

**Universidade de São Paulo
Instituto de Física**

**Estudo de propriedades de luminescência, de
ressonância paramagnética eletrônica e de
centros de cor da pumpelita e de sua correlação
com defeitos pontuais.**

Luiz Tomaz Filho

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Shiguelo Watanabe (IF-USP)

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka (IF-USP)

Profa. Dra. Rosangela Itri (IF-USP)

Profa. Dra. Lara Kuhl Teles (ITA)

Prof. Dr. Antonio Claret Soares Sabioni (UFOP)

Orientador: Prof. Dr. Shiguelo Watanabe

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

***São Paulo
2010***

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

Tomaz Filho, Luiz

Estudo de propriedades de luminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor da pumpelita e de sua correlação com defeitos pontuais. - São Paulo, 2010.

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

Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Ressonância paramagnética de Spin;
2. Termoluminescência; 3. Silicatos (Pumpelita).

USP/IF/SBI-018/2010

A minha esposa
Rosângela de Carvalho Tomaz

Agradecimentos

À minha família, que tanto me ajudou nas horas mais difíceis da minha vida, e que, nos momentos de angústia e adversidades não mediram esforços para me ajudar. Aos meus filhos Thiago e Thais que, durante estes longos anos, me ouviram reclamar esbravejar sem poder entender o que se passava comigo. A minha esposa Rosângela, fiel e companheira, sempre com uma palavra para me confortar e me animar.

Ao meu amigo e irmão Antonio Ap. Diogo Maciel (Fio) (in memoriam) que sempre torceu por mim e hoje descansa com o Senhor.

Ao meu orientador Shiguo Watanabe pela amizade, confiança, dedicação e orientação nesta tese.

Aos amigos Gilberto Marcon Ferraz, José Roberto Paião, Gundu Rao, Henry S. Lavalle, Henry J. Ccallata, Juan Carlos Mitani pelo apoio acadêmico.

Aos companheiros de Grupo: Rene, Walter, Alberto, Nilo, Henry, Roseli; Thiago; Cecilia pelo apoio moral e científico importante durante a presente tese.

Aos engenheiros do CTR-IPEN-SP, Elizabeth Somessari Ribeiro e Carlos Gaia da Silveira pela paciência e colaboração nas inúmeras vezes que, foram necessárias às irradiações das amostras.

A Edna Toledo, pela amizade, apoio e guia para vencer diversos obstáculos durante minha passagem pelo IF.

Ao pessoal técnico e administrativo do DFN e da CPG.

A colaboração do Laboratório de Química e ICP-OES/MS do DMG-IGc-USP.

A meus amigos da FATEC e USJT: Alessandra; Domênico; Djalma; Maria Helena; Wilson Lopes; Toledo; Sandro; Sonia, pela amizade.

Resumo

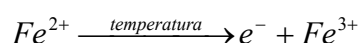
Cristais naturais de pumpelita ($\text{Ca}_8\text{Al}_8(\text{Mg,Fe,Mn,Al})[(\text{SiO}_4)_4/(\text{Si}_2\text{O}_7)_4/(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_4]$), provenientes da mina de Brejui, município de Currais Novos, Rio Grande do Norte, foram investigados através das técnicas de termoluminescência (TL), absorção óptica (AO) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR) com o intuito de entender os efeitos da radiação ionizante e de recozimento em altas temperaturas sobre estes cristais.

As curvas TL obtidas apresentaram cinco picos, 90, 145, 220, 315 e 390 °C, após terem sido irradiadas para uma taxa de aquecimento de 4 °C/s. A decomposição espectral da luz TL foi obtida para todos os picos e apresentou uma emissão centrada em 575 nm e largura à meia altura de 75 nm e outras duas emissões menores em 470 nm e 660 nm indicando que o processo TL pode possuir mais de um centro de recombinação, independentemente das temperaturas dos picos. Em um segundo momento, foi investigado o efeito de diferentes tratamentos térmicos pré-irradiação (500, 600, 700, 800 e 900 °C) nas propriedades TL dos cristais. Somente a intensidade das emissões mostrou ser dependente da temperatura destes tratamentos térmicos, a posição dos quatro picos não foi alterada. Os picos em 220 e 390 °C apresentaram grande sensibilidade ao tratamento térmico.

Uma análise termogravimétrica mostrou que entre 650 e 800 °C houve grande perda de massa envolvida num processo endotérmico, sugerindo uma provável mudança de estado.

O espectro de ressonância paramagnética eletrônica mostra um sinal muito intenso que se estende de 1000 a 6000 Gauss e seis linhas típicas hiperfinas de Mn^{2+} entre 3000 e 4000 Gauss. O sinal EPR gigante é devido à interação dipolo (magnético) – dipolo (magnético) de Fe^{3+} .

Os espectros de AO de amostras recozidas em 600 °C, 700 °C e 900 °C mostram num resultado muito interessante, a banda em torno de 1060 nm, que, é devida a Fe^{2+} muda pouco com o tratamento térmico até 800 °C, mas, entre 800 °C e 900 °C a banda decresce. Nessa região de temperatura, ocorre a reação:



Fe^{2+} perde um elétron e se torna Fe^{3+} . Este processo é, também, responsável pelo aumento muito grande da intensidade EPR na região de $g = 2,0$, em amostras que

sofreram recozimentos em temperaturas acima de 850 °C, Nestas temperaturas, a coloração da pumpelita é também afetada.

Todos os picos TL sofrem fotoesvaziamento (bleaching), quando a amostra irradiada é exposta a luz UV.

Abstract

Natural mineral of pumpellyite, one of the members of epidote group has been investigated.

With chemical formula $(Ca_8Al_8(Mg,Fe,Mn,Al)[(SiO_4)_4/(Si_2O_7)_4/(OH)_8(H_2O,OH)_4])$, the sample here studied was collected from Brejui Mine, Currais Novos County, state of Rio Grande do Norte.

The work was aimed to investigate its thermoluminescence (TL), color centers and electron paramagnetic properties. Annealing at high temperatures, heavy γ irradiation and UV irradiation techniques have been used.

The physical properties of interest are due to the elements composing crystal structure such as Si, Al, Mg, Fe and Mn, however among about twenty elements that can be considered impurities; only Na, K and Cr participate.

The TL glow curve obtained from 600 °C for one hour pre-annealed and then γ -irradiated sample has shown 90, 145, 220, 275 and 390 °C peaks. A heating rate of 4 °C has been used for TL read out. The lowest 90 °C peak is very unstable, however, it is by far the most sensitive one to the irradiation; at 50 Gy γ -dose its peak height is almost 100 times larger. Among others, the 315 °C peak grows faster.

Heat treatments before irradiation increase the sensitivity of TL peaks slowly from 500 to 800 °C, but such increase becomes very large above 800 °C. For example the 390 °C peak sensitivity increases by a factor 100 on going from 500 C to 900 °C annealing.

The spectral analysis of the emitted TL light has shown that there are 470, 575 and 600 nm bands indicating that there are at least three recombination centers. The 575 nm is by far the dominating one. The UV light bleaching has shown that all the TL peaks decay fast up to 10 minutes exposure and a residual TL is left after long time exposure.

The optical absorption spectrum is characterized by four absorption bands in the visible region, one strong and broad band around 1060 nm and several in near IR region. The 1060 nm band is due to Fe^{2+} which around 850 – 900 °C annealing decreases indicating that Fe^{2+} liberates electrons leaving Fe^{3+} .

The EPR spectrum is dominated by Fe^{3+} spin – spin interaction. Mn^{2+} six hyperfine lines superpose Fe line around $g = 2,0$. Under $850 - 900$ °C heating, that broad Fe^{3+} lines becomes stronger and broader due to Fe^{2+} changing to Fe^{3+} .

The EPR intensity of 800 °C annealed sample and then irradiated to 1 kGy γ -dose increases with microwave power, but start saturation around 30 to 40 mW power.

Sumário

RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
1.2 CLASSES DE ÂNIONS DE SILICATOS.....	3
1.3 GRUPO EPIDOTO.....	4
1.3.1 <i>Estrutura Cristalina</i>	4
1.4 ALGUNS ESTUDOS FÍSICOS REALIZADOS SOBRE A PUMPELITA, EPIDOTO E CLINOZOISITA ATÉ AGORA POR OUTROS AUTORES.....	8
2 OBJETIVOS.....	11
2.1 MOTIVAÇÃO DE CARÁTER GERAL.....	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	13
3.1 DEFEITOS PONTUAIS NA REDE CRISTALINA.....	13
3.1.1 <i>Defeitos intrínsecos</i>	13
3.1.2 <i>Defeitos extrínsecos</i>	18
3.2 BANDAS DE ENERGIA EM CRISTAIS IÔNICOS.....	18
3.2.1 <i>Campos auto consistentes de Hartree, estruturas atômicas e bandas de energia nos metais</i> 18	
3.2.2 <i>Bandas de energia em haletos de alcalinos</i>	20
3.3 ESTRUTURA DE BANDA EM CRISTAIS DE SILICATOS.....	22
3.4 ARMADILHAS DE ELÉTRONS E BURACOS. COR E LUMINESCÊNCIA EM CRISTAIS IÔNICOS.....	22
3.5 ABSORÇÃO ÓPTICA.....	23
3.6 LUMINESCÊNCIA NOS SÓLIDOS.....	27
3.6.1 <i>Termoluminescência (TL)</i>	28
3.7 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS POSSÍVEIS NO MODELO DE BANDAS DE ENERGIA.....	30
3.7.1 <i>Equações diferenciais que descrevem as transições que levam a emissão TL</i>	31
3.7.2 <i>Hipótese QE de quase-equilíbrio</i>	32
3.7.3 <i>Equação de Randall & Wilkins de cinética de primeira ordem</i>	33
3.7.4 <i>Modelo de Garlick e Gibson, cinética de segunda ordem</i>	34
3.7.5 <i>Cinética de ordem geral</i>	34
3.8 MÉTODOS PARA CALCULAR E E S DAS CURVAS TL.....	35
3.8.1 <i>Método de $T_m \times T_{stop}$</i>	35
3.8.2 <i>Método de varias taxas de aquecimento</i>	37
3.9 EFEITO UV NOS SILICATOS.....	38
3.10 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE OU EPR).....	39
3.10.1 <i>Introdução a EPR</i>	39
3.10.2 <i>Momento magnético do spin eletrônico</i>	40
3.10.3 <i>O fator g</i>	44
3.10.4 <i>A hamiltoniana do spin eletrônico num campo magnético externo \vec{H} sem interação com o spin do núcleo</i>	45
3.10.5 <i>Forma e simetria dos orbitais</i>	46
3.10.6 <i>Interação hiperfina</i>	48
3.10.7 <i>A hamiltoniana “efetiva” do spin</i>	51
3.10.8 <i>Interação Super hiperfina (Shf)</i>	52
3.11 INTERAÇÃO DIPOLO-DIPOLO MAGNÉTICO.....	54

3.12	TEORIA DO CAMPO CRISTALINO	55
3.12.1	<i>Hamiltoniana no Campo Cristalino</i>	57
3.12.2	<i>Ressonância Paramagnética Eletrônica de Ion de Metal de Transição num Campo Cristalino</i> 63	
3.12.3	<i>Operadores O_k^q de Orbach</i>	63
3.12.4	<i>Hamiltoniana de Spin</i>	65
4	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	66
4.1	AS AMOSTRAS	66
4.2	IRRADIAÇÃO	68
4.2.1	<i>Irradiação com radiação gama</i>	68
4.2.2	<i>Irradiação com radiação UV</i>	69
4.2.3	<i>Irradiação com partículas β</i>	70
4.2.4	<i>Irradiação com elétrons</i>	70
4.3	TERMOLUMINESCÊNCIA	71
4.4	ABSORÇÃO ÓPTICA	75
4.5	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR).....	76
4.6	TERMOGRAVIMETRIA.....	78
4.7	TRATAMENTO QUÍMICO PARA SEPARAÇÃO DE PARTÍCULAS DE HEMATITA.....	78
5	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	80
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	80
5.1.1	<i>Difração de raios-X</i>	80
5.1.2	<i>Difração de Raios X para amostras tratadas termicamente</i>	81
5.1.3	<i>Fluorescência de raios-X</i>	82
5.2	TERMOLUMINESCÊNCIA	83
5.2.1	<i>Curvas de Emissão TL da amostra natural</i>	83
5.2.2	<i>Dependência da TL com a dose de radiação gama da amostra natural e sintetizado</i>	84
5.2.3	<i>Efeito do tratamento térmico antes da irradiação</i>	86
5.2.4	<i>Dependência com a dose de radiação gama após tratamento térmico (TT)</i>	87
5.2.5	<i>Dependência com a dose de radiação com elétrons após tratamento térmico (TT)</i>	89
5.2.6	<i>Dependência com a dose de radiação beta após tratamento térmico (TT)</i>	90
5.3	DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO	91
5.3.1	<i>Método de várias taxas de aquecimento</i>	91
5.3.2	<i>Determinação da energia de ativação E pelo método $T_m \times T_{stop}$</i>	94
5.3.3	<i>Ajuste Teórico da curva experimental</i>	95
5.4	EFEITO DA LUZ ULTRAVIOLETA UV	97
5.5	ESPECTRO DE EMISSÃO TL.....	99
5.6	ABSORÇÃO ÓPTICA	100
5.7	CÁLCULO DAS BANDAS DE AO ATRAVÉS DA TEORIA DO CAMPO CRISTALINO	106
5.8	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR).....	108
5.8.1	<i>EPR da pumpelita natural</i>	108
5.8.2	<i>EPR da pumpelita tratada termicamente</i>	109
5.8.3	<i>Dependência com a dose de radiação gama após tratamentos térmicos</i>	111
5.8.4	<i>EPR em função da potência de microondas</i>	115
5.8.5	<i>Simulação do espectro EPR</i>	116
5.9	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	117
6	DISCUSSÕES	119
6.1	DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	119
7	CONCLUSÕES	127
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	128
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

Lista de Figuras

Figura 1.1 Ilustração de poliedros ligados numa combinação $L(1)$ formando Si_2O_7	2
Figura 1.2 Tetraedro $[SiO_4]$ e octaedro $[SiO_6]$ com dimensões médias [Liebau (1985)].	3
Figura 1.3 Tetraedros e octaedros com diferentes valores de L . $L=0$ (isolado), $L=1$ (um vértice comum), $L=2$ (uma aresta comum), $L=3$ (uma face comum) [Liebau (1985)].	4
Figura 1.4 Vista lateral dos octaedros $M1$, $M2$ e $M3$ estão ligados. Segundo Dollase (1971).	5
Figura 1.5 mostra a estrutura do epidoto e clinozoizita, Dollase (1971).	5
Figura 1.6 Célula unitária da pumpelita segundo Galli & Alberti (1968).	7
Figura 3-1 Ilustração de uma vacância (a) e um defeito intersticial (b) numa espiga de milho.	14
Figura 3-2 Os defeitos tipo Frenkel (a) e tipo Schottky (b) em uma rede cristalina	14
Figura 3-3 Defeitos pontuais tipo Frenkel (a) átomos na posição normal da rede cristalina, (b) átomos deslocados para a posição intersticial.	15
Figura 3-4 Defeito tipo Schottky – (a) átomos na posição normal da rede cristalina, (b) átomos deslocados para a superfície.	17
Figura 3-5 Bandas de elétrons nus em KCl. (a) do cálculo pelo método OPW por Oyame and Miyazawa (1966) (b) pelo método APW por De Cicco (1965, 1967); (c) obtidas dos dados óticos de Phillips (1964).	21
Figura 3-6 Estrutura de banda do KI, segundo Onodera et al. (1966) usando função de Green relativístico.	22
Figura 3-7 Esquema do Modelo de Banda de Energia.	23
Figura 3-8 Representação de um meio absorvedor de ondas.	25
Figura 3-9 Bandas de absorção dos centros F a $20^\circ C$ de alguns cloretos alcalinos.	27
Figura 3-10 (A) Fluorescência; (B) Fosforescência e m estado metaestável.	28
Figura 3-11 Exemplo de um elétron sendo promovido à BC e em seguida recombina-se no CR (a). Exemplo de várias armadilhas sendo promovidas à BC e em seguida recombina-se em um único CR (b).	29
Figura 3-12 - As várias transições de elétron ou de buraco e o processo termoluminescente num diagrama de níveis de energia: (1) processo de ionização, (2) e (3) processo de captura, (4) processo de liberação, (5) processo de recaptura e (6) processo de recombinação e emissão de luz TL.	31
Figura 3-13 – Curva de emissão TL do epidoto irradiado com dose de 500 Gy.	36
Figura 3-14 - Energia de ativação em função da T_{stop}	37
Figura 3-15 A representação da energia de separação de um spin eletrônico desemparelhado na presença de um campo magnético (efeito Zeeman). a) orientação aleatória dos spins sem campo magnético externo e corrente nula ($I=0$), b) orientação parcial na presença de um campo magnético H e c) “flipping” de spins por absorção de microondas e “flopping” de spins. Ikeya, 1993.	41
Figura 3-16 (a) Níveis de energia de um spin eletrônico em função do campo magnético \vec{H} . (b) Para $H = \frac{h\nu}{g\beta}$ ocorre uma absorção da potência, isto é, uma ressonância [retirado de Ikeya (1993)].	42
Figura 3-17 O espectro RPE a) para um único pico (acima) a derivada do sinal (abaixo) b) sinal RPE com 6 picos e suas derivadas. Marfunin, 1975.	43

<i>Figura 3-18 O espectro EPR de estrutura fina para íons com spin $S= 3/2$ num campo cristalino axial com $H // z$; para o Cr^{3+} Marfunin, 1975.</i>	44
<i>Figura 3-19 Superfície de contorno de orbitais atômicos. Cada função de onda tem sinal + ou - indicado na figura, Fyfe W. S. (1964).</i>	47
<i>Figura 3-20 Mostra os níveis de energia do Fe^{3+} no campo magnético externo.</i>	48
<i>Figura 3-21 Ilustra os níveis de Mn^{2+} de energia no campo magnético externo.</i>	50
<i>Figura 3-22 Espectro de um espodumênio natural, contendo Mn^{2+}.</i>	53
<i>Figura 3-23 As linhas Super hiperfinas do Mn^{2+} com 8 núcleos de F na vizinhança ($2mI+1=2.8.1/2+1$) Marfunin, 1975.</i>	53
<i>Figura 3-24 Coordenadas esféricas relativas ao ligante i e elétron j.</i>	58
<i>Figura 3-25 Diagramas de Tanabe-Sugano, para os grupos d_3, d_4 e d_5.</i>	61
<i>Figura 3-26 Representação dos orbitais $3d$.</i>	62
<i>Figura 4-1 Foto da amostra de pumpelita utilizada neste trabalho.</i>	67
<i>Figura 4-2 Gerador de raios X de 3 kW da Zeiss-Jena, com duas torres:(i) Difrátômetro IRIS URD-6 com geometria Theta-2Theta(ii) Câmara de Debye-Scherrer e de Laue</i>	68
<i>Figura 4-3 Difrátômetro de raios-X modelo MiniFlex II, fabricado pela Rigaku.</i>	68
<i>Figura 4-4 Os dois irradiadores de fonte de ^{60}Co utilizados: (a)Fonte Panorâmica, (b)fonte "Gamma Cell" do IPEN-SP</i>	69
<i>Figura 4-5 Aparato utilizado para irradiação das amostras de pumpelita com UV.</i>	70
<i>Figura 4-6 Irradiador beta tipo 733 LSE com fonte Sr^{90}</i>	70
<i>Figura 4-7 Acelerador Industrial de Elétrons fabricado pela RDI, modelo JOB 307, energia de 1,5 MeV e potência de 97,5 kW.</i>	71
<i>Figura 4-8 Diagrama de blocos do leitor TL para emissões intensas e obtenção do espectro TL [Ferraz (2000)].</i>	72
<i>Figura 4-9 Foto do arranjo experimental do leitor TL para obtenção do espectro de .</i>	73
<i>Figura 4-10 Curva de sensibilidade relativa do monocromador e a sensibilidade absoluta da fotomultiplicadora.</i>	74
<i>Figura 4-11 A leitora de TL Daybreak 1100 acoplado a um computador para a aquisição dos dados.</i>	74
<i>Figura 4-12 Espectrofotômetro Cary-Varian 500 do LACIFID.</i>	75
<i>Figura 4-13. Diagrama de bloco.</i>	77
<i>Figura 4-14 Foto do espectrômetro de EPR Bruker.</i>	77
<i>Figura 4-15 Foto da Termobalança Setaram Labsys™.</i>	78
<i>Figura 5-1 Difrátograma de raios-X da amostra natural do cristal de pumpelita.</i>	81
<i>Figura 5-2 Difrátograma de raios-X da amostra natural do cristal de pumpelita, tratada termicamente.</i>	81
<i>Figura 5-3 Curva de emissão TL da Pumpelita Natural com pico em 390 °C.</i>	83
<i>Figura 5-4 Curvas de emissão TL do epidoto natural com picos entre 290 e 430 °C.</i>	84
<i>Figura 5-5 Curva de emissão TL da amostra natural de pumpelita com doses adicionais de 5 até 500 Gy.</i>	84
<i>Figura 5-6 TL Comparativa entre as amostras naturais e as amostras sintetizadas.</i>	85
<i>Figura 5-7 Pumpelita sintetizada com doses de 1 até 5 kGy.</i>	86
<i>Figura 5-8 Curvas de emissão TL da pumpelita tratada como indicado e irradiadas com dose de 3 kGy.</i>	87
<i>Figura 5-9 Pumpelita tratada termicamente a 600 °C mais doses de 50 até 500 Gy.</i>	88
<i>Figura 5-10 Curvas de emissão TL das amostras tratadas termicamente em 600 °C durante uma hora e irradiadas com doses adicionais variando entre 500 e 2000 Gy.</i>	88

<i>Figura 5-11 Epidoto natural tratado termicamente a 600 °C e irradiados com doses de raios gama de 5 a 500 Gy.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 5-12 Curvas de emissão TL das amostras tratadas termicamente em 600 °C durante uma hora e irradiadas com elétrons com doses adicionais variando entre 500 e 3000 Gy.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 5-13 Curvas de emissão TL das amostras tratadas termicamente em 600 °C durante uma hora e exposta a radiação beta por tempos de 1 a 20 min.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 5-14 Curvas de emissão TL da pumpelita, com varias taxas de aquecimento... 92</i>	<i>92</i>
<i>Figura 5-15 Gráfico de $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ em função de $\frac{1}{T_m}$ para determinação da energia de ativação dos picos 1, 2, 3 e 4 da pumpelita natural com dose adicional de 1kGy, pelo método de várias taxas de aquecimento.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 5-16 Energia de ativação para os picos TL da amostra de pumpelita.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 5-17 Ajuste dos picos TL na amostra de pumpelita usando cinética de primeira e segunda ordem.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 5-18 Curva de emissão TL da pumpelita natural tratada termicamente a 600 °C por 1 hora e submetida à exposição de luz gerada por uma lâmpada de Hg.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 5-19 Curva de emissão TL da pumpelita natural tratada termicamente a 600 °C por 1 hora irradiadas com dose de 2 kGy e submetida à exposição de luz gerada por uma lâmpada de Mercúrio.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 5-20 Curva de decaimento da pumpelita tratada termicamente(TT) a 600°C por uma hora irradiadas com dose de 2 kGy e submetida à exposição de luz gerada por uma lâmpada de Mercúrio.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 5-21 Espectro de emissão TL da pumpelita natural tratada termicamente a 600 °C por uma hora e irradiadas com dose de 5 kGy.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 5-22 Espectro de absorção óptica na região do UV-visível e Infravermelho da amostra natural de pumpelita.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 5-23 Espectro de absorção óptica na região do UV-visível e infravermelho da amostra de pumpelita TT a 600 °C por uma hora e irradiada com diversas doses.</i>	<i>102</i>
<i>Figura 5-24 Representação gráfica da intensidade de absorção versus doses de irradiação.</i>	<i>102</i>
<i>Figura 5-25 Foto da pumpelita após sucessivos tratamentos térmicos.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 5-26 Espectro de absorção óptica na região do UV- visível e infravermelho da amostra de pumpelita com diferentes tratamentos térmicos.</i>	<i>104</i>
<i>Figura 5-27 Representa o gráfico da intensidade de absorção versus temperatura. ...</i>	<i>105</i>
<i>Figura 5-28 Bandas de AO do Mn³⁺.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 5-29. Espectro de AO da pumpelita com as bandas de Fe³⁺ e Cr³⁺.</i>	<i>106</i>
<i>Figura 5-30 Espectro EPR da amostra de pumpelita natural.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 5-31 Espectro EPR da amostra de pumpelita/epidoto natural e natural tratada quimicamente.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 5-32 Espectros EPR da pumpelita com diferentes tratamentos térmicos, entre 1000 e 6000 Gauss.</i>	<i>110</i>
<i>Figura 5-33 espectro da parte central, entre 3000 e 3800 Gauss</i>	<i>110</i>
<i>Figura 5-34 Espectro EPR da pumpelita natural e mais doses adicionais.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 5-35 Espectros EPR da pumpelita tratada termicamente a 600 °C e doses adicionais entre 500 e 3000 Gy.</i>	<i>112</i>
<i>Figura 5-36 Espectros EPR da pumpelita tratada termicamente a 900 °C e doses adicionais entre 500 e 3000 Gy.</i>	<i>112</i>

<i>Figura 5-37 Curva de saturação de EPR da pumpelita TT 600 °C por uma hora e mais doses adicionais entre 500 e 3000 Gy.</i>	113
<i>Figura 5-38 Espectro da pumpelita natural tratada termicamente com temperaturas variando de 500 °C a 900 °C e mais dose adicional de 3000 Gy.</i>	114
<i>Figura 5-39 Comparação entre Pumpelita tratada termicamente a 600 °C por uma hora, Natural e TT a 600 °C mais doses.</i>	114
<i>Figura 5-40 Estudo dos sinais EPR observados para pumpelita em função da potência de microondas. O cristal natural foi submetido a um tratamento térmico a 800 °C e irradiado com dose de 1 kGy.</i>	115
<i>Figura 5-41 Curva de saturação da pumpelita TT 800 °C e irradiada com dose de 1 kGy.</i>	116
<i>Figura 5-42 O espectro EPR mostrando as 6 linhas hiperfinas do Mn²⁺ e duas linhas de uma possível transição proibida.</i>	116
<i>Figura 5-43 Curvas TG e DTA registradas a partir de análise da pumpelita sob atmosfera de ar sintético.</i>	117
<i>Figura 6-1 Curvas de decaimento isocrônico do centro - E₁' de [AlO₄/h] e [TiO₄/h] extraídas de Toyoda e Ikeya (1991).</i>	125

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1.1 Alguns exemplos de pumpelita em mol%.</i>	7
<i>Tabela 3.1 O campo magnético ressonante H_0 para o sinal em $g=2$ em típicas bandas de frequência de microondas (comprimento de onda) utilizando $h\nu=g\beta H_0$. Ikeya, 1993.</i>	42
<i>Tabela 3.2 Termos mais baixos do íon do Cr^{3+}.</i>	60
<i>Tabela 5.1 Porcentagens de óxidos componentes analisadas em mol% e as principais impurezas analisadas em ppm (a partir do Bário Ba).</i>	82
<i>Tabela 5.2 Valores da energia de ativação (E) e o fator de frequência (s).</i>	94
<i>Tabela 5.3 Valores da energia de ativação (E).</i>	95
<i>Tabela 5.4 Valores da energia de ativação (E) e fator de frequência (s).</i>	96
<i>Tabela 5.5 Atribuições dos espectros dos picos para transições e parâmetros do campo cristalino do cromo em pumpelita.</i>	107
<i>Tabela 5.6 Atribuições dos espectros dos picos para transições e parâmetros do campo cristalino do Ferro em pumpelita.</i>	107
<i>Tabela 6.1 Tabela posição em T dos picos para diferentes taxas de aquecimento.</i>	120
<i>Tabela 6.2 E, s, obtidos pelos métodos de diferentes taxas de aquecimento, de $T_{mx}T_{stop}$ e de ajuste teórico por MathCad.</i>	121

1

INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

O solo brasileiro é riquíssimo em minerais, entre os quais se destacam o quartzo e os silicatos. Muitos deles foram investigados do ponto de vista da Geologia/Mineralogia, mas, excetuando de alguns poucos, da maioria não foi feito o estudo das suas propriedades físicas.

Os silicatos formam o maior grupo de minerais, cujo estudo é feito colocando-os numa ordem conveniente, isto é, classificando-os em grupos, obedecendo às características comuns. Como o termo conveniente significa a classificação, não é um fim por si só, mas, para satisfazer um propósito. Como há propósitos diferentes, haverá diferentes classificações, ver Liebau (1985).

Assim, os critérios de estrutura atômica e a química dos silicatos podem ser usados, pois, em seus estudos, a composição química e a natureza das ligações (covalência e iônica) são importantes. Não menos importantes são as presenças de átomos estranhos à composição básica do mineral.

Por outro lado, a estrutura atômica é dependente das propriedades químicas de seus constituintes, por isso, o uso da estrutura atômica como um dos critérios de classificação é satisfatório.

Os silicatos são também classificados, pelos tipos de poliedros de coordenação e pelos modos com que esses poliedros estão ligados.

O ânion predominante e aglomerado aniônico são bases de classificações químicas. Há então os haletos, os óxidos, os carbonatos, etc. e, para o presente trabalho,

são importantes os silicatos e os sorosilicatos. A importância desses últimos está calcada no fato de que o oxigênio, o silício, ferro, magnésio e o alumínio são os elementos dominantes da Terra.

Uma classe de minerais é, em geral, subdividida em subclasses com estruturas similares.

Quando os tetraedros $[\text{SiO}_4]$ constituem a parte aniônica, têm-se os tetraoxosilicatos, enquanto que os octaedros $[\text{SiO}_6]$ formam os chamados hexaaxosilicatos. Os tetraoxosilicatos constituem uma grande maioria na natureza dos silicatos e, embora poliedros mais complexos sejam teoricamente possíveis, não foi encontrado nenhum exemplar até hoje.

Nos sorosilicatos, todos os minerais deste grupo são isoestruturais, estão arranjados segundo o eixo b e são geralmente monoclinicos. A estrutura combina, simultaneamente, tetraedros de SiO_4 independentes e grupos Si_2O_7 figura 1.1 próprios dos sorosilicatos. Os alumínio coordenados tetraedricamente podem fazer parte da estrutura básica. O alumínio é, por outro lado, um elemento, freqüentemente encontrado como íon estranho ao cristal base, substituindo o íon Si^{4+} no tetraedro $[\text{SiO}_4]$.

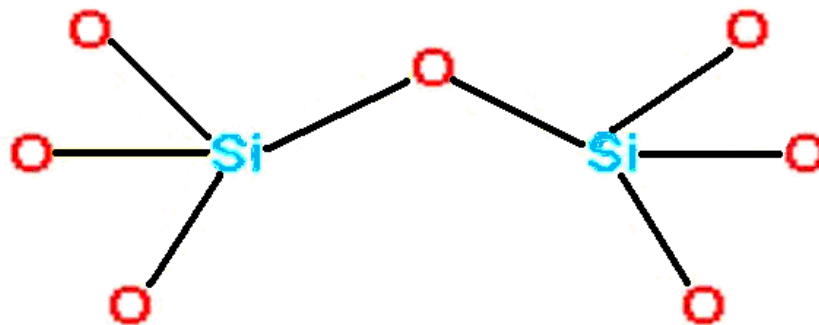


Figura 1.1 Ilustração de poliedros ligados numa combinação L(1) formando Si_2O_7 .

Um silicato pode ser escrito segundo duas fórmulas químicas:

- i) $\text{M}'_r \text{M}''_{r'} \dots \text{Si}_s \text{O}_t$, onde (') indica monovalência, e (''), divalência, etc.
- ii) $q' \text{M}'_r \text{O}, q'' \text{M}''_{r'} \text{O}, \dots, s \text{SiO}_2$

Isto mostra que, os silicatos são caracterizados por ligações $\text{Si} - \text{O} - \text{M}$, onde os cátions M podem ser mono, di, tri, tetra até pentavalentes, e que podem ser metálicos a fortemente não metálicos. Os raios desses íons M podem variar muito.

Como os íons metálicos têm, em geral, raios maiores e valência menor do que o silício, as ligações M – O são mais fracas que as ligações Si – O, por isso, os íons Si^{4+} se interagem com os íons de oxigênio mais fortemente do que os íons metálicos. Assim, formam tetraedros $[\text{SiO}_4]$ com uma distância média $\langle d(\text{Si} - \text{O}) \rangle = 0,16 \text{ nm}$ e coordenação 4. Como já foi mencionado, os silícios podem formar octaedros $[\text{SiO}_6]$ com $\langle d(\text{Si}^{6+} - \text{O}) \rangle = 0,177 \text{ nm}$, figura 1.2.

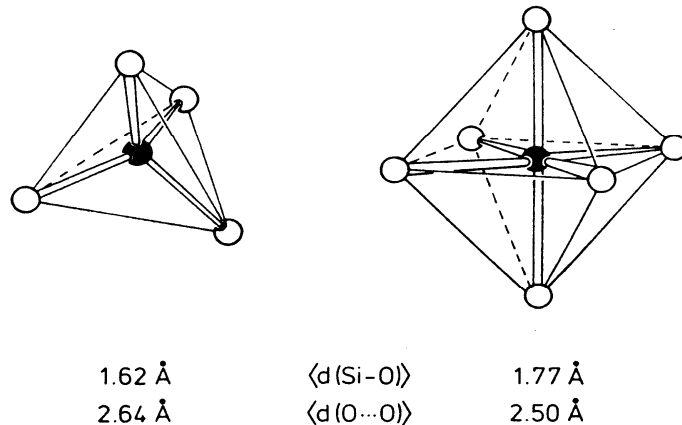


Figura 1.2 Tetraedro $[\text{SiO}_4]$ e octaedro $[\text{SiO}_6]$ com dimensões médias [Liebau (1985)].

1.2 Classes de ânions de silicatos

Um poliedro $[\text{SiO}_n]$ é considerado um ânion de silicato. As seguintes classificações de ânions de silicato são consideradas por Liebau (1985).

a) Segundo o número de coordenação do Si

Em princípio, ao Si pode ser atribuído número de coordenação de um a seis, na prática somente quatro e seis são encontrados. Tem-se, portanto, o tetraedro $[\text{SiO}_4]$ e o octaedro $[\text{SiO}_6]$. O número de coordenação é indicado com NC.

b) Segundo o número de ligação dos poliedros

Um poliedro $[\text{SiO}_n]$ pode ter em comum zero, um, dois e três íons de oxigênio com um poliedro vizinho, significando que os poliedros vizinhos podem ter em comum um vértice, uma aresta ou uma face. Se L indica o número de ligações, L pode ter valores 0, 1, 2, ou 3. A figura 1.3 mostra as ligações $L = 0, 1, 2$ ou 3 para $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{SiO}_6]$.

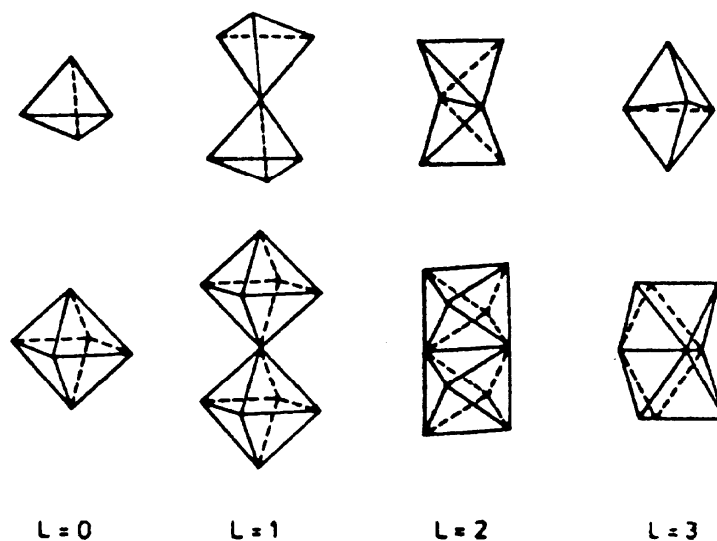


Figura 1.3 Tetraedros e octaedros com diferentes valores de L . $L=0$ (isolado), $L=1$ (um vértice comum), $L=2$ (uma aresta comum), $L=3$ (uma face comum) [Liebau (1985)].

c) Segundo o número de conexão de poliedros

Um poliedro $[\text{SiO}_4]$ ou $[\text{SiO}_6]$ pelo número de outros do mesmo gênero, aos quais está ligado por meio de oxigênios comuns define a grande conexão. O tetraedro $[\text{SiO}_4]$ pode ter oxigênios comuns com até quatro tetraedros $[\text{SiO}_4]$. O número s de elementos que podem ser vértices, arestas ou faces, pode variar de zero a seis e, o poliedro é chamado então, de singular, primário, secundário, terciário, quaternário, quinário e senário, respectivamente indicado com $Q^0, Q^1, \dots, Q^5, Q^6$.

1.3 Grupo Epidoto

1.3.1 Estrutura Cristalina

O grupo epidoto, ao qual pertence a pumpelita, frenita, piemontita, allanita, lawsonita, zoisita, clinozoisita, etc., tem como representante principal, é claro, o epidoto de fórmula química : $\text{Ca}_2 \text{Al}_2\text{O}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{OH}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$. Semelhantemente ao epidoto, a pumpelita cristaliza-se no sistema monoclinico, grupo espacial $P2/m$.

Esses minerais têm em comum, as seguintes características:

- O cristal básico é formado de tetraedros simples $[\text{SiO}_4]$, de tetraedros duplos $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, de Ca_2O_2 e de $[\text{Al}_2(\text{O}, \text{OH})_3]$, Fig. 1.5;

- b) A estrutura cristalina contém cadeias, paralelas a y, de dois tipos de octaedros com arestas comuns. Uma de octaedros M_2 e outras de octaedros M_1 e M_3 que se estendem paralelos a y, figura 1.4. O tetraedro $[\text{SiO}_4]$ e o tetraedro duplo $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ servem de ponte aos octaedros abaixo, na direção z figura 1.5;

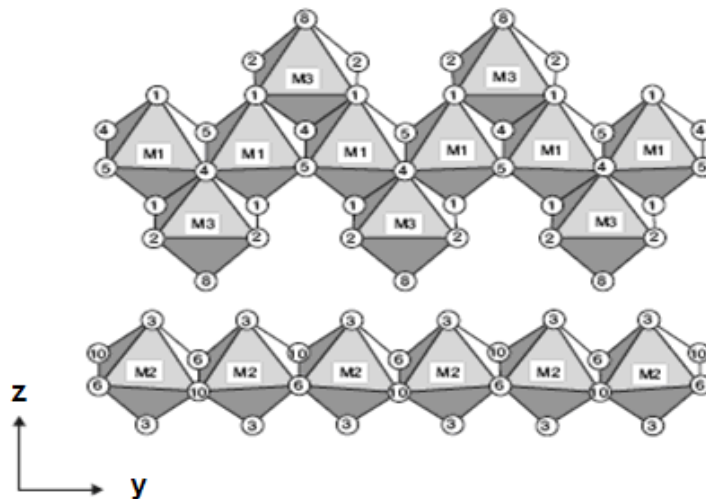


Figura 1.4 Vista lateral dos octaedros M_1 , M_2 e M_3 estão ligados. Segundo Dollase (1971).

- c) Cavidades (A) relativamente grandes dentro dessa estrutura são ocupadas, em geral, por cátions de Ca, com coordenação 9 ou 10; sitio A na estrutura da Fig.1.5.

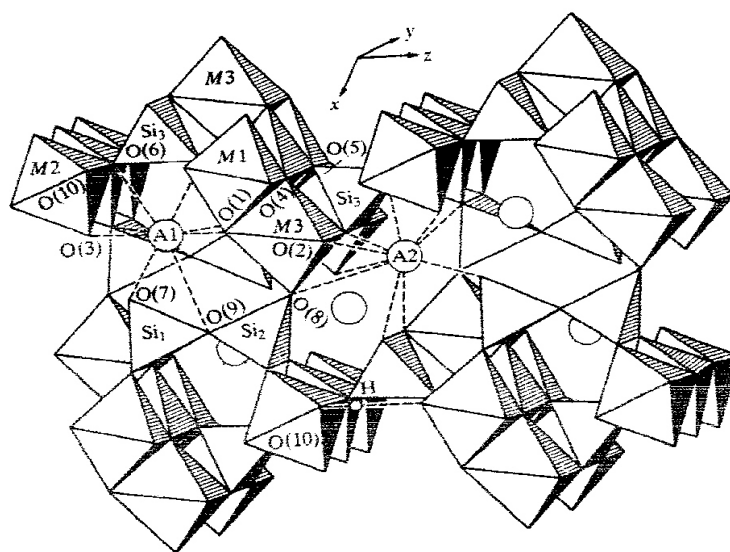


Figura 1.5 mostra a estrutura do epidoto e clinozoizita, Dollase (1971).

Excetuando a zoisita e a lawsonita, que têm simetria ortorrômbica, os outros membros do grupo epidoto são monoclinicos.

A fórmula química do epidoto é: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{OH}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$ tendo simetria monoclinica, como já foi mencionado.

A Fig. 1.5 que na realidade, é de epidoto e clinozoisita, mostra as cadeias dos octaedros (M2) com arestas comuns, as cadeias de octaedros (M1) com as de octaedros (M3) de um e de outro lado de (M1) ao longo da direção y, como já foi dito, mas é valido também para a pumpelita.

A ocupação não randômica do sítio octaédrico resulta da preferência do Al pelo sítio M2 coordenado por OH e, da preferência dos íons maiores Fe^{3+} e Mn^{3+} pelo sítio M3 maior e mais distorcido, Ito (1954).

A localização dos átomos H não tem sido determinada de modo sem ambigüidade; a consideração de equilíbrio das valências indica que o grupo OH se acha no sítio O (10), figura 1.5.

