas, em seguida, a diferentes tempos de luz UV proveniente de uma fonte de mercúrio de 200 W.

Figura 5.24 Gráfico da intensidade TL em função do tempo de exposição à luz UV para o pico TL de 180°C das Figuras 23(a,b).

Aparentemente, o crescimento do pico de 170°C em função do tempo de exposição difere nos dois casos, isto é, a amostra tratada em 350°C apresenta pico sempre mais intenso, embora nos dois casos, o crescimento tenha sido praticamente linear com o tempo de iluminação.

Um resultado similar foi obtido por Menezes (1989), exceto pelo fato de que a amostra de morganita, por ele usada, ter apresentado um pico TL intenso em 110°C, tendo sido a amostra pré-recozida em 400°C. Foi usada, nessa experiência, uma lâmpada de Hg de 400 W.

Outros quatro grupos de amostra de morganita natural, chamados 1t, 2t, 3t e 4t, foram submetidos a tratamentos térmicos em 600, 700, 800 e 900°C durante 1/2 hora cada um. Depois do tratamento térmico as amostras foram expostas à luz UV de uma lâmpada de xenônio. As Figuras 5.25 e 5.26 apresentam as curvas de emissão das amostras 1t, 2t, 3t e 4t expostas à luz UV de Xe durante diferentes tempos.

Figura 5.25. Curvas de emissão TL de amostra de morganita natural: (a) com pré-tratamento térmico de 600°C por 1 hora, (b) com pré-tratamento térmico de 700°C por 1 hora, logo expostas à luz UV durante diferentes tempos. Foi usada uma lâmpada de xenônio.

Na Figura 5.25 (a) pode se ver que o tratamento em 600°C produz resultado semelhante aos das amostras pré-recozidas em 350°C ou 400°C. A Figura 5.25(b) e Figura 5.26 (a) e (b) mostram uma mudança grande no comportamento, a saber, o pico em 170°C aparece com pequena intensidade, restando o de 250°C mais intenso e algo

em torno de 400°C . O pico em 250°C é, por outro lado, cerca de 10 vezes menos intenso comparado com o de 160°C , Figuras 5.23 e 5.25 (a), embora comparando-se com a amostra tratada entre 700°C e 900°C é de cerca de 5 a 6 vezes mais intensa do que o pico em 170°C . Os gráficos das Figuras 5.27 (b) e 5.28(a) e (b) mostram o comportamento relativo dos picos de 170°C e 260°C nas amostras pré-recozidas entre 700°C e 900°C .

Figura 5.26. Curvas de emissão TL da morganita natural, (a) com pré-tratamento térmico em 800°C por 1h, (b) com pré-tratamento térmico em 900°C por 1h, e depois submetida à luz UV, proveniente de uma lâmpada de xenônio, durante diferentes tempos.

As Figuras 5.27 (a), (b) e 5.28 (a), (b) mostram a intensidade TL em função do tempo de exposição à luz UV das amostras 1t, 2t, 3t e 4t, respectivamente. No caso da amostra 1t, observamos que a intensidade TL em $T = 160^{\circ}\text{C}$ apresenta um crescimento

linear até um tempo de exposição de 250 minutos, depois o crescimento é supralinear; enquanto que, em $T = 260^\circ$ apresenta um crescimento linear. No caso de amostra 2t, observamos que a intensidade TL em $T = 160$ e 250°C (Figura 5.27-b) apresenta um crescimento sublinear. No caso de amostra 3t (Figura 5.28-a) observamos que a intensidade TL em $T = 180$ e 260°C , inicialmente tem um crescimento supralinear, e para tempos de exposições maiores que 60 min o crescimento é linear. No caso de amostra 4t, a intensidade TL em $T = 170$ e 260°C , inicialmente o crescimento é linear tendendo a saturação depois de 300 min de exposição à luz UV.

Figura 5.27 Intensidade TL em função do tempo de exposição à luz UV de amostra com pré tratamento térmico em 600°C e 700°C , Figura 5.25 (a,b).

Figura 5.28 Intensidade TL em função do tempo de exposição à luz UV de amostra com pré-tratamento térmico em 600°C e 700°C , Figura 5.27 (a,b).

A Figura 5.29 mostra a intensidade TL dos picos TL em 170 e 250°C , em função da temperatura de tratamento térmico das amostras 1t, 2t, 3t e 4t expostas à luz UV durante 300 min. Nessa Figura observa-se que a intensidade TL em $T = 170^\circ\text{C}$ apresenta uma forte dependência com o tratamento térmico da amostra. Observa-se, ainda, que quando a amostra é submetida a um tratamento térmico em 600°C , o pico TL em $T = 160^\circ\text{C}$ apresenta uma forte sensibilidade à luz UV, enquanto que as amostras submetidas a um tratamento térmico de 700, 800 e 900°C , apresentam uma forte perda de sensibilidade à luz UV. Estes fatos sugerem que o tratamento térmico em temperaturas menores do que 600°C não consegue esvaziar as armadilhas mais profundas, e quando a

amostra é exposta à luz UV, acontece uma fototransferência, isto é, a luz UV consegue liberar elétrons das armadilhas profundas, transferindo as cargas às armadilhas menos profundas. Então, o pico TL que aparece na Figura 5.25-a é uma consequência da termoluminescência fototransferida.

Os tratamentos térmicos de 700, 800 e 900°C, esvaziam as armadilhas profundas, tal que quando a amostra é exposta à luz UV, não encontra suficientes elétrons armadilhados para serem transferidos a armadilhas menos profundas, ocorrendo picos TL de baixa intensidade.

Figura 5.29. Intensidade TL em função da temperatura de tratamento térmico de amostras 1t, 2t, 3t e 4t.

5.1.10.- Irradiação com Fótons do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Na seção anterior, foram feitas considerações sobre medidas de termoluminescência induzida por luz UV de Hg ou de Xe. Em particular, viu-se que a luz visível não induz TL porque mesmo considerando a absorção de dois fótons, a soma das

energias dos fótons não permite que um elétron da banda de valência pule para a banda de condução.

Para identificar a energia mínima em que a promoção de um elétron da banda de valência passe à banda de condução ocorra com a absorção de um só fóton, é necessário usar a luz UV de vácuo (VUV), motivo pelo qual entrou-se em contato com o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de Campinas. Infelizmente, a menor energia de fóton disponível no LNLS é de 12 eV, energia superior à da banda proibida. Embora o objetivo principal não possa ser atingido, decidiu-se estudar o efeito da irradiação com fótons de 12 eV a 52 eV no LNLS.

Na Figura 5.30 são observadas as curvas de emissão irradiadas com luz VUV de 12 eV a 52 eV, cada exposição feita por 30 minutos. As curvas de emissão apresentam picos TL em 160-180°C, exceto das curvas de 22 eV e 52 eV, que crescem com a energia de fóton.

Esse resultado tem semelhança com o da Figura 5.23 (a), exceto pelo comportamento da curva na região de 400°C a 500°C.

Figura 5.30 Curvas de emissão TL da Morganita natural exposta à luz UV diferente energia (Luz Síncrotron).

5.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica.

5.2.1. EPR da amostra natural

Todas as medições dos espectros EPR das diferentes amostras foram feitas à temperatura ambiente e com um espectrômetro operando na banda X (9,7 GHz), a uma potência de microondas de 2,54 mW, frequência de microondas de 9,421 / 9,762 GHz, amplitude de modulação 1,5 G, constante de tempo 327 ms, tempo de varredura 335 s, amplitude de varredura 700 G, resolução 4096 pontos. Foram usadas para todas as medidas amostras em pó, com tamanho de grão entre 0,08 – 0,18 mm

Na Figura 5.31 apresenta-se o espectro EPR da amostra de morganita natural, na região de campo magnético (a) de 0 a 5000 Gauss e (b) de 3000 a 3700 Gauss. Na Figura (a) observa-se que não aparecem linhas EPR entre 0 e 3000 Gauss e entre 4000 e 5000 Gauss, as linhas EPR aparecem apenas entre 3000 e 4000 Gauss. Detalhe das linhas observadas entre 3000 e 3700 Gauss é apresentado em Figura 5.31-b. Nesta Figura, observam-se seis sinais que são características das linhas hiperfinas de íons de Mn^{2+} de transições eletrônicas $m_s = +\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$; estas linhas também foram encontradas por Edgar & Vance (1977). Linhas de Mn^{2+} também foram observadas por diferentes pesquisadores em diferentes tipos de berilo. Blak et al. (1982) observam linhas de Mn^{2+} no berilo azul e verde. Edgar & Vance (1977) observaram seis linhas características do Mn^{2+} na goshenita e na morganita, sugerindo que íons de Mn^{2+} ocupam sítios de Al^{3+} . Solntsev & Bukin (1997) observaram linhas de Mn^{2+} na morganita e admitiram que esses íons ocupam sítios do Al^{3+} .

Observa-se também, com apreciável intensidade, linhas características do Hidrogênio (H^0), que foram amplamente estudadas por vários pesquisadores. Koryagin & Grechushnikov (1966) investigaram as linhas EPR do átomo de hidrogênio em berilo irradiado e propuseram que os átomos de hidrogênio no berilo são provenientes das moléculas de água e do hidrogênio absorvido pela superfície do cristal. Blak et al (1988), estudaram as cinéticas de decaimento das linhas EPR do átomo do hidrogênio no berilo incolor. Isotani et al. (1990) estudaram as cinéticas de decaimento das linhas EPR do hidrogênio no berilo, assumindo que os átomos de hidrogênio são produzidos durante a irradiação UV por fotodissociação de íon do tipo OH^+ .

Na figura observamos, que próximo a $g = 2.00$ aparece uma linha larga característica de Fe^{3+} ocupando sítios de Al^{3+} . Dvir & Low (1960) obtiveram resultados similares aos encontrados por Edgar & Vance (1977) e por Solntsev & Bulkin (1997). Edgar & Vance (1977) observaram uma linha próximo a $g = 2.000$ e assumiram que corresponde ao Fe^{3+} em sítios octaédricos de Al^{3+} . Blak et al. (1982) encontram linhas EPR de Fe^{3+} no berilo azul, assumindo que o Fe^{3+} ocupa sítios de Al^{3+} , e no berilo verde Fe^{3+} está localizado no canal do berilo.

5.2.2. Dependência do sinal de RPE em função da potência de microonda.

A intensidade do sinal EPR não só depende da concentração dos defeitos, mas também da potência de microonda. Para valores elevados de potência de microonda o sinal tende à saturação. Foi medida a intensidade do sinal EPR de amostra de Morganita natural com diferentes valores de potência de microonda, com o objetivo de determinar a potência de microonda adequada em que o sinal EPR não sature. Na Figura 5.32 apresenta-se a intensidade EPR em função da potência de microonda, para o sinal do centro de H° e do centro de Fe^{3+} . Observa-se que para potências $> 0,3 \text{ mW}$, o sinal do centro de hidrogênio satura e decai com o aumento da potência e a linha de Fe^{3+} tende à saturação acima de 20 mW . A potência usada neste trabalho foi de $2,7 \text{ mW}$.

Figura 5.31 Espectro EPR de morganita natural, apresentando as linhas de Mn^{2+} e $H^\bullet$ na região do campo magnético de (a) 0-5000 Gauss, (b) 3000 a 3700. As medidas foram feitas à temperatura ambiente e com um espectrômetro operando na banda X a uma potência de microondas de 2.54 mW, frequência de microonda de 9,417 GHz, amplitude de modulação 1,5G, constante de tempo 327 ms, tempo de varredura 335 s, resolução 4096 pontos.

Figura 5.32 Intensidade EPR em função da potência de microonda para as linhas de $H^\bullet$ e as linhas próximas a $g = 2.000$

5.2.3..-Dependência com a dose da radiação.

A amostra de morganita natural foi irradiada com doses de 40, 60, 100, 200, 500, 1000, e 2000 Gy. A Figura 5.33 mostra os espectros EPR da amostra de morganita natural e com doses adicionais de: 60, 200 e 1000 Gy. Na Figura pode ser observado que as linhas correspondentes a Mn^{2+} não mudam depois da irradiação, enquanto que as linhas correspondentes ao centro de $H^\bullet$ aumentam suas intensidades com a dose. Mais adiante será analisado o efeito da radiação sobre este centro. Próximo a $g = 2,000$ aparecem novas linhas que são mais bem detalhadas na Figura 5.34. Esta Figura mostra o espectro EPR da morganita natural (linhas próximas a $g = 2,000$), com diferentes doses adicionais na região do campo magnético de 3300 a 3440 Gauss. Observam-se as linhas

identificadas com os números 2, 3 e 4, cujas intensidades aumentam com a dose adicional. Observa-se ainda que aparecem novas linhas depois da irradiação, na Figura indicadas com os números 1, 5, 6 e 7.

Figura 5.33. Espectro EPR de morganita natural e com dose adicional de 60, 200, e 1000 Gy. Para evitar a superposição das linhas do centro H^0 , os espectros EPR foram deslocados verticalmente e horizontalmente.

Na Figura 5.35(a-b) vê-se a intensidade EPR em função da dose absorvida de amostra da morganita natural. A variação da intensidade com a dose das linhas 2, 3 e 4 é apresentada na Figura 5.35-a. Na Figura 5.35-b tem-se a intensidade EPR em função da dose absorvida das linhas 1, 5, 6 e 7.

Figura 5.34. Espectros EPR da morganita natural com diferentes doses adicionais.

Na Figura 5.36 mostram-se os espectros EPR do centro H° de amostra de morganita natural com diferentes doses adicionais. Observa-se que o sinal EPR do centro H° cresce com a dose gama. A intensidade EPR do centro H° em função da dose, aparece na Figura 5.37.

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 3800
ex. 1

Figura 5.35. Intensidade EPR em função da dose: a) das linhas 2, 3 e 4, b) das linhas 1, 5, 6, e 7, apresentadas em Figura 5.34.

Figura 5.36 Espectros EPR do centro H° de amostra da morganita natural com diferentes doses adicionais.

Figura 5.37. Intensidade da linha do centro de H° em função da dose.

5.2.4.- Efeito do Tratamento térmico.

A Figura 5.38 mostra o espectro EPR da morganita natural no estado original e submetida a tratamento térmico em 600°C durante uma hora, observada na temperatura ambiente, na região de campo magnético de 3000 a 3700 Gauss. Com o tratamento térmico os sinais EPR correspondentes a centro de hidrogênio e algumas dos sinais EPR em torno de $g = 2,000$ decaem a zero, mas, os sinais do Mn^{2+} , aparentemente, não mudam de intensidade.

Figura 5.38. Espectro EPR da morganita natural e da amostra submetida à temperatura de 600°C durante uma hora.

A amostra de submetida a um tratamento térmico em 600°C durante uma hora, foi exposta a diferentes doses gama de 10, 60, 100, 200, 500, 1000 e 2000 Gy. Os

resultados apresentados na Figura 5.39 correspondem as doses de 200 Gy, 500Gy e 2000Gy, na região de campo magnético de 3000 a 3700 Gauss. Com a irradiação, os sinais EPR do centro H^0 e do sinal EPR em torno de $g = 2,000$ crescem com a dose gama. As linhas próximas a $g = 2,000$ são similares às linhas EPR de amostra natural com dose adicional, da Figura 5.34. As linhas EPR do Mn^{2+} não mudam de intensidade com a dose, como aconteceu com amostra natural submetida a dose adicional.

Figura 5.39. Espectro EPR de amostra da morganita natural submetida a tratamento térmico em 600°C por 1 hora, e da morganita natural com dose adicional de 200Gy.

Na Figura 5.40 aparecem os espectros EPR da morganita natural submetida a tratamento térmico em 600°C e irradiada com diferentes doses adicionais, na região de campo magnético de 3300 a 3440 Gauss. Observam-se sete linhas EPR, identificadas

com os números 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, que são as mesmas que aparecem em amostra natural com dose adicional, ver a Figura 5.34.

Figura 5.40. Espectro EPR da morgaita natural com tratamento termico em 600°C durante uma hora, depois submetido a diferentes doses.

As Figuras 5.41-a e 5.41-b apresentam a intensidade EPR em função da dose absorvida, das linhas 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7. As linhas 2, 3 e 4, correspondem às novas linhas que aparecem depois de irradiar a amostra natural e as linhas 1, 5, 6 e 7 correspondem às linhas que aparecem em amostra natural, ver Figura 5.34. Na Figura observam-se, as linhas 2 e 3 com um comportamento linear, enquanto que as linhas 1, 4, 5, 6 e 7 apresentam um comportamento supralinear.

Figura 5.41. Intensidade das linhas EPR 1, 2, 3, 4, 5, 6, e 7. (de Figura 5.40) em função da dose, da amostra de morganita natural submetida a tratamento térmico de 600°C por 1h, e com diferentes doses adicionais.