A estrutura da pumpelita (pumpellyite), $\text{Ca}_8\text{Al}_8(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al})[(\text{SiO}_4)_4/(\text{Si}_2\text{O}_7)_4/(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_4]$, foi estudada primeiramente por Palache & Vassar (1925) e um estudo mais detalhado sobre a pumpelita foi feito por Coombs (1953). Uma descrição da estrutura do cristal pouco refinada foi apresentada por Gottardi (1965). Já, Galli & Alberti (1968) estudando a pumpelita proveniente de Sonoma, Califórnia-USA, determinaram os parâmetros da célula unitária com os seguintes valores: $a = (8,83 \pm 0,01) \text{ \AA}$, $b = (5,90 \pm 0,01) \text{ \AA}$, $c = (19,17 \pm 0,02) \text{ \AA}$ e $\beta = (97^\circ 7' \pm 5')$, figura 1.6, parâmetros estes similares aos encontrados por Coombs (1953), Artioli e Fumagali (1999).

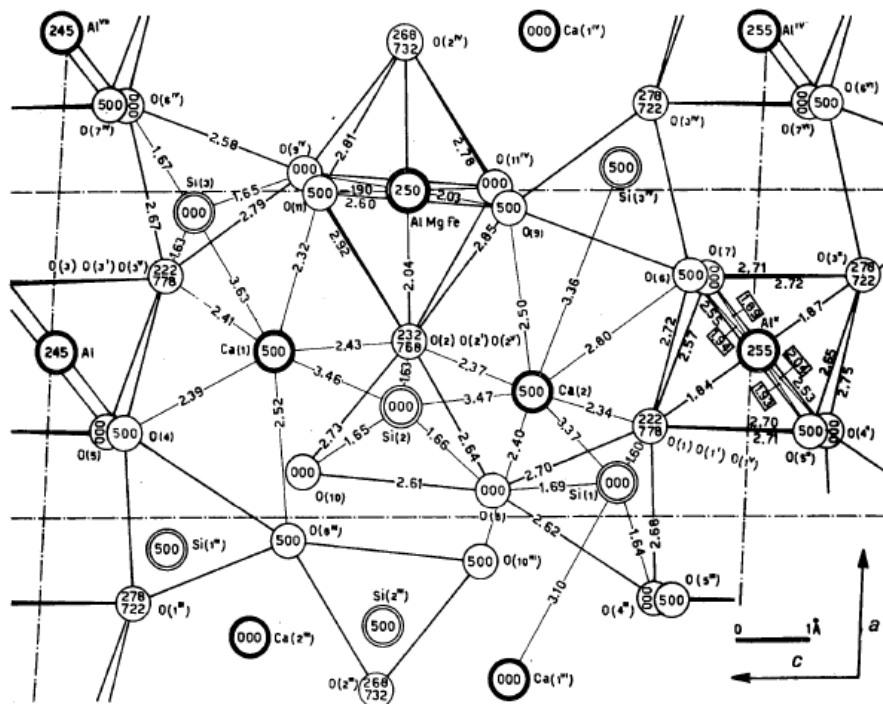


Figura 1.6 Célula unitária da pumpelita segundo Galli & Alberti (1968).

Embora a maioria das pumpelitas apresentem uma variação composicional moderada, é possível acontecer uma considerável substituição $Al^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ como pode ser visto na tabela 1.1.

Tabela 1.1 Alguns exemplos de pumpelita em mol%.

Amostras	(1) Escócia	(2) Itália	(3) Suécia
SiO ₂	37,20	35,75	34,0
TiO ₂	0,18	0,12	0,10
Al ₂ O ₃	24,84	18,70	1,3
Fe ₂ O ₃	2,02	4,10	29,6
FeO	3,11	2,80	8,7
MnO	0,12	0,05	0,2
MgO	2,70	3,12	0,2
CaO	22,91	20,72	22,0
Na ₂ O	0,22	0,44	-----
K ₂ O	-----	0,06	-----
H ₂ O ⁺	6,60	6,63	4,69

A fórmula geral pode ser escrita:

$W_2XY_2Z_3(O, OH)_4$, onde $W = Ca, Na, K$; $X = Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Mn, Al$; $Y = Fe^{3+}$ e $Z = Si$.

A ampla variação nas propriedades ópticas, da série de pumpelita, está relacionada ao teor de ferro. Por exemplo, o índice de refração varia de (1,68) em minerais pobres em ferro até (1,83) na pumpelita proveniente da Suécia, rica em ferro. A coloração do mineral é, também, dependente do teor de ferro. A cor azul-verde é devido ao alto teor de ferro.

As publicações existentes sobre pumpelita são na maioria, de natureza geológica – mineralógica citemos duas delas:

- a) Brown, E. H. & Ghant, E. D. (1983) – Mineralogy and phase relations in the blueschist facies of the Black Butte and Ball Rock area, northern California Coast Ranger. Amer. Min. **68**, 365 – 372.
- b) Schiffman, P. & Lion, J. G. (1983) – Shynteses of the Fe - pumpellyite and its stability relations with epidote. J. Metamorphic Geol. **1**, 91 – 101.

1.4 Alguns estudos físicos realizados sobre a pumpelita, epidoto e clinozoisita até agora por outros autores

Khalifa et al. (1987a, 1987b e 1988) investigaram os efeitos de danos induzidos pelas radiações naturais e de laboratório nas propriedades de termoluminescência de esfênio e epidoto. Partículas-alfa e 4He de 30 MeV foram aplicadas. As amostras naturais que receberam partículas- α apresentaram uma redução nos componentes espectrais na região de 400-500 nm (azul), comparado com os espectros de amostras, não irradiadas.

O dano radioativo, segundo esses autores, diminui a sensibilidade TL. Foi observado, também, que um tratamento térmico em 600 °C por uma hora, decresce o fotoesvaziamento (bleaching) pela luz UV e, aumenta a eficiência de PTTL (TL fototransferida) de pumpelita.

Taran (2000) fez um estudo comparativo entre andradita e epidoto, mostrando que a temperatura e a pressão produzem um efeito que mudam o campo cristalino. No epidoto o efeito da transição por temperatura e pressão independente do campo

crystalino e é muito menor do que na andradita. Por outro lado a pressão no epidoto produz um efeito na energia alta que muda a transição ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4G)$, indicando um grande aumento no campo cristalino Dq e uma compressibilidade de Fe^{3+} em sítios octaédricos M3 com pressões da ordem de 75 GPa.

Artioli et al. (1996) fez um estudo em dois tipos de pumpelita ricos em manganês provenientes da Itália. A distribuição dos cátions Mn ao longo dos dois sítios octaédricos cristalograficamente independentes X e Y, e dos seus estados de oxidação predominantes, foram determinados por refinamento Rietveld de amostras em pó de vários conjuntos de dados coletados em diferentes comprimentos de onda para cada amostra através de raios X síncrotron.

Os resultados indicam que na pumpelita o Mn está distribuído em ambos os sítios octaédricos e os coeficientes de dispersão anômala mostram claramente que os dois Mn diferindo no estado de valência estão separados: O Mn^{2+} prevalece em sítios de simetria octaédrica X e o Mn^{3+} prevalece em sítios octaédricos Y. Estes resultados confirmam a relação entre os sítios particionados e os estados de oxidação dos elementos de transição da pumpelita que, foi anteriormente proposto para explicar a distribuição de cátions de Fe na estrutura cristalina

Ito et al (1954) Fizeram um estudo detalhado sobre a estrutura do epidoto verificou-se que os sítios M3 são essencialmente largos e muito mais distorcidos que os sítios M1 e M2.

Dollase (1968) fez um estudo da estrutura do cristal refinado de epidoto, foi observado que a estrutura cristalina possui cadeias contínuas de octaedros paralelos ao eixo y, (figura 1.5). As posições octaédricas distintas M1, M2 e M3, são normalmente ocupadas por Al nos sítios (M1 e M2) e por Al ou Fe^{3+} em sítios M3. Nota-se que estas cadeias octaédricas estão ligas por tetraedros de SiO_4 (T3) e grupos Si_2O_7 (T1 e T2) nas direções x e z, pode-se ver também que, o Ca ocupa os sítios A1 e A2.

White (1966) fez uma nova interpretação do espectro de absorção óptica do epidoto. Verificou que a banda Fe^{2+} em posição octaédrica ocorre conforme o esperado, embora seja muito mais fraca, sugerindo que relativamente pouco do ferro está no estado Fe^{2+} . A banda relativamente forte de 16500 cm^{-1} é novamente atribuída ao Fe^{3+} .

O autor chama a atenção para uma banda larga em torno de 3350 cm^{-1} , que embora obscurecida pelo íon hidroxila (OH), também pode ser devido à presença do Fe^{2+} .

Burns (1967) efetuou medidas de susceptibilidade magnética à temperatura ambiente pelo método Guoy e estas medidas indicaram que o Fe^{3+} , Mn^{3+} e Cr^{3+} estão em “altos estados eletrônicos de transição” na estrutura do epidoto, e as transições eletrônicas observadas no espectro de absorção se dão nesta base.

Os espectros polarizados, medidos no intervalo de $4000 - 22000 \text{ cm}^{-1}$ por um microscópio de polarização, mostraram distintamente que o epidoto apresenta um certo pleocroísmo. Este pleocroísmo se correlaciona com a presença de íons em sítios de coordenação distorcida. Coeficientes de extinção de Fe^{3+} em epidoto são superiores aos de outros Fe (III), indicando que os íons Fe^{3+} podem ocupar o centro não simétrico (A1, Fe). Mostrou também evidências de que o aumento de Fe^{3+} no conteúdo provoca uma distorção do sexteto octaédrico (A1, Fe), sugerindo um possível mecanismo para a transição zoisita - clinozoisita.

Os espectros de A1-Mn foram interpretados em termos de contribuições intensa de íons Mn^{3+} em centro não simétrico (A1, Fe) local, e as contribuições fracas de íons Mn^{3+} nas posições AlOH. Os espectros de A1-Cr mostram espectros idênticos aos do epidoto com bandas de absorção fracas, atribuídos aos íons Cr^{3+} em posições de centro simétrico. A absorção nesta região ($4000 - 22000 \text{ cm}^{-1}$) deve-se principalmente às transições eletrônicas entre níveis de energia dos orbitais d.

Nagashima et al (2007) fizeram um estudo sobre a presença de cromo em sítios octaédricos na estrutura do epidoto proveniente de Shikoku no Japão, utilizando as técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de absorção óptica e espectroscopia Mössbauer. Estes estudos espectroscópicos mostraram que o Fe^{3+} e o Cr^{3+} estão localizados em sítios octaédricos e também foi confirmada a presença do V^{3+} em sítios octaédricos. Foram efetuados os cálculos para determinação das possíveis posições das bandas do Cr^{3+} , usando o diagrama de Tanabe-Sugano.

Pouquíssimos trabalhos sobre termoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica na pumpelita são encontrados na literatura.

2

Objetivos

2.1 Motivação de caráter geral

O solo brasileiro é riquíssimo em minerais, entre os quais se destacam o quartzo e os silicatos. Muitos deles foram investigados do ponto de vista da Geologia/Mineralogia, mas, excetuando alguns poucos, da maioria não foram feitos os estudos das suas propriedades físicas.

A unidade estrutural de qualquer cristal de silicato é o tetraedro (SiO_4) que é um anion. A associação de um, dois ou mais tetraedros que desempenham a função de um anion dá origem a uma variedade muito grande de silicatos, com propriedades físicas distintas, daí o interesse de estudar mineral de silicatos naturais brasileiros, cujas amostras possam ser adquiridas.

Além de estudos de caráter básico e acadêmico, aplicações como em cerâmicas, sensores, dosimetria da radiação, datação arqueológicas e geológicas são, também possíveis.

2.2 Objetivos Específicos

Especificamente, serão estudadas as propriedades físicas de PUMPELITA (EPIDOTO) naturais, no que concerne à luminescência termicamente estimulada (TL), a ressonância paramagnética eletrônica (RPE, EPR em inglês) e a absorção óptica (AO).

Essas propriedades dependem de:

- a) defeitos pontuais intrínsecos e extrínsecos,

- b) do campo cristalino no caso de EPR e centros de cor,
- c) da estrutura de níveis de energia de íons, especialmente de metais de transição, no caso de AO.

Portanto, a correlação entre os defeitos pontuais e essas propriedades físicas será estudada, isto é, a partir de dados experimentais descobrir que defeitos estão presentes e como eles afetam a TL, a AO e a EPR.

As propriedades de interesse são, em geral, dependentes de irradiação (gama ou partículas carregadas ou nêutrons) e de recozimentos, normalmente, em temperaturas acima de 500 °C a 600 °C. Assim variações nas propriedades TL, AO e EPR com irradiações e tratamentos térmicos serão medidas e analisadas. Obviamente, nessas análises, os parâmetros característicos de cada fenômeno serão examinados, tendo em mente a elucidação do comportamento e mecanismos envolvidos, bem como a relação com os defeitos pontuais.

3

Fundamentos Teóricos

3.1 Defeitos pontuais na rede cristalina

3.1.1 Defeitos intrínsecos

Um cristal perfeito é um arranjo periódico de íons no espaço. Num cristal iônico, são íons positivos e negativos que, por atração coulombiana, formam a rede cristalina.

Não há, na prática, um cristal perfeito. Defeitos ou imperfeições existem num cristal real, por razão termodinâmica e por razão química; em consequência, há dois tipos de defeitos: os extrínsecos e os intrínsecos.

A amplitude média das vibrações térmicas dos íons da rede cristalina aumenta com a temperatura. Isto provoca a saída de alguns íons da sua posição normal na rede e indo, ou para a superfície do cristal, ou permanecendo numa posição intersticial; o defeito devido a um íon nessa última posição chama-se, por isso, intersticial, enquanto que a posição vazia na rede devido à saída do íon recebe o nome de vacância.

As vacâncias e interstícios formam-se, também, no processo de cristalização, a partir de uma solução ou de uma massa fundida, durante o esfriamento. A figura 3.1 ilustra a vacância e uma posição intersticial numa espiga de milho. É claro que, nos cristais, tudo é microscópico. Um aglomerado de dois ou mais defeitos intrínsecos constitui outro defeito. O defeito de Frenkel figura 3.2 é um par de vacâncias e intersticial de mesmo íon e, um defeito Schottky é um par de vacância catiônica e aniônica.

A idéia e alguns estudos desses defeitos foram realizados a partir da década de 1920 por Frenkel (1926), Wagner & Schottky (1930) e Jost (1933).

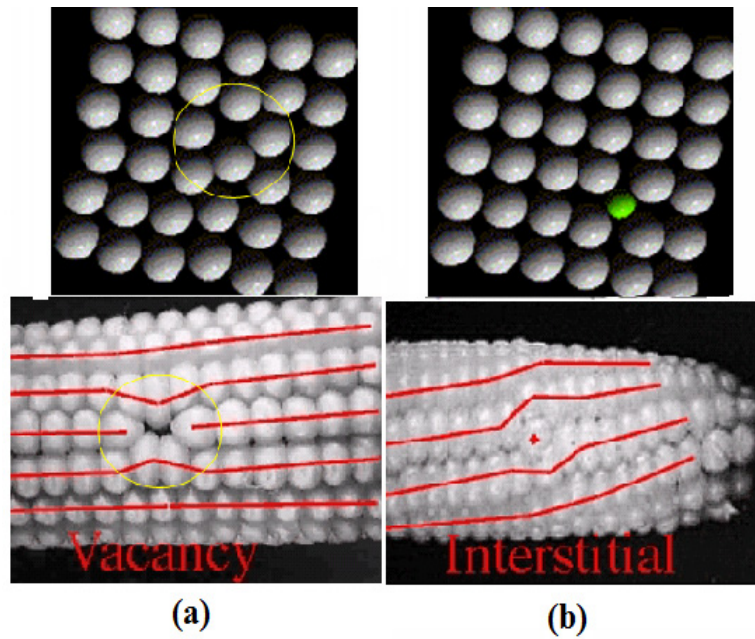


Figura 3-1 Ilustração de uma vacância (a) e um defeito intersticial (b) numa espiga de milho.

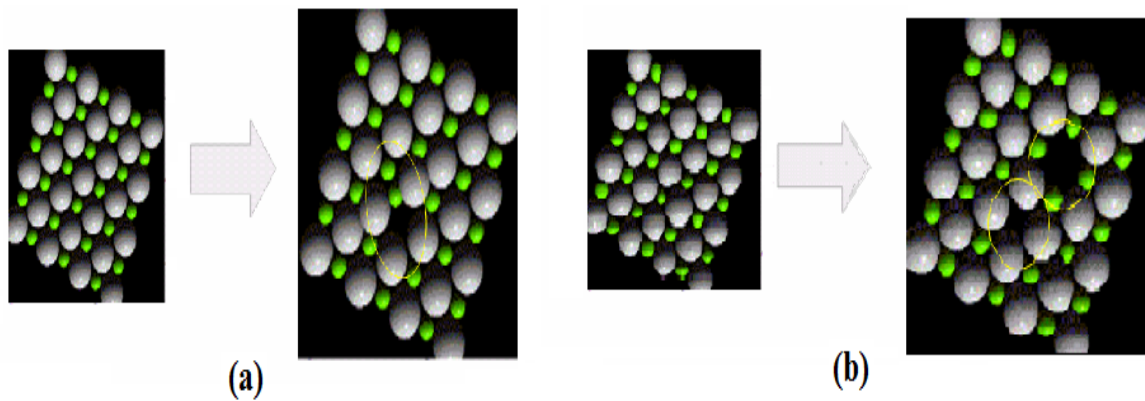


Figura 3-2 Os defeitos tipo Frenkel (a) e tipo Schottky (b) em uma rede cristalina cúbica simples..

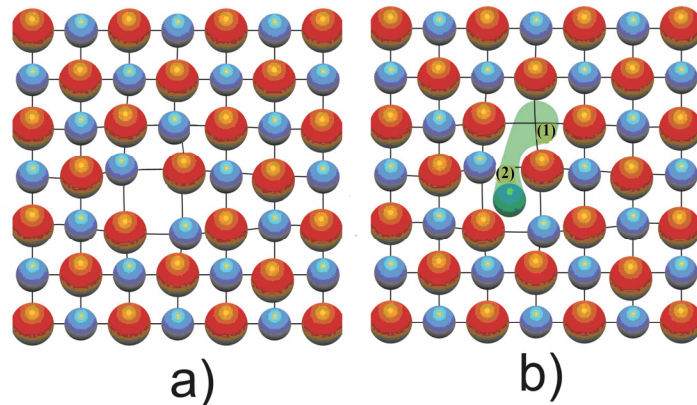


Figura 3-3 Defeitos pontuais tipo Frenkel (a) átomos na posição normal da rede cristalina, (b) átomos deslocados para a posição intersticial.

O número de defeitos Frenkel num cristal iônico (figura 3.3) pode ser calculado em função da T (temperatura), como foi feito pela primeira vez por Mott & Gurney (1940).

Considere W o trabalho necessário para que um átomo saia da posição (1) e vá para uma posição (2) figura 3.3. Considere também N o número total de átomos e N' o número total de posições intersticiais. Supondo n o número de átomos em posições intersticiais, a probabilidade de encontrá-los em alguma posição intersticial é dada por:

$$\Omega' = \frac{N!}{(N'-n)!n!} \quad (3.1)$$

Por outro lado a probabilidade de haver n vacâncias é dada por:

$$\Omega = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (3.2)$$

Portanto o aumento da entropia (S) de um cristal devido a formação de defeitos Frenkel é:

$$S = k \left[\ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + \ln \frac{N!}{(N'-n)!n!} \right] \quad (3.3)$$

Usando a aproximação de Stirling, tem-se:

$$S = k [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n] + k [N' \ln N' - (N'-n) \ln (N'-n) - n \ln n] \quad (3.4)$$

O aumento da energia interna (U) devido a átomos em posições intersticiais é dado pela expressão:

$$U = nW \quad (3.5)$$

Se nós não levarmos em consideração mudança de volume do cristal ou algumas mudanças na frequência vibracional dos átomos deslocados, a condição de equilíbrio térmico é dada a partir da energia de Helmutz;

$$F = U - TS \quad (3.6)$$

Tomando-se então a derivada da expressão (3.6) em função de (n) temos:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0 \quad (3.7)$$

o que nos dá,

$$W = kT \log \frac{(N-n) \cdot (N'-n)}{n^2} \quad (3.8)$$

$$e^{-W/kT} = \frac{n^2}{(N-n) \cdot (N'-n)} \quad (3.9)$$

Na prática (n) é muito pequeno quando comparado com N e N'; então temos:

$$n = \sqrt{NN'} e^{-W/2kT} \quad (3.10)$$

Desta maneira espera-se que o número de átomos aumente rapidamente na posição intersticial com o aumento da temperatura.

O segundo defeito que pode ocorrer é o de Schottky e é ilustrado na figura 3.4. Na figura 3.4(a) a nós ilustramos um cristal perfeito em equilíbrio a zero absoluto; já na figura 3.4(b) certo número de átomos foi removido da rede normal pontual e deslocado para a superfície onde eles constituem uma nova camada acima da rede cristalina normal.

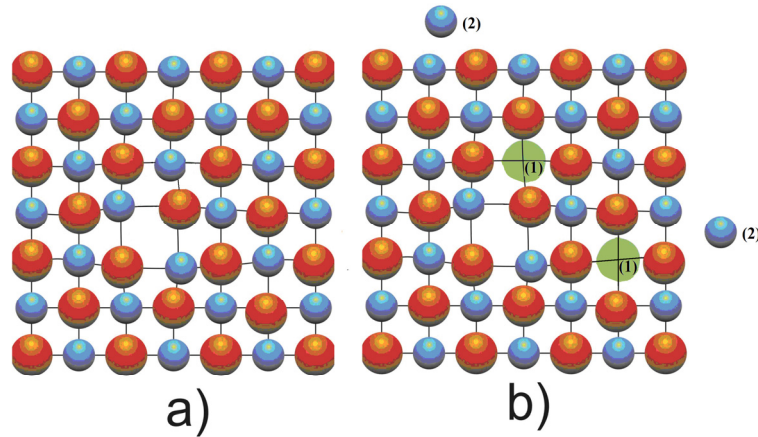


Figura 3-4 Defeito tipo Schottky – (a) átomos na posição normal da rede cristalina, (b) átomos deslocados para a superfície.

A formação dos defeitos de Schottky na rede aumentaria o volume do cristal, no entanto, a rede cristalina não é afetada permanecendo constante. O número de defeitos de Schottky, num cristal monoatômico em equilíbrio térmico, pode ser calculado como segue. Considere W_H como sendo o trabalho necessário para remover um átomo do interior de um cristal para superfície. Considere W_L como sendo a energia da rede cristalina por átomo.

Então fica claro que o trabalho nW_S para formar n defeitos de buracos de Schottky é dado por:

$$nW_S = n(W_H - W_L) \quad (3.11)$$

Usando o mesmo argumento como no caso de defeitos de Frenkel e não levando em consideração variação de alguns parâmetros de rede ou a frequência vibracional temos:

$$F = nW_S - kT \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (3.12)$$

Impondo, outra vez, que o equilíbrio termodinâmico se tem minimizando F , tem-se:

$$\frac{n}{N-n} = e^{-W_S/kT} \quad (3.13)$$

3.1.2 Defeitos extrínsecos

A presença de átomos estranhos à rede cristalina base dá origem aos defeitos extrínsecos. Tais átomos ou íons são chamados de impurezas. A introdução artificial, em laboratório, de uma impureza é considerada uma dopagem e, o cristal contendo uma impureza é chamado, por isso, de um cristal dopado com tais e tais impurezas. Aos minerais (cristais) naturais foram incorporadas, durante a cristalização, inúmeras impurezas.

As impurezas exercem um papel muito importante nas propriedades físicas dos cristais. O objetivo principal do presente trabalho consiste no estudo de algumas dessas propriedades em função dos defeitos tanto intrínsecos como extrínsecos, que afetam as propriedades. Frequentemente, formam-se aglomerados de defeitos intrínsecos e extrínsecos que afetam as propriedades do cristal.

Quando um defeito envolve um número pequeno de íons, em geral, não superior a 4 ou 5, recebe o nome de defeito pontual ou puntiforme. Um defeito é extenso se envolver um número maior de íons.

No presente trabalho, somente defeitos pontuais serão considerados.

3.2 Bandas de energia em cristais iônicos

3.2.1 Campos auto consistentes de Hartree, estruturas atômicas e bandas de energia nos metais

Hartree (1928) desenvolveu um método aproximado de solução de problemas da estrutura atômica, usando campos centrais, definidos de um modo que ele chamou de campos autoconsistentes.

Nesse método, Hartree estabelece uma função de onda para cada elétron do átomo; admite que os elétrons individuais tenham densidade de carga correspondente a $\psi\psi^*$, com a média tomada sobre as diferentes orientações, para tornar a distribuição de densidade esférica. Essas distribuições são somadas para todos os elétrons, exceto um e acham o potencial elétrico da carga restante. A função de onda do elétron remanescente é sujeita à condição de que ela seja uma solução, com números quânticos apropriados da equação de onda, no campo central assim definido. Aplicando essa condição a cada elétron do átomo, o problema fica determinado. Finalmente a soma das distribuições de

densidade de todos os elétrons é tomada como sendo a distribuição real de densidade no ato. Tomam-se então os números característicos de seus vários problemas no campo central como sendo os valores de energia dos termos correspondentes do espectro.

Slater (1928) tomou como a função de onda do problema, o produto das funções de Hartree dos elétrons individuais. A função resultante concordou razoavelmente bem, isto é, foi uma boa aproximação da equação de Schrödinger. Isto pode ser verificado calculando os termos não diagonais da matriz de energia, referente a essas funções de onda e mostrando que eles são bastante pequenos.

Wigner e Seitz (1933) introduziram uma melhoria nos métodos de achar funções de onda dos elétrons nos campos periódicos de potencial, como são encontrados nos metais. O avanço no método de Wigner e Seitz baseia-se na observação de que, o potencial que atua sobre um elétron, num metal, é, aproximadamente, bastante esféricamente simétrico, na vizinhança do núcleo, tal que, as funções de ondas podem ser resolvidas por separação de variáveis e, a integração numérica da equação da função radial, como em problemas de átomos isolados. Somente as condições de contorno distinguem esse problema de um problema atômico.

Wigner e Seitz (1933) consideraram o cristal composto de células empacotadas, cada uma envolvendo cada núcleo, aproximadamente esféricas, mas, limitadas por planos, tais que, preenchem totalmente o espaço. O importante, então, é que a função de onda satisfaça a condição de que, ela seja contínua com derivada contínua ao passar de uma célula a outra. Além disso, eles consideram somente o estado mais baixo do elétron, para o qual a função de onda é periódica. Com esta condição, eles obtêm um nível de energia em função da distância internuclear. Calculam, então, os níveis de energia excitados, correspondentes a elétrons tendo o momento linear de translação, através do cristal, a partir da distribuição de Fermi.

Slater (1934) usou o método de Wigner e Seitz (1933) para o cálculo das bandas excitadas de elétrons num metal, com aplicação particular ao sódio. Ao invés de usar somente a função de onda s , foi usada uma combinação de oito funções separadas, $1s$, $3p$, $3d$ e uma f . As condições de contorno para um momento de um elétron arbitrário são impostas, nos pontos médios das linhas que unem um átomo aos seus oito vizinhos próximos. A solução é obtida em direções arbitrárias de propagação em um dos planos principais. Os níveis de energia e as funções de onda, determinadas em função da distância nuclear, são obtidos com uma precisão bastante considerável, pela teoria de Fermi-Sommerfeld, os “gaps” de energia caem, aproximadamente, onde deveriam estar

como aqueles calculados usando ondas de Broglie, e as funções de onda se comportam como ondas planas, na região entre os átomos, mas, flutuam violentamente, como funções s , p ,..., perto do núcleo.

Wigner e Seitz (1934) continuaram o cálculo do sódio metálico, acima mencionado, incluindo, porém, as correlações entre os elétrons com spins paralelos e investigaram essas correlações quantitativamente. A “energia de ponto zero” de Fermi é computada usando um campo efetivo apropriado. Como resultado obtém-se elétrons comportando-se, quase exatamente, como se fossem inteiramente livres. Para completar o quadro, as correlações entre elétrons com spins antiparalelos são, também, investigados, com resultados bem próximos da energia de ligação observada e do parâmetro de rede.

Milman (1935) e Krutter (1935) calcularam as bandas de energias eletrônicas, respectivamente do lítio metálico e do cobre.

3.2.2 Bandas de energia em haletos de alcalinos

Já em 1936, Shockley (1936) usou o método de Wigner e Seitz (1933, 1934) para o cálculo de bandas de energia eletrônica no cristal iônico, em particular de NaCl. Enquanto num metal, calculam-se as funções de onda de um elétron num potencial periódico do íon do metal, num cristal como de NaCl, é necessário calcular as funções de onda num campo periódico de anions e cátions. Shockley usou o campo renormalizado de Hartree em torno do Cl e, como os elétrons de valência do Cl são esperados terem amplitude pequena em torno do Na^+ , o buraco neste íon é considerado desprezível, o campo e as funções de onda foram tomados os do sódio metálico.

Como os íons em NaCl não são neutros, o campo devido aos vizinhos de qualquer íon deve ser considerado. Se esse campo é desenvolvido em termos de harmônicos esféricos, ele terá um termo constante $l = 4, 6, 8, \text{ etc } ,$ que pode ser desprezado, pois, aqueles termos são muito menores do que esse termo constante, além da sua média na aproximação esférica se anular. O valor do termo constante se obtém do número de Madelung.

A condição de continuidade da função de onda e sua derivada na passagem de uma célula à outra adjacente, no caso de cristal como NaCl, deve ser imposta a ψ e ψ' no ponto médio do par Cl – Cl, o que dá origem a uma rede face-centrada, para a qual, soluções das condições de Slater têm sido encontradas por Krutter (1935). Várias

soluções novas têm sido obtidas, que produzem contornos de energia razoavelmente precisas, no espaço do momento a serem traçados para banda Cl – 3p.

Se a continuidade é imposta só no ponto médio Cl – Na, um número grande de bandas aparece. Quando os dois pontos médios Cl – Cl e Cl – Na são usados, as condições de contorno só podem ser tratadas em condições especiais. O resultado nesse caso é bem diferente dos casos Cl – Cl e Cl – Cl – Na, embora o desses dois seja muito parecido.

Howland (1958) estendeu o cálculo da estrutura de banda e da energia de coesão do KCl, usando a aproximação de “linear combination of atomic orbitals (LCAO)”. Este obteve uma banda de valência bastante estreita de cerca de 1,5 eV contra 4 eV de Shockley para o NaCl, mas, a estrutura da banda obtida não explica os dados de emissão de raios X de KCl.

Oyame e Miyazawa (1966) usando o método OPW, De Cicco (1965,1967) usando o método APW, calcularam as bandas de elétrons nus (sem polarização) em KCl, apresentadas na Fig. 3.5, APW significa “Argmented Plane Wave” e OPW, “Orthogonalised Plane Wave”.

Onodera et al. (1966) efetuaram o cálculo de estrutura de banda em KI, usando função de Green totalmente relativístico, cujo resultado é apresentado na Fig. 3.6.

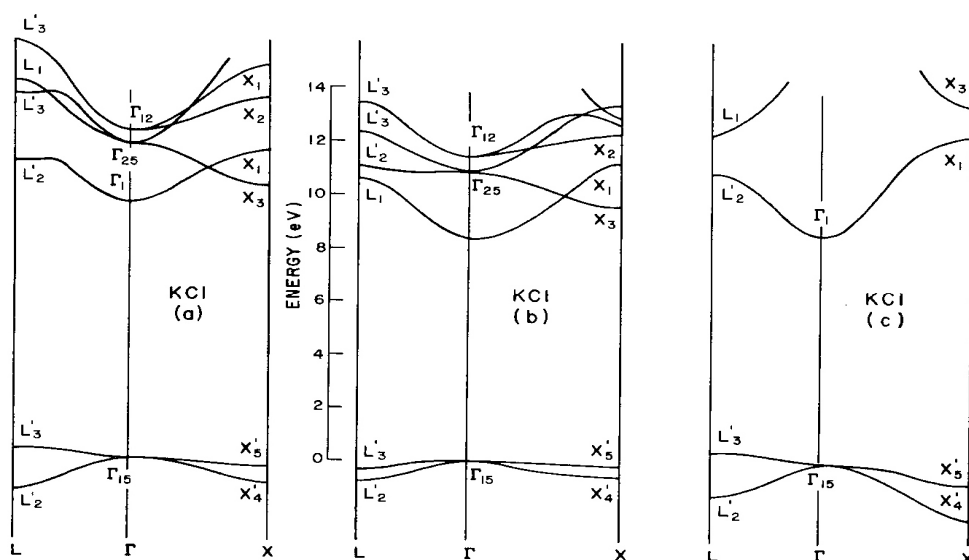


Figura 3-5 Bandas de elétrons nus em KCl. (a) do cálculo pelo método OPW por Oyame and Miyazawa (1966) (b) pelo método APW por De Cicco (1965, 1967); (c) obtidas dos dados óticos de Phillips (1964).

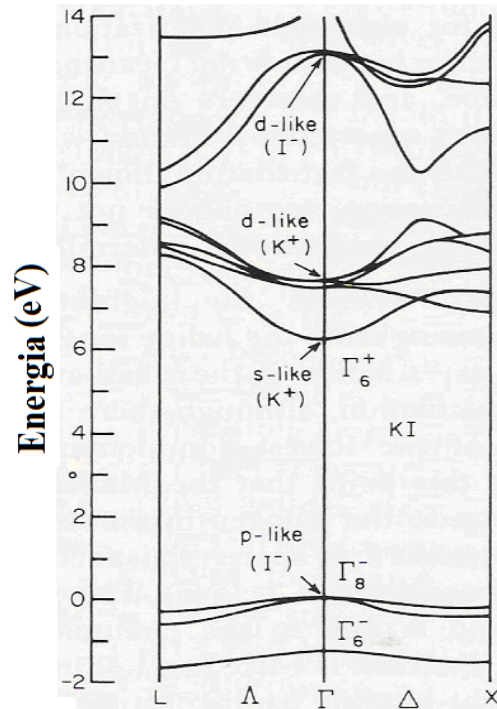


Figura 3-6 Estrutura de banda do KI, segundo Onodera et al. (1966) usando função de Green relativístico.

3.3 Estrutura de banda em cristais de silicatos

3.4 Armadilhas de elétrons e buracos. Cor e luminescência em cristais iônicos

Se a formação de bandas de energia nos sólidos é um fato notável, não menos extraordinária é a existência de níveis de energia acessíveis a elétrons e buracos, na banda proibida (BP), chamados armadilhas, devido a defeitos pontuais. O fato mencionado de que, muitas propriedades dos cristais iônicos (também de metais e semicondutores) dependem de defeitos pontuais, manifesta-se através desses níveis de energia na BP.

O cálculo de bandas de energia nos cristais de silicato segue o mesmo processo, descrito para os de haletos alcalinos. Hoje existem programas elaborados, usando a teoria do funcional de densidade. Não será ele apresentado aqui.

É evidente que há armadilhas de elétrons e armadilhas de buracos, a primeira ocupando a metade superior da BP e a segunda, a outra metade. A linha média é a

energia de Fermi (E_F). A distância em energia, entre uma armadilha de elétron e o fundo da banda de condução (BC) é chamada de profundidade da armadilha, ou também conhecida como energia de ativação (E_a). Para a armadilha de buraco, esse parâmetro (E_b) é dado em relação ao topo da banda de valência (BV), figura 3.7.

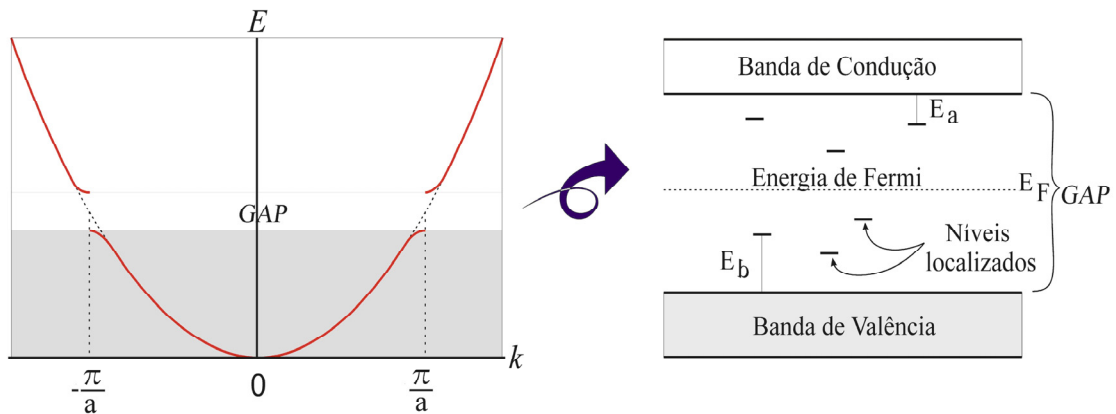


Figura 3-7 Esquema do Modelo de Banda de Energia.

Nos cristais isolantes, a largura da BP varia de 6 eV a 12 eV.

Mecanismos de muitos processos físicos nos cristais iônicos podem ser entendidos nesse esquema de bandas de energia. A cor de um cristal, como na água marinha, a luminescência em cristais iônicos, em geral, termicamente estimulada (termoluminescência – TL) ou opticamente estimulados (OSL), a condutividade termicamente estimulada (TSC), a ressonância paramagnética eletrônica (RPE ou RSE), etc., são exemplos.

3.5 Absorção óptica

Quando um feixe de luz composto de todas as frequências visíveis (incluindo a infravermelha próxima e a ultravioleta próxima), como a luz solar, incide sobre um cristal iônico, uma parte das frequências incidentes pode ser absorvida, tem-se então, uma absorção seletiva. Há cristais como a rondonita (Paião 2007), que são opacos e, todas as frequências são absorvidas, além disso, a intensidade do feixe decresce em maior ou menor grau, mesmo num cristal aparentemente transparente.

Devemos lembrar que embora a diminuição da intensidade da luz que atravessa um material seja devida principalmente à absorção, em certas circunstâncias, o espalhamento pode se tornar importante.

Em um cristal iônico a absorção se deve a defeitos na rede cristalina (intrínsecos e extrínsecos).

Em cristais contendo íons de transição como impurezas, a absorção de determinados comprimentos de onda provoca transições entre o estado fundamental e níveis excitados dos íons, produzindo desta forma uma banda de absorção típica para cada íon absorvedor, a intensidade destas bandas está relacionada com as quantidades de defeitos que absorvem o mesmo comprimento de onda, que por sua vez produz uma determinada transição de energia.

$$I = \int \psi_1 M \psi_2 d\tau \quad (3.14)$$

Onde M é o momento dipolar.

Nas transições permitidas a intensidade é determinada pela intensidade do oscilador f, dada por:

$$f = \frac{mc^2}{\pi q^2} \int \psi_1 M \psi_2 d\tau \quad (3.15)$$

onde m = massa do elétron, q = carga e c é a velocidade da luz.

A intensidade do oscilador f está relacionada com o coeficiente de extinção molar ϵ e a frequência ν , como mostra a equação a seguir:

$$f = \frac{mc^2}{\pi q^2} \int \epsilon d\nu \quad (3.16)$$

Na figura 3.8, um feixe de luz monocromático de comprimento de onda λ incide sobre uma lâmina de espessura x de um cristal. Se a intensidade do feixe incidente for I_0 , o detector captura luz de intensidade I, tal que:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (3.17)$$

Esta lei é muito conhecida de Lambert – Beer, que governa o processo de absorção pelo cristal, onde $\alpha(\lambda)$ é chamado de coeficiente de absorção linear.

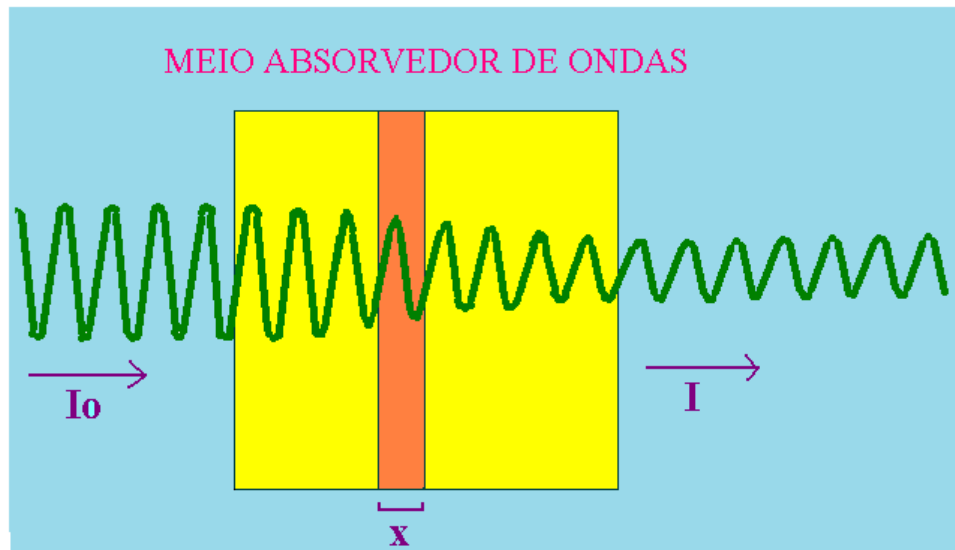


Figura 3-8 Representação de um meio absorvedor de ondas.

A transmitância (T) e absorbância (A) estão definidas pelas equações (3.18) e (3.19) respectivamente.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.18)$$

$$A = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - T \quad (3.19)$$

A intensidade de luz incidente no cristal relaciona-se como a densidade óptica (DO) pela seguinte equação:

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.20)$$

Esta densidade óptica também está relacionada com o número de absorvedores por cm^3 do cristal, e é independente da distribuição desses ao longo do caminho percorrido pela luz, portanto, pode ser calculado o número de centros por cm^3 a partir da constante de absorção (α).

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{x} = 2,303 \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{x} = 2,303 \frac{DO}{x} \quad (3.21)$$

Se determinarmos o valor de α experimentalmente, então, podemos calcular a concentração de defeitos pela equação de Smakula (1930):

$$Nf = 1,29 \cdot 10^7 \frac{n}{n^2 + 2} \alpha_{\max} W \quad (3.22)$$

Onde N é a concentração de centros por cm^3 , n é o índice de refração do cristal para o comprimento de onda no pico da banda e W é a largura à meia altura da banda medida em elétron volt (eV). Qualquer variação nas bandas de absorção óptica está relacionada com os defeitos contidos na amostra

Na história do centro de cor, amplamente estudado, os haletos alcalinos tiveram um papel muito importante e foram objetos de investigação por mais de três décadas.

A figura 3.9, extraída de Schulman e Compton (1963), apresenta as bandas de absorção em forma de um sino, de cloretos de Li, Na, K, Rb e Cs. Essas bandas são as conhecidas bandas – F.