A Figura 5.42 mostra as linhas EPR do centro H° da amostra de morganita natural com tratamento em 600°C por 1 hora, e com diferentes doses adicionais; o centro H° cresce com a dose. Na Figura 5.43 tem-se a intensidade EPR em função da dose do centro H° visto na Figura 5.42. A intensidade EPR do centro H° cresce linearmente com a dose, um comportamento diferente daquela da Figura 5.37.

Figura 5.42 Espectro EPR da morgaita natural com tratamento termico em 600°C por uma hora e com diferentes doses adicionais.

Figura 5.43. Intensidade da linha EPR do centro H° em função da dose, após tratamento térmico em 600°C por 1 hora.

5.2.5.- Decaimento Isócrono.

A Figura 5.44 apresenta os espectros EPR de amostra de morganita natural com dose adicional de 2 kGy e submetida a tratamentos térmicos em 130, 150, 200, 250, 300, 350, 400 e 450°C durante 10 min. A Figura 5.45 apresenta intensidade EPR das linhas 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 (da Figura 5.43) em função da temperatura de tratamento térmico. Observamos que as linhas 1, 6 e 7 decaem muito rápido, até praticamente desaparecer, enquanto as linhas 2, 3, 4 e 5 decaem lentamente.

A Figura 5.46 apresenta o espectro EPR do centro H° , da amostra de morganita natural com dose adicional de 2 kGy e submetida a diferentes tratamentos térmicos durante 10 minutos.

5.2.6.- Decaimento Isotérmico

A amostra de morganita natural com dose adicional de 2 kGy foi submetida ao tratamento térmico de 310°C durante 2, 5, 10, 20, 40, 60, 100 e 200 min, na Figura 5.48 apresenta os espectros EPR da amostra submetida ao tratamento térmico de 310°C durante os tempos de 2, 5 e 10 min.

A Figura 5.49 apresenta o comportamento da intensidade EPR das linhas 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 em função de tempo durante o qual foram submetidas a tratamento térmico. Observamos que as linhas 1, 6 e 7 decaem muito rápido até praticamente desaparecer, enquanto as linhas 2, 3, 4, 5 decaem.

Figura 5.44. Espectro EPR de morganita natural com dose adicional de 2 kGy submetida a diferentes tratamentos térmicos durante 10 min.

Figura 5.45. Intensidade EPR das linhas 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 em função da temperatura de tratamento térmico.

Figura 5.46. Espectro EPR do centro H° da amostra de morganita natural com dose adicional de 2 kGy e submetida a diferentes tratamentos térmicos.

Figura 5.47. Intensidade EPR do centro de H° , decaimento isócrono.

Figura 5.48. Espectro EPR da morganita natural com dose adicional de 2 kGy submetida a tratamento térmico de 310°C durante diferentes tempos.

Figura 5.49. Decaimento isotérmico das linhas a, b, c e d, da amostra de morganita natural com dose adicional de 2 kGy e submetida a um tratamento térmico de 310°C durante diferentes tempos.

Figura 5.50. Espectro EPR do centro H° da amostra de morganita natural com dose adicional de 2 kGy submetida a tratamento térmico durante diferentes tempos.

Figura 5.51. Decaimento isotérmico da linha correspondente ao centro H° , da amostra de morganita natural com dose adicional de 2 kGy e submetida a um tratamento térmico de 310°C durante diferentes tempos.

5.3.- Efeito da luz UV

Duas amostras de morganita natural foram submetidas a tratamento térmico em 600°C e 800°C, depois foram expostas à luz UV durante diferentes tempos.

As Figuras 5.52 e 5.53 apresentam os espectros EPR da amostra de morganita natural com tratamento térmico em 600°C e 800°C durante 1 hora respectivamente, e exposta à luz UV, proveniente de uma lâmpada de Xe, durante diferentes tempos.

Figura 5.52 Espectro EPR da amostra de morganita natural com tratamento térmico de 600°C por 1h e depois exposta à luz UV durante diferentes tempos.

Em ambas as Figuras observam-se que depois da exposição à radiação UV aparecem linhas EPR correspondentes a centro H° . Essas linhas aumentam de intensidade com o tempo de radiação UV. O efeito da luz UV é bem maior na amostra tratada termicamente em 800°C . Também se observa que em torno de $g = 2,000$ aparecem varias linhas EPR que serão detalhadas mais adiante. Blak et. al (1982) observaram linhas do H° em goshenita irradiada com UV. Eles supuseram que a radiação UV dissocia H_2O em $\text{OH}^\cdot$ e desloca o hidrogênio para sítios intersticiais, onde permanece estável. Também são observadas as linhas do Mn^{2+} na amostra com tratamento térmico e sem exposição à radiação UV; essas linhas não mudam de intensidade depois da exposição à radiação UV, tanto na amostra tratada termicamente em 600°C como em 800°C .

Figura 5.53 Espectro EPR da amostra de morganita natural com tratamento térmico em 800°C por 1h e irradiada com luz UV por diferentes tempos.

As Figuras 5.54 e 5.55 apresentam detalhes das linhas EPR entre 3400 e 3600 Gauss, da amostra de morganita natural tratada termicamente em 600°C e 800°C respectivamente, e por diferentes tempos de exposição à radiação UV. Na Figura se vê que aparecem várias linhas próximas a $g = 2,000$, que serão analisadas no capítulo de discussões.

Figura 5.54 Espectros EPR, entre 3400 e 3600 Gauss, da amostra de morganita natural com tratamento térmico em 600°C por 1h, depois exposta à luz UV por diferentes tempos.

Esses resultados não foram observados por nenhum outro pesquisador. Comparando as linhas de amostra irradiada com UV das Figuras 5.54 e 5.55, com as linhas obtidas em amostra irradiada com radiação gama das Figuras 5.34 e 5.40, observa-se que aparecem novas linhas na amostra irradiada com UV, e que permite afirmar que a

exposição à radiação UV nas amostras de morganita, apresenta efeito bastante diferente da que a radiação gama produz.

Figura 5.55 Espectros EPR, entre 3400 e 3600 Gauss, da amostra de morganita natural com tratamento térmico em 800°C por 1h, depois exposto à luz UV durante diferentes tempos.

Na Figura 5.56 estão apresentados os comportamentos da intensidade EPR da linha H^0 , das Figuras 5.52 e 5.53, em função do tempo de exposição à luz UV. Vê-se que a intensidade da linha H^0 da amostra tratada termicamente em 800°C é bem maior que a da amostra tratada a 700°C.

Figura 5.56 Intensidade do sinal RPE do centro H^2 em função do tempo de exposição à luz UV da amostra de morganita natural com tratamento térmico em 700 e 800°C por 1 hora.

5.4 Absorção Óptica (AO)

5.4.1. AO da amostra natural

As medidas de absorção óptica foram realizadas com amostras de morganita natural com faces perpendiculares ao eixo c do cristal. Foram usadas duas amostras de 5mm de espessura, que serão denominadas de A1 e A2 provenientes de um mesmo lugar. A amostra A1 foi irradiada com baixas doses e a amostra A2 foi irradiada com altas doses. Colocando duas amostras juntas frente à luz, observa-se que a intensidade da luz não muda quando as amostras são giradas uma em relação à outra. Essas amostras não polarizam a luz.

Várias bandas de absorção estão presentes. Na região do infravermelho próximo (NIR) observam-se bandas características da molécula H_2O . É conhecido o fato de que as moléculas de água estão localizadas nos canais do berilo. Podem-se distinguir moléculas

de H₂O tipo I, que estão orientadas no canal com um eixo de simetria C₂ perpendicular ao eixo hexagonal C₆ do cristal, e moléculas de água tipo II, que estão orientadas paralelo ao eixo hexagonal C₆ do cristal (Wood & Nassau, 1968). Wood & Nassau (1968) também mostraram que a intensidade do espectro das moléculas de água tipo II aumenta com a quantidade de íons alcalinos presentes no canal do berilo. Blak et al. (1982) mostraram que as moléculas de água tipo I são predominantes no berilo azul. As bandas características de moléculas de H₂O tipo I são: 956, 1150, 1400 e 1895 nm e de moléculas tipo II são: 959, 1148, 1408, 1460 e 1897 nm (Solntsev & Bukin 1997). Na Figura 5.57, pode ser observado que a banda larga entre 2500 e 3000 nm é muito intensa, não sendo possível distinguir as bandas devido às moléculas de água tipo I e tipo II. A intensidade muito alta dessa banda indica a presença de muitas moléculas de água nos canais da morganita. A espessura da nossa amostra de 5 mm, aqui usada, contribui para a intensidade dessa banda. A razão pela qual usou-se uma amostra de espessura de 5 mm deve-se ao fato de que com a amostra de espessura de 1 mm não eram visíveis as bandas na região visível, e como foi mencionado anteriormente, há grande interesse em estudar as bandas na região visível.