Os elétrons, que capturam fótons incidentes, transitam para o estado excitado, onde passam para o estado fundamental, emitindo luz (luminescência). Experimentalmente, sempre se observa o fato de que o comprimento de onda da banda de emissão é maior do que o da absorção, e recebe o nome de desvio de Stokes (Stokes shift). Esse fato é explicado no modelo de coordenadas de configuração, o qual não será discutido aqui.

Vale lembrar que, uma banda de absorção tem comprimento de onda (ou equivalentemente a frequência ou energia $h\nu$) deslocado para valor menor com a temperatura. Por exemplo, no KBr, a frequência da banda – F desloca-se de 600 nm para 660 nm, quando a medida foi feita em 245 °C e depois em 200 °C. A largura da banda aumenta e a altura diminui.

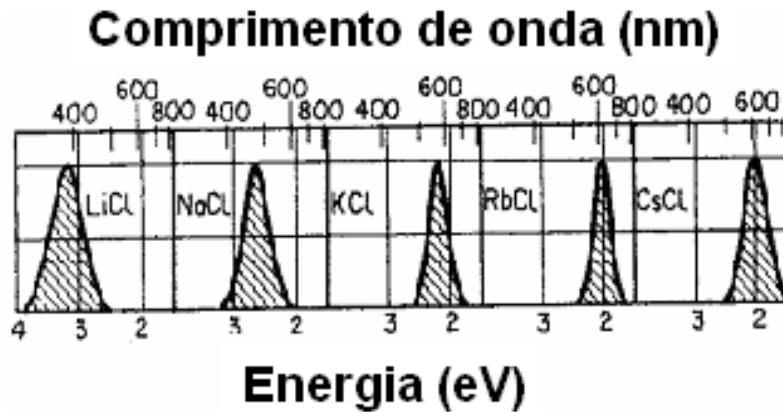


Figura 3-9 Bandas de absorção dos centros F a 20 °C de alguns cloretos alcalinos.

3.6 Luminescência nos sólidos

A emissão de luz por um material quando este absorve parte da energia de uma fonte externa é denominada de luminescência, podendo ser considerada como uma conversão em luz de outras formas de energia e, dependendo do tipo de energia empregada para a excitação, o fenômeno de luminescência é classificado em:

- Termoluminescência: emissão termicamente estimulada de luz.
- Fotoluminescência: excitação por luz visível e ultravioleta.
- Radioluminescência: excitação por radiação nuclear.
- Catodoluminescência: excitação por elétrons.
- Quimiluminescência: excitação química.
- Triboluminescência: excitação mecânica.
- Bioluminescência: energia bioquímica.

A luminescência pode ser classificada, de acordo com o tempo de resposta (τ_c) após a ação da excitação, em fluorescência ($\tau_c < 10^{-8}$ s) e fosforescência ($\tau_c > 10^{-8}$ s). A fluorescência é quase instantânea, portanto independe da temperatura, enquanto que a fosforescência tem uma considerável dependência com a temperatura, Chen & Mc Keever (1997).

A fluorescência pode ser entendida com o auxílio de um diagrama de níveis de energia (figura 3.10); quando os elétrons passam do estado fundamental f a um estado excitado e , a emissão luminescente ocorre quando o elétron perdendo energia em menos de 10^{-8} s, retorna ao seu estado fundamental. A fosforescência ocorre quando um elétron passa do estado fundamental f para o estado excitado e , e após efetuar a transição vai ao estado metaestável m , onde permanece por um tempo maior que 10^{-8} s, ou seja, do estado m só é liberado se receber energia suficiente para retornar ao estado excitado e e logo em seguida para o estado fundamental f , emitindo luz. Johnson (1939), para explicar as propriedades de luminescência em vários cristais, usou as bandas de energia.

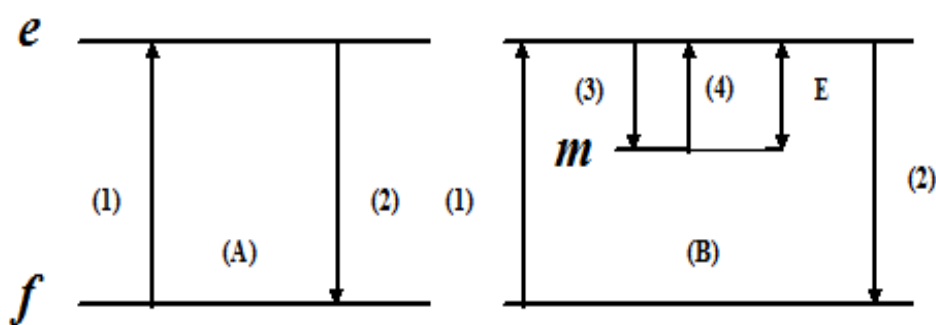


Figura 3-10 (A) Fluorescência; (B) Fosforescência e m estado metaestável.

3.6.1 Termoluminescência (TL)

A termoluminescência ou luminescência termicamente estimulada é um processo no qual um cristal emite luz quando aquecido, tendo sido irradiado anteriormente.

Note-se que, a radiação ionizante provoca o armazenamento de cargas elétricas em armadilhas.

A luz TL é emitida quando um elétron capturado por uma armadilha é promovido, por aquecimento, à banda de condução BC e se recombina com o buraco no centro de recombinação figura 3.11a.

Em muitos casos, só há um centro de recombinação, o que pode ser verificado através do espectro de emissão TL. Se há uma só banda nesse espectro é indicação de que só há um centro de recombinação (CR).

Suponhamos que existam três grupos de armadilhas n_1 , n_2 e n_3 de elétrons (figura 3.11b), dando picos TL de temperaturas T_1 , T_2 e T_3 , respectivamente.

Assim, aquecendo a amostra até T_1 , tem-se o pico 1, quando os elétrons das armadilhas n_1 se recombinam com o CR, então a concentração de buracos no CR diminui, isto é, a banda de emissão TL diminui de altura. Se aquecermos a amostra até uma temperatura T_2 , tem-se o pico 2 e, é claro espera-se a diminuição da concentração do CR. Finalmente, aquecendo-se a amostra até T_3 , tem-se o pico 3 e a diminuição é ainda maior (se não a zero) da altura da banda de emissão TL.

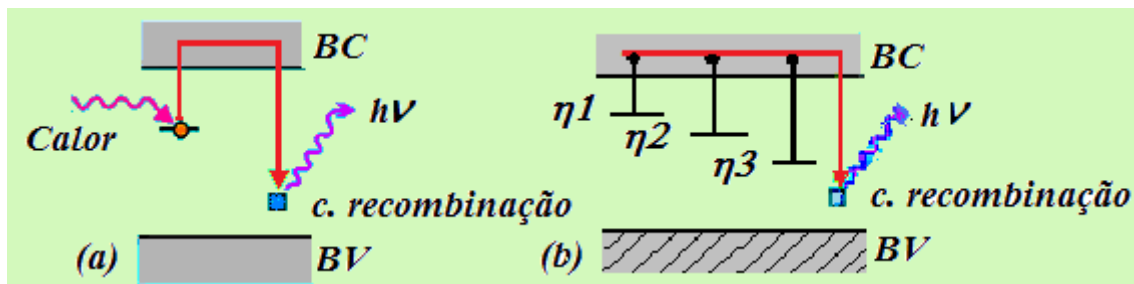


Figura 3-11 Exemplo de um elétron sendo promovido à BC e em seguida recombinando-se no CR (a). Exemplo de várias armadilhas sendo promovidas à BC e em seguida recombinando-se em um único CR (b).

A luz TL é dependente da energia absorvida pelo cristal durante sua prévia exposição à radiação ionizante.

Um elétron numa armadilha de profundidade E tem uma probabilidade

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3.23)$$

de escape da armadilha em uma temperatura T , onde k é a constante de Boltzmann e s , o fator de frequência, que pode ser entendido como sendo a frequência de um elétron na armadilha que vai e volta, por segundo, dentro do poço. Como essa frequência num cristal iônico varia entre 10^{+8} a 10^{+14} s^{-1} , o valor de s obtida experimentalmente deve ter valores muito próximos desses mencionados.

A equação (3.23) significa que, em uma dada temperatura T , quanto maior o valor de E mais estável é o elétron na armadilha.

Em princípio, o que vale para o elétron e sua armadilha vale também, para o buraco e sua armadilha.

3.7 Transições eletrônicas possíveis no modelo de bandas de energia

A radiação ionizante (raios X, raios γ , raios β , partículas carregadas), a radiação ultra-violeta e o aquecimento podem provocar transições eletrônicas (e de buracos) entre a banda de valência, a banda de condução e as diversas armadilhas existentes na banda proibida. A figura 3.12 ilustra as transições típicas que podem ocorrer.

Por exemplo, a incidência de raios α , β ou γ no cristal provoca a transição (1) de BV a BC, quando uma parte da energia ou toda da radiação incidente é absorvida pelo elétron da banda de valência BV.

O elétron na banda de condução BC se move livremente até ser capturado por uma armadilha – transição (2).

A saída de um elétron da BV deixa um buraco, que se comporta como uma carga $+e$, que se move livremente na BV até ser capturada por uma armadilha de buraco – transição (3). Uma armadilha com um elétron ou com um buraco chama-se centro. Tem-se assim um centro TL de elétron e outro de recombinação de buraco.

Como já foi mencionado anteriormente, um centro de buraco pode ser um centro TL, no caso em que o centro de elétron seja o de recombinação, como será visto mais adiante.

Foi visto, também, que o elétron (buraco) capturado numa armadilha de energia E (E_b), pode permanecer lá, por muito tempo, dependendo do valor de E (E_b). Quando, porém o cristal é aquecido, o suficiente, os elétrons das armadilhas de energia E sofrem transição (4) para a BC, onde tem dois caminhos a seguir. Um é ser recapturado pela armadilha de origem transição (5), outro é ser capturado por um buraco no centro de recombinação transição (6), quando emite a luz TL [Chen & McKeever (1997)]. Como será comentado mais adiante, são possíveis os elétrons na BC serem capturados por armadilhas mais profundas, chamadas “termicamente desconectadas”.

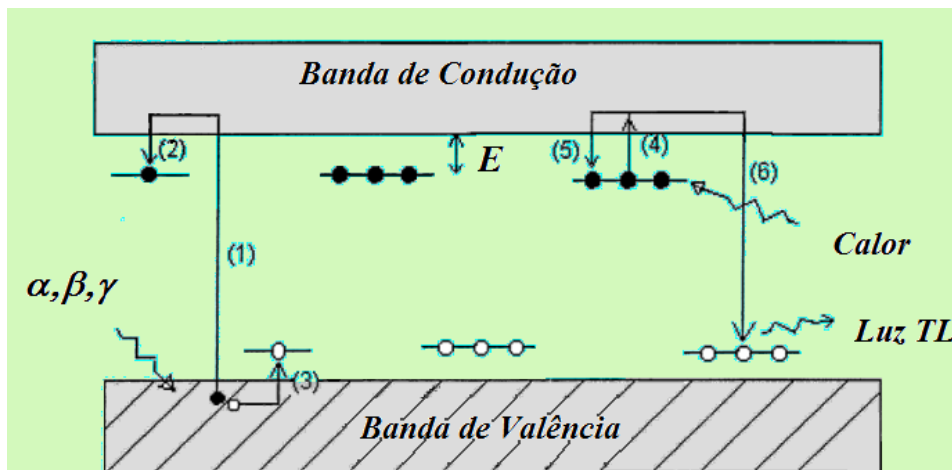


Figura 3-12 - As várias transições de elétron ou de buraco e o processo termoluminescente num diagrama de níveis de energia: (1) processo de ionização, (2) e (3) processo de captura, (4) processo de liberação, (5) processo de recaptura e (6) processo de recombinação e emissão de luz TL.

3.7.1 Equações diferenciais que descrevem as transições que levam a emissão TL

As transições acima mencionadas são descritas pelo seguinte sistema de equações diferenciais acopladas, “rate equations”, introduzido por Bräunlich & Scharmann (1966):

$$\frac{dn_c}{dt} = np - n_c(N - n)A - n_c n_h A_r \quad (3.24)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_c(N - n)A - np - n_v n A_r^* \quad (3.25)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = p^* n_h - n_v(N_h - n_h)A_h - n_v n A_r^* \quad (3.26)$$

$$\frac{dn_h}{dt} = n_v(N_h - n_h)A_h - p^* n_h - n_c n_h A_r \quad (3.27)$$

$$I_{TL} = -\frac{dn_h}{dt} \quad (3.28)$$

onde,

$p = \text{sexp}(-E/KT)$ = probabilidade por unidade de tempo de liberar o elétron na temperatura T

$p^* = \text{sexp}(-E/KT)$ = probabilidade por unidade de tempo de liberar o buraco na temperatura T

n_c = concentração de elétrons na BC

n_v = concentração de buracos na BV

n = concentração de elétrons no centro TL

N = concentração total de armadilhas de energia E

n_h = concentração de buracos no centro de recombinação

N_h = concentração total de centros de buracos (de recombinação)

A = coeficiente de transição de elétrons na BC a serem capturados – transição (2)

A_h = coeficiente de transição de buracos na BV a serem capturados – transição (3)

A_r = coeficiente de transição de recombinação - transição (6)

A condição de neutralidade de cargas completa o sistema de equações de transições:

$$n_c + n = n_v + n_h \quad (3.29)$$

3.7.2 Hipótese QE de quase-equilíbrio

Há razão física para na maioria dos casos, admitir-se a hipótese de quase equilíbrio, QE, tanto para os elétrons como para os buracos, a saber:

$$\frac{dn_c}{dt} < 1 \text{ e } \frac{dn_v}{dt} < 1 \quad (3.30)$$

Além disso, se admitirmos que:

$$R = \frac{A}{A_r} < 1 \text{ e } R^* = \frac{A_h}{A_r} < 1, \quad (3.31)$$

também é razoável admitir que, excetuando o caso extremo da amostra ser irradiada muito intensamente, $n < N$ e $n_h < N_h$. Nestas condições das equações (3.28) e (3.30), resultam:

$$np \approx n_c n_h A_r \text{ e } n_h p^* = n_v n A_r^*, \quad (3.32)$$

portanto, de (3.29) segue:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn}{dt} &= -np - n_v n A_r^* \\
 &= -n \left[p + n_v A_r^* \right] \\
 &= -n \left[p + \frac{n_h}{n} p^* \right] \\
 \frac{dn}{dt} &\approx -n \left[p + p^* \right] \tag{3.33}
 \end{aligned}$$

onde:

$$\begin{aligned}
 p &= s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \\
 p^* &= s_h \exp\left(-\frac{E_h}{kT}\right)
 \end{aligned}$$

3.7.3 Equação de Randall & Wilkins de cinética de primeira ordem

A solução da equação (3.33) fica então:

$$n \approx n_0 \left\{ -\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \left[s \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) + s_h \exp\left(-\frac{E_h}{k\theta}\right) \right] d\theta \right\} \tag{3.34}$$

Exceto pelo termo p^* , a equação (3.33) é a conhecida equação da cinética de primeira ordem de Randall & Wilkins (1945a, 1945b). Da condição de quase equilíbrio de (3.28) e (3.29), tem-se, para a intensidade da luz TL emitida I_{TL} :

$$I_{TL} = -\frac{dn_h}{dt} = -\frac{dn}{dt}$$

Na prática não se tem a emissão TL de elétron e buraco, ao mesmo tempo, na temperatura T, isto é, em (3.34) só tem lugar o primeiro ou o segundo termo. Em geral considera-se o primeiro termo do elétron. Com $I_{TL} = -dn/dt$ a menos de um fator constante, que pode ser tornado igual a 1 e, como $dn/dt = -pn$, resulta a equação

$$I_{TL} = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s_h}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_h}{kT}\right) d\theta\right] \quad (3.35)$$

Esta é conhecida como sendo a equação de Randall & Wilkins de cinética de 1ª ordem.

3.7.4 Modelo de Garlick e Gibson, cinética de segunda ordem

Garlick e Gibson (1948) consideram que existem casos em que o elétron liberado do estado *m* [fig. 3.11 (b)] ao estado *e*, tem probabilidade de ser recapturado pela armadilha *m* da mesma ordem de transição (2), neste caso a intensidade TL é dada por:

$$I(t) = \frac{dn}{dt} = -n^2 p \quad (3.36)$$

Substituindo a equação (3.25) em (3.36), a curva de emissão é dada por:

$$I(T) = \frac{n_0^2 s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 s}{N \beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-2} \quad (3.37)$$

onde N é o número total de armadilhas disponíveis, este modelo também é conhecido como cinética de segunda ordem.

3.7.5 Cinética de ordem geral

Em alguns materiais TL, alguns picos não se ajustam a cinética de primeira ordem e nem a cinética de segunda ordem. Por isso, Partridge e May (1964), propuseram uma expressão empírica para uma cinética de ordem geral, que é dada pela relação abaixo:

$$I = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.38)$$

Onde b é a ordem de cinética, que pode ser diferente de 1 e 2. A solução desta equação é:

$$I(T) = s'' n_0 \exp \left\{ \frac{-E}{kT} \left[1 + (b-1) \frac{s''}{\beta} \int \left(\frac{-E}{kT} \right) dT'' \right] \right\}^{-b/b-1} \quad (3.39)$$

Onde, $s'' = s' n_0^{b-1}$.

Chen (1969) observou que quando se varia b de 1 até 2 a relação δ/ω , ver figura 3.14, passa de 0,42 a 0,52. Os detalhes dos cálculos podem ser encontrados na referencia de Partridge e May (1964) e não serão apresentadas neste presente trabalho.

A dificuldade, com o desenvolvimento empírico para a equação de ordem geral, reside na dificuldade de dar um significado para o parâmetro s'' , cuja dimensão altera de acordo com a ordem da cinética envolvida. Para superar esta dificuldade Rasheedy propôs uma nova forma para o modelo, partindo da equação:

$$I = \frac{dn}{dT} = \left(\frac{n^b}{N^{b-1}} \right) s \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \quad (3.40)$$

Resolvendo a equação (3.36) temos:

$$I = n_0^b s \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) N^{1-b} \left[1 + \frac{s(b-1) \left(\frac{n_0}{N} \right)^{b-1}}{\beta} \int \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) dT \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (3.41)$$

Esta expressão elimina a dificuldade na interpretação de s'' .

3.8 Métodos para calcular E e s das curvas TL

3.8.1 Método de Tm x Tstop

A figura 3.13 é a de uma curva de emissão do epidoto irradiado com dose de 500 Gy de raios gama. Consideramos o primeiro pico em 150 °C, se esse pico é descrito pela equação de Randall – Wilkins (3.35) podemos tomar $T_0 \cong 70$ °C Se $T_1 = T_0 + \Delta T$ de modo que na equação (3.35) o segundo fator exponencial seja igual a 1, temos:

$$I(T_1) = n_0 s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT_1}\right)$$

para $T_2 = T_1 + \Delta T$

$$I(T_2) = n_0 s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT_2}\right), \text{ etc.} \quad (3.42)$$

O gráfico de $\ln(I)$ em função de $1/T$, dá uma reta cujo coeficiente angular dá o valor $(-E/k)$. Este método de obter o valor de E e, em seguida de s , chama-se de subida inicial.

Nota-se que, das equações (3.37) de segunda ordem e (3.39) de cinética de ordem geral, obtém-se, também,

$$I(T_1) = \text{const.} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT_1}\right)$$

E o que foi dito para a equação de Randall e Wilkins vale, também, para outras ordens de cinética.

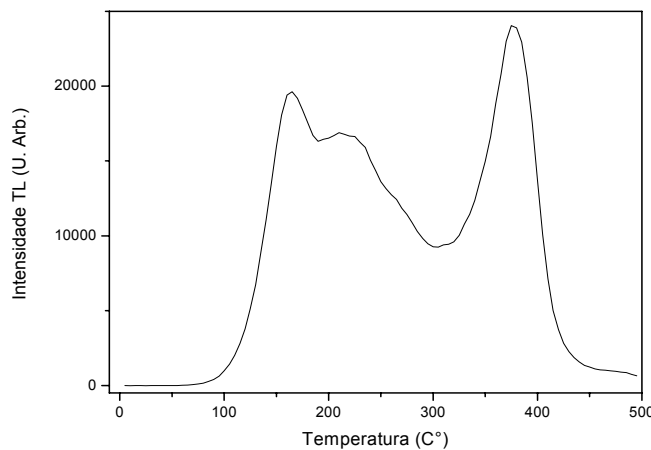


Figura 3-13 – Curva de emissão TL do epidoto irradiado com dose de 500 Gy.

Nahum e Halperin (1963) desenvolveram um método, em que vários ciclos de limpeza térmica são executados usando cada vez uma temperatura mais alta, e o valor

de E calculado para cada aquecimento será obtido a partir do início da curva da emissão restante. Essa temperatura de aquecimento em cada ciclo foi chamada de T_{stop} e a curva resultante da energia de ativação E em função de T_{stop} é, em geral na forma de degraus (figura 3.14), embora os degraus não apareçam de uma forma muito nítida.

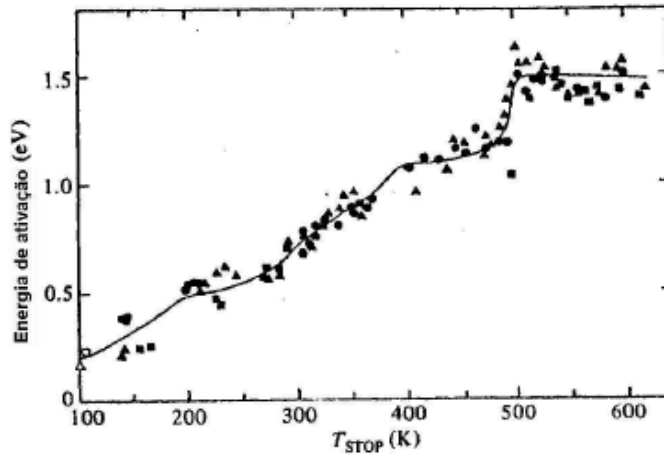


Figura 3-14 - Energia de ativação em função da T_{stop} .

Consideramos a temperatura até a qual tem que se medir a curva TL, para o método da subida inicial, deve ser aproximadamente de 10 a 15% da intensidade máxima do pico.

3.8.2 Método de varias taxas de aquecimento

O método usado para calcular as energias de ativação E x Tstop não proporciona diretamente os valores do fator de frequência. Por isso, o valor de s é calculado substituindo os valores de energia calculados, os parâmetros T_m (medido) e β (medido) na derivada da equação (3.35) a partir da condição de máximo:

$$\beta E / kT_m^2 = s \exp\left(-E/kT_m\right) \quad (3.43)$$

que seria utilizada para os picos de primeira ordem, porém Chen e Winer (1970) encontraram que o erro introduzido no cálculo de s usando a equação (3.39) para os picos que não são de primeira ordem é muito pequeno.

Os parâmetros de E e s podem ser obtidos desta equação. Aplicando o logaritmo em ambos os termos da equação (3.43), tem-se

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m}\right) + \ln\left(\frac{E}{sk}\right) \quad (3.44)$$

Hoogenstraaten (1958), Ayala Arenas (2003), Sulasi (2005) e Tomaz F° (2004), utilizando a equação (acima) e várias taxas de aquecimento, determinaram a energia de ativação e o fator de frequência do sulfeto de zinco, da morganita, do zircão e da fenacita, respectivamente. Vários outros exemplos existem.

O gráfico de $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ em função de $\left(\frac{1}{T_m}\right)$ dá uma reta com inclinação igual a $\left(\frac{E}{K}\right)$, extrapolando a inclinação da reta até interceptar o eixo vertical temos o valor de $\ln\left(\frac{E}{sK_B}\right)$, obtendo-se assim o fator de frequência s.

Outros métodos existem, mas, não serão mencionados.

3.9 Efeito UV nos silicatos

Um fóton de uma luz ultravioleta incidindo sobre um elétron na armadilha pode arrancar esse elétron fora. Assim, essa luz UV é capaz de diminuir a intensidade da luz TL, que elétrons dessas armadilhas podem produzir. Dizemos que a luz ultravioleta fotoesvazia a armadilha (bleaching em inglês).

Há, porém, alguns poucos casos em que não se processa o fotoesvaziamento. O exemplo mais conhecido é o pico de 375 °C no quartzo, que ficou conhecido como sendo “hard to bleach”, enquanto que o de 325 °C se fotoesvazia, por isso, muito usado na técnica de Luminescência opticamente estimulada LOE (ou ESL em inglês) como será mencionado no parágrafo seguinte.

O quartzo e vários outros cristais iônicos, incluindo os silicatos são sensíveis à luz ultravioleta UV, isto é, um desses cristais irradiados com radiação ionizante, portanto, com armadilhas contendo elétrons, se for depois exposto a luz UV sofre fotoesvaziamento, pelo qual os elétrons capturados são liberados. Em outras palavras,

um cristal irradiado que, normalmente, emitiria luz TL ao ser aquecido, não mais emitiria a luz TL de mesma intensidade pós sua exposição à luz UV. A experiência mostra, contudo, que o esvaziamento não é total após longo tempo, isto é, em geral deixa um resíduo, cujo valor varia um pouco, de material para material.

Os elétrons liberados pelo foto esvaziamento podem ser recombinados com buracos nos centros de recombinação, como aconteceu na emissão da luz TL. Aqui, o processo é chamado de luminescência ópticamente estimulado (OSL) e, é muito usada nas datações arqueológicas e geológicas.

Por outro lado, em um cristal de silicato, esvaziado por tratamento térmico em 500 °C a 600 °C, a luz UV induz a termoluminescência, apesar de cada fóton não ter energia igual ou maior à largura da banda proibida. A explicação é encontrada no processo de absorção de dois fótons pelo elétron da banda de valência, quando este elétron adquiriu suficiente energia para pular para a banda de condução e ser, em seguida capturado por uma armadilha. Göppert – Mayer (1931), na sua tese de doutoramento, havia demonstrado que a probabilidade de ocorrência de absorção de dois fótons é certamente bem maior que zero.

Na realidade Göppert – Mayer mostrou que é possível haver absorção de mais de dois fótons, mas, não será discutido aqui.

3.10 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE ou EPR)

3.10.1 Introdução a EPR

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE), EPR em inglês, também conhecida como ressonância do spin eletrônico (RSE), é o nome dado ao processo de absorção ressonante de microondas por átomos, íons ou moléculas paramagnéticas, de um material, estando este sob um campo magnético estático. Como o uso da EPR tornou-se muito rotineiro neste trabalho será usado EPR, mais freqüentemente, ao invés de RPE, que é usado entre os pesquisadores brasileiros. A EPR foi descoberta por Zavoisky em 1945. Ela tem uma ampla gama de aplicações em química, física, biologia, e medicina. É usada para mapear a distribuição de elétrons desemparelhados em uma

molécula, fornecendo várias informações sobre os níveis de energia. Pode comprovar a estrutura estática de sistemas sólidos e líquidos, e é também muito utilizada no estudo de processos dinâmicos. Os espectrômetros mais comuns trabalham na faixa de 9-10 GHz (banda X). No entanto, o desenvolvimento da eletrônica tem facilitado o aparecimento de espectrômetros trabalhando em faixas de frequências de alguns até algumas dezenas de GHz., como mostrado na tabela 3.1.

No caso de cristais e silicatos e outros iônicos, O sinal EPR provém de elétrons (buracos) de um defeito pontual, por isso, o espectro EPR é essencial para detectar os defeitos pontuais e descobrir seu comportamento.

3.10.2 Momento magnético do spin eletrônico

Um elétron pode ser visto como uma carga negativa em rotação (modelo clássico). Por ser negativa a carga, na rotação produz uma corrente elétrica circulando em sentido oposto ao da rotação. Essa corrente elétrica produz um campo magnético equivalente ao de um ímã muito pequeno, isto é, o elétron tem um momento magnético. Sabe-se que, quando há dois elétrons num sistema, como num átomo, há tendência de eles formarem um par com momentos magnéticos opostos, com momento magnético total nulo. Há, porém, átomos ou íons com um só elétron num orbital (s, p, d, etc.) ou, dois ou mais elétrons com spins paralelos, como nos metais de transição e terras raras.

É também conhecido o fato de que, a radiação X ou γ , ao ionizar átomos ou moléculas, quebra um par de elétrons emparelhados. Como já foi visto atrás, esta ionização produz centros de elétrons (ou buracos), que são capturados por respectivas armadilhas. Normalmente, os momentos magnéticos do spin têm orientações aleatórias, [figura 3.15(a)]. Cada elétron capturado na armadilha tem um momento magnético não nulo. Quando se aplica um campo magnético externo, os elétrons desemparelhados tendem a se alinhar ao campo magnético [figura 3.15 (b)].

Quando se aplica uma microonda num cristal iônico, colocado dentro de um campo magnético externo H_0 tendo muitos elétrons com momento magnéticos paralelo a H_0 e muitos outros antiparalelos, a absorção de quantum $h\nu$ faz com que muitos elétrons invertam a orientação dos seus momentos magnéticos como está ilustrado na

figura 3.15 (c). Esse processo dá origem à espectroscopia de absorção de microonda num campo magnético externo, chamada de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) ou ressonância do spin eletrônica (ESR): distribuição de elétrons (ou buracos) desemparelhados em íons ou moléculas.

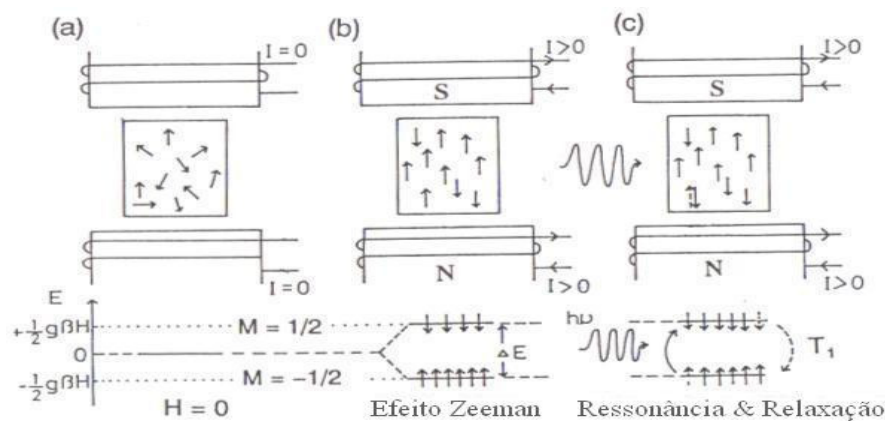


Figura 3-15 A representação da energia de separação de um spin eletrônico desemparelhado na presença de um campo magnético (efeito Zeeman). a) orientação aleatória dos spins sem campo magnético externo e corrente nula ($I=0$), b) orientação parcial na presença de um campo magnético H e c) “flipping” de spins por absorção de microondas e “flopping” de spins. Ikeya, 1993..

Ao momento magnético angular de spin, com o número quântico de spin S , na unidade $\frac{h}{2\pi}$, h sendo a constante de Planck, está associado um momento magnético dado por:

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S} \quad (3.45)$$

onde β é o magnéton de Bohr; g é o fator de separação espectroscópico e vale 2,0023 para um elétron livre, $S = \frac{1}{2}$ para um elétron e o número quântico magnético pode ter valor $+1/2$ ou $-1/2$.

Num campo magnético externo \vec{H} , pelo efeito Zeeman, os estados de spin se separam por $E_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ em:

$$E_z = g\beta H m \quad (3.46)$$

m sendo o número quântico magnético. Como já foi dito $m = \pm \frac{1}{2}$ para o elétron (figura 3.16). H é expresso em tesla (T), que é igual a 10^4 Gauss. Na prática se usa mT.

Na absorção de uma energia $\Delta E_z = g\beta H$ da microonda, a orientação do spin é invertida. A frequência de microonda absorvida é, então, dada por:

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (3.47)$$

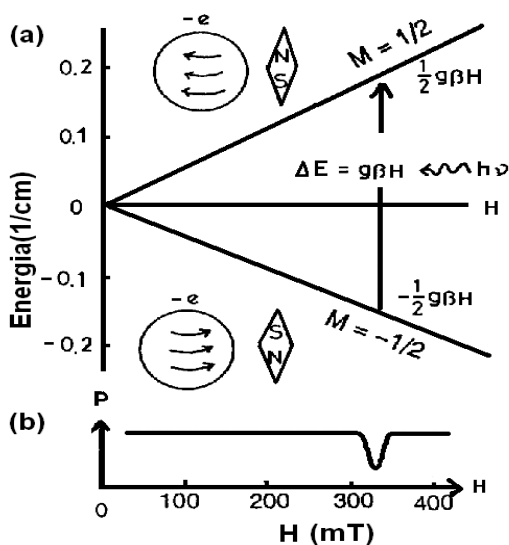


Figura 3-16 (a) Níveis de energia de um spin eletrônico em função do campo magnético \vec{H} . (b) Para $H = \frac{h\nu}{g\beta}$ ocorre uma absorção da potência, isto é, uma ressonância [retirado de Ikeya (1993)].

A tabela 3.1 dá a frequência de operação de um espectrômetro (chamada banda), o comprimento de onda e o campo magnético ressonante.

Tabela 3.1 O campo magnético ressonante H_0 para o sinal em $g=2$ em típicas bandas de frequência de microondas (comprimento de onda) utilizando $h\nu=g\beta H_0$. Ikeya, 1993.

Banda	Comprimento de onda (cm)	ν (GHz)	H_0 (mT)
Banda-L	20,0	1,5	53,2
Banda-S	9,4	3,2	114
Banda-X	3,2	9,5	339
Banda-K	1,2	25	892
Banda-Q	0,86	35	1250

Os espectrômetros de EPR modernos registram os valores do campo magnético H onde a absorção é observada, mas o que é apresentado como espectro EPR é a derivada do espectro de absorção, isto é feito para melhorar a observação das linhas individuais num espectro complexo, na Figura (3.17)(b) inferior podemos observar melhor as 6 linhas do espectro que são difíceis de se observar na parte superior da

mesma figura. A intersecção da derivada com o eixo mostra o H de ressonância que é um dos máximos no espectro (Intensidade EPR - Campo Magnético).

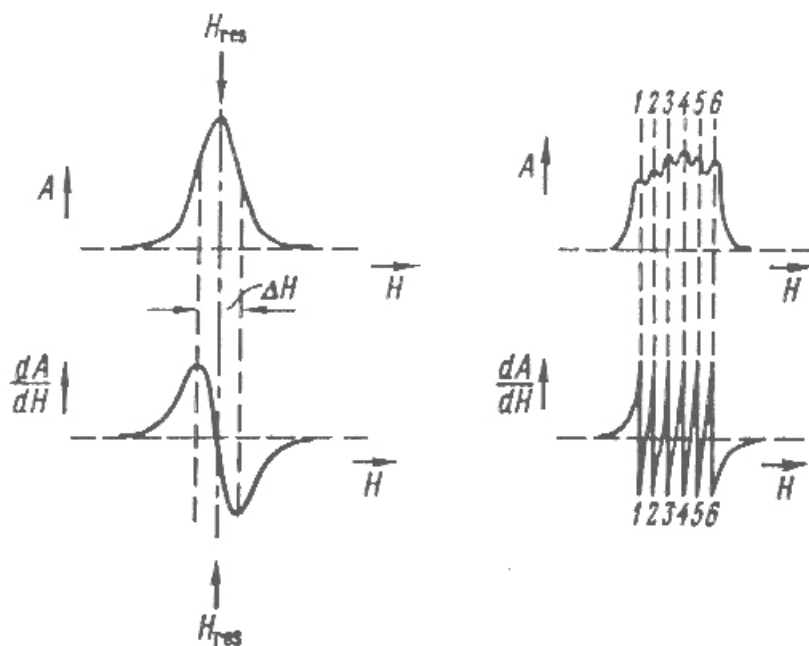


Figura 3-17 O espectro RPE a) para um único pico (acima) a derivada do sinal (abaixo) b) sinal RPE com 6 picos e suas derivadas. Marfunin, 1975.

O espectro é descrito por três grupos de parâmetros (Marfunin, 1975):

- * Parâmetros de quebra inicial (o efeito do campo cristalino).
- * Fator g (rompimento pelo campo magnético aplicado).
- * Parâmetros de estrutura hiperfina (interação com o momento magnético do núcleo)

A quantidade de linhas de estrutura fina está definida como: $2S$, onde S é o spin do íon paramagnético, na Figura (3.18) podemos observar 3 linhas devido ao íon Cr^{3+} com spin $3/2$.

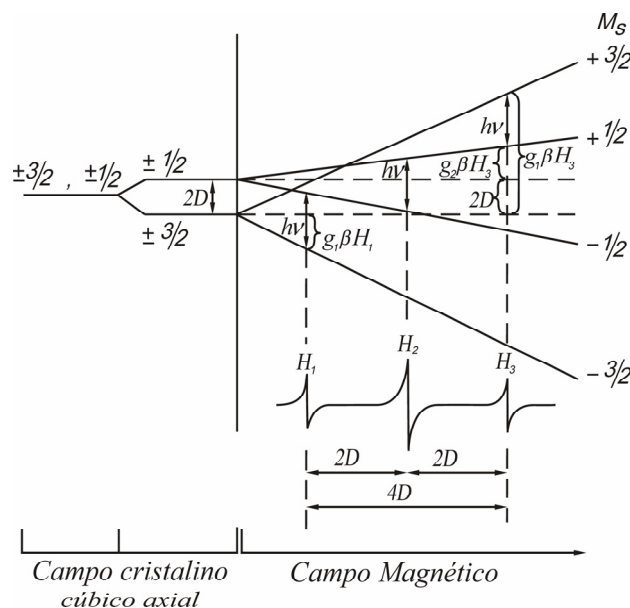


Figura 3-18 O espectro EPR de estrutura fina para íons com spin $S=3/2$ num campo cristalino axial com $H \parallel z$; para o Cr^{3+} Marfunin, 1975.

3.10.3 O fator g

O fator g de separação espectroscópica é um parâmetro muito importante na espectroscopia EPR. Seu valor pode variar dependendo do ambiente em que o elétron se encontra. A mudança da vizinhança pode provocar uma pequena alteração na carga efetiva devido ao alargamento da função de onda. A variação do fator g pode provir, também, da interação entre o momento magnético do spin e o momento magnético orbital, isto é, a interação spin órbita, determinada pela fórmula de Landé:

$$g_L = 1 + \frac{F(F+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2F(F+1)} \quad (3.48)$$

Onde L , S , F são os números quânticos orbital, spin e momento angular total do íon ($F = L \pm S$). Para o caso onde consideramos o spin ($L=0$), porém $F=S$, obtemos o valor $g=2$ (Equação 3.48), que é o fator g de um elétron livre ou de estados com movimento orbital “estático”. No caso onde consideramos só o movimento orbital ($S=0$), porém $F=L$ obtemos o valor de $g=2$.

Dois valores diferentes de g provocam separação Zeeman diferente e, em consequência, campo magnético ressonante diferente.

Já foi visto que o fator g do elétron livre é igual 2,0003. A parte decimal é devido à correção relativística.

Quando a ressonância paramagnética de um defeito é devido a um elétron não pareado, o que é observado em um número muito grande de casos, o fator g do sinal EPR não se afasta muito desse valor.

A substância DPPH é muitas vezes utilizada como padrão, pois, tem um radical livre com sinal EPR de $g = 2,0036$. O conhecido centro E' , encontrado no quartzo e muitos dos silicatos, tem três linhas, uma com $g_1 = 2,0018$, outra de $g_2 = 2,0005$ e a terceira de $g_3 = 2,0003$.

O afastamento do fator g do valor do g_e do elétron livre é devido à interação spin-órbita $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$, sendo λ o parâmetro de interação spin-órbita, e, \vec{L} o momento orbital, e a ele pode-se associar um momento magnético. Este é extinto nos sólidos e a interação spin-órbita indireta com os orbitais de alta energia causa o desvio do fator g em relação a g_e .

O fator g é, na realidade, um tensor, por isso, num material cristalino, o tensor g varia com a direção do campo magnético.

3.10.4 A hamiltoniana do spin eletrônico num campo magnético externo \vec{H} sem interação com o spin do núcleo

A hamiltoniana de um elétron de carga e , num campo magnético externo \vec{H} , sem levar em conta a interação com o spin do núcleo, pode ser escrita:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_0 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + V_1 + \beta \vec{H} \cdot \vec{L} + 2\beta \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (3.49)$$

Os quatro primeiros termos são do elétron no átomo dentro de um campo cristalino V_1 . O problema de Schrödinger, na ausência de V_1 , porém no potencial V_0 do núcleo mais a camada interna fechada tem sido objeto de vários tratados e faz parte do currículo de Estrutura da Matéria.

Em muitos cristais iônicos, desde os mais simples haletos de alcalinos aos mais complexos cristais de silicatos, os defeitos intrínsecos como o centro – F, centros – V e centros E'_1 , bem como os defeitos extrínsecos, isto é, as impurezas, todos com momento magnético, freqüentemente, estão sob influência do campo cristalino.

Aqui, será citado, o caso de metais de transição, invariavelmente presentes em cristais (minerais) naturais de silicatos que se encontram num ambiente cúbico,

tetraédrico, octaédrico, dodecaédrico, etc., regular ou distorcido. Os íons de metais de transição mais comumente encontrados são: o ferro, o manganês, o cromo e o titânio sendo os mais comuns, o cobre, o vanádio, o cobalto e o níquel menos comum.

O tetraedro de Si, o SiO_4^{4-} é o anion básico da estrutura cristalina de quartzo e silicatos. Os óxidos, que participam da estrutura básica, como o Al_2O_3 em berilo, algumas granadas, espodumênio, etc, o Fe_2O_3 (às vezes FeO) em almandina, MnO em rodonita e espessatita, tem muitas vezes seus cátions em ambientes tetraédricos ou octaédricos ou mesmo dodecaédricos.

Os átomos de metais de transição são conhecidos por terem a camada 3d incompleta, além de terem um ou dois elétrons na camada 4s. São nove íons: Sc com um 3d elétron, Ti com 2 elétrons, Cu com 10, etc.

Os cátions em diferentes estados de oxidação são formados removendo os elétrons 4s (não é regra). O Mn com cinco elétrons 3d pode ser encontrado no estado Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} . O Mn^{2+} pode ter os cinco elétrons desemparelhados ou um sem par e os outros quatro formando pares dois a dois. No primeiro caso temos o estado de alto spin e no segundo baixo spin.