Depois do tratamento térmico as bandas que aparecem na região NIR não mudam significativamente, enquanto que se notam pequenas mudanças nas intensidades das bandas da região visível, e grande na região UV.

Na Figura 5.58 tem-se os espectros na região da faixa de comprimento de onda de 350 a 1200 nm da amostra A1, onde o espectro (a) é da amostra natural e o espectro (b) da amostra com tratamento térmico em 700°C por 1h. No espectro (a) as bandas em 1191 nm, 1151 nm, 961 nm, 820 nm, 700 nm, 656 nm, 617 nm, 474 nm e 350 nm podem ser observadas.

A banda larga em 820 nm é atribuída ao Fe²⁺. Esta banda tem sido observada em diferentes tipos de berilo e por diferentes pesquisadores. Matthew et al. (2000) observaram a banda em 820 nm (⊥ c) na goshenita e atribuiu-a ao Fe²⁺ no sítio do canal de berilo. Wood & Nassau (1968) encontraram uma banda em 810 nm (⊥ c) no berilo azul e atribuiu-a ao Fe²⁺ em sítios de Al³⁺. Blak et al. (1982) encontraram uma banda em 833 nm no berilo azul, atribuída também ao Fe²⁺. Price et al (1976) associaram a banda em 810 nm (⊥ c) ao Fe²⁺ em sítios tetraédricos. Goldman et al. (1978) atribuíram a banda de 820 nm e 970 nm (// c) ao Fe²⁺ em sítios de Al³⁺ e a banda de 820 nm (⊥ c) ao Fe²⁺ no

canal de berilo. Assim, não existe um acordo total quanto à interpretação desta banda que aparece em diferentes tipos de berilo.

Na Figura 5.58, aparecem também, bandas em 700 nm, 656 nm e 617 nm, que são similares às observadas por Nassau et al. (1976) no berilo denominado maxixe de cor azul, por isso essas bandas foram nomeadas maxixe. Edgar & Vance (1977) e Anderson (1979) atribuíram essas bandas aos centros devido ao radical CO_3^- no berilo tipo maxixe e ao NO_3 em berilo azul encontrado nas minas de Maxixe, MG. Esses radicais são derivados de CO_3^{2-} e NO_3^- respectivamente, residindo nos sítios do canal de berilo, Wood & Nassau, (1968).

Figura 5.57. Espectro de absorção óptica da amostra (A1) de morganita natural (a) e daquela com tratamento térmico em 700°C 1 hora (b).

Outras bandas ocorrem em 555 nm e 480 nm e uma banda muito larga em torno de 350 nm, que poderiam estar associadas ao Mn^{2+} . Wood e Nassau (1968) observaram em amostra de morganita, bandas similares às apresentadas na Figura 5.60, atribuindo-as ao Mn^{2+} . Solntsev & Bukin (1997) mostraram a presença de uma banda débil na região de 490-570 nm em amostra de morganita, atribuindo-a a íons de Mn^{2+} .

Na Figura 5.58, no espectro (b) da amostra tratada termicamente em 700°C , observa-se que a banda larga que aparece em 820 nm aumenta sua intensidade depois do tratamento térmico encobrendo as bandas maxixe, enquanto que a absorção UV recua. As bandas em 555 nm 480 nm e 350 nm praticamente desaparecem. As bandas na região de infravermelho não se alteram.

Figura 5.58 Espectro de absorção óptica de amostra (A1) de morganita natural e daquela com tratamento térmico em 700°C por 1 hora, na região do espectro de 350 a 1200 nm.

No espectro óptico da Figura 5.59 da morganita natural e daquela com tratamento térmico em 700°C na região de 180 nm a 400 nm, observa-se uma banda extremamente extensa entre 200 nm a 300 nm, cuja intensidade diminui com o tratamento térmico em 700°C , quando podem ser distinguidas duas bandas em 235 e 205 nm.

Figura 5.59 Espectro de absorção óptica de amostra (A1) de morganita natural (a) e daquela com tratamento térmico em 700°C por 1 hora (b), na região do espectro de 175 a 400 nm.

5.4.2 AO de amostras irradiadas.

A Figura 5.60 apresenta os espectros de absorção de amostra de morganita natural com tratamento térmico em 700°C por 1 hora e com dose gama adicional de 1, 9, 18, 38, 48 e 68 kGy. As bandas entre 200 e 350 nm da região UV do espectro aumentam de intensidade com a dose. A Figura 5.61 apresenta a intensidade da banda de absorção em 235 nm, em função da dose absorvida. Ela tem um crescimento linear até aproximadamente 10 kGy, depois tende a saturação. Para doses de irradiação superiores a aproximadamente 40 kGy, a morganita muda de cor de rosado para conhaque claro.

Figura 5.60 Espectro de absorção óptica da amostra (A1) de morganita natural com tratamento térmico em 700°C por 1 hora e daquelas com diferentes doses adicionais, na região do espectro de 175 a 400 nm.

Figura 5.61. Intensidade da banda de absorção em 235 nm, em função da dose.

A Figura 5.62-a apresenta os espectros de absorção de amostra de morganita natural com tratamento térmico em 600°C por 1 hora, e daquelas com dose gama.

adicional de 1, 9, 18, 38, 48 e 68 kGy, na região de 350 nm a 1200nm. Na Figura 5.62-b é apresentado detalhe da Figura 5.62-a na região de 500 a 1000nm. Observa-se que a banda em 820 nm tem um comportamento complexo e aparentemente não muda de intensidade com a dose adicional, enquanto que, as bandas em 700nm 655nm, 619nm, 555nm e a banda entre 350 e 450 nm, aumentam de intensidade; as bandas tornam-se cada vez mais destacadas.

Note-se que a amostra de morganita natural perde sua cor depois de tratamento térmico em 600°C. É interessante observar que após a irradiação com doses crescentes a mostra não recupera a cor rosa natural, mas, adquire uma cor “conhaque” claro, como já foi mencionado anteriormente.

Figura 5.62-a. Espectro de absorção óptica da amostra (A1) de morganita natural com tratamento térmico em 600°C por 1 hora e depois irradiada com diferentes doses adicionais, na região do espectro de 350 a 1200 nm.

Figura 5.62-b.- Detalhe do espectro de absorção óptica da amostra (A1) de morganita natural com tratamento térmico em 600°C por 1 hora e depois irradiada com diferentes doses adicionais, na região do espectro de 500 a 1000 nm

Amostra A2

A amostra de morganita natural A2 foi irradiada com uma dose muito alta de 2 kGy. Na Figura 5.63 tem-se o espectro de absorção óptica da amostra A2 natural (a) e irradiada com uma dose de 2 kGy (b). Na Figura observa-se que a amostra natural apresenta bandas em 820 nm, 555 nm, 478nm e uma absorção intensa na região UV do espectro, que será apresentada com maior detalhe na próxima Figura.

Com a irradiação há forte diminuição da intensidade das bandas em 820 nm e aumento nas bandas em 700, 650 e 620 nm, mas, a banda em 478nm torna-se encoberta pela absorção UV que aumenta muito.

Figura 5.63. Espectro de absorção óptica da amostra (A2) de morganita natural e daquela com tratamento térmico em 700°C por 1 hora na região do espectro de 300 a 1200 nm.

A Figura 5.64 apresenta em detalhe o espectro de absorção óptica de amostra A2, na região de 175 nm a 450 nm. Com a irradiação intensa a absorção UV cresce, e a banda isolada em 320 nm pode ser encoberta.

Figura 5.64. Espectro de absorção UV da amostra A2 Irradiada com uma dose de 2 kGy.

Ate aqui, foi examinado o comportamento dos centros de cor na morganita, sob irradiação com doses crescentes. As figuras 5.60 e 5.62-a apresentam espectros de

absorção óptica de amostras recozidas em 700°C /1h, e depois irradiadas com doses crescentes de até 68kGy. Como já foi notada a banda UV entre 200 e 400 nm crescem com a irradiação. Mathew et. al. (2000) atribuíram essa absorção UV ao processo de UVCT = transferência de carga UV envolvendo O^{2-} e Fe^{3+} . No tratamento térmico da amostras irradiadas com 68 kGy, observa-se, na Figura 5.65 (a, b e c) que entre 100 e 300°C essa banda UV decai lentamente e muito rapidamente a partir de cerca de 400°C. A figura 5.66 mostra o detalhe do decaimento térmico da banda UV e outras em 480 nm e entre 500 e 820nm.

A figura 5.68 mostra as curvas de absorção óptica da amostra natural com dose adicional de 2GGy, seguida do recozimentos em 100°C a 580°C, mostrando que a banda em 480nm, inicialmente encoberta na banda UV, com o recuo desta, torna-se visível acima de 350°C, mas, decai acima de 500°C. As bandas máximas decaem rapidamente acima de 270°C desaparecendo totalmente, acima de 420°C. A banda de Fe^{2+} em 820 nm, pouco se altera.

5.4.3.- AO de amostras tratadas termicamente.

Na Figura 5.65 (a), (b) e (c), estão apresentados os espectros de AO de amostra A1 tratada termicamente a 600°C durante uma hora, depois irradiada com 68 kGy e submetida a diferentes tratamentos térmicos durante 10 minutos em cada temperatura. A Figura 5.66 mostra os mesmos espectros de AO apresentados na Figura 5.65, porém em escala vertical ampliada para poder observar detalhes.

A Figura 5.67 apresenta as intensidades das bandas de AO em função do tempo de tratamento térmico da amostra A1. Na Figura vê-se que a banda em 820nm, não muda sua intensidade significativamente, até o tratamento térmico em 500°C; depois dessa temperatura, sua intensidade cai. A banda em 700 nm não muda sua intensidade até aproximadamente 240°C, mas depois dessa temperatura, a intensidade da banda decresce rapidamente.

Na Figura 5.68 (a), (b) e (c), tem-se os espectros de AO da amostra A2 tratada termicamente a 600°C durante uma hora, depois irradiada com 2 MGy e submetida a diferentes tratamentos térmicos durante 10 minutos. A Figura 5.69 mostra os mesmos espectros de AO da Figura 5.68.

A Figura 5.70 apresenta as intensidades das bandas de AO em função do tempo de tratamento térmico de amostra A2.

Figura 5.65. Espectros de AO de amostra A1 tratada termicamente a 600°C e irradiada com 68 kGy, em seguida, submetida a diferentes tratamentos térmicos durante 10 min.

Figura 5.66. Espectros de AO de amostra A1 tratada termicamente em 600°C e irradiada com 68 kGy, sendo em seguida, submetida a diferentes tratamentos térmicos durante 10 min.

Figura 5.67. Intensidade das bandas de AO em função do tempo de tratamento térmico de amostra A1, obtidas de curvas de AO apresentadas na Figura 5.66.

Figura 5.68. Espectros de absorção ótica da amostra A2 tratada termicamente em 600°C e irradiada com 2 GGy, sendo depois, submetida a diferentes tratamentos térmicos durante 10 min.

Figura 5.69. Espectros de absorção ótica da amostra A2 tratada termicamente a 600°C e irradiada com 2 GGy, sendo depois, submetida a diferentes tratamentos térmicos durante 10 min.

Figura 5.70. Intensidade das bandas de AO em função do tempo de tratamento térmico na amostra A2, obtida de curvas de AO apresentadas em Figura 5.66.

CAPÍTULO 6.

6.- DISCUSSÕES.

6.1.- Termoluminescência.

Singha e Gartia (1985) obtiveram curvas de emissão em berilo esverdeado, em berilo mineral (sem mencionarem qual variedade) e em berilo sintético, com picos TL em 40°C, 70°C, 116°C, 215°C e 270°C. O pico em 320°C só foi observado na amostra natural. No presente trabalho, na morganita natural, somente picos em 170°C, 230°C e 340°C foram observados. Como Singha e Gartia usaram uma taxa de (2 ou 3)°C s⁻¹ e aqui de 4°C/s, e com o aumento da taxa de aquecimento os picos TL se deslocam para temperaturas mais altas, poder-se-ia dizer que os picos TL em 160°C, 215°C e 320°C de Singha e Gartia sejam os mesmos em 170°C, 230°C e 340°C respectivamente, neste trabalho. Em parte, a diferença pode ser devido ao fato de os berilos investigados diferirem no conteúdo de impurezas.

O crescimento correto das alturas dos picos, em função da dose, deve ser conferido nos gráficos da Figura 5.6, onde se vê um crescimento linear dos picos em baixas doses e, supralinear acima de 10~20 Gy. Na Figura 5.3, o crescimento em função da dose é afetado pela TL induzida pela radiação natural.

O pico em 230°C tem a menor altura comparada com a dos dois outros. A sua existência é evidente na curva de emissão da amostra natural sem nenhum tratamento adicional, como se vê na Fig. 5.1. Como já foi mencionado acima, no decorrer de muitos anos, desde a cristalização do berilo no subsolo, uma parte do pico em 160°C decaiu espontaneamente, além disso, possivelmente a temperatura na mina de onde foi coletado poderia ter estado acima da temperatura do ambiente externo. Um tratamento isócrono entre 100°C e 450°C, como os da Figura 5.7, 5.8 e Figura 5.11-b, mostra, também, a existência do pico TL em 230°C.

O recozimento de um cristal, antes de uma irradiação, tem produzido efeitos, às vezes, inesperados em alguns cristais de haletos, como em LiF:Mg [Zimmerman et al. (1965)]. Em outros, o recozimento pré-irradiação em temperaturas superiores a 400°C, tem induzido diminuição da sensibilidade termoluminescente [Cruz (1972)]. Nos cristais (naturais) de silicatos, um aquecimento pré-irradiação tem aumentado a resposta TL. Blak e McKeever (1993) mostraram esse efeito na morganita, Souza (2002) e Santos e

Watanabe (2002) encontraram semelhante resultado em espodumênio e albita, respectivamente.

No presente trabalho, um aquecimento da morganita natural em 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C por uma hora, seguido de irradiação-gama com 2 kGy de dose, deu origem a curvas de emissão da Figura 5.13. O pico em 160°C aumentou de altura com a temperatura de recozimento pré-irradiação, enquanto que os dois outros diminuíram de intensidade TL (Figura 5.14). Souza (2002) mostrou que o aquecimento em altas temperaturas, porém, bem abaixo da de fusão, provoca rearranjo dos planos de reflexão sem alterar a cristalinidade, mas afeta a propriedade TL do cristal.

A Figura 5.16 mostra que, para qualquer pico TL, o espectro da luz TL emitida tem uma só banda em torno de 660 nm. Como a luz TL é emitida quando o elétron é promovido à banda de condução durante o aquecimento do cristal para a leitura TL, recombina-se com o buraco no centro de recombinação, o resultado da Figura 5.16 é prova de que, na morganita só há um tipo de centro de recombinação. Neste trabalho, foram usados três métodos de determinação da energia de ativação e fator de frequência dos picos TL.

Singha e Gartia (1985) e Blak e McKeever (1993) calcularam os valores de E , usando as fórmulas de Chen baseadas na forma do pico, eq. 3.32. Seus resultados aparecem na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Parâmetros E e s dos centros TL.

Pico TL	Singha e Gartia		Blak e McKeever
	E (eV)	s (s ⁻¹)	E (eV)
150-160°C	0,92	$1,91 \times 10^9$	0,45
215°C	1,39	$3,96 \times 10^{12}$	
267°C	1,71	$3,96 \times 10^{14}$	
312°C	1,99	$6,05 \times 10^{15}$	

No presente trabalho, foram obtidos os resultados da Tabela 6.2.

Tabela 6.2.- Valores de E e s no presente trabalho.

Pico TL	Método de β variável		Fórmula de Chen	Deconvolução	
	E (eV)	s (s^{-1})	E (eV)	E (eV)	s (s^{-1})
160°C	1,10	$5,10 \times 10^{12}$	0,699	1,07	$1,39 \times 10^{10}$
220°C	1,30	$6,51 \times 10^{13}$	0,830	1,40	$1,74 \times 10^{12}$
360°C	1,90	$5,65 \times 10^{14}$	1,32	1,31	$2,35 \times 10^9$

A discrepância entre as determinações dos três autores é grande, e é maior quando se usam métodos diferentes. O método mais trabalhoso, porém mais confiável é o de subida inicial. Ele será usado num trabalho futuro para verificação dos valores de E e s acima apresentados.