3.10.5 Forma e simetria dos orbitais

Para analisar a interação de um elétron de um átomo com o campo V_1 cristalino é necessário saber a forma e simetria dos orbitais a que o elétron pertence, o que depende do átomo do qual faz parte. Evidentemente, trata-se de um elétron de valência, em muitos casos e de orbitais d ou f no caso, respectivamente, de átomos de metais de transição e de terras raras.

Vamos considerar somente os orbitais s, p e d.

Todos os orbitais s são simetricamente esféricos, porque suas funções de onda são independentes de θ e φ . Costuma-se usar a notação de simetria de teoria de grupos a_{1g} para orbitais s, 1 indica que o sinal da função de onda não muda com a rotação; g (do alemão gerade = par) que não muda com a inversão.

Há três orbitais p, em cada camada, em cada camada, mutuamente perpendiculares e, dependem dos ângulos θ e φ , isto é, individualmente, não são esfericamente simétricos. É costume designar os três orbitais p_x , p_y e p_z . Em termos de teoria de grupos são indicados com t_{1u} , onde t significa três orbitais para um número quântico principal; 1, indica de novo que o sinal de função de onda não muda com a

rotação em torno dos eixos cartesianos; u (ungerade = ímpar) diz que o sinal muda com a inversão, isto é, os orbitais p são anti-simétricos.

Os cinco orbitais d que ocorrem em cada camada com o número quântico principal $n = 3$, são designados com d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, e d_{z^2} , que podem ser divididos em dois grupos dependendo de suas distribuições angulares: o primeiro grupo dos três primeiros orbitais acima e o segundo, os dois últimos. O primeiro grupo é caracterizado com a notação t_{2g} , onde t e g têm o mesmo significado já visto e, o índice 2 para indicar que a função de onda não muda com a rotação em torno de cada um dos eixos cartesianos. Os dois do segundo grupo são designados com l_g , onde l indica degenerescência dupla.

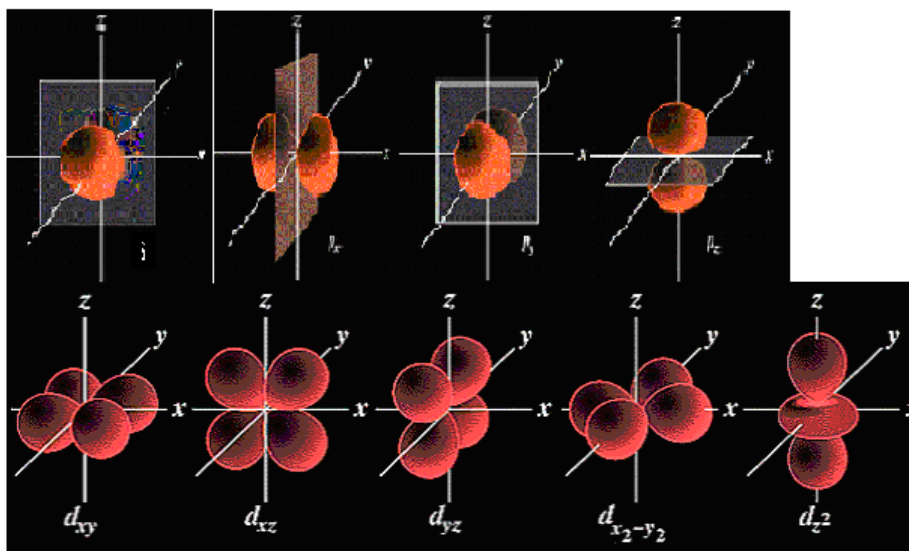


Figura 3-19 Superfície de contorno de orbitais atômicos. Cada função de onda tem sinal + ou - indicado na figura, Fyfe W. S. (1964).

Todos esses orbitais podem ser “visualizados”, usando os contornos da distribuição de probabilidades para os elétrons em cada órbita e estão representados na figura 3.19.

Foi visto que o íon Mn^{2+} (e Fe^{3+}) tem cinco elétrons d. No estado de alto spin, como todos os spins são paralelos, o spin total é $S = 5/2$. Num campo magnético externo \vec{H} , devido ao efeito Zeeman há separação em níveis, dando a estrutura fina. Os níveis de energia se separam em $(2S + 1)$ linhas. No caso de $S = 5/2$, as $(2S + 1) = 5$ linhas separadas são mostradas na figura 3.20.

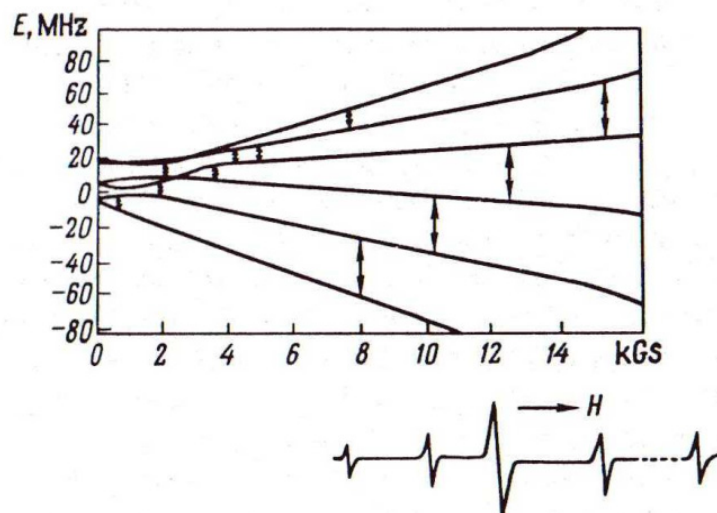


Figura 3-20 Mostra os níveis de energia do Fe^{3+} no campo magnético externo.

A apresentação da estrutura fina é também, observada, quando o íon está sob a ação de um termo quadrático do campo elétrico cristalino estático, que no caso axial dá o potencial $V_1 = Dz^2$, no ortorrômbico, $V_1 = D'z^2 + E'(x^2 - y^2)$, e um termo quadrático intenso cúbico $V_1 = a_c/6(x^4 + y^4 + z^4)$, onde a_c é um parâmetro de um campo cristalino cúbico.

3.10.6 Interação hiperfina

Em muitos átomos, a interação entre o(s) elétron(s) de valência e o spin nuclear do mesmo pode ser importante. Nos metais de transição, como o Mn e o Fe, são os elétrons 3d os que interagem com o spin nuclear \vec{I} . Ao considerar essa interação, denominada hiperfina, devemos distinguir os estados s e os estados não s. A interação é, então, escrita:

Estados – s

$$H_{hip} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r}) \quad (3.50)$$

Estados \neq s

$$H_{hip} = \frac{\gamma_e \gamma_n \hbar^2}{r^3} \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{I} \cdot \vec{S} \right] \quad (3.51)$$

\vec{r} é o raio do núcleo do elétron. γ_e e γ_n são as razões giromagnéticas do elétron e do núcleo, respectivamente.

Os momentos magnéticos, em termos de γ_e e γ_n e g_e e g_n podem ser escritos:

$$\mu_e = -\gamma_e \hbar \vec{S} = g_e \beta_e \vec{S} \quad (3.52)$$

$$\mu_n = -\gamma_n \hbar \vec{I} = g_n \beta_n \vec{I} \quad (3.53)$$

e β_e e β_n são magnétons de Bohr.

A interação hiperfina pode ser tratada como uma perturbação, cujo cálculo não será aqui apresentado, mas, pode ser encontrado no Slichter (1996).

Vamos dar, porém, o exemplo do Mn^{2+} , que tem estado eletrônico $3d^5$ com $S = 5/2$ e spin nuclear $I = 5/2$. Então o número quântico magnético do spin do elétron é $M = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ e $-5/2$, enquanto que o do spin nuclear é $m = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ e $-5/2$. Cada nível de energia do spin S (são 6 níveis $2S + 1 = 6$) desdobra-se em 6, portanto, haverá 36 níveis de energia, que podem ser escritos por:

$$E_{M,m} = g\beta HM + AMm \quad (3.54)$$

As transições permitidas são $M \leftrightarrow M + 1$ e $m \leftrightarrow m$, é:

$$E_{M+1,m} - E_{M,m} = g\beta H + Am = h\nu \quad (3.55)$$

O campo de ressonância sem interação hiperfina é dado por:

$$H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$$

portanto,

$$H = H_0 - \left(\frac{A}{g\beta} \right) m \quad (3.56)$$

H depende, então, só de m . No caso do Mn^{2+} , as seis linhas hiperfinas (hf) são observadas com uma separação de $\frac{A}{g\beta} = 8,68$ mT.

A assim obtida é a constante de acoplamento hiperfina. A figura 3.21 mostra os níveis de energia.

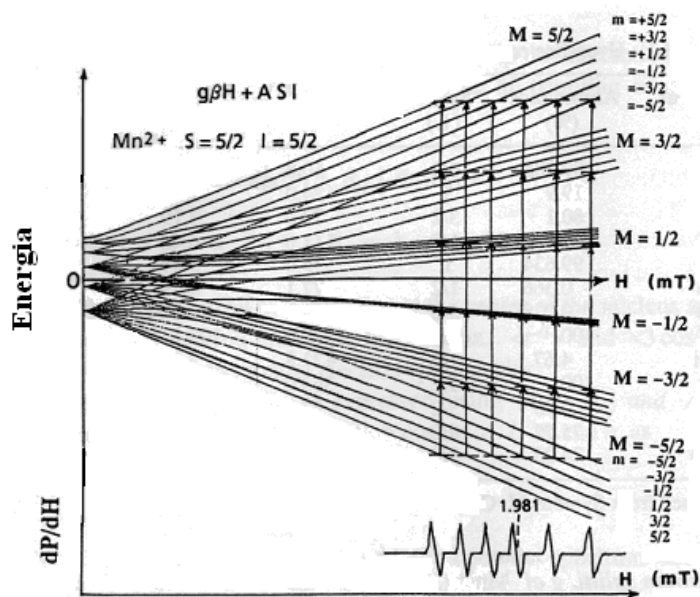


Figura 3-21 Ilustra os níveis de Mn^{2+} de energia no campo magnético externo.

A separação real é ligeiramente diferente daquela dada pela expressão (3.55), conseqüentemente, o campo magnético de ressonância (3.56), também. Isto devido a perturbação de segunda ordem que, pequena ou não, existe. Com a inclusão desse termo de segunda ordem, a equação (3.56) deve ser substituída por:

$$H = H_0 - \left(\frac{A}{g\beta}\right)m - \left[\left(\frac{A}{g\beta}\right)^2 \frac{1}{2H_0}\right] [I(I+1) - m^2 + (2m-1)] \quad (3.57)$$

Como o fator $\left(\frac{A}{g\beta}\right)^2 / 2H_0$ é muito pequena, mesmo na região de $H_0 = 1000$ a 2000 Gauss, a correção de segunda ordem é pequena, mas quando $I(I+1) > 10$, pouco, mas contribui.

As transições proibidas podem ocorrer em alguns casos e, são devido àquelas para as quais $\Delta m = \pm 1$ e $\Delta M = \pm 1$ são possíveis e, são observados de ambos os lados das linhas hiperfinas (hf), mas, são muito fracas, exceto quando a separação (hf) é grande.

O campo magnético induzido pelo núcleo difere um pouco quando a direção do campo magnético externo muda em relação ao eixo do orbital p de mistura do elétron

sem par. Sendo θ o ângulo entre a direção do campo magnético e o eixo do orbital p, a constante e acoplamento hiperfino A pode ser escrito:

$$A = A_s + A_p(3\cos^2\theta - 1) \quad (3.58)$$

onde, A_s e A_p são as constantes de acoplamento hf isotrópico e anisotrópico, respectivamente.

3.10.7 A hamiltoniana “efetiva” do spin

Por fim vamos mencionar que, Slichter (1966) mostra que os termos $\lambda\vec{L}\cdot\vec{S} + 2\beta\vec{H}\cdot\vec{S}$ da equação (3.49) podem ser substituídos por:

$$H_{ef.(1)} = \beta\vec{H}\cdot\vec{g}\cdot\vec{S} \quad (3.59)$$

Onde,

$$\vec{g} = \vec{i}_{xx}\vec{i} + \vec{j}_{yy}\vec{j} + \vec{k}_{zz}\vec{k} \quad (3.60)$$

é um diádico.

$H_{ef.(1)}$ mostra que, o efeito combinado do acoplamento spin-órbita e a energia Zeeman orbital pode ser escrito, substituindo-se o campo real \vec{H} pelo campo efetivo:

$$\vec{H}_{ef.} = \frac{\vec{H}\cdot\vec{g}}{2} = \vec{i}H_x \frac{g_{xx}}{2} + \vec{j}H_y \frac{g_{yy}}{2} + \vec{k}H_z \frac{g_{zz}}{2} \quad (3.61)$$

e a ressonância é dada por:

$$H_{ef.(1)} = 2\beta\vec{H}_{ef.}\cdot\vec{S} \quad (3.62)$$

Abraham & Pryce (1951) desenvolveram a hamiltoniana do spin, para dar “uma descrição mais prática de resultados experimentais”, incluindo $H_{ef.(1)}$ da equação (3.61) e a interação hiperfina:

$$H_{ef.} = D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z \quad (3.63)$$

onde, D, E e A são coeficientes de interação a serem determinados empiricamente, a partir de espectros experimentais.

3.10.8 Interação Super hiperfina (Shf)

Quando há átomos ou íons ocupando a posição do vizinho próximo (v. p.) ou o vizinho próximo seguinte (v. p. s.), em condições de seus spins nucleares interagirem com o elétron do átomo em consideração, as linhas de ressonância podem sofrer separações em novas estruturas hiperfinas, devido ao campo magnético produzido pelos núcleos v. p. ou v. p. s. tem-se então, as Estruturas super-hiperfinas. Muitas vezes essas linhas adicionais não são nitidamente separadas, e contribuem mais para o alargamento dos sinais anteriormente, existentes.

Seide (1961) interpretou o sinal largo no espectro EPR de centros F em haleto de alcalino (NaCl e KCl) como sendo devido à estrutura Shf.

Holuj (1968) fez uma análise detalhada do espectro de um espodumênio natural, contendo Mn^{2+} como impureza. Além das linhas típicas da estrutura hiperfina, linhas devido à interação super-hiperfina foram estudadas, figura 3.22.

Marfunin (1979) cita na pagina 110 de seu livro, o caso da fluorita, em que o Ca^{2+} é substituído pelo Mn^{2+} , no centro de um cubo, cujos oito vértices são ocupados pelo flúor F de spin nuclear 1/2. O Mn^{2+} , figura 3.23, como já vimos, apresenta 6 linhas no espectro EPR, devido à interação hiperfina. O mesmo íon de Mn^{2+} interage com os oito núcleos de flúor e, cada linha hf se desdobra em $2nI_F + 1 = 2 \times 8 \times \frac{1}{2} + 1 = 9$ linhas.

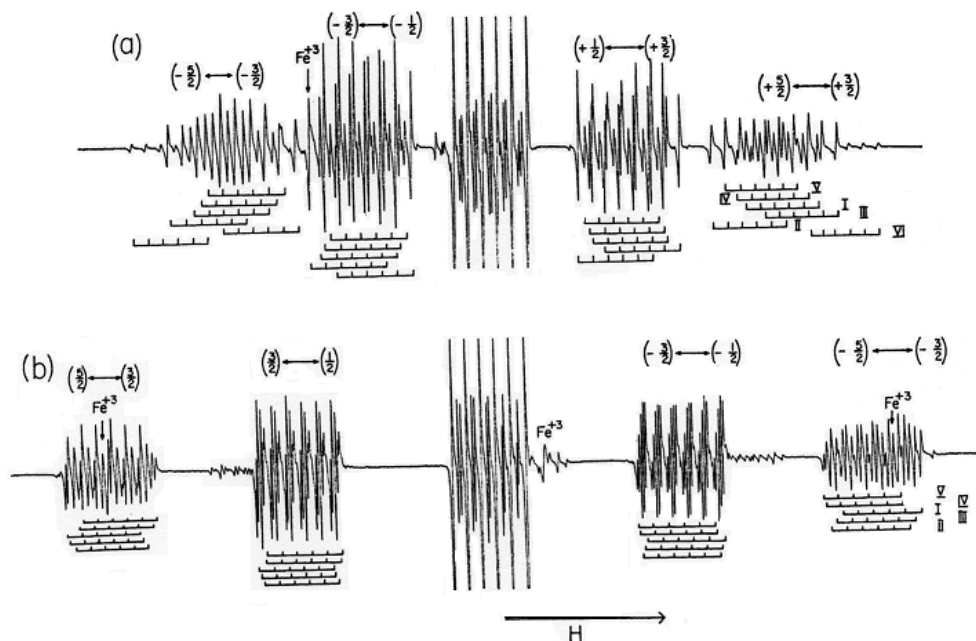


Figura 3-22 Espectro de um espodumênio natural, contendo Mn^{2+} .

Assim, as seis projeções $M = 5/2, 3/2, \dots, -5/2$ produzem 5 linhas Zeeman; cada linha se desdobra em 6 linhas hf e cada uma destas, 9 linhas Shf, num total de $5 \times 6 \times 9 = 270$ linhas.

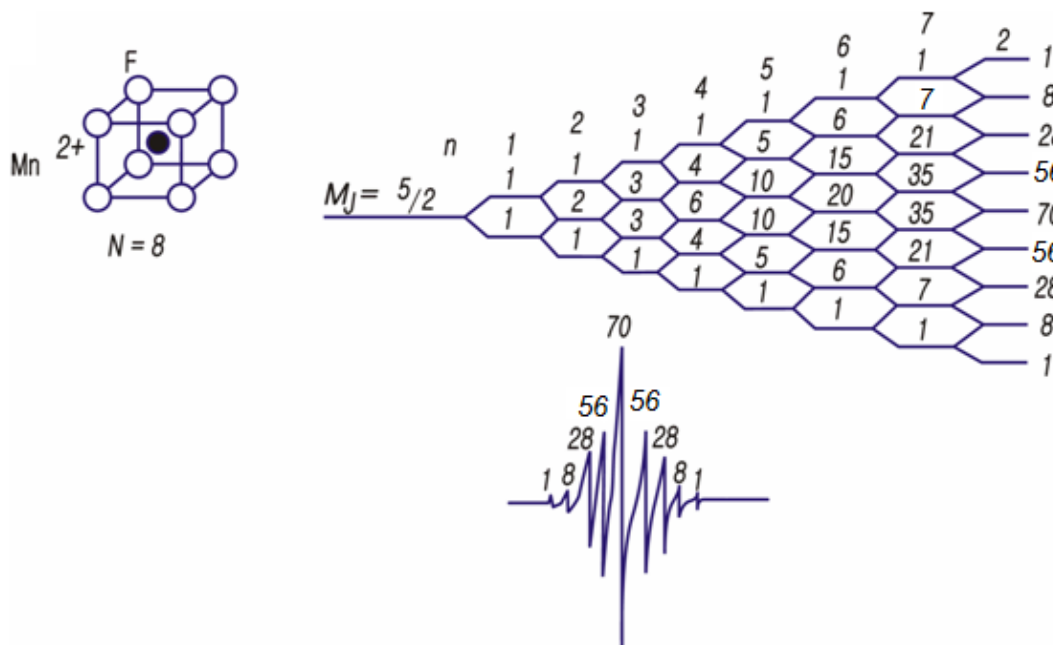


Figura 3-23 As linhas Super hiperfinas do Mn^{2+} com 8 núcleos de F na vizinhança ($2mI+1=2.8.1/2+1$) Marfunin, 1975.

3.11 Interação dipolo-dipolo magnético

Em muitas instâncias, a linha de uma ressonância magnética ou paramagnética aparece bem mais larga do que é observada em muitos casos. A não homogeneidade do campo magnético estático aplicado é uma possível causa.

Aqui, vamo-nos falar, rapidamente, do alargamento causado pelo acoplamento entre dipolos magnéticos vizinhos, quando a densidade de estado torna-se considerável.

Dois momentos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por uma distância \vec{r} , a energia de interação entre eles é dada por:

$$E = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (3.64)$$

$$\vec{\mu}_1 = \gamma_1 \hbar \vec{I}_1 \text{ e } \vec{\mu}_2 = \gamma_2 \hbar \vec{I}_2 \quad (3.65)$$

\vec{I}_1 e \vec{I}_2 sendo momento angular do spin da partícula 1 e 2, respectivamente.

Quando houver N spins interagindo, podemos escrever a hamiltoniana:

$$H_d = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{jk})(\vec{\mu}_k \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right] \quad (3.66)$$

Exprimindo r em coordenadas polares (r, θ e ϕ) Slichter (1996, p.70) mostra que H_d pode ser escrita.

$$H_d = \sum_k (-\gamma \hbar H_0 I_{zk}) + \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{j,k} \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}}{r_{jk}^3} \right) (3I_{jz} I_{kz} - \vec{I}_j \cdot \vec{I}_k) \quad (3.67)$$

Com, $\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$.

Slichter (1996, p.63) mostra ainda que a potência média por unidade de volume da microonda absorvida, com campo de microonda $H_x = H_{x0} \cos(\omega t)$ é dada por:

$$\bar{P} = \frac{\omega}{2} \chi'' H_{x0}^2 \quad (3.68)$$

em,

$$\chi''(\omega) = \frac{\hbar\pi\omega}{KTZ} \sum_{E_a E_b} e^{-E_a/KT} |\langle a | \mu_x | b \rangle|^2 \cdot \gamma(E_a - E_b - \hbar\omega) \quad (3.69)$$

Na aproximação de alta temperatura,

$$\gamma\hbar H_0 I \ll KT \quad (3.70)$$

a forma da linha de ressonância, em função de ω , é dada por:

$$f(\omega) = \sum_{a,b} |\langle a | \mu_x | b \rangle|^2 \cdot \gamma(E_a - E_b - \hbar\omega) \quad (3.71)$$

Van Vleck (1948) introduziu uma maneira elegante de calcular (3.71) usando o método de momentos caracterizado por:

$$\langle \omega^n \rangle = \int_0^\infty \omega^n f(\omega) d\omega / \int_0^\infty f(\omega) d\omega \quad (3.72)$$

$n = 2$ dá é claro, o segundo momento. Para $\Delta\omega = (\omega - \langle \omega \rangle)$,

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \int_0^\infty (\Delta\omega)^2 f(\omega) d\omega / \int_0^\infty f(\omega) d\omega \quad (3.73)$$

$\langle \Delta\omega^2 \rangle$ é da ordem do quadrado da largura da linha.

O detalhe dos cálculos de Van Vleck é muito complicado não será apresentado.

Paião e Watanabe (2007) calcularam esse alargamento na rodonita de fórmula química $(\text{Mn, Ca})\text{SiO}_3$, onde o MnO aparece com mais de 30% em peso. Os dipolos magnéticos devido aos íons de manganês e a proximidade um do outro produz um alargamento significativo.

3.12 Teoria do Campo Cristalino

“A teoria do campo cristalino dá uma descrição dos efeitos de campos elétricos de simetria definida sobre um átomo numa estrutura cristalina. Uma confirmação física direta deve ser obtida pela análise dos espectros do cristal”, Bethe (1929).

Neste trabalho utilizamos a teoria de campo cristalino para o estudo de fenômenos nos cristais iônicos dela dependentes. Por exemplo, das bandas de absorção nas regiões do visível e do infravermelho próximo, foram feitas interpretações bem sucedidas baseadas na teoria do campo cristalino, principalmente porque nos cristais de silicatos de nosso interesse, os elementos da primeira série de transição, que são o escândio (Sc), titânio (Ti), vanádio (V), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e cobre (Cu), têm seus níveis de energia influenciados pelo campo cristalino dos anions (oxigênio).

Os elementos de transição constituem quase 40% em peso ou 18% em átomos da Terra e são encontrados na maioria de minerais da crosta, manta e carozo terrestres. Esses átomos de metais de transições podem fazer parte da estrutura dos minerais de silicatos, que são de interesse básico no nosso laboratório, mas, mais frequentemente, eles são encontrados nesses minerais (cristais) como elementos estranhos, chamados impurezas, influenciando nas propriedades físicas desses minerais. Daí a importância do campo cristalino (Burns).

O comportamento de um íon com camada eletrônica incompleta imersa em uma rede cristalina é um fenômeno de natureza muito complexa e pode ser tratado de várias formas. Podemos destacar, por exemplo, a teoria de campo ligante, a teoria do orbital molecular, a teoria de bandas e a teoria de campo cristalino.

O campo cristalino é o potencial eletrostático criado no local de ocupação do íon com camada incompleta, pelos íons vizinhos com cargas opostas, chamados de ligantes.

O íon livre de metais de transição, quando imerso em um cristal sofre a ação do campo cristalino, que causa o desdobramento dos seus níveis de energia. Este desdobramento depende fortemente da simetria do campo. Neste modelo, consideramos o íon de impureza (metal de transição) de carga positiva, situado no centro de um poliedro (rede cristalina), diretamente ligado aos íons vizinhos (negativamente carregados) posicionados nos vértices do poliedro. Esses íons são chamados de ligantes [Marfunin 1979]. O tipo de íon ligante e as distâncias entre o vizinho mais próximo e os ligantes determinam a intensidade do campo cristalino.

O problema central aqui consiste na descrição dos níveis de energia de um átomo de metal de transição, colocado dentro de um campo eletrostático de cargas negativas circundantes.

Essas cargas negativas, coletivamente denominadas LIGANTES, são devido a anions ou grupos dipolares, cada um dos quais é tratado como sendo puntiforme situado em pontos da rede cristalina, em torno do átomo (ion) de metal de transição. Os ligantes típicos são O^{2-} , OH^- , H_2O , etc., são muitos maiores do que os íons do metal de transição em questão, mas, a suposição de serem puntiformes é suficiente para a descrição. A simetria dos ligantes é um fator importante.

Um átomo de metal de transição contém vários elétrons e o seu estado quando isolado é descrito pela Hamiltoniana.

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2}{r_i} Z + \frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right] \quad (3.74)$$

Onde $Ze =$ carga do núcleo.

Nesta hamiltoniana, (dentro do somatório) observamos a presença dos seguintes termos:

- O primeiro termo, que denota a energia cinética dos n elétrons;
- O segundo representa a interação coulombiana existente entre os n elétrons e o seu núcleo, onde r_i é a distância entre o i -ésimo elétron e o núcleo;
- O terceiro se refere à repulsão coulombiana entre os elétrons da camada incompleta;
- O quarto termo representa o acoplamento spin-órbita.

3.12.1 Hamiltoniana no Campo Cristalino

A energia potencial do j -ésimo elétron do átomo em relação ao i -ésimo ligante é dada por:

$$V_i = Z_i \frac{e^2}{r_{ij}}, \text{ portanto,} \quad (3.75)$$

$$H_{cc} = \sum_{i=1}^m V_i \quad (3.76)$$

Onde H_{cc} é a energia potencial devido aos m -ligantes e a hamiltoniana total pode ser escrita:

$$H = H_0 + H_{cc}$$

O termo H_{cc} , escrito explicitamente é $H_{cc} = \sum_{i=1}^m Z_i \frac{e^2}{r_{ij}}$ e pode ser apresentada em termos de harmônicos esféricos envolvendo ligantes e o elétron j , r_{ij} é dependente do ângulo θ_{ij} entre os vetores \vec{r}_i e \vec{r}_j e, $1/r_{ij}$ pode ser escrito em função dos ângulos (θ_i, ϕ_i) e (θ_j, ϕ_j) (veja figura 3.24) envolvendo os harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta_i, \phi_i)$ e $Y_l^m(\theta_j, \phi_j)$ de modo que H_{cc} pode ser escrito:

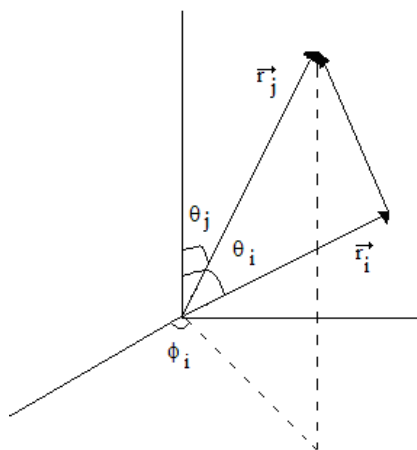


Figura 3-24 Coordenadas esféricas relativas ao ligante i e elétron j .

$$H_{cc} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \left[\frac{4\pi}{2k+1} \sum_{i=1}^m Z_i e^2 Y_k^{q*}(\theta_i', \phi_i') \cdot \frac{r^k}{(r')^{k+1}} Y_k^q(\theta_j, \phi_i) \right] \quad (3.77)$$

No caso de metais de transição em questão, H_{cc} pode ser tratado como uma perturbação de primeira ordem. A partir das soluções da equação:

$$H_0 U_n = E_n^0 U_n \quad (3.78)$$

que podem ser encontradas, por exemplo, no Condon & Shortley (1957), os níveis de energia em funções de onda devido aos ligantes podem ser obtidos usando o método de perturbação de primeira ordem. Pondo

$$H' = H_{cc} \text{ e } H'_{kn} = \int \overline{U_k} H' U_n dz \quad (3.79)$$

$$E_n = E_n^0 + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_m^0 - E_n^0} \quad (3.80)$$

$$\psi_n = U_n + \sum_k' \frac{H'_{kn}}{E_n^0 - E_k^0} U_k \quad (3.81)$$

No caso de íons de metal de transição, k e q ímpares não contribuem e k é restrito a 0, 2 e 4. Introduzindo,

$$C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_k^q(\theta_j, \phi_j) \quad (3.82)$$

Temos,

$$H_{cc} = \sum_{k=0,2,4} \sum_{q=-k}^k \left[\left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \sum_{i=1}^m Z_i e^2 Y_k^{q*}(\theta_i, \phi_i) \cdot \frac{r^k}{a^{k+1}} C_k^{(q)} \right] \quad (3.83)$$

Onde a = raio do íon.

Antes, porém, vamos introduzir notações que tornaram a expressão (3.77) mais fácil de ser calculada, lembrando que a expressão (3.82) é dada por:

$$C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_k^q(\theta_j, \phi_j) \quad (3.84)$$

De modo que:

$$H_{cc} = H_{cc}^0 + \sum_{q=-2}^2 \left(\frac{4\pi}{5} \right)^{1/2} \sum_{i=1}^m Z_i e^2 Y_2^{q*}(\theta_i, \phi_i) \cdot \frac{r^2}{a^3} C_2^{(q)}(\theta_j, \phi_j) + \sum_{q=-4}^4 \left(\frac{4\pi}{9} \right)^{1/2} \sum_{i=1}^m Z_i e^2 Y_4^{q*}(\theta_i, \phi_i) \cdot \frac{r^4}{a^5} C_4^{(q)}(\theta_j, \phi_j) \quad (3.85)$$

Aqui foi levado em consideração que k ímpares não contribuem e como $|l-l'| \leq k \leq (l+l')$, $k \leq 4$. Se o eixo z é aquele ao longo do qual as funções são quantizadas, q ímpares não contribuem. Portanto:

$$H_{cc} = H_{cc}^0 + C_2^0 R_2^{(1)} Y_2^0 + C_2^2 R_2(r) [Y_2^2 + Y_2^{-2}] + C_4^0 R_4(r) Y_4^0 + C_4^2 R_4(r) [Y_4^2 + Y_4^{-2}] + C_4^4 R_4(r) [Y_4^4 + Y_4^{-4}] \quad (3.86)$$

onde

$$R_k(r) = \frac{r^k}{a^{k+1}}$$

Sendo a igual à distância de cada ligante ao centro O.

Uma vez definido o poliedro dos ligantes, H_{cc} pode ser particularizado a partir de (3.86). Por exemplo, no caso de um quadrado planar, (D_{4h}), é possível mostrar que,

$$H_{cc}(D_{4h}) = Ze\sqrt{\pi} \left\{ \frac{-4}{\sqrt{5}} \frac{r^2}{a^3} Y_2^0 + \frac{r^4}{a^5} \left[Y_4^0 + \frac{\sqrt{35}}{18} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \dots \right] \right\} \quad (3.87)$$

E para ligantes no octaedro:

$$H_{cc}(Oct) = \sqrt{\frac{\phi a \pi}{9}} \frac{Ze r^4}{a^5} \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \dots \right] \quad (3.88)$$

As linhas espectrais de átomos com vários elétrons são classificadas de acordo com as transições entre termos. Cada termo que consiste de níveis de energia discretos, quase degenerados, é especificado pelo spin total S e momento angular total L . Aqui se considera que o caso de a interação spin órbita é pequena, como nos metais de transição de primeira classe. Por exemplo, os termos mais baixos de um íon de Cr^{3+} , que tem três elétrons fora da camada fechada, são como na tabela (3.2) abaixo:

Tabela 3.2 Termos mais baixos do íon do Cr^{3+} .

Termos	Energias (cm^{-1})
4F	0
4P	~ 14200
2P	~ 14200
2G	~ 15200

Todos os três elétrons estão no estado d.

As separações dos níveis de energia, devido a um campo cristalino, são obtidas usando, por exemplo, a teoria de perturbação em primeira ordem, usando as funções de onda destes termos e o potencial (3.77).

Sugano et al. (1970) mostraram o cálculo dos níveis de energia, que resultam no campo cristalino, usando a teoria dos grupos.

Vários diagramas de Tanabe-Sugano, figura 3.25, podem ser encontrados no Sugano (1970) para íons de metal de transição $3d^n$, com $n = 2, 3, \dots, 8$. Esses diagramas

são usados nas análises dos espectros de absorção em minerais de silicatos, nos quais esses íons são impurezas principais

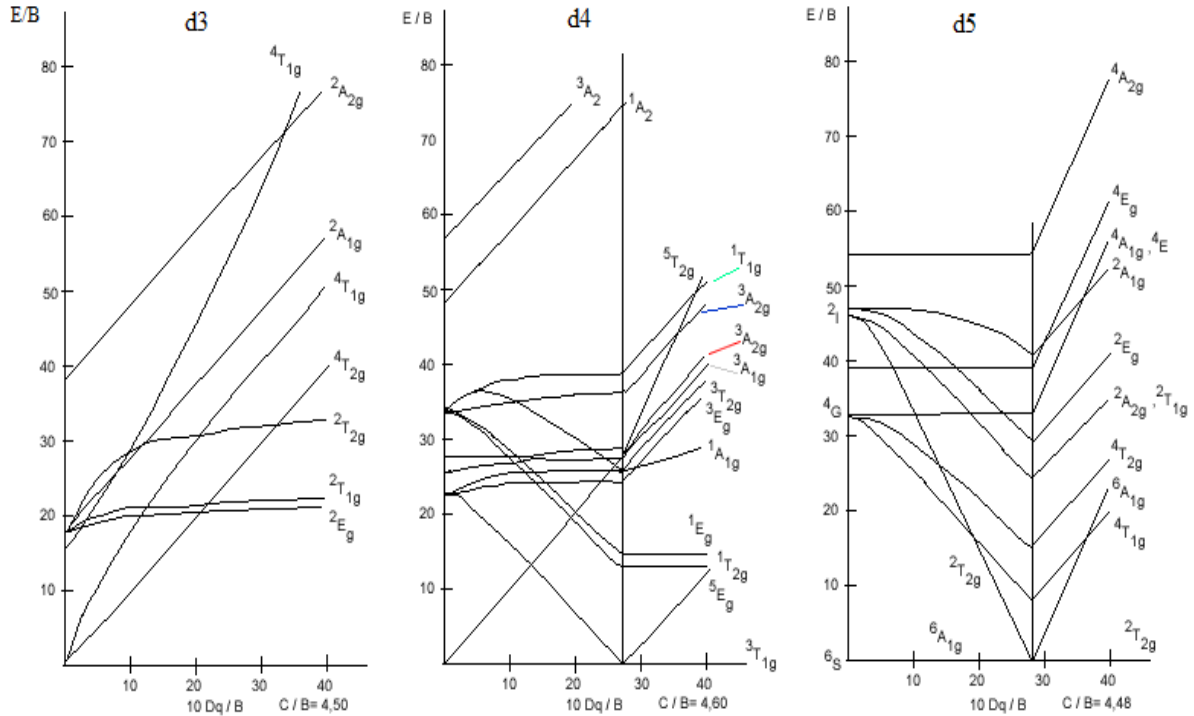


Figura 3-25 Diagramas de Tanabe-Sugano, para os grupos d_3 , d_4 e d_5 .

O potencial na coordenação octaédrica da expressão (3.88), em coordenadas cartesianas pode ser escrito como:

$$H_{cc}(Oct) = \frac{6Ze}{a} + \frac{35Ze}{4a^5} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) \quad (3.89)$$

Sendo Ze a carga de cada ligante.

O primeiro termo de (3.89) $\frac{6Ze}{a}$, constante, é devido aos elétrons do caroço de oxigênio, mas, não participa da separação dos níveis 3d orbitais, portanto, não é importante onde as diferenças de energia são consideradas. No segundo termo de (3.89), $D = \frac{35Ze}{4a^5}$ é um parâmetro importante.

No cálculo do elemento de matriz H'_{kr} , a parte radial envolve a média de r^4 e se introduz outro parâmetro.

$$q = \frac{2e}{105} \int r_{3d}^2(r) r^4 r^2 dr = \frac{26}{105} \overline{r^4} \quad (3.90)$$

onde, r_{3d} é da parte radial de um orbital 3d.

A notação de simetria na teoria de grupos é a seguinte:

g = par (vem do alemão gerade);

u = ímpar; (ungerade)

1 = o sinal da função de onda não se altera com a rotação em torno dos eixos cartesianos;

2 = o sinal da função de onda não se altera com a rotação em torno dos eixos diagonais aos eixos cartesianos;

t = representa os três orbitais por um número quântico principal; é uma degenerescência tripla;

e = degenerescência dupla.

Assim os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} são estados e_g e os orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , t_{2g} , ilustrados na figura 3.26.

Na coordenação octaédrica pode-se mostrar que o estado t_{2g} é mais baixo e o primeiro estado excitado, e_g . Mostra-se ainda que,

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq \quad (3.91)$$

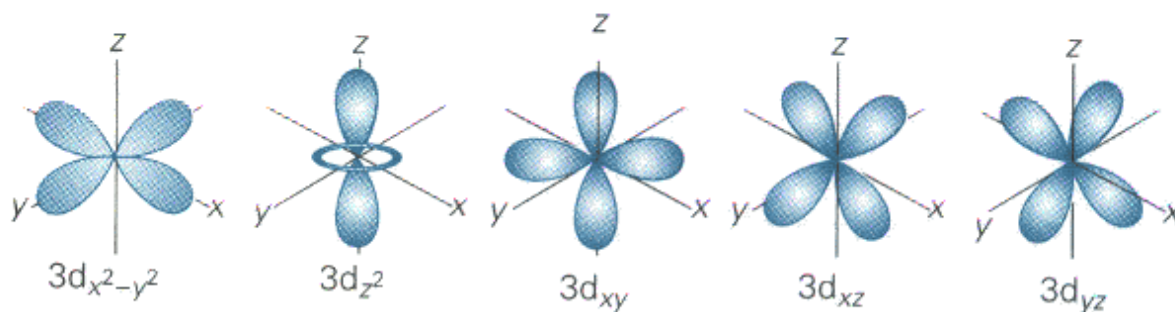


Figura 3-26 Representação dos orbitais 3d.

Não será descrito aqui, apenas mencionaremos que nos cálculos de repulsão intereletrônica, as energias são expressas em termos de funções F_k chamadas de termos de Slater ou Condon, ou, muitas vezes se usam os parâmetros de Racah A, B e C dados por:

$$\begin{aligned} A &= F_0 - 49F_4 \\ B &= F_2 - 5F_4 \\ C &= 35F_4 \end{aligned} \quad (3.92)$$

3.12.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica de Ion de Metal de Transição num Campo Cristalino

Em 1944, o professor assistente da Universidade de Estadual de Kazan, na União Soviética, Evgeny K. Zavoisky detectou pela primeira vez a absorção de microonda em substâncias paramagnéticas. Ele usou sulfatos de manganês e cobre e cloreto de cromo anidro. Zavoisky inspirou-se nos experimentos de Gorter de relaxação paramagnética em sais de sólido paramagnético.

Na década dos anos 1950, Stevens (1952) e Elliot e Stevens (1952, 1953 a, b) publicaram artigos sobre a propriedade magnética de sais de terras raras, que ficaram muito conhecidos. Esses trabalhos podem ser aplicados a minerais de metais de transição.

Antes, Abragam (1950) havia discutido o acoplamento configuracional na teoria dos íons do grupo de ferro (metais de transição).

Como nosso interesse está na ressonância paramagnética dos elétrons de metais de transição, num campo cristalino, vamos seguir o tratamento de Elliot e Stevens (1952), porém, adaptado aos elétrons $3d^n$ dos íons de metais de transição.

Elliot & Stevens (1952) escreveram o potencial H_{cc} , equação (3.77) na forma:

$$H_{cc}(oct) = \sum_{k,q} A_k^q r^k Y_k^q(\theta, \phi) \quad (3.93)$$

Para coordenação octaédrica, por exemplo, (3.77) pode ser escrita na forma:

$$H_{cc}(oct) = A_4^0 \left(\frac{35Z^4 - 30Z^2 r^2 - 3r^4}{r^4} \right) + A_4^4 \left(\frac{x^4 - 6x^2 y^2 + y^4}{r^4} \right) \quad (3.94)$$

3.12.3 Operadores O_k^q de Orbach

No caso de íons de terras raras, Elliot & Stevens (1952) admitiram que a energia devido ao campo cristalino atua como uma perturbação sobre os elétrons $4f$ e que seu efeito é menor do que o da interação spin-órbita.

O esquema de acoplamento jj é então, usado e os níveis são caracterizados pelo momento total J. Do trabalho de Stevens (1952), é possível representar qualquer operador atuando somente sobre o momento orbital por um operador equivalente atuando sobre os estados de J total.

Portanto, as oscilações do campo elétrico cristalino, que atuam somente sobre parte orbital de J, no limite de forte interação spin-órbita, podem ser transformadas em operadores que atuam diretamente sobre os estados J, com fatores multiplicativos apropriados, que foram tabulados por Elliot & Stevens (1953-I) Esses autores mostraram que:

$$\langle J+1, J_z | \sum (3Z^2 - r^2) | J, J_z \rangle = \overline{r^2} \langle J+1 \| \alpha \| J \rangle J_z \sqrt{(J+1)^2 - J_z^2} \quad (3.95)$$

$$\langle J+1, J_z | \sum (35Z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) | J, J_z \rangle = \overline{r^4} \langle J+1 \| R \| J \rangle \cdot J_z (7J_z^2 - 3J^2 - 6J + 2) \sqrt{(J+1)^2 - J_z^2} \quad (3.96)$$

As expressões de $\langle J \| \alpha \| J \rangle$, $\langle J \| \alpha \| J+1 \rangle$, etc., são expressões numéricas bastante complicadas. No caso de terras raras, Elliot & Stevens (1953-I) calcularam esses valores e, podem ser encontrados na tabela 2 pagina 561, desta referência.

Orbach (1961), baseado no trabalho de Elliot & Stevens, mostrou que, é possível escrever o potencial H_{cc} dos ligantes sobre os elétrons d (ou f) na forma:

$$H_{cc} = \sum_{k,q} A_k^q \langle r^k \rangle Y_k^m(\theta, \phi)$$

$$H_{cc} = A_2^0 \langle r^2 \rangle \langle J \| \alpha \| J \rangle O_2^0 + A_4^0 \langle r^4 \rangle \langle J \| \beta \| J \rangle O_4^0 + A_4^4 \langle r^4 \rangle \langle J \| \gamma \| J \rangle O_4^4 \dots \quad (3.97)$$

Os operadores O_k^q tem formas listadas na tabela 1 de Orback (1961).

3.12.4 Hamiltoniana de Spin

Já vimos que o hamiltoniano de spin por ser escrito por:

$$H_S = \beta H_z g_z S_z + \beta g_x H_x S_x + \beta g_y H_y S_y + A I_z S_z + B S_x I_x + C S_y I_y \quad (3.98)$$

O termo de quadrupolo foi omitido, bem como o efeito do campo cristalino. Para íons de metal de transição no campo cristalino, usando os operadores de Orbach, (3.98) pode ser escrita, incluindo a interação hiperfina:

$$H_S = \beta(H_z g_z S_z + g_x H_x S_x + g_y H_y S_y) + A I_z S_z + B S_x I_x + C S_y I_y + \frac{1}{2} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{3} b_2^2 O_2^2 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^0 + \frac{1}{60} b_4^2 O_4^2 + \frac{1}{60} b_4^4 O_4^4 \quad (3.99)$$

Vinokurov et al. (1964) foram primeiros autores a fazer uso da expressão (3.99) para analisar o espectro EPR de Mn^{3+} no cristal de diopsídio, obtido experimentalmente. Tratou-se de um caso complexo, pois, o espectro resultante provém de manganês substituindo o Mg^{2+} e Ca^{2+} .

Não será apresentado o calculo real feito por esses autores, mas, não se nega a tratar-se de um belo trabalho.

Na análise de um espectro EPR de um elétron ($S = 1/2$) num campo cristalino sujeito à uma interação hiperfina, a expressão (3.99) é amplamente usada.

4

Materiais e Métodos Experimentais

4.1 As Amostras

As amostras de pumpelita (epidoto), figura 4.1, de fórmula química, $\text{Ca}_8\text{Al}_8(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Al})[(\text{SiO}_4)_4/(\text{SiO}_7)_4/(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_4]$, utilizadas no presente trabalho, são esverdeadas e naturais, provenientes da mina de Brejui município de Currais Novos, Rio Grande do Norte, fornecidas pelo Prof. Dr. Pedro Guzzo da UFPE.

Estas amostras foram analisadas por difração de raios-X no laboratório de cristalografia do Instituto de Física da USP, utilizando o difratômetro da Zeiss-Jena conforme mostra a figura 4.2 e um difratômetro cedido pela FATEC ilustrado pela figura 4.3 para análises posteriores, a análise química por fluorescência de raios X foi feita no Instituto de Geociências da USP por um equipamento da marca Philips, afim de que pudéssemos verificar se as amostras recebidas para realização deste trabalho correspondiam ao cristal de pumpelita, bem como, encontrar as impurezas e suas concentrações. Para obtenção desses resultados, partes dos cristais foram triturados e pulverizados em grãos de dimensões inferiores a 0,080 mm, num total de cerca de 10 g.

O restante das amostras foi cortado em lâminas paralelas e perpendiculares ao eixo c. A determinação desse eixo só foi possível com o auxílio de um microscópio polarizador de marca JENAPOL do LACIFID. As lâminas possuíam espessuras da ordem de $(1,0 \pm 0,2)$ mm, as melhores lâminas foram selecionadas para as medidas de Absorção Óptica (AO), que em seguida foram polidas com lixas d'água, alumina e feltro nesta ordem de processo.



Figura 4-1 Foto da amostra de pumpelita utilizada neste trabalho.

Todo cuidado foi tomado no processo de polimento para que as lâminas ficassem com as faces planas e paralelas. As lâminas excedentes foram trituradas para as medidas de termoluminescência (TL) e medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

A trituração foi realizada em um almofariz com um pistilo, ambos de porcelana, e os grãos obtidos foram selecionados através de duas peneiras para que tivessem as dimensões entre cerca de 0,074 e 0,177 mm. Sabe-se que grãos com essas dimensões apresentam a máxima sensibilidade TL.

Com estas mesmas amostras foram realizadas medidas de EPR. Essas amostras foram pesadas em uma balança de precisão numa quantidade de $(150,0 \pm 0,2)$ mg e acondicionadas em tubos de quartzo entre 3,5 e 4,0 mm de diâmetro por 270 mm de comprimento, usados normalmente nas leituras EPR.



Figura 4-2 Gerador de raios X de 3 kW da Zeiss-Jena, com duas torres:(i) Difratorômetro IRIS URD-6 com geometria Theta-2Theta(ii) Câmara de Debye-Scherrer e de Laue



Figura 4-3 Difratorômetro de raios-X modelo MiniFlex II, fabricado pela Rigaku.

4.2 Irradiação

4.2.1 Irradiação com radiação gama

As amostras, tanto na forma laminar como em pó, foram preparadas para serem irradiadas seguindo as mesmas orientações. Elas eram colocadas em pequenos envelopes de papel vegetal e estes embrulhados em papel alumínio, que por sua vez foram selados para proteger as amostras da luz durante e após o processo de irradiação.

Todas as irradiações foram efetuadas a temperatura ambiente, expondo os envelopes juntamente com o papel alumínio à radiação de fontes de ^{60}Co , uma de Irradiador Gama tipo Panorâmico e outra de Irradiador Gama tipo Gammacell, ambos pertencentes ao IPEN – São Paulo, que permite a irradiação simultânea de todas as amostras. A figura 4.4 mostra esses irradiadores.

As temperaturas das amostras durante as irradiações não sofriam grandes elevações, pois, a taxa de dose empregada era de 0,309 kGy/h (Dezembro/2005) para o irradiador Gama tipo Panorâmico e uma taxa de dose da ordem de 3,01 kGy/h (Dezembro/2005) para o irradiador Gama tipo Gammacell. Estas amostras ficam expostas a uma distância de 100 mm da fonte de irradiação.



Figura 4-4 Os dois irradiadores de fonte de ^{60}Co utilizados: (a)Fonte Panorâmica, (b)fonte “Gamma Cell” do IPEN-SP

4.2.2 Irradiação com radiação UV

As irradiações das amostras com luz ultravioleta (UV) foram realizadas utilizando-se uma lâmpada de Hg de potência igual a 30 W. A lâmpada foi colocada em uma caixa de madeira montada em nosso laboratório. As irradiações foram feitas colocando-se as amostras a uma distância de $(155,0 \pm 0,5)$ mm da lâmpada, distribuindo-se uniformemente os grãos da pumpelita numa folha de alumínio, afim de que todos os grãos pudessem receber igualmente a luz UV. A figura 4.5 mostra o esquema de montagem do aparato utilizado.

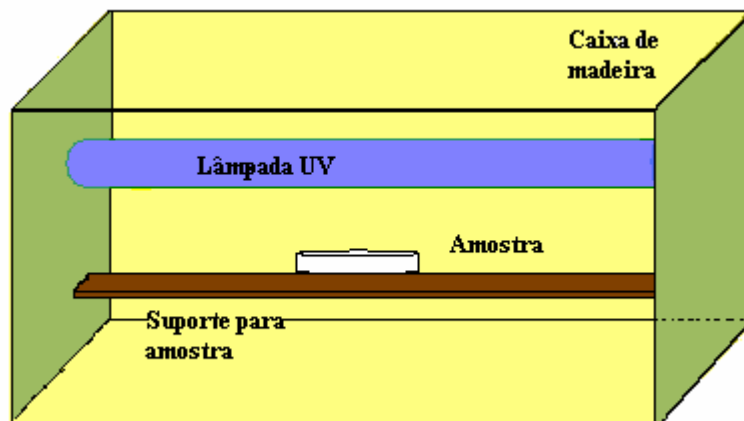


Figura 4-5 Aparato utilizado para irradiação das amostras de pumpelita com UV.

4.2.3 Irradiação com partículas β

Para a irradiação com partículas beta foi realizada no LACIFID, utilizado um irradiador beta tipo 733 da Littlemore Science Engineering – Oxford (), que contém uma fonte de Sr^{90} ; com possibilidade de irradiar 15 amostras automaticamente uma a uma com diferentes tempos de irradiação, figura 4.6.

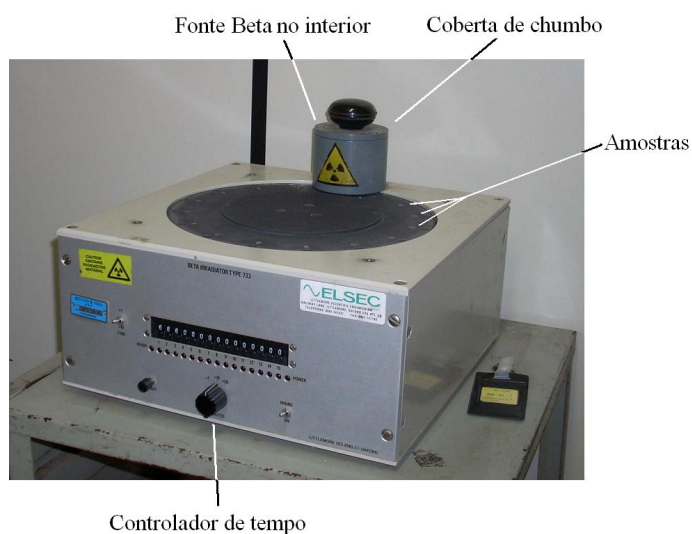


Figura 4-6 Irradiador beta tipo 733 LSE com fonte Sr^{90}

4.2.4 Irradiação com elétrons

Parte das amostras em pó do mineral pumpelita foram irradiadas com elétrons nos Aceleradores Industriais de Elétrons, fabricados pela empresa americana RDI, atual IBA Industrial, modelos JOB 188 e JOB 307, com energia de 1,5 MeV e potências de 37,5 kW e 97,5 kW, respectivamente, pertencentes ao IPEN, figura 4.7.



Figura 4-7 Acelerador Industrial de Elétrons fabricado pela RDI, modelo JOB 307, energia de 1,5 MeV e potência de 97,5 kW.

4.3 Termoluminescência

A figura 4.8, mostra esquematicamente, componente de um sistema de leitura TL, enquanto que a figura 4.9 é uma foto do sistema TL, que foi montado no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da USP, de modo que, além de o aparelho produzir curvas de emissão, determina também o espectro de emissão TL.

Na figura 4.8, debaixo de um tubo cilíndrico negro, há uma gaveta com uma placa de platina com 0,1 mm de espessura, pela qual passa uma corrente elétrica quando se inicia o processo de leitura. Esta placa (panela) é um resistor, e a passagem de corrente elétrica, monitorada por um controlador de temperatura, aquece a placa, a amostra que é colocada sobre a placa que, quando a luz TL é emitida, parte desta é coletada numa válvula fotomultiplicadora (PMT).

Para o controle da temperatura da prancheta (panela), um termopar tipo chromel–alumel K é conectado à prancheta que envia a corrente (temperatura) ao controlador, possibilitando um aquecimento linear.

O aparelho leitor TL pode ser adaptado para a medida do espectro da luz TL emitida, o que foi feito no laboratório.

Neste arranjo experimental uma lente de vidro que permite a passagem de comprimentos de onda maiores que 300 nm concentram a luz em um feixe direcionado à fenda de um monocromador (UNICRON 100 – FUNBEC). O feixe de luz que sai do

monocromador deixa emergir comprimentos de onda com $\lambda = (\lambda_0 + \Delta\lambda/2)$ nm, onde λ_0 é o comprimento de onda indicado no mostrador, $\Delta\lambda$ a largura da banda dependente das dimensões da fenda utilizada e de λ_0 .

Nas medidas efetuadas para este trabalho, utilizamos uma fenda de 1,1 mm de largura por 10 mm de altura, varrendo uma faixa espectral de 200 a 800 nm. Levando-se em consideração essas características, com $\lambda_0 = 800$ nm tem-se $\Delta\lambda = 10$ nm e, com $\lambda_0 = 200$ nm $\Delta\lambda = 9$ nm. Então seria bem razoável admitir simplesmente que a luz emergente do monocromador possui comprimento de onda dado por $\lambda = (\lambda_0 \pm 5,0)$ nm o que pode ser considerado como um bom valor.

Um motor de passo controla o bastão de varredura para varrer (Scan) o espectro de emissão numa faixa de 190 a 800 nm a uma taxa de 20 nm/s e uma taxa de aquecimento de 0,9 °C/s. Tomando-se o máximo na emissão TL do pico dentro de um intervalo de 20 s, faz com que a intensidade da luz incidente no monocromador fique praticamente constante. Para detecção dos diferentes comprimentos de onda de saída do monocromador, foi utilizada uma válvula fotomultiplicadora HAMAMATSU 551S.

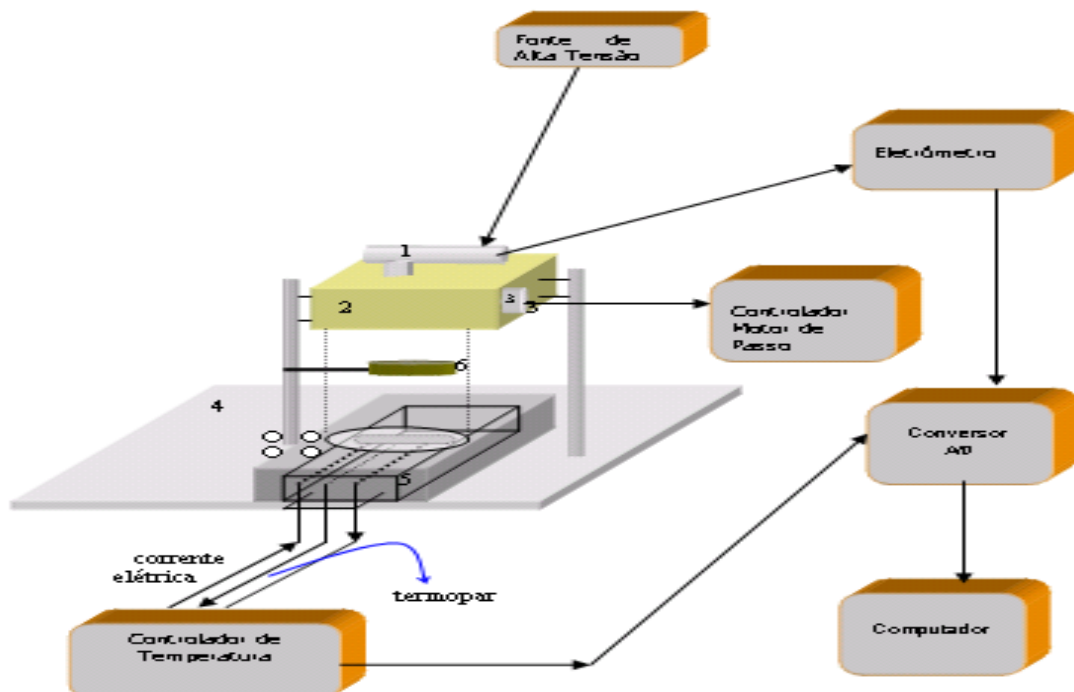


Figura 4-8 Diagrama de blocos do leitor TL para emissões intensas e obtenção do espectro TL [Ferraz (2000)].



Figura 4-9 Foto do arranjo experimental do leitor TL para obtenção do espectro de emissão TL.

A figura 4.10 mostra a curva de sensibilidade relativa do monocromador e a sensibilidade absoluta da fotomultiplicadora utilizada. A corrente gerada pela fotomultiplicadora é enviada ao eletrômetro Keithley Instruments – modelo 610C que converte a corrente em tensão e, é registrada através de um registrador ECB RB202.

As curvas de emissão TL foram obtidas utilizando-se um aparelho produzido comercialmente pela empresa Daybreak Nuclear and Medical Systems Inc. Daybreak modelo 1100 Automated TL System. A luz não atravessa o monocromador, ou seja, toda a faixa do espectro de sensibilidade da fotomultiplicadora gera o sinal registrado. As curvas são armazenadas por um computador no qual roda um software TLAPPLIC, ver figura 4.11.

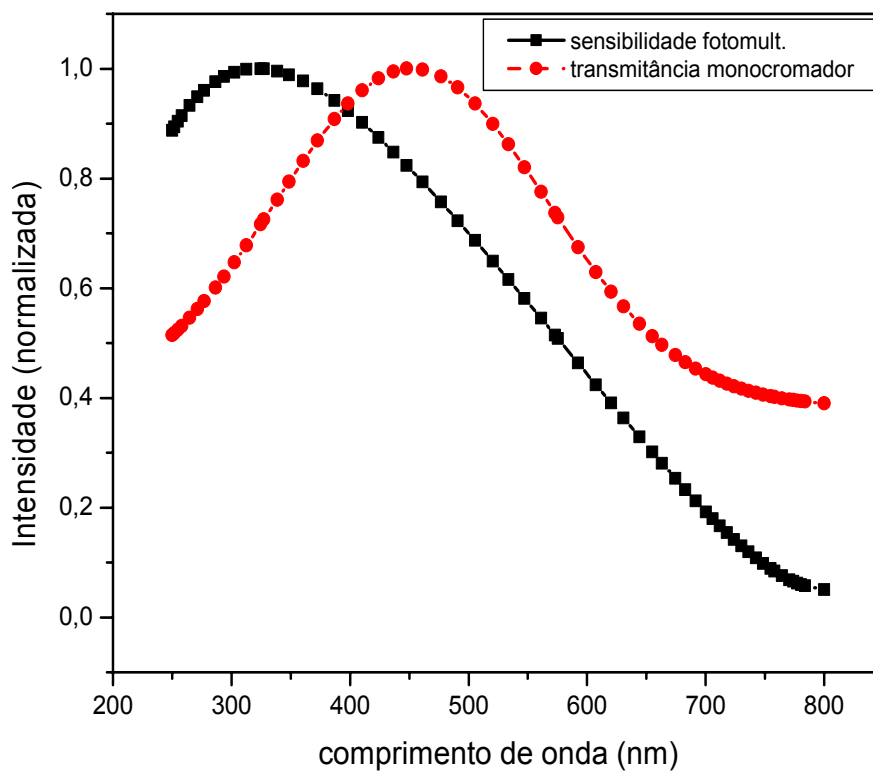


Figura 4-10 Curva de sensibilidade relativa do monocromador e a sensibilidade absoluta da fotomultiplicadora.



Figura 4-11 A leitora de TL Daybreak 1100 acoplado a um computador para a aquisição dos dados.

4.4 Absorção Óptica

Para obtenção dos espectros de Absorção Óptica (AO), foi utilizado um espectrofotômetro de feixe duplo (Cary – Varian 500) pertencente ao LACIFID, figura 4.12, que possui uma capacidade de registrar comprimentos de onda desde 190 até 3300 nm.

Cinco lâminas de dimensão $(1,5 \pm 0,2)$ mm da amostra recebida foram utilizadas para as medidas de absorção óptica, visando comparar seus espectros, diminuindo assim alguns problemas no que diz respeito à espessura e impurezas das amostras.

O feixe de luz proveniente da fonte do espectrofotômetro se divide em dois, um deles atravessa a amostra e o outro o meio de referência. Um computador, através de um detector, registra os espectros. Esses espectros de absorção podem ser relativos, se o meio de referência pode ser um outro cristal ou espectros de absorção absolutos, ou seja, o meio de referência é o ar, como utilizados nesses experimentos.

As medidas foram tomadas em temperatura ambiente, e devido à atmosfera presente no aparelho ser capaz de absorver comprimentos de onda menores que 200 nm, o espectro é limitado a uma faixa entre 200 e 800 nm.

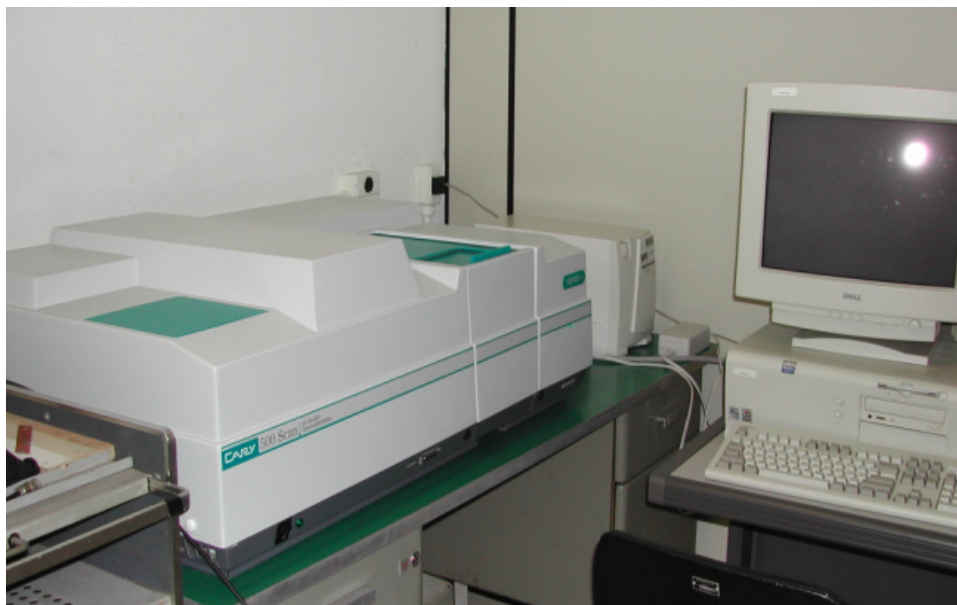


Figura 4-12 Espectrofotômetro Cary-Varian 500 do LACIFID.

4.5 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Um experimento de EPR é realizado mantendo-se a frequência de microonda constante e variando-se o campo magnético aplicado; varia-se assim a separação entre os níveis de energia, de modo que a diferença energética desses níveis seja igual ao quantum de radiação da microonda absorvido.

Um espectrômetro de EPR é basicamente formado de uma fonte de microondas de frequência estável e de um magneto, que gera um campo magnético que pode ser lentamente variado ao longo de uma determinada faixa, para se determinar o espectro. Os elementos básicos de um espectrômetro convencional são mostrados na Figura 4.13 e a foto 4.14.

A função do circulador é fazer com que o detector só receba radiação refletida de volta da cavidade (onde está a amostra). A quantidade de potência que chega à amostra é controlada por um atenuador. A amostra é então colocada em uma cavidade ressonante, cuja dimensão casa com o comprimento de onda da radiação incidente, de tal forma que esta entra em ressonância, gerando um padrão de ondas estacionárias. A frequência exata na qual a cavidade entra em ressonância depende das propriedades elétricas da amostra, então o equipamento permite também que a frequência de klystron possa ser levemente variada. A radiação passa do guia de ondas para a cavidade através de um pequeno orifício, chamado íris, cujo tamanho também pode ser variado. Através de um ajuste apropriado da íris e da frequência da radiação, uma condição de ressonância apropriada pode ser obtida.

No presente trabalho todas as medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foram realizadas no espectrômetro BRUKER EMX EPR, de banda X pertencente ao grupo de multi-usuários do Instituto de Física da USP.

Essas medidas foram feitas com uma modulação de amplitude de 1 G e modulação de frequência igual a 100 kHz. Para essas medidas eram colocadas 100 mg de cada amostra em pó em tubos de quartzo (diâmetro interno entre 4 e 5 mm, comprimento de 270 mm) que então, eram inseridos na cavidade ressonante do aparelho.

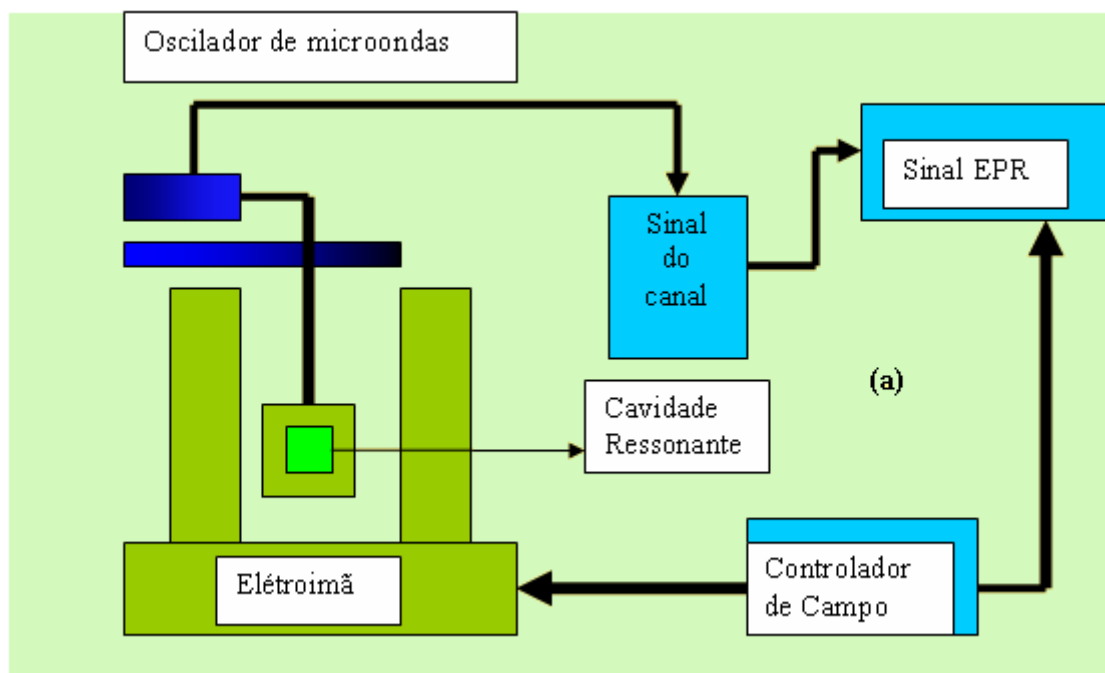


Figura 4-13. Diagrama de bloco



Figura 4-14 Foto do espectrômetro de EPR Bruker..

4.6 Termogravimetria

Para as análises termogravimétricas figura 4.15, da Pumpelita natural foram pesados em torno de 10 mg cada e foram acondicionados em cadinho de alumina, empregando-se uma Termobalança Setaram Labsys™. As análises foram feitas com fluxo de 40 mL/min de nitrogênio, rampa de 10 °C/min e faixa de temperatura de aquecimento de 30 a 1000 °C.



Figura 4-15 Foto da Termobalança Setaram Labsys™.

4.7 Tratamento químico para separação de partículas de hematita

Existem muitos processos que podem ser empregados para eliminar ou reduzir o teor de ferro. No entanto, muitos dos processos usuais (separação por troca iônica, separação magnética, por densidade, etc.) não têm resolvido satisfatoriamente o problema. Neste trabalho em algumas amostras de pumpelita foi empregado o método por lixiviação ácida para eliminar-se, ao menos parcialmente, a interferência gerada pela presença do ferro.

Para a solubilização completa das amostras, foi utilizado um forno digestor, com aquecimento por microondas, modelo DGT100plus, com as seguintes programações:

300 W por 5 minutos; 400 W por 5 minutos; 500 W por 10 minutos; 650 W por 10 minutos e 750 W por 15 minutos.

Com a amostra já granulometricamente selecionada, fez-se um estudo da melhor proporção entre ácidos a ser empregada, foram então pesadas 3 alíquotas com cerca de 500 mg cada e aplicada uma relação distinta dos ácidos nítrico e peróxido de hidrogênio.

Proporção detalhada:

- a) 10 ml de $\text{HNO}_3(\text{conc.})$ e 4 ml de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{conc.})$;
- b) 10 ml de $\text{HCl}(\text{conc.})$ e 2 ml de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{conc.})$;
- c) 6 ml de $\text{HCl}(\text{conc.})$ e 2 ml de HNO_3 e 2 ml $\text{H}_2\text{O}_2(\text{conc.})$;
- d) 7 ml de HNO_3 e 5 ml de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{conc.})$;
- e) 2 ml de $\text{HCl}(\text{conc.})$ e 6 ml de $\text{HNO}_3(\text{conc.})$ e 2ml $\text{H}_2\text{O}_2(\text{conc.})$;

Estas amostras foram repetidas vezes enxaguadas com água purificada e postas para secar naturalmente.

5

Resultados experimentais

5.1 Difração de raios-X e Fluorescência de raios-X

5.1.1 Difração de raios-X

Observando o difratograma da amostra nomeada de pumpelita figura 4.1, notamos que as linhas principais são similares às do difratograma padrão do epidoto.

Pelo método de DRX observou-se que a amostra pertence ao Silicato do grupo epidoto que por sua vez é da classe dos sorosilicatos.

A figura 5.1 é o difratograma da amostra de pumpelita/epidoto. A comparação com o padrão epidoto confirma a natureza da amostra aqui utilizada, isto é, que se trata de um cristal de pumpelita, a diferença está justamente na presença de cátions na pumpelita e não existentes no epidoto. Contudo as linhas principais são coincidentes.

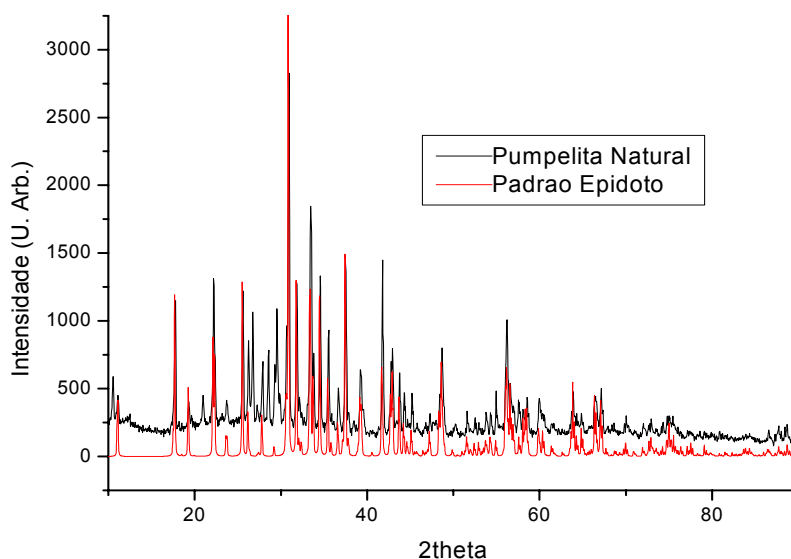


Figura 5-1 Difratoograma de raios-X da amostra natural do cristal de pumpelita.

5.1.2 Difração de Raios X para amostras tratadas termicamente.

As amostras de pumpelitas recebidas foram pulverizadas e em seguida, tratadas termicamente com temperaturas que variaram de 400 até 1000 °C, estas amostras então foram submetidas para a análise de difração de raios X, os resultados são apresentados na figura 5.2, podemos observar claramente que não há uma mudança nas intensidades dos sinais.

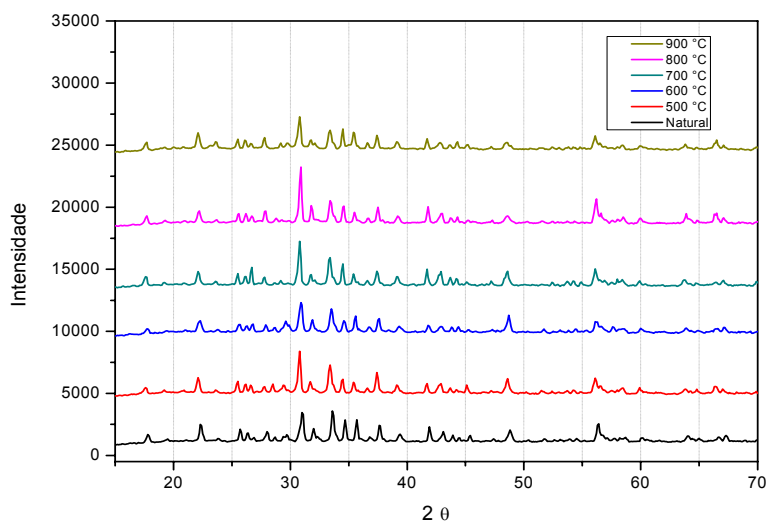


Figura 5-2 Difratoograma de raios-X da amostra natural do cristal de pumpelita, tratada termicamente.

5.1.3 Fluorescência de raios-X

As análises químicas por fluorescência de raios-X realizadas no Instituto de Geociências da USP apresentaram os resultados indicados conforme mostra a tabela 5.1.

Tabela 5.1 Porcentagens de óxidos componentes analisadas em mol% e as principais impurezas analisadas em ppm (a partir do Bário Ba).

	Pumpellyite (Pumpelita)	Epidoto Verde	Epidoto c/ Quartzo
SiO ₂	47,27	38,05	66,28
Al ₂ O ₃	12,88	22,47	2,65
MnO	0,365	0,170	0,539
MgO	6,45	0,01	12,47
CaO	20,90	22,70	8,94
Na ₂ O	0,14	0,34	0,53
K ₂ O	0,17	0,10	0,20
TiO ₂	0,418	0,135	0,106
P ₂ O ₅	0,132	0,060	0,034
Fe ₂ O ₃	10,30	13,38	7,32
Loi	4,71	1,90	1,14
Ba	219	37	37
Ce	43	50	35
Cl	307	50	50
Cr	67	96	27
Cu	348	23	340
F	5637	766	878
Ga	29	45	10
Pb	57	32	6
S	2016	300	300
Sr	609	2501	4
Th	63	12	7
U	3	31	3
V	111	608	39
Zn	258	18	152
Zr	102	19	14

5.2 Termoluminescência

5.2.1 Curvas de Emissão TL da amostra natural

Inicialmente, foram feitas medidas da luz TL de amostras naturais sem irradiação adicional e depois com irradiação adicional, no aparelho Daybreak, com uma taxa de aquecimento de 4 °C/s.

A figura 5.3 apresenta a curva de emissão TL característica de uma amostra natural de pumpelita, onde se observa 1 pico, um mais intenso em torno de 390 °C.

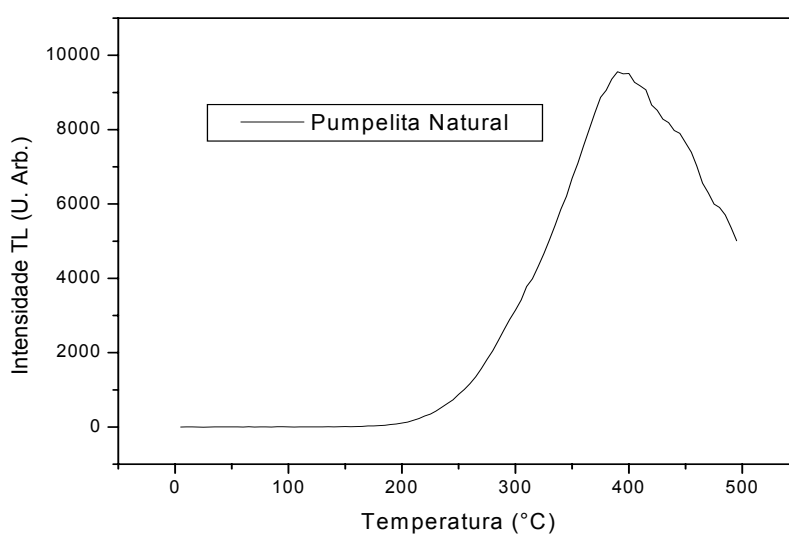


Figura 5-3 Curva de emissão TL da Pumpelita Natural com pico em 390 °C.

A figura 5.4 apresenta a curva de emissão TL característica de uma amostra natural do epidoto, onde observam-se 2 picos, um mais intenso em torno de 430 °C e outro fraco em torno de 290 °C.

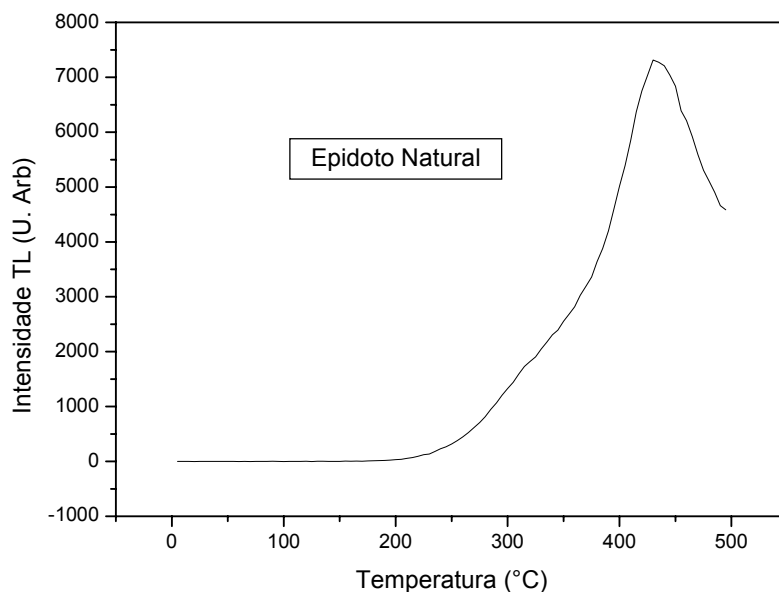


Figura 5-4 Curvas de emissão TL do epidoto natural com picos entre 290 e 430 °C.

5.2.2 Dependência da TL com a dose de radiação gama da amostra natural e sintetizado.

A figura 5.5 mostra, as curvas de emissão TL das amostras naturais submetidas à radiação gama adicional com doses absorvidas adicionais de 5 até 500 Gy. Nota-se agora o aparecimento de três novos picos, o primeiro pico em torno de 90 °C, o segundo em 145 °C e um terceiro pico por volta de 220 °C.

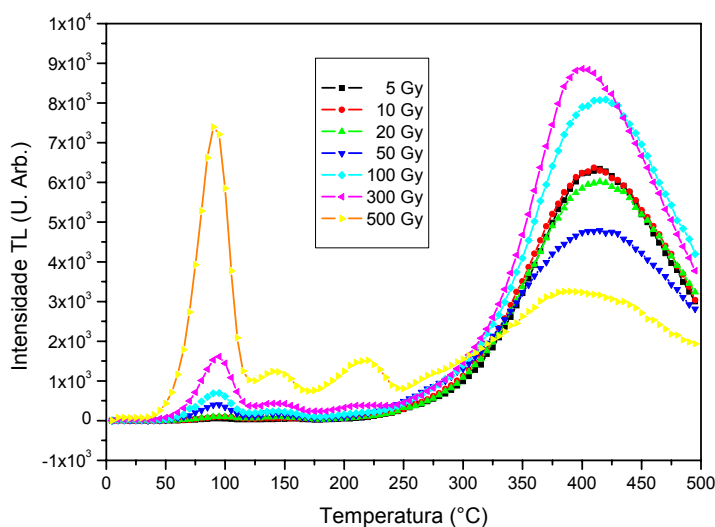


Figura 5-5 Curva de emissão TL da amostra natural de pumpelita com doses adicionais de 5 até 500 Gy.

Já a figura 5.6 mostra a TL comparativa entre os picos de maiores temperaturas das amostras de pumpelita natural, epidoto natural, esfênio natural e epidoto sintetizado com uma dose de 1 kGy. Nota-se que a curva de emissão TL do material sintetizado semelhante às curvas TL das amostras naturais citadas acima. Isto pode indicar que o material sintetizado reproduz as mesmas características termoluminescentes das amostras naturais.

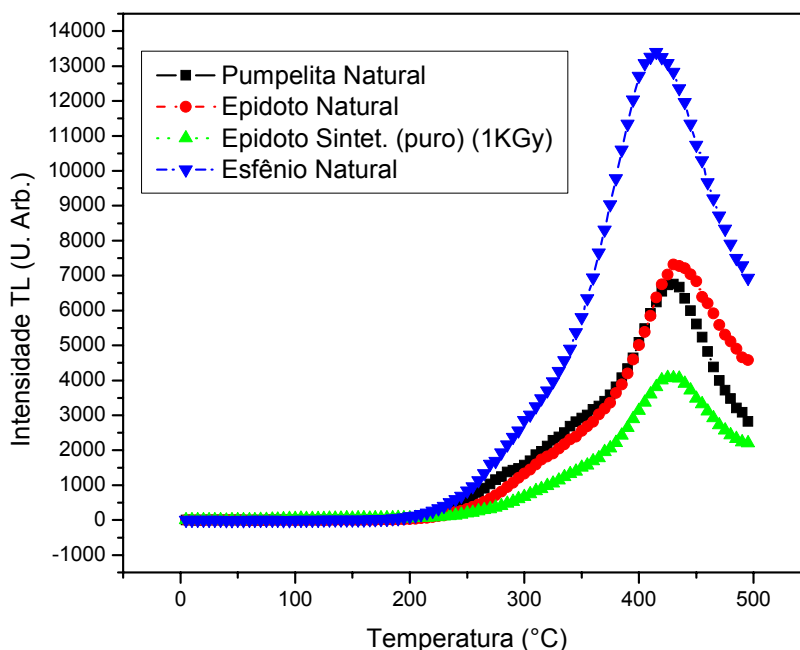


Figura 5-6 TL Comparativa entre as amostras naturais e as amostras sintetizadas.

A figura 5.7 refere-se ao material sintetizado (puro) irradiado com doses de 1 kGy até 5 kGy, observa-se que o pico em torno de 430 °C cresce bem com a dose de radiação.