Reforçando os experimentos de Blak e McKeever (1993) e Souza (2002), no presente trabalho foi constatada a indução de termoluminescência na morganita usando uma só fonte de luz UV de lâmpada de Hg. Hopfield et al. (1963) e outros autores têm usado duas fontes de luz laser, isto permite absorção de dois fótons em tempo muito menor, enquanto que o uso de uma lâmpada de Hg, mesmo de 500 W, requer longo tempo de exposição para se ter o efeito desejado. No mínimo cerca de 60 minutos de irradiação UV é necessário para induzir a TL.

Usando uma lente flint que absorve a luz UV, porém, transparente à luz visível, foi utilizada a lâmpada de Hg não produziu nenhum efeito.

Souza (2002) observou que a intensidade TL do pico de alta temperatura aumenta até cerca de 20 horas de exposição UV, mas, para tempos mais longos a intensidade cai, e muito, devido ao processo de TL fototransferida. As Figuras 5.21 e 5.22 mostram semelhante efeito na morganita; nesta, no entanto, a intensidade máxima acontece em tempo curto da ordem de 200 minutos.

As Figuras 5.23 e 5.25(a) mostram que os tratamentos térmicos em 350°C e 400°C por 30 min e em 600°C por 60 min, antes da irradiação, alteraram o comportamento do cristal, induzindo o pico em 170°C e, talvez, outro na região de 450°C a 500°C. Já o tratamento térmico pré-irradiação em 700°C por 1 h provocou um efeito bem inesperado. Em primeiro lugar, o pico mais proeminente aparece em torno de 250°C, com ombros em 200°C e 300°C. Além disso, a intensidade do pico é muito menor do que aquela observada em amostras tratadas em 350°C, 400°C e 600°C. Os tratamentos

térmicos pré-irradiação em 800°C e 900°C apresentaram resultados semelhantes, indicando que o tratamento térmico em temperaturas $\geq 700^\circ\text{C}$ alteram a estrutura do cristal, sem eliminar sua cristalinidade. Note-se, porém, que o efeito é bem diferente daquele observado com a irradiação-gama após o tratamento térmico.

Porque a irradiação UV produz efeito diferente da irradiação com fótons energéticos (ou com partículas carregadas como elétrons, prótons e partículas alfa) não tem ainda uma explicação.

6.2.- Ressonância Paramagnética Eletrônica.

No presente trabalho, os espectros EPR foram obtidos irradiando as amostras naturais, ou aquelas com TT em 600°C/ 1h, com dose até 2kGy.

O espectro EPR da morganita natural, apresentado na Figura 5.31 (a e b), é caracterizado pelas linhas que aparecem entre 3000 Gauss e 3600 Gauss, sendo as duas do centro de H^0 e as seis típicas de Mn^{2+} , além da linha de Fe^{3+} na vizinhança de $g=2,00$. A intensidade EPR do centro H^0 , em função da potência da microonda (Fig. 5.32) cresce até cerca de 0.3 mW e decresce depois, enquanto que a do Fe^{3+} cresce e parece entrar em saturação além de 30 mW de potência.

Na Figura 5.34, o detalhe do espectro EPR entre 3300 Gauss e 3440 Gauss é apresentado com um complexo de linhas. Edgar e Vance (1997) mostraram que o radical CO_3^- no berilo tem os seguintes valores: $g_{xx}=2,0152$, $g_{yy}=2,0152$, $g_{zz}=2,0051$ com a média $\bar{g}=2,0118$, e que esse centro torna-se instável além de 150°C. A linha indicada 1 na Fig. 5.34 tem $g \sim 2,0143$ e de acordo com o resultado do decaimento isócrono, mostrado na Fig. 5.45, é instável para $T > 150^\circ\text{C}$, desaparecendo completamente em 350°C. Por isso, propõe-se aqui que a linha 1 é devido a CO_3^- .

Segundo Wood e Nassau (1967) o espectro de infravermelho revela moléculas de H_2O e CO_2 nos canais do berilo. Edgar e Vance (1977) acham, por isso, plausível a existência no berilo de CO_3^{2-} e HCO_3^- , que são os precursores de $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^- + e^-$ ou $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^0 + \text{CO}_3^-$. Esse segundo processo parece ser mais provável, pois, H^0 é, em geral, produzido simultaneamente com CO_3^- , embora, como será visto depois H^0 pode ser produzido junto com CH_3 a partir de CH_4 . Por outro lado, como será comentado depois, o centro CO_3^- está associado às bandas características de absorção dos centros maxixe.

Bershov (1970) considerou provável a produção de hidrogênio atômico H^0 e CH_3 pela radiólise de moléculas H_2O e CH_4 , que são encontradas no canal do berilo. O valor

de g de CH_3 por ele encontrado é $2,0000 \pm 0,0005$. Edgar e Vance (1977) obtiveram uma linha de CH_3 com $g_{\parallel} = 2,0051 \pm 0,0003$ e $g_{\perp} = 2,0152 \pm 0,0003$ em 90 K. As linhas EPR, na Figura 5.34 e 5.40, entre 3350 Gauss e 3360 Gauss podem ser a superposição da linha de Fe^{3+} e de CH_3 . A Fig. 5.44 mostra que enquanto a linha de Fe^{3+} decai menos, a de CH_3 decai rapidamente entre 150°C e 450°C. O centro H^0 tem um decaimento similar ao da linha de CH_3 (v. Figura 5.47), o que permite sugerir a hipótese de que, com o tratamento térmico a reação $\text{H}^0 + \text{CH}_3 = \text{CH}_4$ tem lugar.

As linhas de $g=1,9914$ e $g=1,9884$, possivelmente pertencentes a um mesmo centro, crescem com a dose de radiação e decrescem com tratamento térmico entre 150°C e 350°C. É possível que esse centro seja de CO_2^- interagindo com um próton H^+ vizinho.

6.3.- Absorção Ótica.

O espectro de absorção ótica da morganita natural da Figura 5.57 mostra as bandas intensas de absorção por moléculas de H_2O e bandas fracas no infravermelho, além da forte absorção UV para $\lambda < 420$ nm. O tratamento térmico em 700°C por uma hora reduz a absorção UV, recuando o limiar da absorção para 400 nm. Na região do visível, entre 400 nm e 700 nm, Figura 5.58, podem ser observadas as bandas em 480 nm e 555 nm devido a Mn^{2+} , a trinca em 620, 655 e 700 nm atribuída ao centro maxixe e uma banda larga em torno de 820 nm devido ao centro Fe^{2+} . O tratamento térmico em 700°C por uma hora reduz as bandas em 480 nm, 555 nm, 620 nm, 655 nm e 700 nm, mas a de 820 nm pouco se altera, embora se note a variação relacionada à da banda UV.

A Figura 5.59 mostra o efeito do tratamento térmico em 700°C por uma hora no espectro de absorção ótica da amostra natural para $\lambda \leq 400$ nm. O espectro, após o recozimento em 700°C, apresenta uma diminuição da absorção UV para todos os comprimentos de onda entre 180 nm e 350 nm, além de agora mostrar bandas de absorção em torno de 205 nm e 235 nm.

A absorção UV para $\lambda < 400$ nm foi considerada ser devido à transferência de carga [v. Goldman et al (1978)] e envolve Fe^{3+} nos canais. Essa absorção UV, que envolve a violeta e parte do azul e do verde, é responsável pela coloração amarela que o berilo incolor adquire quando é irradiado com uma dose-gama da ordem de centenas de kGy [v. Matthew et al. (1998)].

Os espectros de absorção, na região de 180 a 350 nm da amostra recozida em 700°C por uma hora e irradiada com doses que variam de 1 a 68 kGy estão apresentados na Fig. 5.60. É bem visível o crescimento da banda em 235 nm que, em altas doses, dá a absorção caracterizada pelo patamar no espectro da amostra natural, que começa em ~250 nm e se estende para λ menores até ~180 nm. A banda em 205 nm também cresce, embora menos, e que para altas doses se junta ao patamar acima mencionado.

A medida de AO (figura 5.62-b) indica que, na amostra TT em 600°C/1h, as bandas maxixe só tornam visíveis com irradiação intensa acima de 10kGy. De um lado, o fato da amostra natural apresentar bandas maxixe indica que, a dose natural a que ela foi submetida deve ser superior a 10kGy (em termos de idade geológica, esse fato diz que a morganita aqui estudada deve ter sido formada há mais de 5 milhões de anos). Por outro lado, a amostra natural apresenta sinais EPR na região de 3349 a 3390 Gauss, que crescem com dose-gama de até 2 kGy, tendo sido TT em 600°C/1h, portanto, esses sinais não podem estar relacionadas às bandas maxixe. Em outras palavras, si os centros maxixe são paramagnéticos, os sinais EPR só serão visíveis em amostras TT em 600°C/1h e, depois, irradiadas com dose superiores a 10kGy.