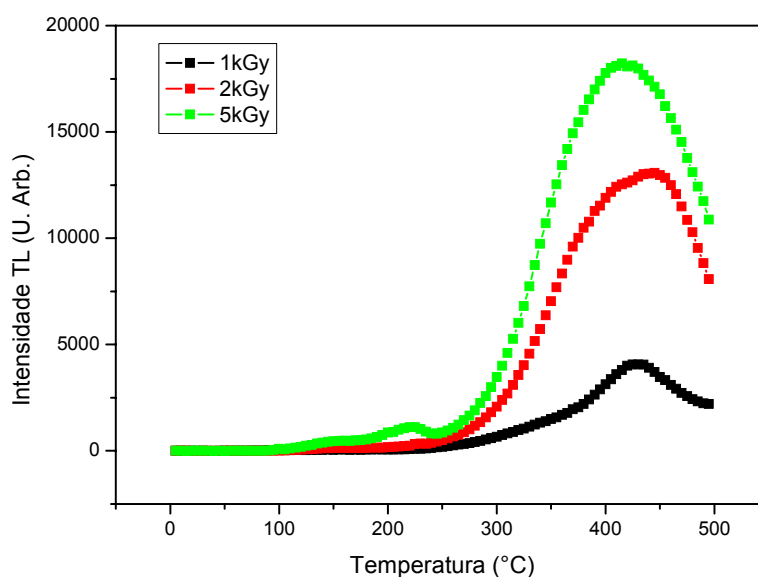


Figura 5-7 Pumpelita sintetizada com doses de 1 até 5 kGy.

5.2.3 Efeito do tratamento térmico antes da irradiação.

Blak e McKeever (1993) descobriram que o berilo, que é um cristal de silicato, apresenta uma sensibilidade crescente, se for recozido em temperaturas de 600 a 900 °C antes da irradiação. Outros minerais de silicatos examinados no laboratório mostraram o mesmo efeito.

Como a pumpelita é, também, um cristal de silicato, foi repetida a experiência de Blak e McKeever, tratando as amostras de pumpelita em 500, 600, 700, 800 e 900 °C, por uma hora, num forno montado no laboratório. Essas amostras esfriadas rapidamente foram irradiadas com radiação gama de 3 kGy de dose. A figura 5.8 mostra que o tratamento térmico em 500 °C a 800 °C não afeta a curva de emissão, porém em 900 °C os picos de 240 °C e 390 °C são maiores, acentuando esse comportamento em 900 °C e, possivelmente em 1000°C também. A figura 5.8 mostra ainda, picos TL em cerca de 150, 240 e 390 °C, onde o primeiro é pouco intenso, enquanto que o segundo e o terceiro parecem crescer com o tratamento térmico pré-irradiação.

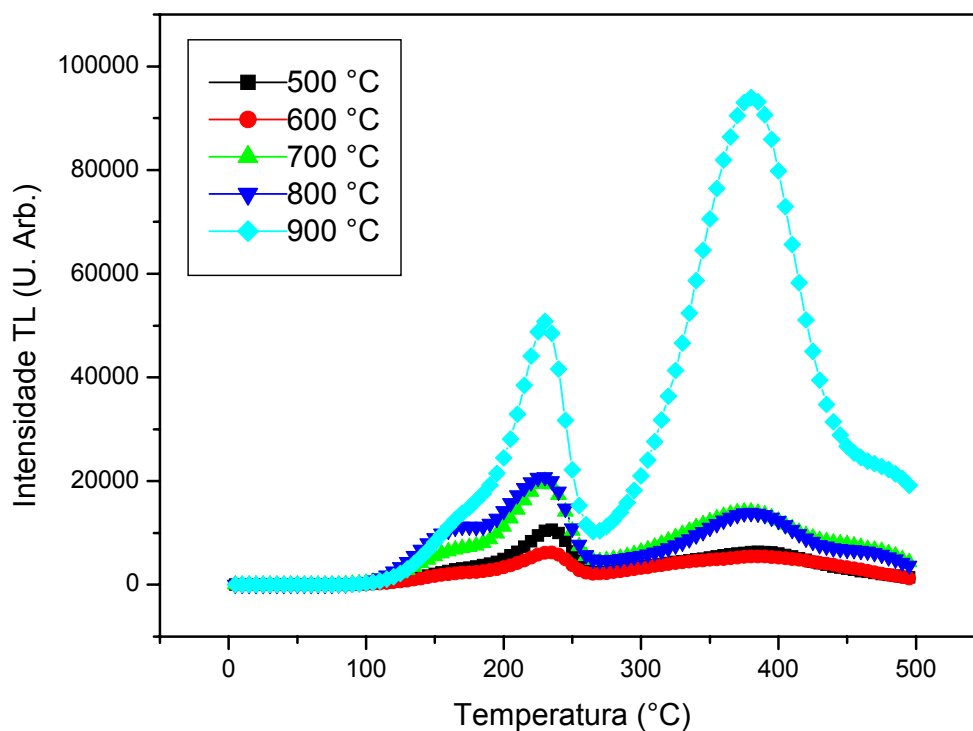


Figura 5-8 Curvas de emissão TL da pumpelita tratada como indicado e irradiadas com dose de 3 kGy.

5.2.4 Dependência com a dose de radiação gama após tratamento térmico (TT)

Ficou evidente que, um tratamento térmico em 600 °C durante o intervalo de tempo de uma hora seria bastante pertinente para a eliminação residual dos picos TL devido à radiação natural. Admite-se que, esse tratamento térmico restabelece a condição inicial do cristal de antes de qualquer irradiação.

Na figura 5.9, as amostras foram tratadas termicamente a 600 °C por uma hora e em seguida irradiadas com doses que vão de 50 até 500 Gy, foram detectados os mesmos picos TL, porém o pico de baixa temperatura cresce rapidamente e provavelmente satura. O primeiro e o segundo pico por que sendo de baixa temperatura, tem meia vida curta e decai rápido; o terceiro porque é um pico pouco intenso e só é notado quando irradiado acima de poucas centenas de Gy. Uma observação importante a ser feita é que o primeiro pico em torno de 100 °C só apareceu pelo fato de as medidas terem sido feitas imediatamente após as amostras serem irradiadas.

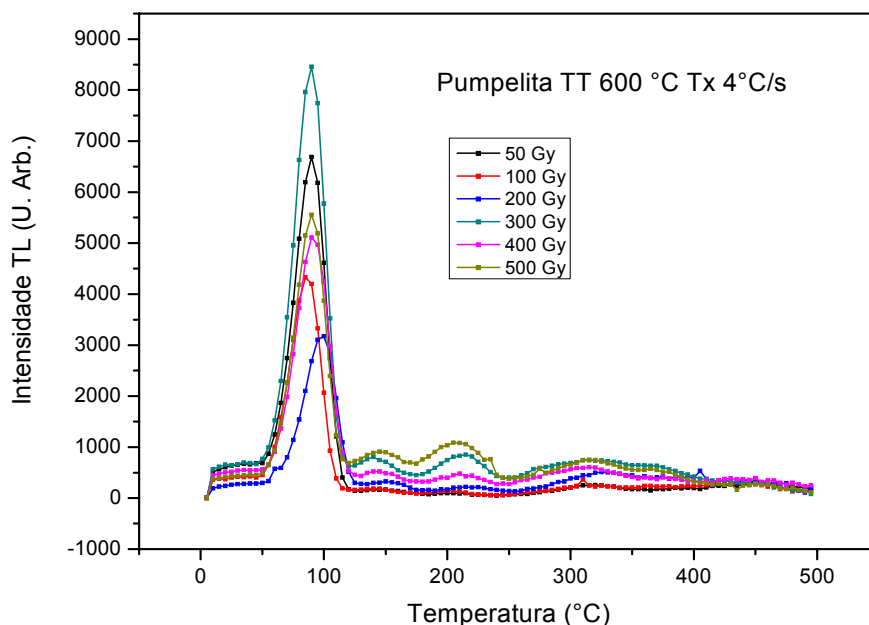


Figura 5-9 Pumpelita tratada termicamente a 600 °C mais doses de 50 até 500 Gy.

Com doses superiores a 500 Gy são notados 3 picos TL em torno de 150, 240 e 390 °C, todos os picos crescem com a dose, verifica-se porém, que, os picos em 240 °C e 390 °C crescem muito com a dose, enquanto que na amostra natural, todos os picos crescem pouco, exceto o de 390 °C, figura 5.10.

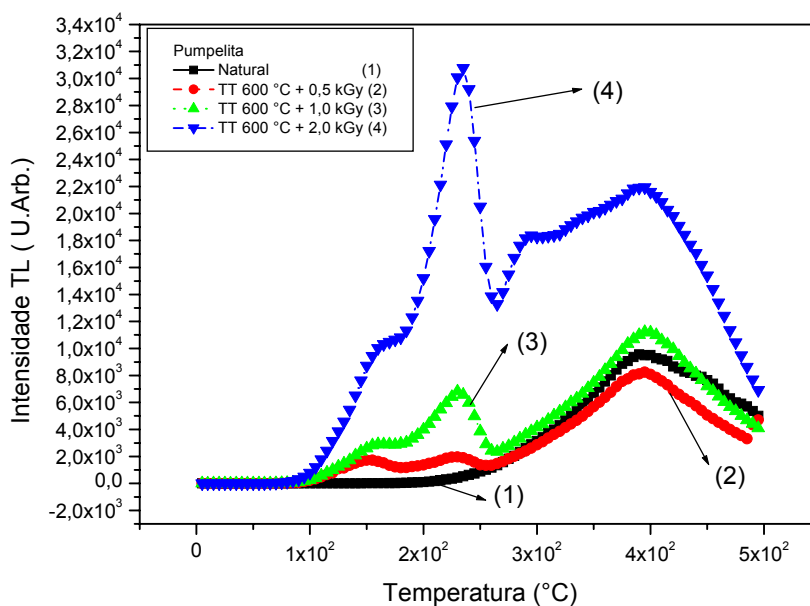


Figura 5-10 Curvas de emissão TL das amostras tratadas termicamente em 600 °C durante uma hora e irradiadas com doses adicionais variando entre 500 e 2000 Gy.

A figura 5.11 mostra as curvas de emissão TL das amostras naturais com tratamento térmico em 600 °C do epidoto submetidas à radiação gama com doses absorvidas adicionais de 5 até 500 Gy. Nota-se agora o aparecimento de dois novos picos, um em torno de 150 °C e um segundo pico por volta de 240 °C. Na figura 5.4 estes não são detectados, o primeiro e o segundo pico por que sendo de baixa temperatura, tem meia vida curta e decai rápido; o terceiro porque é um pico pouco intenso e só é notado quando irradiado acima de poucas centenas de Gy.

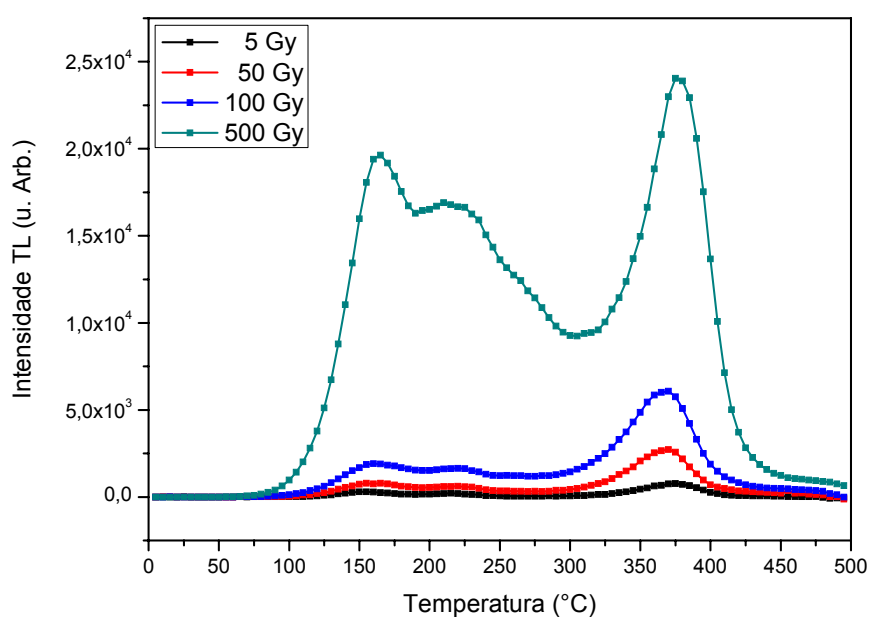


Figura 5-11 Epidoto natural tratado termicamente a 600 °C e irradiados com doses de raios gama de 5 a 500 Gy.

5.2.5 Dependência com a dose de radiação com elétrons após tratamento térmico (TT)

Parte das amostras que foram tratadas termicamente a 600 °C, também foram irradiadas com elétrons num acelerador de elétrons do IPEN, os resultados obtidos, figura 5.12, foram o aparecimento de 5 picos TL , em torno de 120, 130, 225, 260 e 320°C.

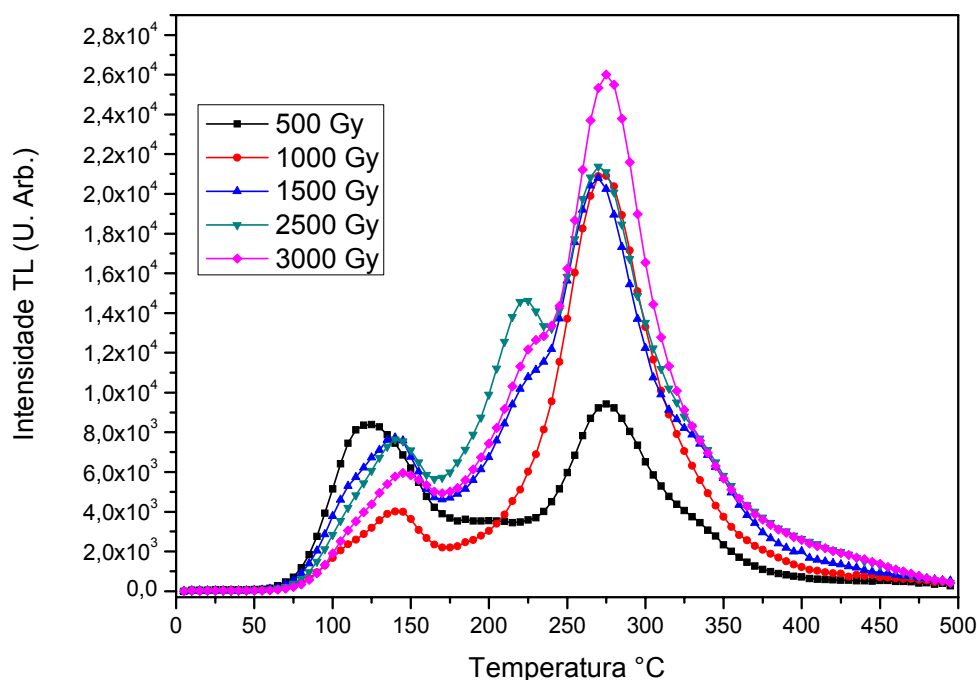


Figura 5-12 Curvas de emissão TL das amostras tratadas termicamente em 600 °C durante uma hora e irradiadas com elétrons com doses adicionais variando entre 500 e 3000 Gy.

5.2.6 Dependência com a dose de radiação beta após tratamento térmico (TT)

Certa quantidade da amostra de pumpelita foi separada e tratada termicamente (TT) a 600 °C por 1 hora, esta amostra foi submetida então a diferentes tempos de exposição (1, 2, 3, 5, 10 e 20 min.) à radiação beta com o aparecimento dos picos TL entre 75 °C e 100 °C e entre 250 °C e 350 °C, são mostrados na figura 5.13. A taxa de exposição da fonte beta no momento em que foram irradiadas as amostras era da ordem de 0,21 Gy/h, fazendo-se a conversão para os tempos acima citados temos os valores em Gy, por exemplo, 1 minuto de exposição equivale a uma dose de 3,5 mGy.

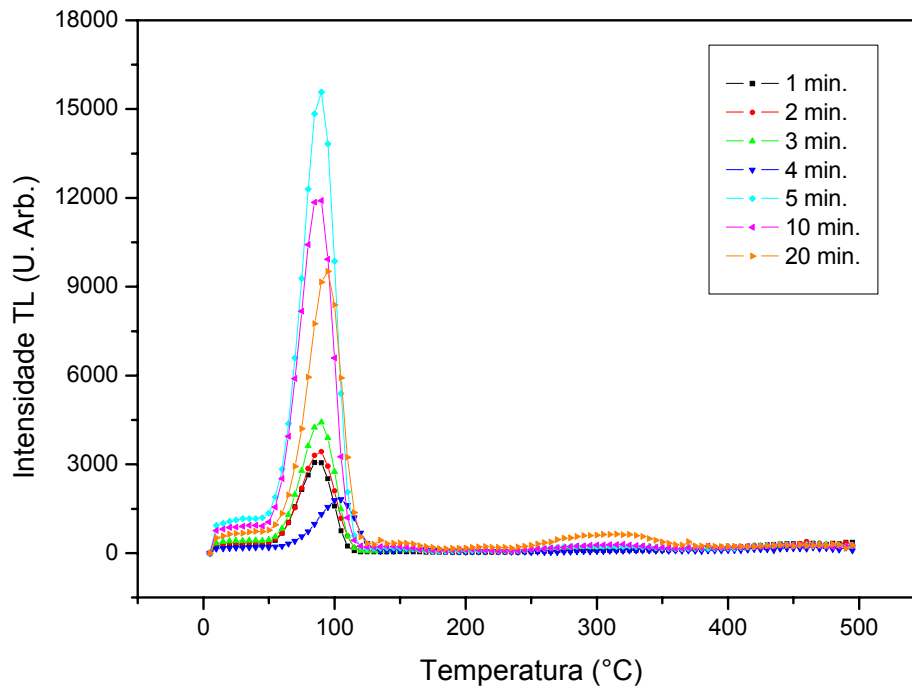


Figura 5-13 Curvas de emissão TL das amostras tratadas termicamente em 600 °C durante uma hora e exposta a radiação beta por tempos de 1 a 20 min.

5.3 Determinação da energia de ativação

5.3.1 Método de várias taxas de aquecimento

As energias de ativação dos picos TL da pumpelita natural foram determinadas pelo método de várias taxas de aquecimento.

Como vimos na secção (3.7.3), sendo T_m a temperatura em que um determinado pico TL tem altura máxima, tomando-se a derivada da equação (3.35) de Randall e Wilkins, obtém-se:

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

A expressão acima nos mostra que a posição T_m de um pico TL é uma função da taxa de aquecimento (β), de modo que as curvas de emissão TL registradas para os diferentes valores de β é possível construir um gráfico de $y = f(x)$ onde $y = \ln(T_m^2/\beta)$ e $x = 1/T_m$, cujo coeficiente angular fornece o valor de $B = E/K_b$. Essas retas interceptam

o eixo vertical no valor de $A = \ln(E/K_b \cdot s)$, desta forma, conhecendo-se os valores de E/K_b , podemos obter os valores do fator de frequência (s).

Para a obtenção da energia de ativação (E) e o fator de frequência (s) dos picos 1, 2, 3 e 4 da amostra de pumpelita, figura 5.14, pelo método de várias taxas de aquecimento, foi selecionada uma quantidade de amostra natural e em seguida irradiada com dose de 1 kGy e um tratamento térmico prévio de 600 °C por uma hora.

Na figura 5.14 temos a curva de emissão TL da amostra de pumpelita registrada com varias taxas de aquecimento. Podemos observar que a medida que aumentamos a taxa de aquecimento, a temperatura máxima de pico (T_m) desloca-se para a direita, ou seja, para temperaturas mais altas, enquanto a intensidade máxima do pico (I_m) diminui. Teoricamente T_m também se desloca para temperaturas mais altas, porém I_m aumenta ao contrário do resultado obtido, mas este fato não altera os resultados encontrados para a energia de ativação (E) e para o fator de frequência (s).

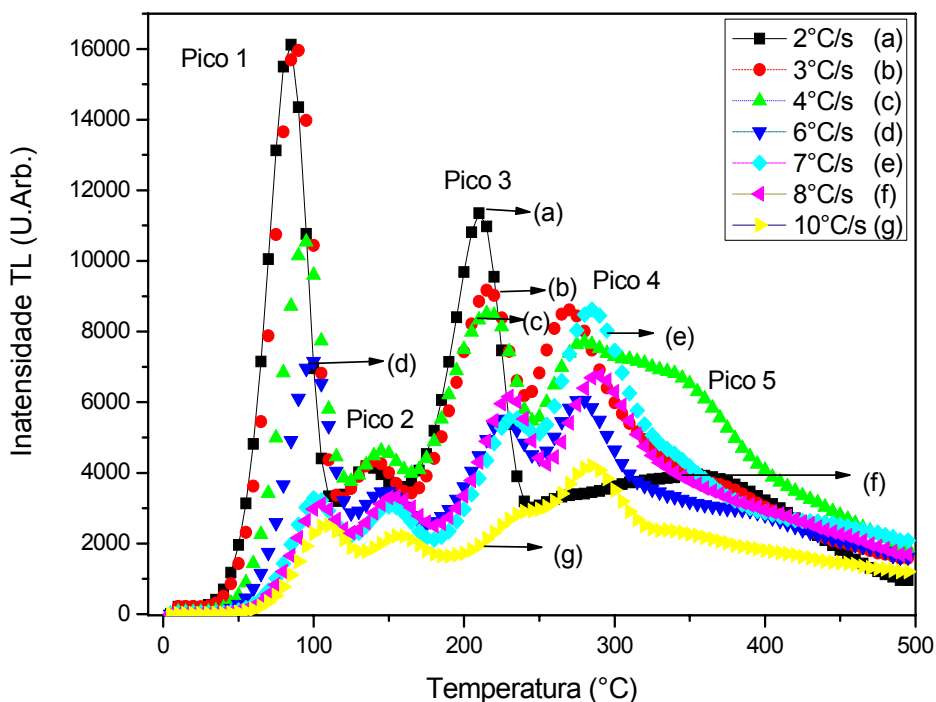


Figura 5-14 Curvas de emissão TL da pumpelita, com varias taxas de aquecimento.

A figura 5.15 mostra um gráfico de $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ em função $\frac{1}{T_m}$ para os picos 1, 2, 3 e 4 da amostra natural de pumpelita, os ajustes lineares destas curvas estão de acordo com a equação $I(t) = \frac{dn}{dt} = \frac{n^2 s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, a inclinação destas curvas é igual a $\frac{E}{K}$ e a interseção com o eixo vertical dá o valor de $\ln\left(\frac{E}{sK}\right)$. Os resultados encontrados para E e s, são apresentados na tabela 5.2.

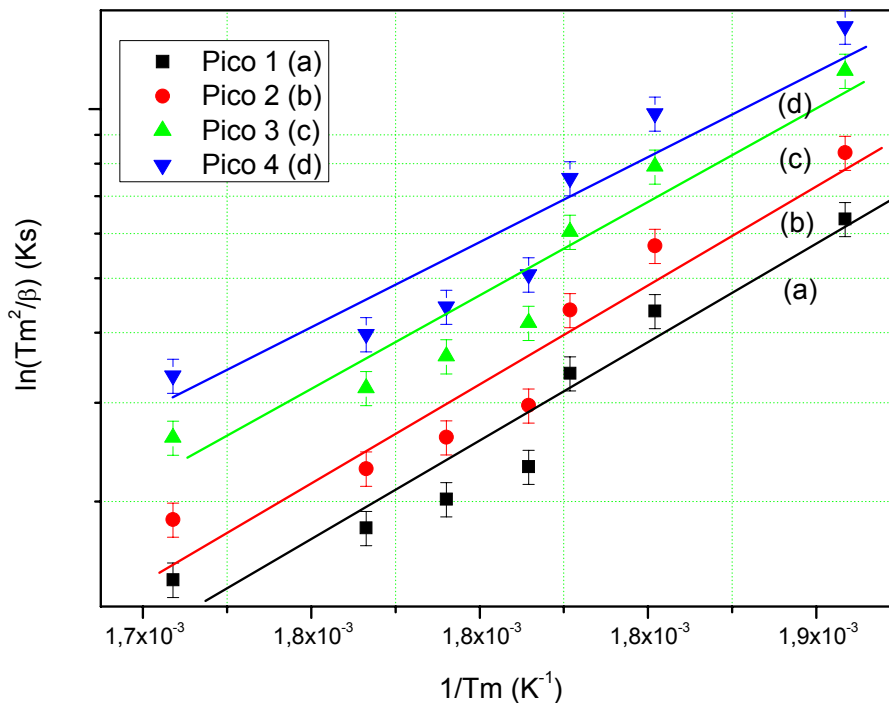


Figura 5-15 Gráfico de $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ em função de $\frac{1}{T_m}$ para determinação da energia de ativação dos picos 1, 2, 3 e 4 da pumpelita natural com dose adicional de 1kGy, pelo método de várias taxas de aquecimento.

Tabela 5.2 Valores da energia de ativação (E) e o fator de frequência (s).

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
E (eV)	$0,69 \pm 0,10$	$1,02 \pm 0,07$	$1,14 \pm 0,08$	$0,84 \pm 0,17$
s (s ⁻¹)	$(0,78 \pm 0,12) \times 10^9$	$(5,12 \pm 0,05) \times 10^{11}$	$(9,00 \pm 0,90) \times 10^{10}$	$(6,00 \pm 1,50) \times 10^6$
T _m (°C); β = 4 °C/s	90	145	220	290

5.3.2 Determinação da energia de ativação E pelo método T_m x T_{stop}

As características mais importantes das curvas TL são; a energia de ativação (a profundidade na qual se encontra cada armadilha) e o parâmetro s (fator de frequência).

Utilizando método de T_m x T_{stop} e as amostras irradiadas com 1000 Gy de dose gama, calculamos o valor das energias de ativação da maioria dos picos TL da pumpelita.

Os cálculos do fator de frequência (s) para todos os picos, obtidos usando o método para diversas taxas de aquecimento para a pumpelita. A tabela 5.3 apresenta os valores das energias (E).

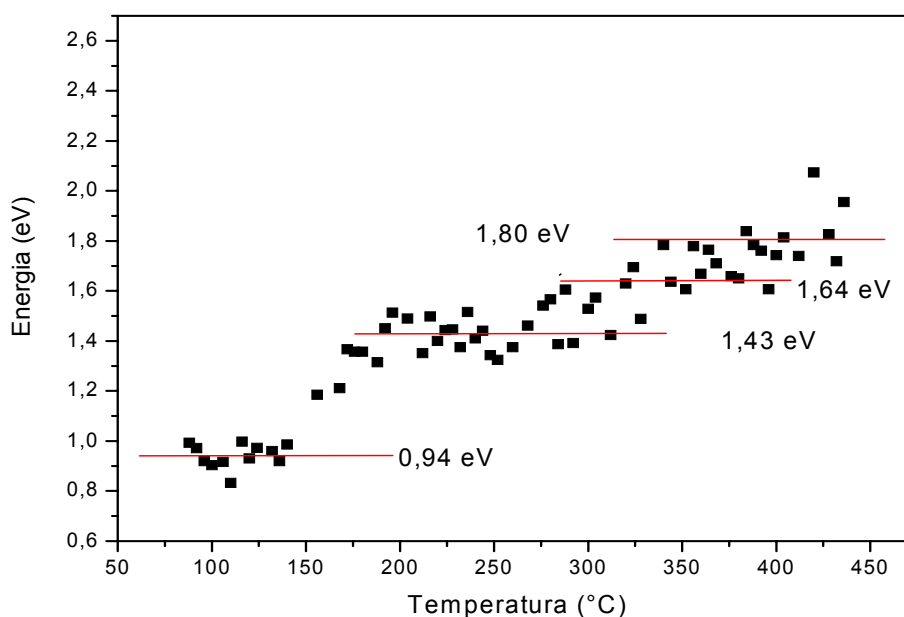


Figura 5-16 Energia de ativação para os picos TL da amostra de pumpelita.

Da figura 5.16, observamos que a curva TL da amostra de pumpelita até 440° C possui 4 picos TL superpostos. Os quais se encontram em 145, 220, 290, e 410° C. As energias dos picos acima de 450 °C não foram obtidas por este método, visto que nestas temperaturas a emissão infravermelha da panela de aquecimento interfere nas medidas da intensidade da luz.

Tabela 5.3 Valores da energia de ativação (E).

	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
E (eV)	0,94 ± 0,03	1,43 ± 0,05	1,64 ± 0,04	1,80 ± 0,09
T _m (°C); β = 4 °C/s	145	220	290	410

Os resultados das tabelas 5.2 e 5.3 foram úteis para a simulação das curvas de emissão TL dos cristais de pumpelita prevista no projeto inicial.

5.3.3 Ajuste Teórico da curva experimental

Usando o programa Mathcad foi feita uma simulação dos prováveis picos TL que confirmam a curva TL da pumpelita. Os picos foram ajustados usando a cinética de primeira ordem, proposta por Randall Wilkins, para o pico em 225 °C e cinética de segunda ordem propostas por Garlick Gibson, para os demais picos. Como ponto de partida foi usado os dados das tabelas 5.2 e 5.3. Devido à forte superposição dos picos, não é possível determinar com segurança a ordem da cinética por isso foram utilizadas os dois casos simultaneamente.

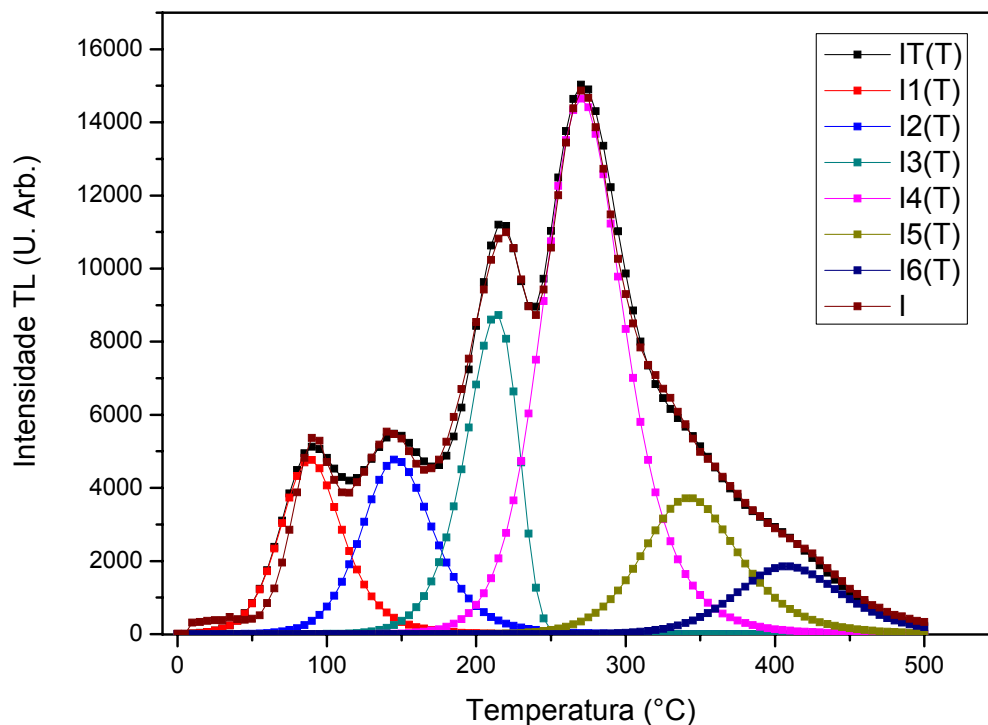


Figura 5-17 Ajuste dos picos TL na amostra de pumpelita usando cinética de primeira e segunda ordem.

Os resultados obtidos desta deconvolução dos picos TL são muito próximos dos valores encontrados experimentalmente, ver tabela 5.4.

Tabela 5.4 Valores da energia de ativação (E) e fator de frequência (s).

$T_p(^{\circ}\text{C})$ $\beta = 4^{\circ}\text{C/s}$	E (eV)	S (s^{-1}) $\times 10^{10}$
90	0,7589	0,9479
145	0,8856	0,9710
215	1,1499	18,510
290	1,3040	23,990
390	1,4330	9,0505
410	1,5920	9,0585

5.4 Efeito da luz ultravioleta UV.

Com o intuito de estudar se a luz UV é capaz de induzir termoluminescência, como acontece no silicato de alumínio e lítio (espodumênio) conforme Souza (2001), a amostra tratada termicamente a 600 °C foi exposta a luz UV de uma lâmpada de mercúrio logo após o tratamento térmico. Foram utilizadas as amostras tratadas termicamente a 600 °C, pois, estas apresentaram a melhor sensibilidade TL à radiação ionizante, além de eliminar qualquer efeito anterior.

Os resultados após a irradiação UV são mostrados na figura 5.18

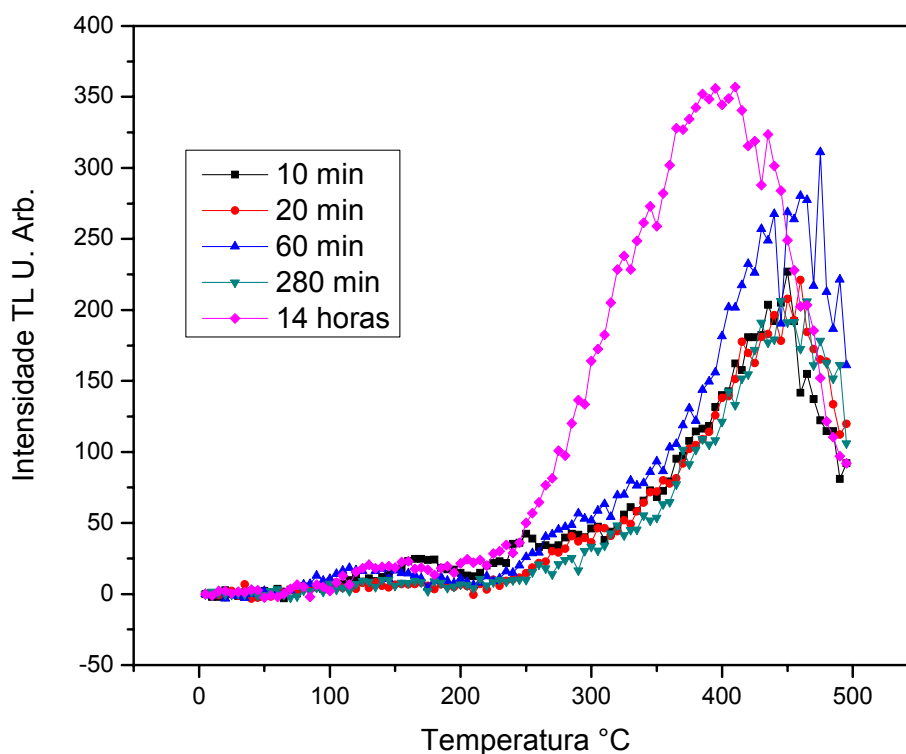


Figura 5-18 Curva de emissão TL da pumpelita natural tratada termicamente a 600 °C por 1 hora e submetida à exposição de luz gerada por uma lâmpada de Hg.

Nota-se que a luz UV aumenta a intensidade do pico TL observado em torno de 400 °C e que aumenta sua intensidade após algumas horas de exposição. Note-se porém que a intensidade TL é extremamente pequena, quando, confrontada com aquelas devido a radiação gama.

Outro efeito de interesse sobre a luz UV é a sua interação com as amostras já irradiadas com radiação gama (fotoesvaziamento). As curvas de emissão TL da

pumpelita tratada termicamente a 600 °C por uma hora e gama-irradiada com uma dose de 2 kGy e submetida à exposição de luz UV é mostrada na figura 5.19. Nota-se que as amostras de pumpelita irradiadas sofreram fotoesvaziamento em relação a todos os picos TL observados.

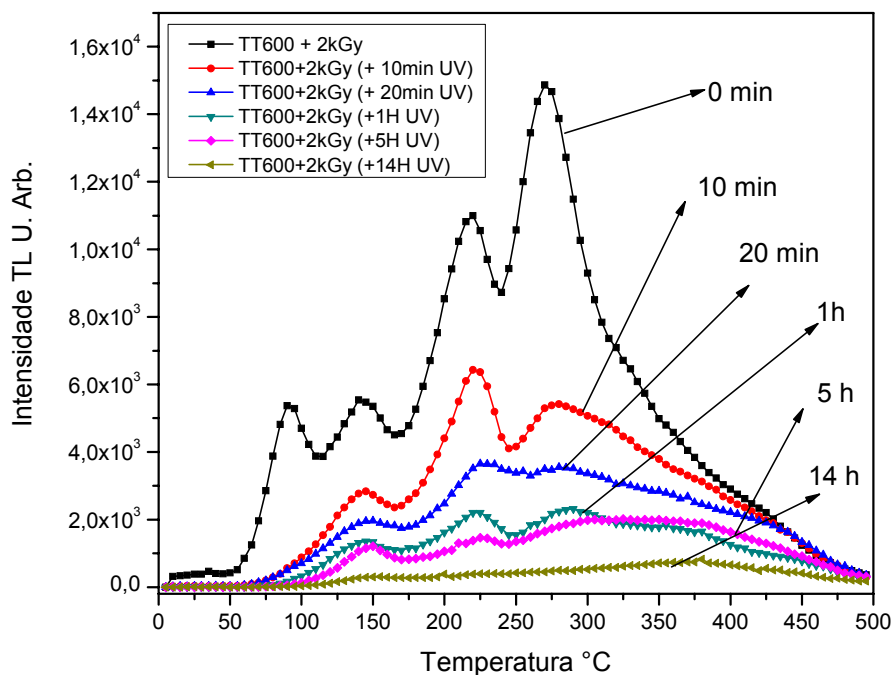


Figura 5-19 Curva de emissão TL da pumpelita natural tratada termicamente a 600 °C por 1 hora irradiadas com dose de 2 kGy e submetida à exposição de luz gerada por uma lâmpada de Mercúrio.

A figura 5.20, mostra o comportamento dos picos TL, das amostras tratadas termicamente a 600°C, irradiadas e em seguidas expostas a luz UV, o pico de menor temperatura decai rapidamente quando exposto a luz UV, enquanto os demais picos decaem ao longo de 14 horas de exposição. Os ajustes foram feitos para uma melhor visualização das curvas.

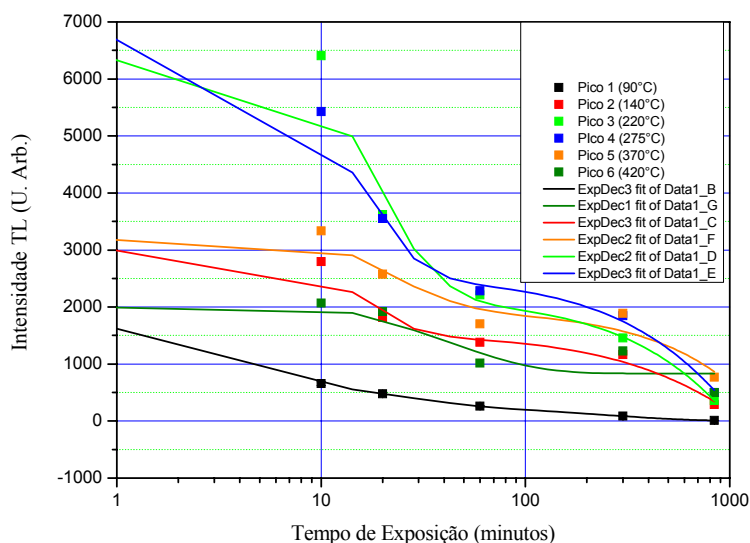


Figura 5-20 Curva de decaimento da pumpelita tratada termicamente (TT) a 600°C por uma hora irradiadas com dose de 2 kGy e submetida à exposição de luz gerada por uma lâmpada de Mercúrio.

5.5 Espectro de emissão TL

Espectro de emissão TL da pumpelita natural tratada termicamente a 600°C e mais dose de 5000 Gy. O espectro de emissão TL fornece informações sobre o centro de recombinação, figura 5.21. A emissão em torno de 575 nm pode ser atribuída a emissão dos íons do Mn^{2+} , exemplos espodumênio Souza (2002, 2007), as outras emissões em torno de 470 nm e 660 nm também podem ser atribuídas ao Mn^{2+} , porém ainda não temos nenhum resultado favorável a esta hipótese. No gráfico, a correção é feita em relação à transmitância do monocromador e a sensibilidade absoluta da fotomultiplicadora, figura 4.10.

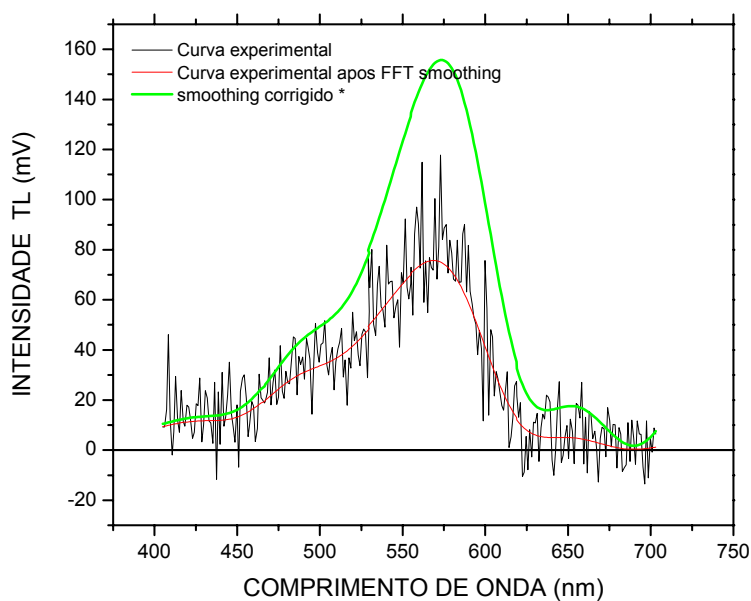


Figura 5-21 Espectro de emissão TL da pumpelita natural tratada termicamente a 600 °C por uma hora e irradiada com dose de 5 kGy.

5.6 Absorção Óptica

As amostras de pumpelita analisadas são de coloração esverdeada e foram submetidas a sucessivas medidas de absorção óptica.

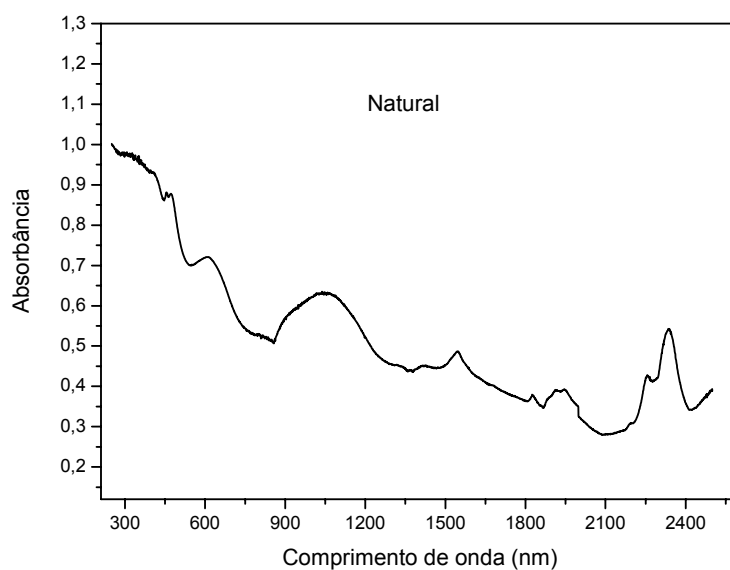


Figura 5-22 Espectro de absorção óptica na região do UV-visível e Infravermelho da amostra natural de pumpelita.

Os espectros de absorção óptica aqui apresentados são da amostra natural de pumpelita, cujas lâminas foram cortadas com cerca 1,5 mm cada. Algumas lâminas foram tratadas termicamente com temperaturas de 400 a 900°C durante uma hora. As lâminas tratadas termicamente em 600 °C por uma hora foram irradiadas com diversas doses de radiação gama e apresentaram as mesmas bandas na faixa entre 200 e 2500 nm. A figura 5.22 mostra estas bandas nas regiões do UV- visível e infravermelho. Na região do visível, vemos uma intensa absorção composta pela superposição de várias bandas com possíveis máximos em 640, 474, 450 e 325 nm.

Na região do infravermelho, podemos destacar quatro bandas, sendo a mais intensa posicionada em torno de 1050 nm. A segunda banda mais intensa está em torno de 1540 nm, sendo acompanhada de duas bandas menores em 1340 e 1400 nm, bem como bandas em 2245 e 2337 nm.

A lâmina que sofreu um tratamento térmico de 600°C por uma hora, também foi irradiada com doses de 100Gy até 2500 Gy. As bandas em 474, 667 e 1540 nm apresentaram o mesmo comportamento quando submetidas a diferentes doses de radiação, porém as bandas em 2337 e 2245 nm apresentaram outro comportamento enquanto a banda em 1050 nm continuou crescendo com a dose de radiação (figuras 5.23. e 5.24).

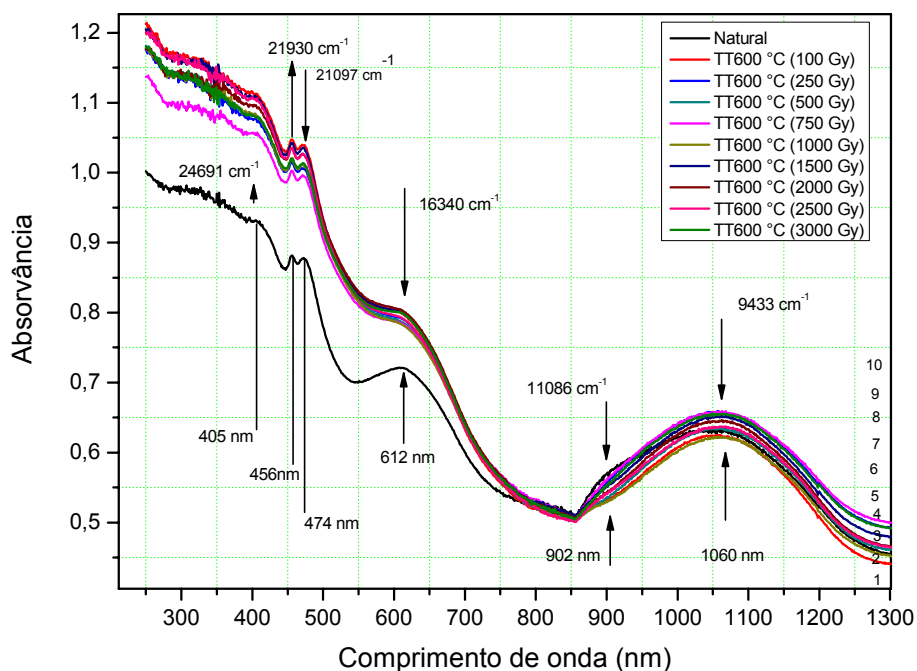


Figura 5-23 Espectro de absorção óptica na região do UV-visível e infravermelho da amostra de pumpelita TT a 600 °C por uma hora e irradiada com diversas doses.

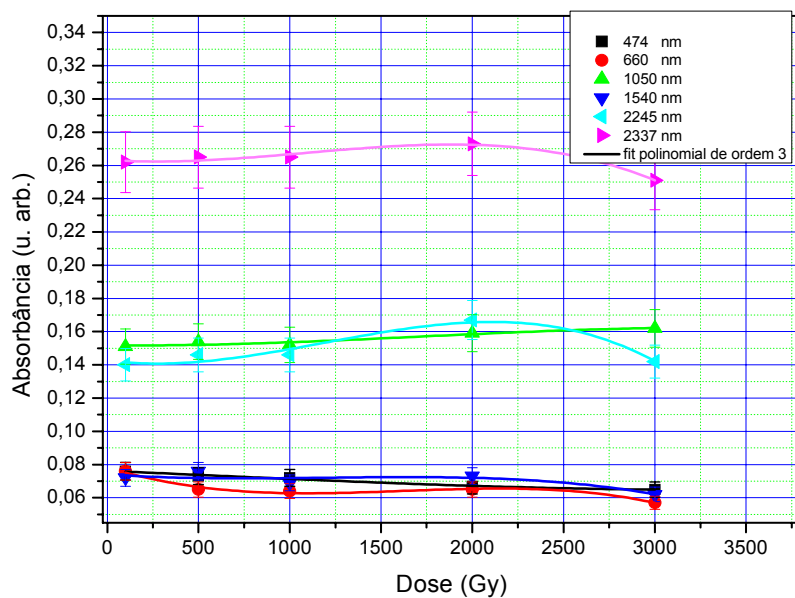


Figura 5-24 Representação gráfica da intensidade de absorção versus doses de irradiação.

Outra lâmina de pumpelita com espessura de 1,5 mm foi submetida a diferentes tratamentos térmicos com temperaturas variando entre 600 °C e 1000 °C fica muito evidente a mudança de cor no cristal e a sua aparente oxidação, figura 5.25.

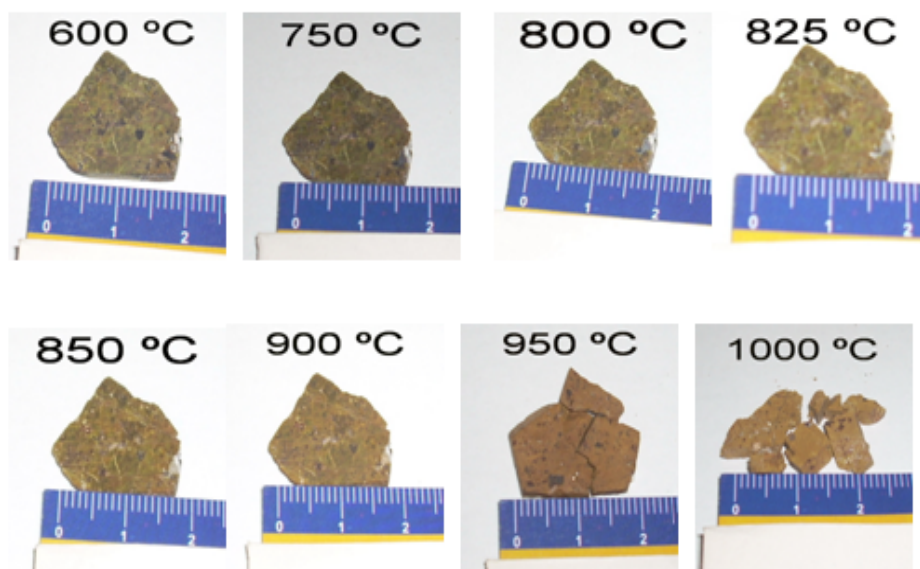


Figura 5-25 Foto da pumpelita após sucessivos tratamentos térmicos.

Nas lâminas que sofreram um tratamento entre 400 e 900 °C podemos observar que não houve grandes alterações na intensidade das bandas, figura 5.26.

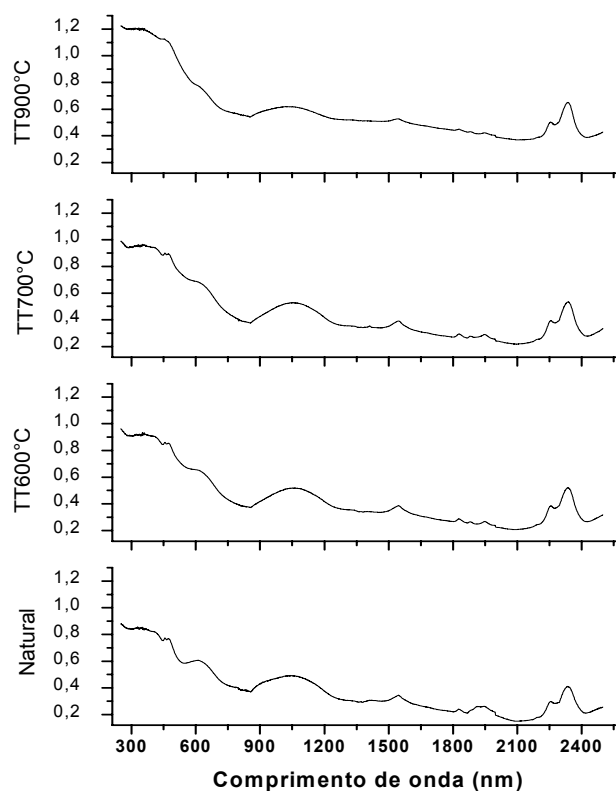


Figura 5-26 Espectro de absorção óptica na região do UV- visível e infravermelho da amostra de pumpelita com diferentes tratamentos térmicos.

O resultado apresentado na figura 5.26 é bastante significativo. A banda entre 800 nm e 1200 nm devido a Fe^{2+} não se altera com o tratamento térmico até 700 °C, mas, entre 700 e 900 °C, possivelmente acima de 800 °C, a banda diminui sensivelmente. Isto é, de certo modo, indicativo na coloração da amostra com o aquecimento. Por volta de 800 °C a cor começa a mudar, visivelmente. Entendemos, por outro lado, que nesta região de temperatura Fe^{2+} perde um elétron e se torna Fe^{3+} .

Nota-se que as bandas em 1050 nm, 1540 nm, 2245 nm e 2337 nm, apresentam o mesmo comportamento, porém, as bandas em 474 nm e 667 nm apresentam um comportamento diferenciado, figura 5.27.

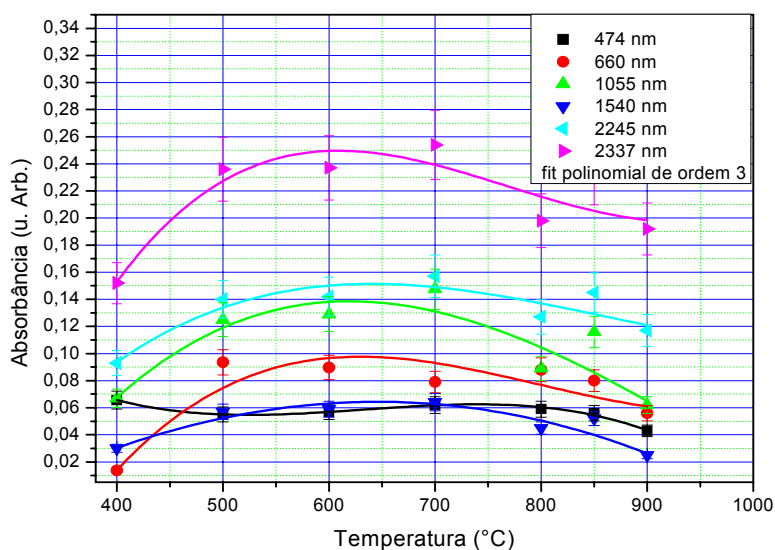


Figura 5-27 Representa o gráfico da intensidade de absorção versus temperatura.

Uma subtração (figura 5.28) do espectro de absorção óptica da amostra tratada termicamente em 600 °C e irradiada com a amostra natural, revelou as bandas de absorção óptica do Mn^{3+} , que se encontravam sobrepostas pelas bandas de AO do Cr^{3+} e do Fe^{3+} . Estas bandas são vistas por Burns (1967).

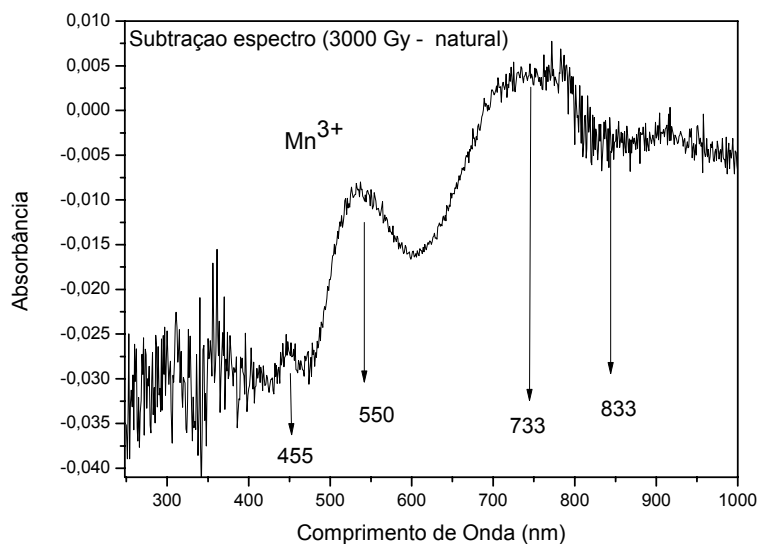


Figura 5-28 Bandas de AO do Mn^{3+} .

5.7 Cálculo das bandas de AO através da teoria do campo cristalino

Os cálculos dos níveis de energia realizados neste trabalho foram realizados por um programa computacional desenvolvido por Yeung (1992). Este programa calcula níveis de energia para qualquer íon de metal de transição com a configuração $3d^N$ (com $N = 1$ até 9) com simetrias ortorrômbicas ou outras simetrias. Ele pode ser usado para prever, analisar e relacionar alguns dados ópticos com espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, bem como dados de susceptibilidade magnética.

Envolve diagonalização completa dentro da configuração $3d^N$ de um campo de cristalino Hamiltoniano que, consiste em repulsão eletrostática (com as integrais Slater ou os parâmetros Racah, discutidos no capítulo 3) entre os elétrons $3d$.

A figura 5.29 mostra o espectro de AO da pumpelita com as possíveis bandas de absorção do Cr^{3+} e os parâmetros do campo cristalino são listados na tabela 5.5, sete bandas podem ser vistas no espectro, as bandas centradas em 31250 cm^{-1} , 21978 cm^{-1} , 21142 cm^{-1} , 15576 cm^{-1} e 15015 cm^{-1} , já as bandas em 27320 cm^{-1} e 16340 cm^{-1} , podem ser atribuídas ao Fe^{3+} (White, 1966).

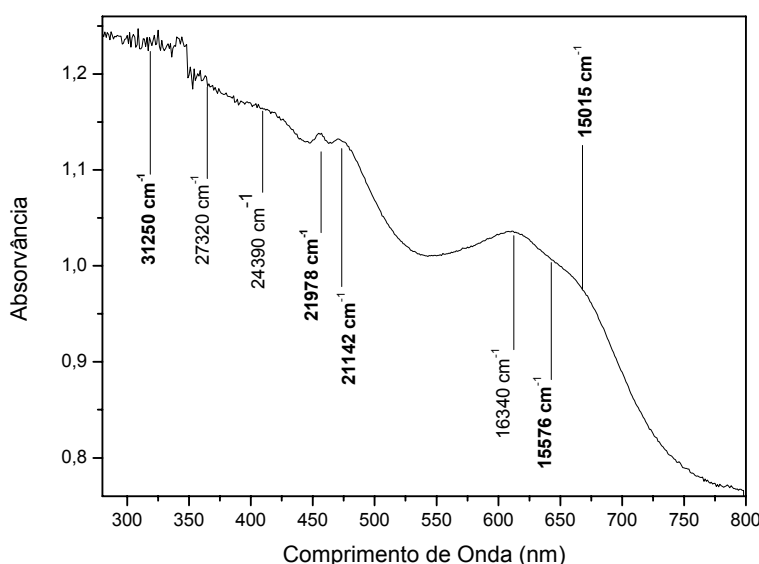


Figura 5-29. Espectro de AO da pumpelita com as bandas de Fe^{3+} e Cr^{3+} .

Tabela 5.5 Atribuições dos espectros dos picos para transições e parâmetros do campo cristalino do cromo em pumpelita.

Comprimento de onda (nm)	Energia medida (cm ⁻¹)	Energia calculada (cm ⁻¹)	Octaedro Tipo de íon	Atribuição: Cr ³⁺	Atribuição: Fe ³⁺
319	31250	31024	Cr ³⁺		
456**	21978	22170	Fe ³⁺ ou Cr ³⁺	⁴ T _{1g} (F)← ⁴ A _{2g} (F)	⁴ A _{1g} , ⁴ E _g (G)← ⁶ A _{1g} (S)
474***	21142	21240	Fe ³⁺ , Mn ³⁺ ou Cr ³⁺		
642***	15576		Cr ³⁺ ou Fe ³⁺	⁴ T _{1g} (G)← ⁴ A _{2g} (F)	
667	15015	15129	Cr ³⁺	⁴ T _{2g} (F)← ⁴ A _{2g} (F)	
Parâmetros do Campo Cristalino do Cr ⁺³					
10Dq	15040				
B	767				
C	2960				
ξ	275				

Tabela 5.6 Atribuições dos espectros dos picos para transições e parâmetros do campo cristalino do Ferro em pumpelita.

Comprimento de onda (nm)	Energia medida (cm ⁻¹)	Energia calculada (cm ⁻¹)	Octaedro Tipo de íon	Atribuição: Fe ³⁺	Atribuição: Cr ³⁺
405	24691	24885	Fe ³⁺	⁴ E _g (D)← ⁶ A _{1g} (S)	
456**	21978	21765	Fe ³⁺ ou Cr ³⁺	⁴ A _{1g} , ⁴ E _g (G)← ⁶ A _{1g} (S)	⁴ T _{1g} (F)← ⁴ A _{2g} (F)
474***	21142	21100	Fe ³⁺ , Mn ³⁺ , Cr ³⁺	⁴ E _g (G)← ⁶ A _{1g} (S)	
1060	9433	9378	Fe ³⁺		
Parâmetros do Campo Cristalino do Fe ⁺³					
10Dq	12500				
B	600				
C	2682				
ξ	460				

** Superposição de bandas

*** Transição proibida

Calculamos as bandas de absorção óptica para um cristal de pumpelita considerando o Fe³⁺ e o Cr³⁺ em ambiente octaédrico, na tabela 5.5 e 5.6 mostramos as transições permitidas e não permitidas para essa situação e a comparação entre os

valores observados experimentalmente e calculados teoricamente neste trabalho. Estes resultados concordam com o trabalho realizado por Nagashima (2007) que, efetuou os cálculos em epidoto proveniente de Shikoku, Japão, e um trabalho realizado por Burns (1966).

5.8 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

5.8.1 EPR da pumpelita natural

As medidas de EPR realizadas neste trabalho foram feitas com o material cortado em laminas de 1,0 mm, porém, não orientadas em relação ao seu eixo de crescimento e com amostras pulverizadas (forma de pó) em temperatura ambiente. A medida de EPR apresentada na figura 5.30 é da amostra pulverizada, nota-se claramente o espectro do Fe^{3+} e sobreposto a ele o espectro do Mn^{3+} .

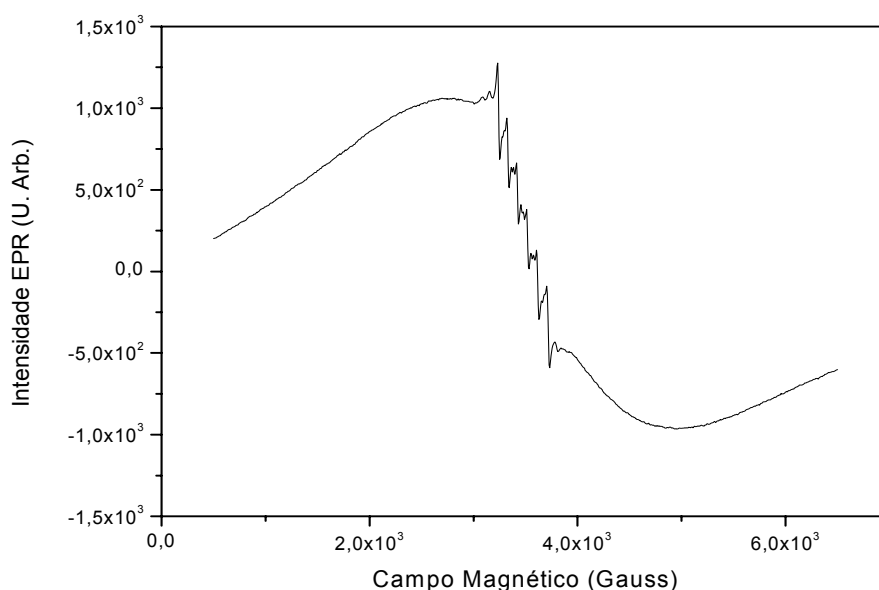


Figura 5-30 Espectro EPR da amostra de pumpelita natural.

Parte deste material foi submetida a um tratamento químico (ver tópico 4.7) na tentativa de eliminar a grande quantidade de ferro presente na amostra, os resultados podem ser vistos na figura 5.31, não houve grandes avanços, pois, ao contrário o espectro de ferro aumentou.

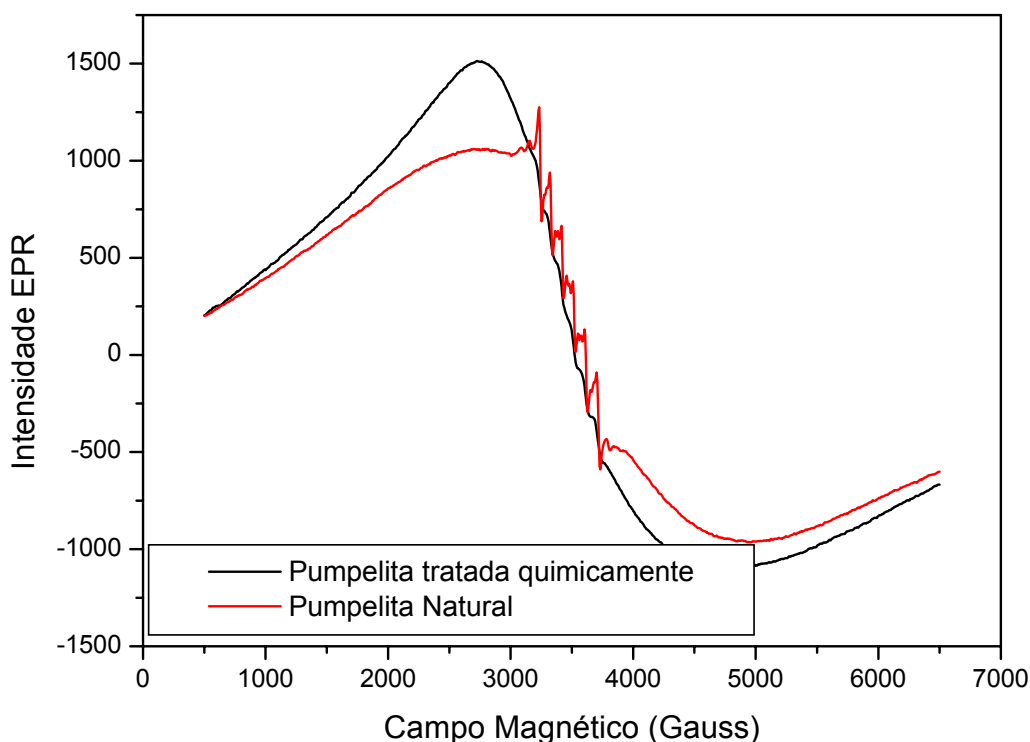


Figura 5-31 Espectro EPR da amostra de pumpelita/epidoto natural e natural tratada quimicamente

5.8.2 EPR da pumpelita tratada termicamente

Os espectros apresentados na figura 5.32 e 5.33 mostram o comportamento observado, quando a pumpelita passa por diversos tratamentos térmicos variando entre 500 a 900 °C/1h sem irradiação subsequente. Foi observado que, mesmo as amostras sendo submetidas até uma temperatura de 900 °C/1h alguns sinais ainda permanecem inalteradas. Estas medidas foram feitas para analisar quanto e como os diferentes tratamentos térmicos afetam o EPR da amostra. Nos resultados da figura 5.33 é visível o aumento da linha de fundo em 800 °C.

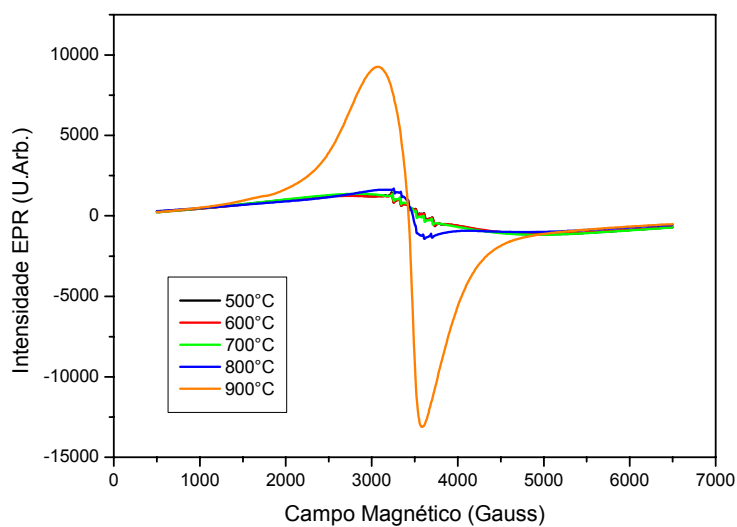


Figura 5-32 Espectros EPR da pumpelita com diferentes tratamentos térmicos, entre 1000 e 6000 Gauss.

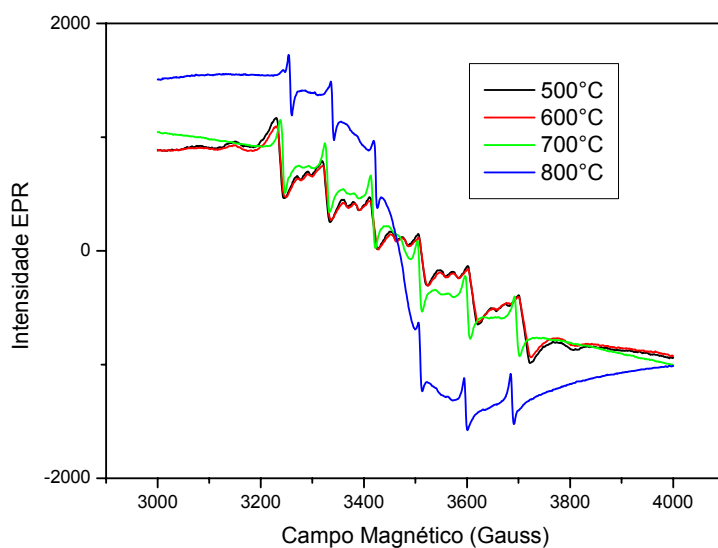


Figura 5-33 espectro da parte central, entre 3000 e 3800 Gauss

Nota-se o aparecimento de duas linhas para cada uma das seis linhas de Mn^{2+} , que são possivelmente devido às transições proibidas do manganês.

5.8.3 Dependência com a dose de radiação gama após tratamentos térmicos

O comportamento dos sinais EPR na pumpelita, em função da dose de radiação pode fornecer importantes informações sobre os defeitos pontuais na amostra. Com este propósito as amostras naturais foram irradiadas com diversas doses de radiação gama.

A figura 5.34 mostra os espectros EPR da pumpelita natural mais doses adicionais de radiação gama

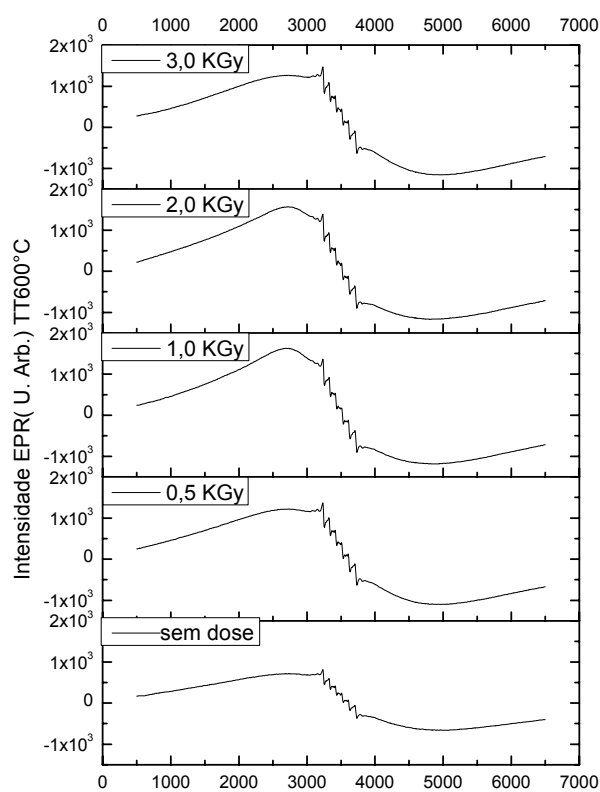


Figura 5-34 Espectro EPR da pumpelita natural e mais doses adicionais.

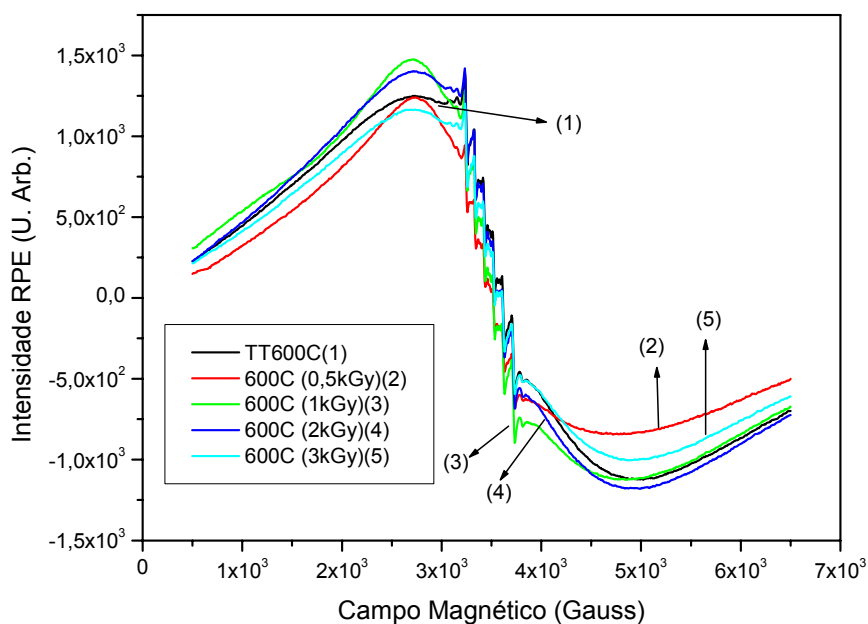


Figura 5-35 Espectros EPR da pumpelita tratada termicamente a 600 °C e doses adicionais entre 500 e 3000 Gy.

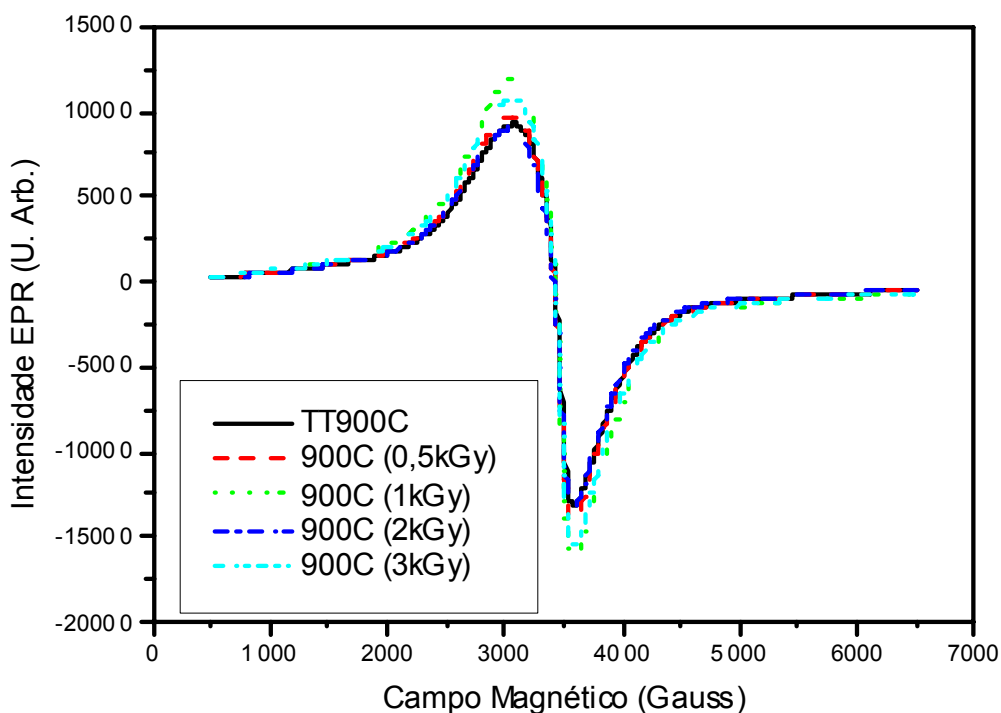


Figura 5-36 Espectros EPR da pumpelita tratada termicamente a 900 °C e doses adicionais entre 500 e 3000 Gy.

O gráfico 5.37 mostra o comportamento do espectro de EPR do manganês (Mn^{2+}) em função da dose de radiação gamma, nota-se que por volta de 500 Gy a amostra de pumpelita, satura com a dose. A linha indicada no gráfico serve para orientação visual.

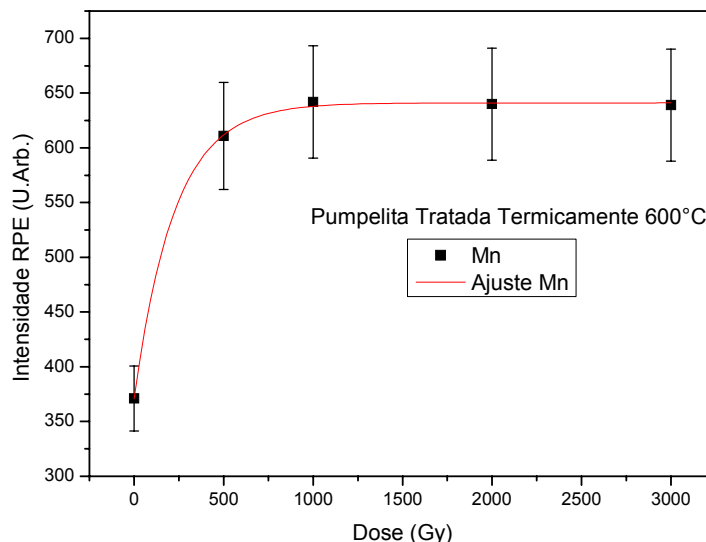


Figura 5-37 Curva de saturação de EPR da pumpelita TT 600 °C por uma hora e mais doses adicionais entre 500 e 3000 Gy.

A figura 5.38 mostra o comportamento do espectro EPR da amostra de pumpelita tratada termicamente com temperaturas de 500 °C até 900 °C, quando analisamos as figuras 5.35 e 5.36, a princípio não percebemos grandes diferenças, exceto pela intensidade do espectro EPR que aumenta pouco com a dose de irradiação. Na figura 5.39, mostramos o espectro EPR da amostra de pumpelita tratada termicamente a 600 °C por uma hora e verificamos que quando, comparadas com o material natural e o com o material irradiado os sinais não se alteram.

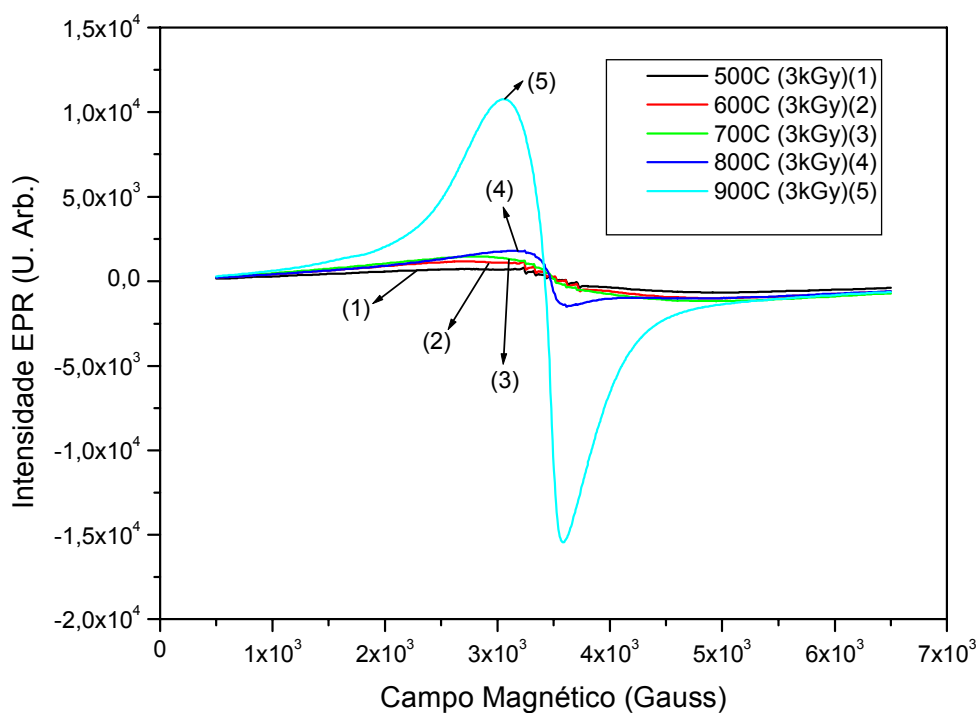


Figura 5-38 Espectro da pumpelita natural tratada termicamente com temperaturas variando de 500 °C a 900 °C e mais dose adicional de 3000 Gy.

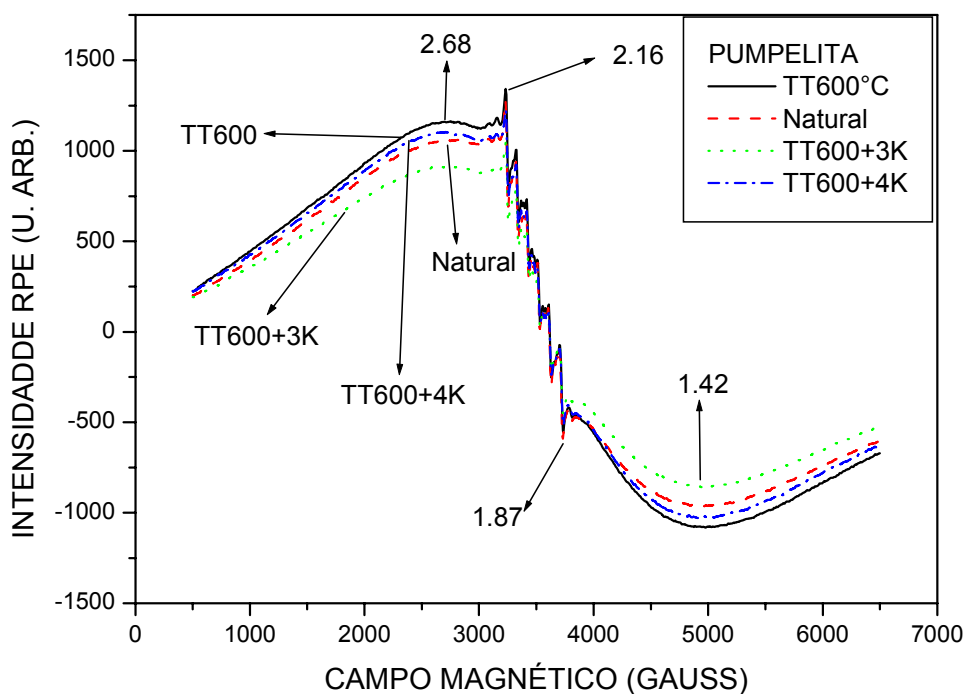


Figura 5-39 Comparação entre Pumpelita tratada termicamente a 600 °C por uma hora, Natural e TT a 600 °C mais doses.

5.8.4 EPR em função da potência de microondas

A figura 5.40 ilustra os sinais RPE em função da potência de microondas. Este experimento foi realizado para separar os sinais superpostos e escolher a potência mais apropriada para o estudo destes, sinais Ikeya (1993). Os sinais, em $g = 2,68$ e $1,42$ entram em saturação por volta de 25 mW, quando a curva se afasta da reta inicial de acordo com a curva de saturação ilustrada pela figura 5.41.