A estrutura UV que se observa tanto na região de patamar entre 180 nm e 250 nm, bem como a que se vê para $\lambda < 180$ nm, pode ser devido a níveis de vibração no modelo de coordenadas de configuração. O cálculo correspondente será um dos temas do plano de trabalho futuro.

As medidas de espectros de absorção de uma amostra recozida em 600°C por 60 minutos, irradiada com dose de 68kGy e, então submetidas a tratamento térmico isócrono (10minutos) entre 100°C e 540°C, mostram que:

- a) A absorção UV larga, observada após a irradiação com uma dose de 20kGy, decresce lentamente entre 100°C e 300°C, mas, de 300°C em diante decresce muito rápido, anulando-se praticamente em 400°C; esse decréscimo pode estar ligado ao pico TL que se observa em 340°C; Segundo Matthew et al. (1998), a absorção ótica UV na região de 200 – 380nm deve-se à transferência de carga UVCT em que, elétrons de ligantes O^{2-} são transferidos para Fe^{3+} no centro do octaedro de O^{2-} , pode-se dizer então que durante o aquecimento de uma amostra de morganita irradiada com alguns kGy (no caso, 20 kGy) haja a seguinte reação:

No processo inverso, por irradiação:

- b) A Figura 5.60 mostra, por outro lado que, há duas bandas de absorção distintas que crescem com a irradiação: a banda em 235 e outra em 205 nm. A Figura 5.63 indica que a banda em 235 nm cresce com a dose, saturando-se completamente bem acima de 70 kGy. Não se sabe e nem se tentou descobrir se estas duas bandas são também devido ao processo UVCT; possivelmente sim.
- c) Segundo o resultado apresentado na Figura. 5.69, as bandas de absorção em 480 nm e 555 nm, devido a Mn^{2+} e a banda em 820 nm de Fe^{2+} crescem com a temperatura no tratamento isócrono, enquanto as bandas Maxixe em torno de 654 nm e 700 nm crescem entre 100°C e $\sim 200^\circ\text{C}$, decrescendo depois a $\sim$ zero em torno de 400°C . Edgar & Vance (1977) e Anderson (1979) propuseram que CO_3^- e NO_3^- no canal do berilo sofrem a seguinte reação durante a irradiação:

e CO_3^- e NO_3 são responsáveis pelas bandas Maxixe. Com o aquecimento entre 100°C e 200°C elas crescem, mas, de 200°C em diante decrescem até se anularem em cerca de 400°C . Matthew et al. (2000) afirmaram baseado nos dados de EPR que, com o aquecimento até cerca de 200°C , Fe^3 sofre redução:

É possível então que:

Aumentando a intensidade das bandas Maxixe. O aquecimento acima de 200°C provoca as reações

CONCLUSÕES

1. No presente trabalho, picos TL em 170°C, 230°C e 340°C foram observados. Eles crescem linearmente para doses baixas e supralinearmente a partir de 10 – 20Gy, como mostra a Fig. 5.6.
2. O pico TL em 230°C é muito pouco intenso e, normalmente não pode ser visto, por estar escondido nas caudas dos dois outros picos; porém, um tratamento isócrono ou um tratamento em 170°C por 5 – 10 minutos evidencia o pico de 230°C.
3. Um tratamento térmico entre 500°C e 900°C (de 100 em 100°C), seguido de irradiação, produziu uma sensibilização do pico em 170°C, atingindo o máximo em 900°C, enquanto os picos em 230°C e 340°C diminuiram a sensibilidade.
4. O espectro de luz TL para qualquer pico TL apresenta uma banda em 610 nm. Isto significa que só há um centro de recombinação, que é o Fe^{3+} .

Fig. 6.1. Elétrons liberados de centros em três níveis, recombina-se com um mesmo centro de recombinação, emitindo luz de 660 nm e dando origem aos 3 picos TL.

A Fig. 6.1 mostra como os elétrons de 3 centros de profundidades diferentes, quando liberados à BC, recombina-se com um mesmo centro de recombinação, emitindo luz TL de 660 nm.

5. Os valores de energia E e fator de frequência s para os três picos TL foram determinados por três métodos, a saber, taxa de aquecimento variável na leitura TL,

forma do pico de Chen e deconvolução. Os dados obtidos pela forma de pico resultaram em valores bem menores do que os esperados: no pico em 220°C, o primeiro e o terceiro métodos deram valores próximos aos esperados, mas, no pico em 360°C, a deconvolução deu valor muito baixo. Não foi investigado o motivo dessa diferença nos valores de E e s conforme o método usado. Serão, posteriormente, obtidos os valores de E e s usando o método de subida inicial que, apesar de mais trabalhoso, é mais confiável.

6. Confirmando os resultados de Blak & McKeever (1993) e Souza(2002), foi observada a indução de termoluminescência pela luz UV de lâmpada de Hg e de Xe. Como a energia de um fóton não é, no caso, suficiente para promover elétrons da BV à BC, foi interpretado o fenômeno como sendo devido à absorção de dois fótons. Em particular, usando um filtro que absorve luz UV e deixar passar a luz visível, foi mostrado que a luz das lâmpadas de Hg e Xe não induzem a termoluminescência.
7. O espectro EPR apresentou, além das linhas conhecidas do centro H^0 , de Mn^{2+} e de Fe^{3+} , linhas complexas entre 3300 Gauss e 344 Gauss. Segundo Edgar & Vance (1977), o centro CO_3^- tem um $\bar{g}$ médio de 2,0118, que se torna instável acima de 150°C, desaparecendo em 320 – 350°C. A linha chamada 1 na Fig. 5.34 com $g \sim 2,0143$ tem esse comportamento, por isso, propõe-se aqui que a linha 1 seja devido a CO_3^- (centro Maxixe).
8. Edgar & Vance (1977) obtiveram $g_{\parallel} = 2,0051 \pm 0,0003$ e $g_{\perp} = 2,0152 \pm 0,0003$ para CH_3 em 90K. As linhas nas Figs. 5.34 e 5.40 entre 3350G e 3360G podem ser superposições das linhas de Fe^{3+} e CH_3 . Segundo o resultado mostrado na Fig. 5.44, enquanto a linha de Fe^{3+} decai pouco, a de CH_3 decai rapidamente depois de 150°C. O centro H^0 tem um decaimento similar ao de CH_3 (Fig. 5.47), por isso é possível que se dê:

9. O espectro de absorção ótica apresenta bandas intensas de absorção por moléculas de H_2O dos canais, outras bandas fracas no infravermelho, e uma forte absorção para $\lambda < 400$ nm. Um tratamento térmico em cerca de 700°C por uma hora reduz drasticamente essa absorção UV e, segundo Matthew et al. (2000) é devido à transferência de carga de O^{2-} ligantes para Fe^{3+} central, processo chamado UVCT. São observadas ainda, bandas fracas em 480 nm e 555 nm de Mn^{2+} , a trinca em

620, 655 e 700 nm do centro Máximo e a banda em 820 nm devido ao Fe^{2+} . O tratamento térmico em 700°C / 1 hora revela nitidamente bandas em 235 nm e 205 nm.

10. A estrutura de absorção UV que se observa para $\lambda < 250$ nm, Fig. 5.66, pode ser devido a níveis de vibração no modelo de coordenadas de configuração. As bandas em 205 nm e 235 nm são devido a níveis eletrônicos.

Trabalhos futuros.

1. Explorar o efeito de irradiação intensa na região de centenas de kGy.
2. Cálculo no modelo de coordenadas de configuração, a estrutura de níveis de energia na região de $\lambda < 250$ nm.
3. Estudar o efeito de VUV no LNLS - Campinas, para energia entre 12 eV e poucas centenas de eV.

BIBLIOGRAFIA.

- Adirovich, E. I. (1956). La formule de Becquerel et la loi élémentaire du d'cline de la luminescence des phosphores cristallins. *J.Phys. Rd.* **17**, 705.
- Agullo-Lopez, F., Catlow, C. R. A. and Townsend, P. D. (1988). Point defects in materials. *Academic Press*.
- Bakakin, V. V. and Rylov, G. M. (1979). *Geokhimiia*, **11**, 1302.
- Bershov, L.V. (1970). Methane And Atomic Hydrogen In Some Natural Minerals, *Geochemistry International USSR*. **7** (5), 853.
- Blak, A. R. (1979). *Efeitos Térmicos nos Espectros de Absorção Ótica e de Ressonância Paramagnética Eletrônica no Berilo Natural*. Tese de doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Blak, A. R., Isotani, S. and Watanabe, S. (1982). Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl. *Phys. Chem. Minerals*. **8**, 161-166.
- Blak, A. R., Pontuschka, W. M. and Isotani, S. (1988), Electron Paramagnetic Resonance of Hydrogen Centers in Natural Beryl, *An. Acad. Bras. Ci.*, **60**: (1).
- Blak, A. R. and McKeever, S. W. S. (1993), Optical Absortion and Thermoluminiscence in Natural Beryl; *Radiation Protection Dosimetry*; **47**,1/4, 95-98.
- Bragg, W. L. and West, L. (1926). The structure of beryl, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$. *Proc. Roy. Soc. London*. **A111**, 691-714.
- Braunlich, P. (1967). Comment on initial rise method for determining trap depths, *J. Appl. Phys.* **38**, 2516 – 2519.
- Buris, R. G. (1985). *Rev Mineral*. **14**, 277.
- Chen, R. (1969), On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves, *J. Appl. Phys.*, **40**, 570

- Chen, R. and McKeever, S. W. S. (1997). *Theory of thermoluminescence and related phenomena*, New Jersey: World Scientific Publishing.
- Cruz, M. T, (1972). Propriedades TL da fluorita brasileira de cor violeta – Tese de Doutorado apresentada ao IFUSP-p. 45-46.
- Dvir, M. and Low; W. (1960). Paramagnetic Resonance and Optical Spectrum of Iridium in Beryl. *Physical Review*. **119**, 1587-1591.
- Edgar, A and Vance; E. R. (1977). Electron Paramagnetic Resonance, Optical Absorption, and Magnetic Circular Dichroism Studies of the CO_3^- Molecular-Ion in Irradiated Natural Beryl. *Physics and Chemistry of Minerals*. **1**, 165-178.
- EMX. (1995). User's manual, Bruker Instruments, Inc.
- Garlick, G. F. J. and Gibson, A. F. (1948). The electron trap mechanism of luminescence in Sulphide and Silicate phosphors, *Proc. Roy. Soc. London A*. **60**, 574-590.
- Goldman D. S. Rossman G. R. and Parkin K. M. (1978), Channel constituents in Beryl, *Phys. Chem. Minerals*, **3**, 225
- Göppert-Mayer, V. M. (1931), Über elementarakte mit zwei quantensprüngen, *Annalen der Physik*, **9**, 273-294.
- Halperin, A. and Braner, A. A. (1960). Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Phys. Rev.* **17**, 408.
- Holuj, F. (1968). EPR Of Mn^{++} In Spodumene .1. Natural Crystals. *Canadian Journal of Physics*. **46**: (4), 287.
- Holuj, F. and Manoogian, A. (1968). Epr Of Mn^{++} In Spodumene .2. Heated Crystals. *Canadian Journal of Physics* . **46**: (4), 303.
- Holuj, F., Thyer, J. R. and Hedjcock, N. E. (1966). ESR Spectra Of Fe^{+3} In Single Crystals Of Andalusite. *Canadian Journal of Physics*. **44**: (3), 509.

- Hoogenstraaten, W. (1958). *Electron traps in zinc-sulphide phosphors*, Philips Res. Rep. **13**, 515.
- Hopfield, J.J., Worlock, J.M., Kwangjai, P. (1963), Two-Quantum absorption spectrum of KI, *Physical Review Letters*, **11**, 9, 414-417.
- Horowitz, Y.S. (1984). *Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry*, vol III, CRC. Florida. Press. Inc.
- Ikeya, M. (1993). *New Applications of Electron Spin Resonance*, edited by Zimmerman, M.R. and Whitehead, N., World Scientific.
- Ikeya, M. and Yamaoka, C. (1991). *Jour. Speal. Soc. of Japan*. **16**, 52.
- Isotani, S., Wagner, W. F., Antonio, R., Blak, A. R. Pontuschka, W. M. Tome, T. and Said R. R. (1990), Decay-kinetics study of atomic hydrogen in a-Si:(H,O,N) and natural beryl. *Physcal Review B*. **42**, (10), 5966-5972.
- Jonas, M. (1997). Concepts and Mehods of ESR dating, *Radiation measurements*, **27**, (56), 943-973.
- Kester, K. L. and White, W. B., Proc. (1966). 5th IMA Meeting, Cambridge.
- Kittel, CH. (1995). *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & Sons.
- Koryagin, V. F. and Grechushnikov, B. N. (1966), *Soviet Physics-Solid State*, **7**, (8), 2010-2012.
- Koryagin, V. F. and Grechushnikov, B. N. (1966). Electron paramagnetic resonance of atomic hydrogen in beryllium. *Soviet Physics-Solid State*, **7**: (8), 2010-2012.
- Liebau, F. (1985). *Structural Chemistry of Silicates*. Germany. Springer –Verlag Berlin Heidelberg.
- Mathew G., Karanth R. V., Gundu Rao T. K. and Deshpande R. S. (1998). Maxixe-type coulour centre in natural colourless beryl from Orisa, India: an ESR and AO investigation. *J. Gemm*, 2614, 238.

- Mathew, G., Karanth, R. V., Gundu, T. K. and Deshpande, R.S. (2000). Colouration in Natural Beryls: A Spectroscopic Investigation. *Journal Geological Society of India*, 56, 285-303.
- Matsuoka, M. (1992). Propriedades dosimétricas do quartzo natural brasileiro e sua aplicação na geocronologia, Tese de Livre Docência. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- May, C. E. and Partridge, J. A. (1964). Thermoluminescence kinetics of alpha irradiated alkali halides, *J. Chem. Phys.* **40**, 1401-1409,
- McKeever, S. W. S. and Chen, R. (1997). Luminescence Models, Radiation Measurements. **27**, (5/6), 625-661.
- Menezes, M. (1989), Termoluminescência Fotoinduzida no Berilo Natural por Radiação Ultravioleta, Dissertação de mestrado apresentada ao IF-USP.
- Mielke, J. E., Siegel, F. R. (ed.), (1979). Review of research on modern problems in geochemistry, vol. 16. Earth Sciences. Int. Ass. Geochem. Cosmochem, UNESCO, 13 – 17.
- Parkin, K. M. and Burns, R.G. (1980). Proc. 11th Lunar Planet, Sci Conf., Geochem. Cosmochem. Acta Supl. 11, 731.
- Perkampus, H. H. (1992). UV-VIS Spectroscopy and its applications. Berlin: Springer-Verlag.
- Randall, J. T. and Wilkins, M. H. F. (1945a). Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions, *Proc. Roy. Soc. A* **184**, 366-389.
- Randall, J. T. and Wilkins, M. H. F. (1945b). Phosphorescence and electron traps. II. The interpretation of long-period phosphorescence. *Proc. Roy. Soc. A* **184**, 390-407.
- Ronov, A. B. and Yanoshevsky, A. A. (1972). The Encyclopedic of Geochemistry and Environmental Sciences. Van Norstrand, N. York, 234-254.
- Singha, R. and Gartia, R.K. (1985). Thermoluminescence of Beryl and Its Analysis; *Phys. Sta. Sol (a)* **87**, 305-310.

- Sinkankas, J. and Read, P. G. (1986). Beryl. London. Butterworths Gem Books.
- Slichter, C. P. Principles of Magnetic Resonance. Third Edition, Springer, Berlin.
- Solntsev, V. P. and Bukin, G. V. (1997), The Color nature of the Mozambique Beryls from rare metal pegmatites; *Geologiya i Geofizika*; 38, (10), 1625-1631.
- Souza, O., (2002), Efeito da radiação UV e gama nas propriedades de absorção ótica, de ressonância paramagnética eletrônica e de termoluminescência na kunzita, tese de doutorado IF-USP.
- Watanabe S. and Morato S. P. (1972). Continuous model for TL traps. *Proc. Of 3rd int. Conf. On Luminescence Dosimetry*, Riso, Dinamarca.
- Wedepohl, K.H. (1971). *Geochemistry*, Holt, Reinhardt and Winston, N. York.
- Weiss, A. and Weiss, A. (1954). Zur Kenntnis der Faserigen Siliciumdioxid-Modifikation. *Z Anorg Allg Chem.* **276**, 95-112.
- Wickoff, R.W.G. (1931). *The Structure of Crystals*, the Chemical Catalog Co. N. York,
- Wood, D. L. and Nassau, K., Am. (1968). The Characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy, *The american Mineralogist*, **53**, 777-800.