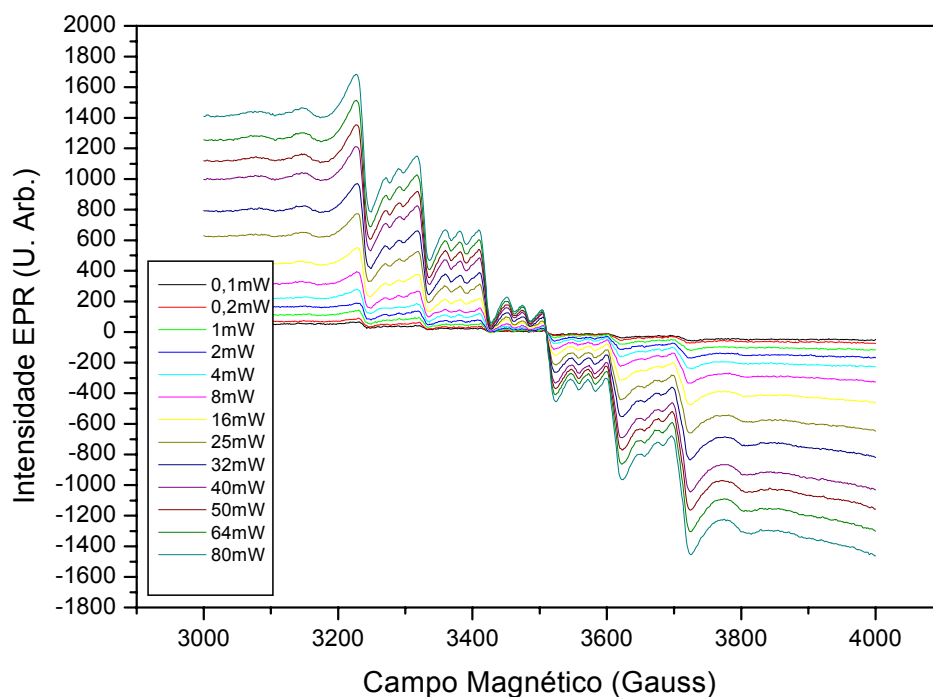


Figura 5-40 Estudo dos sinais EPR observados para pumpelita em função da potência de microondas. O cristal natural foi submetido a um tratamento térmico a 800 °C e irradiado com dose de 1 kGy.

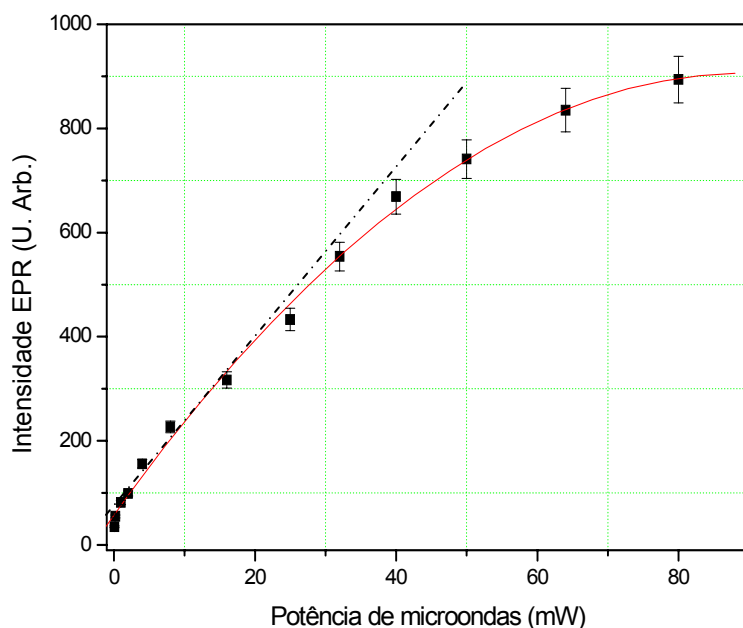


Figura 5-41 Curva de saturação da pumpelita TT 800 °C e irradiada com dose de 1 kGy.

5.8.5 Simulação do espectro EPR

O espectro mostrado na figura 5.42, foi determinado usando o programa “win-sinfonia” da Bruker, a partir dos resultados experimentais, foram extraídos os parâmetros $D = 32$ Gauss, $A = 94$ Gauss, $g = 2,002$ e $E = 0$.

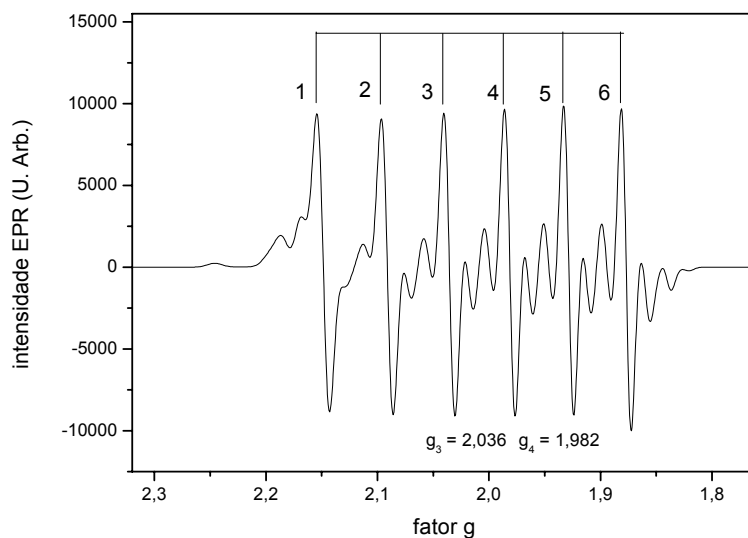


Figura 5-42 O espectro EPR mostrando as 6 linhas hiperfinas do Mn^{2+} e duas linhas de uma possível transição proibida.

5.9 Análise Termogravimétrica (TG)

O comportamento térmico da Pumpelita natural foi investigado através de técnicas termoanalíticas empregando-se uma Termobalança Setaram Labsys™. Foram realizadas análises termogravimétricas (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) sob atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de aproximadamente 40 mLmin⁻¹, utilizando-se cadinho de alumina. A termodecomposição foi realizada com razão de aquecimento de 10 °C min.⁻¹. As curvas DTA foram obtidas contra um cadinho de referência de alumina. As curvas TG e DTA foram subtraídas dos dados de uma análise em branco, empregando-se as mesmas condições operacionais e os mesmos cadinhos usados na termodecomposição.

As análises termogravimétricas apresentaram curvas como podem ser observadas na Figura 5.43.

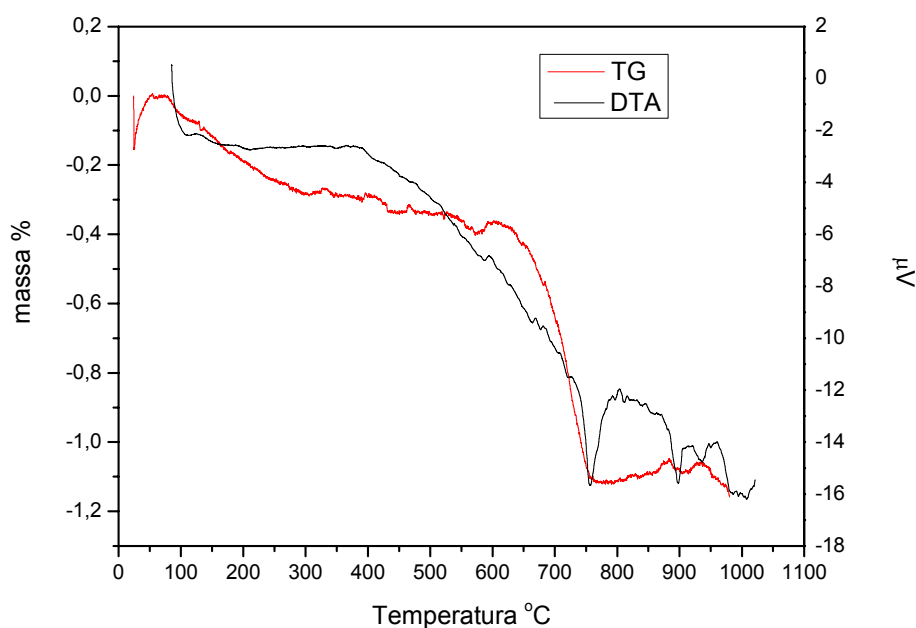


Figura 5-43 Curvas TG e DTA registradas a partir de análise da pumpelita sob atmosfera de ar sintético.

Observa-se que a pumpelita perde massa continuamente até cerca de 300 °C. Prosseguindo-se o aquecimento observa-se que entre 300 °C e 600 °C a curva apresenta um patamar que pode ser interpretado como estabilidade térmica até cerca de 650 °C

quando a amostra inicia perda de massa com evento endotérmico até cerca de 750 °C. Acima de 800 °C observa-se que ocorrem dois eventos endotérmicos que podem estar associados a mudanças de fase sem significativa alteração da massa da amostra.

6

Discussões

6.1 Discussões dos resultados

A difração de raios-x da amostra natural de pumpelita, exceto por linhas em $2\theta = 20^\circ$ e 29° é coincidente com o difratograma do epidoto padrão, confirmando o fato de que se trata de um dos membros do grupo epidoto de minerais de silicatos.

Por outro lado, a análise por fluorescência de raios-x mostra que, os óxidos básicos componentes, exceto o MgO, aparecem nos dois minerais, embora em porcentagens em peso, tanto diferentes. A maior concentração de Al_2O_3 e Fe_2O_3 no epidoto comparado com a pumpelita determina a diferença nas propriedades física dos dois minerais. O MgO na pumpelita caracteriza este cristal, por exemplo na observação acima da difração de raios-x, mas não influi nas outras propriedades físicas. Já nas curvas de emissão termoluminescente (TL) da pumpelita e epidoto nota-se a diferença, na qual a primeira tem só um pico em torno de $370^\circ C$, enquanto que na curva do epidoto são observados um pico fraco em $290^\circ C$ e um bem intenso em $430^\circ C$.

A irradiação adicional no laboratório produz na amostra natural, picos em torno de $90^\circ C$, $145^\circ C$ e $220^\circ C$ não observados na amostra natural. Todos os picos crescem em intensidade com a dose adicional inclusive o pico em $390^\circ C$, este último tem a posição em temperatura do pico deslocada para temperaturas mais baixas até cerca de $370^\circ C$ para dose de 300 Gy. Porque há esse deslocamento de picos à medida que a dose de radiação aumenta? Uma possível explicação pode estar no fato de que, este pico é demasiadamente largo, o que é em geral, devido a existência de dois ou mais

picos sobrepostos. O pico de menor temperatura cresce mais rapidamente, o que provoca o deslocamento do pico acima.

Os resultados apresentados nas figuras 5.6 e 5.7 mostram dois fatos importantes: (1) o pico em torno de 400 °C, tanto no epidoto como na pumpelita é devido a um defeito intrínseco; (2) as amostras naturais devem ter recebido dose muito elevada da radiação natural enquanto estavam no subsolo. Quanto ao primeiro ponto, nota-se que o pico em questão é observado nos cristais sintéticos puros. No que se refere ao segundo ponto, nota-se que, a pumpelita sintética irradiada com 2 kGy apresenta um pico de altura 12000 unidades, enquanto que o pico na amostra natural, cerca de 7500 unidades. Isto quer dizer que a amostra natural deve ter sido irradiada com uma dose entre 1,5 a 2,0 kGy.

Com o tratamento de pré-irradiação entre 500 °C e 800 °C, o pico em 220 °C cresce cerca de 5000 unidades para 18000 unidades, mas entre 800 °C e 900 °C de 18000 a 50000 unidades. O pico em 380 °C apresenta variação muito maior, entre 500°C e 800°C, o pico aumenta de 1000 unidades a 11000 unidades, mas entre 800 a 900°C, de 11000 a 94000 unidades, como mostra a figura 5.8.

Veremos na parte de ressonância paramagnética eletrônica semelhante efeito é observado, quando tentaremos uma interpretação.

Os resultados apresentados na figura 5.9 e 5.13 mostram certa semelhança nas duas curvas de emissão, exceto pelos picos entre 120 °C e 250 °C, na figura 5.9 os picos são vistos, mas, na figura 5.13 não.

As curvas de emissão TL obtidas usando diferentes taxas de aquecimento extraídas da figura 5.14 mostram o deslocamento da temperatura dos picos, como ilustrado na tabela (6.1).

Tabela 6.1 Tabela posição em T dos picos para diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de Aquecimento (°C/s)	Pico 1 T (°C)	Pico 2 T (°C)	Pico 3 T (°C)	Pico 4 T (°C)
2	85	133	210	253
3	88	138	215	269
4	97	146	217	278
6	101	148	224	279
7	102	151	227	286
8	106	154	234	289
10	107	159	240	286

A partir dos resultados obtidos nas figuras 5.15, 5.16 e 5.17, os valores de E, a energia de ativação, de s o fator de frequência foram calculados por três métodos e aparecem na tabela (6.2) abaixo.

Tabela 6.2 E, s, obtidos pelos métodos de diferentes taxas de aquecimento, de TmxTstop e de ajuste teórico por MathCad.

Valores de E em eV						
Método	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
Diferentes Taxas	0,69	1,02	1,14	0,84		
TmxTstop		0,94	1,43	1,64	1,80	
Mathcad	0,7589	0,8856	1,2499	1,3040	1,4330	1,5992
Valores de s em $10^{10} s^{-1}$						
Diferentes Taxas	0,074	51,2	9,00	0,0006		
TmxTstop						
MathCad	0,9579	0,9710	18,510	23,970	9,0505	9,0585
Temperatura dos picos em °C						
Diferentes Taxas	90	145	220	290		
TmxTstop		145	220	290	410	
MathCad	90	145	215	290	390	410

Essa discrepância de valores de E e s verificada indo de um método a outro, tem sido observada com igual frequência na literatura. Além dos três métodos aqui usados, há outros com a mesma discrepância.

Podemos dizer, por outro lado, que o ajuste das curvas a um dado modelo de emissão TL usando algum método como o programa MATHCAD é o que se aproxima mais do valor real.

É necessário, porém, ter em mente que a energia de uma armadilha dentro do cristal não tem um valor único bem definido (um valor sharp como se diz em inglês); ao contrário as energias tem uma distribuição contínua em torno de um valor E_0 , a distribuição pode ser gaussiana ou de outra forma. Então, quando se calcula o valor de E a partir de um dado experimental usando diferentes métodos, é possível encontrar valores discrepantes.

Nos minerais de silicatos, até agora estudados no nosso laboratório, tem sido observada uma considerável indução de termoluminescência por raios ultravioleta nesses minerais, previamente recozidos em 600°C por 30 a 60 minutos, na pumpelita, segundo o resultado mostrado na figura 5.18, o efeito não só foi pequeno, mas não houve variação com o tempo de exposição da amostra à luz UV. Outro fato a notar é

que nos outros minerais de silicatos a luz TL é emitida por picos de temperaturas entre 150 °C e 250 °C, mas na pumpelita a emissão se dá em 400 °C, Souza (2001) e Ayala Arenas (2003).

A indução de TL nesses cristais é atribuída ao processo de absorção de dois fótons pelo elétron de valência, a fim de adquirir energia suficiente para transpor a barreira da banda proibida, cuja energia é superior a 6, 7 a 8 eV. Supõe-se que na pumpelita a probabilidade de captura de fótons é muito pequena. Ainda assim, não há explicação do motivo da TL induzida não depender do tempo de exposição à luz UV.

O fotoesvaziamento (bleaching) dos picos TL por radiação ultravioleta da figura 5.19, ao contrário da indução TL por luz UV, é fácil de compreender, pois, os fótons UV tem energia superiores a maior energia E de ativação de cerca de 1,6 eV, apresentado na tabela (6.2). Quanto à taxa de decaimento apresentada na figura 5.20, observa-se uma taxa mais acentuada do pico 1. Isto se dá porque este pico é de baixa temperatura e, por isso, há decaimento termodinâmico espontâneo contribuindo.

O espectro da luz TL emitida, em geral, diz quantos centros paramagnéticos estão envolvidos no processo. No presente caso, o resultado apresentado na figura 5.21, representado pela linha preta com grande numero de flutuações mostra um pico 570 nm, mas não está claro se há outros (talvez em torno de 475 nm e 650 nm, ambas as bandas extremamente fracas). É bastante razoável que, o elétron na banda de condução ao transitar a este centro emite luz TL em 570 nm.

A técnica EPR, em geral, fornece informações sobre a identidade do centro paramagnético. No caso, porém, como veremos mais adiante, o espectro EPR é dominado por um sinal gigantesco de Fe³⁺ e outros detalhes, exceto o de manganês, não podem ser detectados.

O espectro de absorção óptica no intervalo de 300 a 2400 nm mostra varias bandas. Em primeiro lugar, o espectro da figura 5.23 mostra que, entre 500 e 550 nm (verde) e de 670 a 900 nm (laranja e vermelho) não há absorção. Aliás, na região do verde há uma absorção do fundo, de modo que, a cor do mineral deve ser uma mistura de vermelho forte, alaranjada média e verde mais fraca. A figura 5.25 mostra que somente acima de 800 °C a cor verde é também absorvida, deixando mais avermelhado o mineral.

A partir da suposição que o Cr³⁺ ocupa um ambiente octaédrico e, usando o diagrama de níveis de energia devido a esta coordenação octaédrica, foi possível

identificar as bandas em 340, 460, 470, 660 e 680 nm devido a Cr^{3+} e estes resultados concordam com o trabalho realizado por Nagashima (2007). Na figura 5.28, no espectro obtido subtraindo dos espectros com irradiação do espectro da amostra natural foi possível identificar as bandas em 455 nm, 550 nm, 733 nm e 833 nm devido a Mn^{3+} é o que confirma o spin observado por Burns (1967).

Por outro lado, na figura 5.26, os espectros de AO de amostras recozidas em 600 °C, 700 °C e 900 °C mostram num resultado muito interessante, a banda em torno de 1000 nm, devida a, Fe^{2+} , muda pouco com o tratamento térmico até 800 °C (não mostrado aqui o tratamento térmico em 800 °C), mas, entre 800 °C e 900 °C a banda decresce. Nessa região de temperatura, ocorre a reação:



Fe^{2+} perde um elétron e se torna Fe^{3+} .

O espectro de ressonância paramagnética eletrônica, da figura 5.30, mostra um sinal muito intenso que se estende de 1000 a 6000 Gauss e seis linhas típicas hiperfinas de Mn^{2+} entre 3000 e 4000 Gauss superposto à linha acima. O sinal EPR gigante é devido à interação a dipolo (magnético) – dipolo (magnético) devido ao Fe^{3+} . Isto porque, com o ferro com uma porcentagem em peso (10,30) muito elevada, dipolos magnéticos devido a esses íons são encontrados uns próximos a outros. Van Vleck (1948) mostrou teoricamente que, em tal situação, o espectro EPR resultante é extremamente largo e intenso.

O resultado das medidas EPR em amostras tratadas termicamente em 500 e 900 °C de 100 em 100 °C mostra que o sinal devido ao Fe^{3+} é intenso e largo até 800 °C, mas, quando se aproxima de 900 °C ele se torna realmente gigante como se vê na figura 5.32. Isto é devido ao fato de uma fração considerável de Fe^{2+} nessa região de temperatura se tornar Fe^{3+} , como já foi observado com as medidas de absorção óptica.

Os espectros EPR entre 3000 e 4000 Gauss, em escala ampliada (figura 5.33) mostra outro detalhe. Entre duas linhas consecutivas do Mn^{2+} , observam-se duas linhas pouco intensas. Essas linhas podem ser devido a superposição das linhas originadas

pela separação do campo zero com algumas transições proibidas que, quando acontecem dois sinais fracos aparece um de cada lado do sinal principal, Marfunin (1969).

A partir dos dados experimentais, o programa “Win-sinfonia” da Bruker reproduz o espectro EPR das linhas de Mn^{2+} isolado. As linhas de superposição originadas da separação do campo zero e mais as transições proibidas aparecem entre duas linhas do Mn^{2+} .

Os efeitos das irradiações sobre o EPR do Fe^{3+} da amostra natural e da amostra recozida em $600^{\circ}C/1h$ são mostrados nas Fig. 5.34 e Fig. 5.35, respectivamente. A intensidade EPR em ambos os casos cresce no intervalo de 0 a 500 Gy, mas, rapidamente entra em saturação. A Fig. 5.37 mostra isto para amostras tratadas em $600^{\circ}C/1h$. A dose da radiação foi variada de 0 a 3kGy. Segundo o resultado da irradiação com as mesmas doses acima, quando as amostras são recozidas, previamente, em $900^{\circ}C$, a intensidade aumenta por um fator 1,5 em relação à amostra que não foi irradiada.

A Fig. 5.40 mostra os espectros EPR das linhas de Mn^{2+} em função da potência da microonda. Na Fig. 5.41 pode ser visto que a intensidade cresce com a potência, seguindo uma curva que por volta de 25 mW começa a se saturar.

Em cristais de silicatos, cuja unidade básica é o tetraedro $[SiO_4]$, que a propriedade, como no quartzo, por razão termodinâmica, vacâncias de O^{2-} são produzidas. A irradiação pode também dar origem a vacâncias de oxigênio. Quando o cristal é irradiado, além de vacâncias de oxigênio, pares de elétrons e buracos são produzidos na ionização. O elétron liberado pode ser capturado pela vacância e dar origem a um centro paramagnético que ficou muito conhecido com o nome de centro E_1' . Esse centro foi estudado por vários pesquisadores. Toyoda e Ikeya (1991) mostraram um resultado importante e interessante não só envolvendo o centro E_1' , mas, também dos centros $[AlO_4/h]$ e $[TiO_4/h]$, reproduzido na figura 6.1, extraída de Toyoda e Ikeya (1991). Segundo esses resultados, o centro de Ti começa a diminuir em $120 - 130^{\circ}C$, desaparecendo em torno de $250^{\circ}C$ o centro de alumínio começa a diminuir em torno de $200 - 220^{\circ}C$, desaparecendo em cerca de $440 - 450^{\circ}C$. O centro E_1' começa a crescer em torno de $150^{\circ}C$, e atinge o máximo em $\sim 300^{\circ}C$, quando sua concentração começa a diminuir, aproximando-se de zero em $430 - 450^{\circ}C$.

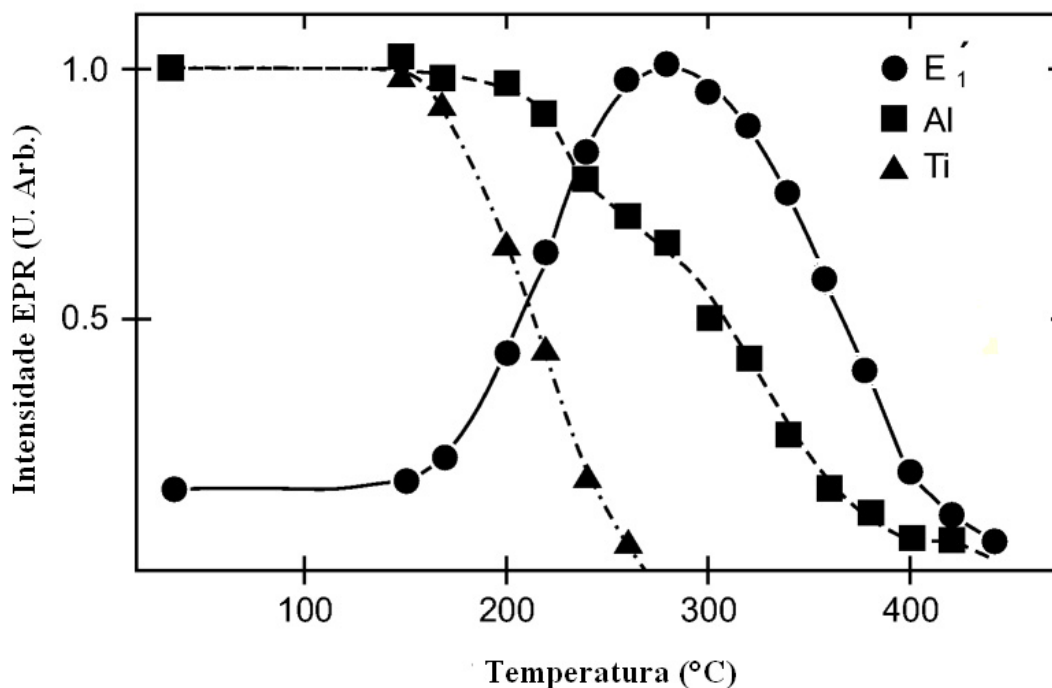


Figura 6-1 Curvas de decaimento isocrônico do centro - E_1' , de $[AlO_4/h]$ e $[TiO_4/h]$ extraídas de Toyoda e Ikeya (1991).

Esse resultado mostra que:

- Durante a irradiação, elétrons liberados são capturados pelas vacâncias de oxigênio formando centros de vacâncias com dois elétrons
- Se houver centro de Ti, entre 120 °C e 130 °C este começa a liberar buraco que é, então, capturado pela vacância de oxigênio com dois elétrons, formando com isso o centro E_1' . Na recombinação buraco – elétron, TL é emitida.
- O mesmo acontece a partir de cerca de 200 °C quando o centro de alumínio começa liberar buraco que, também, recombina com um elétron da vacância de oxigênio com dois elétrons, emitindo luz TL.
- Em torno de 300 °C, a concentração de centro - E_1' torna-se máxima e, a partir desta temperatura, o restante dos buracos liberados pelo centro de alumínio recombina-se com os elétrons dos próprios centros - E_1' , emitindo luz TL.
- Há então formação dos picos TL em 130 °C, 230 °C e 390 °C, figura 5.9.
- O pico em 90 °C tem outra origem, não identificada. É possível que o centro O^- formado quando o oxigênio neutro intersticial captura um elétron. Esse centro tem sido observado na emissão do pico em 110 °C no quartzo e em outros cristais.

No presente trabalho como se vê na figura 5.30, o sinal EPR é dominado pelo sinal gigantesco do Fe^{3+} e pequenos sinais de centros E_1' , de Al e Ti ficam totalmente escondidos. Contudo, baseado em cerca de vinte minerais de silicatos estudados em nosso laboratório, podemos afirmar que esses centros E_1' , de Al e Ti existem e se encarregam da emissão TL.

Porque o tratamento térmico acima de 850 °C aumenta a sensibilidade TL?

Segue uma explicação ainda especulativa, da possível razão. Um recozimento em temperatura tão alta, aumentaria drasticamente o número de vacâncias de oxigênio e com isto, a concentração de centros E_1' , de que depende a emissão TL, como acima foi descrita. Poder-se-ia contra argumentar dizendo que os centros de recombinação baseados no alumínio e titânio são fixos, pois, as concentrações de Al e Ti não aumentam com a temperatura. Por outro lado, é possível que os centros de recombinação caracterizados pelos comprimentos de onda 475 nm e 650 nm, normalmente, muito fracos, com o aquecimento em 850 – 900 °C tenham as mesmas concentrações aumentadas. Experimentos estão sendo programados para verificar esta superposição.

7

Conclusões

A pumpelita apresentou uma termoluminescência de sensibilidade média, com seus 5 picos TL. A resposta à dose de raios gama foi sublinear, mas, o efeito do tratamento térmico, antes da irradiação, apresentou um aumento considerável na sua sensibilidade acima de 850 °C. Interpretamos este resultado como sendo devido ao aumento gigantesco de vacâncias de oxigênio e conseqüente aumento muito grande de concentração de centros $-E_1'$, responsáveis pela emissão TL. A indução de termoluminescência pela luz ultravioleta, no entanto, fugiu à regra observada em outros minerais de silicatos, pois, a TL induzida, além de ser muito fraca não mudou com o tempo de exposição, resultado sem explicação no momento.

O espectro de absorção óptica apresentou varias bandas, todas elas identificadas. O destaque ficou com a banda larga de Fe^{2+} em ~ 1060 nm que, com recozimento em acima de 850 °C decresce devido à liberação de elétron pelo Fe^{2+} que se transforma em Fe^{3+} .

A amostra de pumpelita, aqui estudada, apresentou uma concentração de mais de 10% em peso de ferro, uma parte deste no estado Fe^{2+} dando a banda de absorção em 1060 nm e, outra parte ainda em considerável concentração, que deu origem a um sinal gigante de EPR, em torno de $g = 2,0$, estendendo-se de cerca de 2000 Gauss a 5000 Gauss. Isto se deve a interação dipolo-dipolo.

A passagem de Fe^{2+} para Fe^{3+} , com tratamento térmico acima de 850 °C o sinal acima aumenta consideravelmente, como era de esperar.

O espectro EPR típico de Mn^{2+} apresentou linhas fracas entre sinais hiperfinos, devido a transições não permitidas.

7.1 Sugestões para trabalhos posteriores

Por serem estes cristais pouco estudados, ainda ficam muitas questões pendentes como a natureza dos processos que originam as emissões TL, os fenômenos envolvidos na saturação dos picos TL para certa dose.

Fazer um estudo mais detalhado nas bandas de absorção óptica da pumpelita e efetuar os cálculos dos níveis de energia do manganês.

Neste presente trabalho foi utilizada a Daybreak para medir a TL das amostras, para obter melhor informação sugere-se fazer espectro completo de TL utilizando um monocromador e assim entender melhor o processo de recombinação dos picos TL que estão presentes neste cristal.

Procurar estabelecer uma relação entre o espectro de emissão TL com que se dá em torno de 570 nm com o pico TL em 200 °C, pois alguns autores sugerem que esta emissão seja produzida pelo Mn^{3+} .

Poderia ser muito proveitoso um estudo teórico da estrutura e sua variação na presença de impurezas.

Procurar sintetizar as amostras de pumpelita em ambientes de atmosfera controladas, livres da presença de oxigênio, pois, amostras que contém uma grande quantidade de Fe^{2+} , oxidam-se, dificultando análises posteriores.

Realizar medidas de espectros da luz TL das amostras recozidas em temperatura de 850 – 900 °C (ou mais altas).

8

Referências Bibliográficas

Abragam A. and Pryce, M. H. L. (1951), Proc. Roy. Soc. London, **A205**, 135.

Abragam A. (1950), Phys. Rev. **79**, 534

Agullo, L. A. Catlon. C. R. A. and Townsend. P. D. (1988), “*Point Defects in materials*”, Acad. Press, London p. 13.

Aitken, M. J. (1985), “*Thermoluminescence Dating*”, Academic Press, London ISBN 0 12 046380 6.

Artioli, G. Pavese, A. Bellotto, M. Collins, S.P. and Lucchetti, G. (1996), *Mn crystal chemistry in pumpellyite: A resonant scattering powder diffraction Rietveld study using synchrotron*, American Mineralogist, **81**, p. 603-610.

Artioli, G. Fumagalli, P. and Poli, S. (1999), *The crystal structure of Mg₈(Mg₂Al₂)Al₈Si₁₂(O,OH)₅₆ pumpellyite and its relevance in ultramafic systems at high pressure*, American Mineralogist, **84** - 1906–1914.

Ayala Arenas, J. (2003), “*Propriedades de EPR, AO e TL na morganita*”, Tese de Doutorado – orientador S. Watanabe – Instituto de Física – Universidade de São Paulo, São Paulo.

Black, A. R. and McKeever, S. W. S. (1993), “*Optical absorption and thermoluminescence in natural beryl*”, Radiat. Prot. Dosim., **47**(1-4), 95-98.

Bräunlich, P. and Scharmann A. (1966), Phys. Stat. Solids, **18**, 307.

Brown F. C. (1967), “*The Physics of Solids*”, W. A. Benjamin, Inc., N. York, p. 176.

- Brown, E. H. & Ghant, E. D. (1983) – Mineralogy and phase relations in the blueschist facies of the Black Butte and Ball Rock area, northern California Coast Range. *Amer. Min.* **68**, 365 – 372.
- Bruker Analytische Messtechnik GmbH, version 1.25, Shareware version (1996).
- Burns, R.G., Strens, R.G.J. (1967) - *Structural interpretation of polarized absorption spectra of the Al-Fe-Mn-Cr epidotes*. *Mineral Mag.* **36**, 204-226
- Chawla, S. and Singhvi. A. K. (1992), “*In thermoluminescence Dating*”, Eds. K. V. R. Murthy, L. H., Hpraoad and T. R. Joshi, McGraw-Hill, N. Delhi.
- Chen, R. and McKeever, S. W. S. (1997), “*Theory of thermoluminescence and related phenomena*”, World Scientific: New Jersey.
- Chen. R (1969), *On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves*, *J. Appl. Phys.*, **40**, 570.
- Chen, R. Winer, S. A. (1970), *Effects of various heating rates on glow curves*, *J. Appl. Phys.*, **41**, 5227.
- Coombs, D. S. (1953), *The pumpellyite mineral series*, *Miner. Mag.* **30**, 113.
- Condon, E. U. and Shortley, G. H. (1957), *The Theory of Atomic Spectra*, The Cambridge, UK.
- DeCicco, P.D. (1967), *Self-Consistent Energy Bands and Cohesive Energy of Potassium Chloride*, *Phys. Rev.*, **153**, p. 931.
- Deer, W. A., Howie R. A. and Zussman J. (1992), “*An introduction to Rock – Forming Minerals*”, Longman, New York, 2nd ed., ISBN 0 47 021809 6.
- Dollase, W. A. (1968), *Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite*, *Amer. Min.* **53**, p. 1882-1898.
- Dollase, W. A. (1971), *Refinement of the crystal structures of epidote, allanite, and hancockite*, *Amer. Min.* **56**, p. 447- 464.
- Elliot, R. J. and Stevens, K.W.H. (1952), *The Theory of Magnetic Properties of Rare Earth Salts: Cerium Ethyl Sulphate*. *Proc. Roy. Soc. London A.* **215**, 437 – 453

- Elliot, R. J. and Stevens, K.W.H. (1953 I), *The Teory of Magnetic Resonanc. Experimentos on Faltory the Rare Earths*, Proc. Roy. Soc. London A. **218**, 553 – 566.
- Elliot, R. J. and Stevens, K.W.H. (1953 II), *The magnetic Properties of certain Rare – Earth Ethyl Sulphate*. Proc. Roy Soc. London. A. **219**, 387 – 404.
- Ferraz, G. M. e Watanabe, S. (2000), “*Propriedades Termoluminescentes e Ópticas de Cristais de BaF₂Puro e Dopados*”, Tese de Doutorado, orientador S. Watanabe, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Frenkel, J. (1926), Zeits. F. Physik, **35**, 652.
- França, F. A. B. e Rocha, A. M. R., (2004), *Avaliação e diagnóstico do setor mineral do estado do Rio Grande do Norte*, Fundação de apoio à pesquisa do Rio grande do Norte (FAPERN), 5, p. 155-219.
- Galli, E. and Alberti, A. (1968), *On the crystal structure of pumpellyite*, Acta Cryst. **B25**, 2281.
- Gamarra, L. Z. (1996), “*Estudo do pico TL de 325 °C no quartzo relacionado aos defeitos pontuais*”, Dissertação de Mestrado, orientador S. Watanabe, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Garlick, G. F. J. and Gibson, A. F. (1948), “*The electron trap mechanism of luminescence in sulphite and silicate phosphers*”, Proc. Roy. Soc. London, **60**, 574-590.
- Giuli,G. Bonazzi,P. and Menchetti, S. (1999), *Al-Fe disorder in synthetic epidotes: A single crystal X ray diffraction studies*. American Mineralogist, **84**, 930-936.
- Göppert-Mayer, M. (1931), *Über Elementarakte Mit Zweir Quantensprüngen*, Ann. Den Physik, **9**, 273.
- Gottardi, G. (1965), *Tschermaks Mineralog. Petrog. Mitt.*, **10**, 115.
- Hartree, D.R. (1928), Proc. Camb. Phi. Soc. **24**, p. 89.
- Hoogenstraaten, A. (1958), “*Electron traps in Zinc-Sulphide Phosphorus*”, Philips Res. Rap. **13**, 515.

- Holuj, F. (1968), *EPR of Mn²⁺ in spodumene I. natural crystal*, Can. J. Physics, **46** (4), 287 – 302.
- Howland, I.P. (1958), *Band structure and cohesive energy of potassium chloride*, Phys. Rev., **109**, 1927.
- Ikeya, M. (1993), “*New Applications of Electron Spin Resonance – Dating, Dosimetry and Microscopy*”, World Scientific: 1ª ed.
- Ito, T. Morimoto, N. and Sadanaga, R., (1954) *On the structure of epidote*, Acta Cryst., **7**, 53-59.
- Johnson (1939) *Luminescence of sulphide and silicate*, j. Opt. Soc. Am. **29** (387 – 391).
- Jost, W. (1933), J. Chem. Phys., **1**, 466.
- Katz, S., Roth, M., Golben, J. et al. (1994), “*Low temperature thermoluminescence of cuprate high temperature superconductors*”, Journal of Applied Physics, **75**(5), 2712-2714.
- Khalifa M.S, Khalifa I.J.M and Durrani, S. (1987 a, b), Nucl. Tracks Rad. Meas.**13**, p.161-169 e 171-175.
- Khalifa M.S, Khalifa I.J.M and Durrani S. (1988), Nucl. Tracks Rad. Meas., **15**, p.65-68.
- Krutter, H.M. (1935), Energy bands in copper, Phys. Rev., **48**, 664.
- Liebau, F. (1985), “*Structural Chemistry of Silicates*”, Springer-Verlag: Berlin, cap. 3 e 4.
- Mafra, O. Y. (1973), “*Técnicas e medidas nucleares*”, Edgard Blücher, ed. USP, São Paulo.
- Marfunin, A. S. (1969), “*Paramagnetic center in feldspar and their possible crystallochemical and petrologic significance*”, Dokl. Acad. Sei. Earth Sei. –USSR **193**, 129.
- Marfunin, A. S. (1979), “*Spectroscopy, Luminescence and Radiation Center in minerals*”, Springer-Verlag, Berlin, p. 110.

- McKeever, S. W. S. (1985), "*Thermoluminescence of solids*", Cambridge U. Press, Cambridge.
- Milman, J. (1935), *Electronic energy bands in metallic lithium*, Phys. Rev., **47**, 286.
- Mische, E. F. and McKeever S. W. S. (1989), "*Mechanisms of supralinearity in lithium fluoride TL dosimeters*", Radiat. Prot. Dosim. **29**, 159.
- Mittani, J. C. R. (1998), "*Mecanismo de emissão TL do pico 310 °C no feldspato potássico*", Dissertação de Mestrado, orientador S. Watanabe, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Mott, N. F. and Gurney, R. W. (1940), "*Electronic Processes in Ionic Crystal*", Oxford at the Clarendon Press, London, p.26.
- Nagashima, M., Akasaka, M., Kyono, A., Mariko, K. and Ikeda, K. (2007), *Distribution of chromium among the octahedral sites in chromium epidote from Iritsu, central Shikoku, Japan*, J. of Miner. and Petrol. Sciences, **102**, (240 – 254).
- Nahum, J. and Halperin, A. (1963), J. Phys. Chem. Sol., **24**, 823.
- Omodera, Y., Ozaki, M. (1966), and Inui, T., J. Phys. Soc. Japan, **21**, 816.
- Paião, J. R. (2005), *Propriedades de Termoluminescência, Ressonância Paramagnética Eletrônica e absorção óptica da rodonita natural e sintética*, Tese de Doutorado, orientador S. Watanabe, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Palache, C. and Vassar, H. E. (1925), *Some minerals of the keweenawan copper deposits: pumpellyite, a new mineral; sericite; saponite*, American Mineralogist, **10**, p. 412-418.
- Phillips, J.C. (1964), *Ultraviolet Absorption of Insulators. III. fcc Alkali Halides*, Phys. Rev., **136**, A1705.
- Randall, J. T. and Wilkins, M. H. F. (1945a), "*Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions*", Proc. Roy. Soc. London, **184** (999), 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. London, **184** (999), 390-407.
- Santos, P. S. (1992), “*Ciência e Tecnologia de Argilas*”, 2^a Ed., São Paulo, Edgard Blücher.
- Schiffman, P. & Lion, J. G. (1983) – *Shynteses of the Fe - pumpellyite and its stability relations with epidote*. J. Metamorphic Geol. **1**, 91 – 101
- Schulman, J. H. and Compton, W. D. (1963), “*Color centers in solids*”, Pergamon Press, London, p.53.
- Seide H. (1961), *Electron nuclear double resonance spectra of F – centers in alkali halides single crystals*, Z. Physik, **165**, 218 – 238.
- Shockley, W. (1936), *Electronic energy bands in sodium chloride*, Phys. Rev., **50**, 754.
- Slater, J.C. (1928), *The self consistent field and the structure of atoms*, Phys. Rev., **32**, 339.
- Slater, J.C. (1934), *Electronic energy bands in metals*, Phys. Rev., **45**, 794.
- Slater, J. C. (1951), “*Quantum Theory of Matter*”, McGraw-Hill, New York.
- Slichter, C. P. (1966), “*Principles of Magnetic Resonance*”, Springer-Verlag: Berlin, 3^a ed.
- Smakula, A. (1930), Zeits. F. Physik, **59**, 603.
- Souza, S. O. (2001), “*Efeito da radiação UV e γ nas propriedades de absorção ótica, de ressonância paramagnética eletrônica e de Termoluminescência na kunzita*”, Tese de Doutorado, orientador S. Watanabe, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Souza, S. O. Watanabe, S.; Lima, A. F., Lalic, M. (2007). *Thermoluminescent Mechanism in Lilac Spodumene*. Acta Physica Polonica A, **112**, 1007-1012.
- Stevens, K. W. H. (1952), Proc. Phys. Soc. A. **65** (209)

- Sugano, S., Tanabe, Y. and Kamimura, H. (1970), *Multiplets of transitions – metal ions in crystals*. Acad. Press., N. York.
- Sunta, C. M., Okumu, E., Lima, J. F. and Yoshimura, E. M. (1994), “*Supralinearity and sensitization of thermoluminescence. Ti – Interactive trap system model applied to LiF: Mg, Ti*”, J. Phys. D: Appl. Phys. **27**, 2636.
- Taran, M. N. e Langer, K. (2000), *Electronic absorption spectra of Fe³⁺ in andradite and epidote at different temperatures and pressures*, Eur. J. Mineral, **12**, (7 – 15).
- Teller, E. (1930), Zeits. Physik, **61**, 488.
- Tomaz Filho, L. (2004), “*Estudo das propriedades EPR, TL e de Absorção Ótica de um Cristal Natural de Fenacita Brasileiro*”, Dissertação de Mestrado, orientador S. Watanabe, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Toyoda and Ikeya, 1991. S. Toyoda and M. Ikeya, *Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history*. Geochem. J. **25** (1991), pp. 437–445.
- VanVleck, J. H. (1948), *The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals* - Physical Review, **74**, 1168 – 1183.
- Wagner, C. and Schottky, W. (1930), Zeits. F. Phys. Chem., (B) **11**, 163.
- White, B. W. e Keester, K. L. (1966), *Optical Absorption Spectra of Iron in the Rock-Forming Silicates*, The American Mineralogist, **51**, (774-791).
- Winokurov, V. M., Zaripov, M.M. and Stepanov, V. G. (1964), Paramagnétic resonance of Mn²⁺ in diopside crystals. Soviet Physics Solid State, **4**, (870 – 875).
- Wigner, E. And Seitz, F. (1933), *On the constitution of metallic sodium*, Phys. Rev.,**43**, 804.
- Wigner, E. And Seitz, F. (1934), *On the constitution of metallic sodium. II*, Phys. Rev.,**46**, 509.
- Y.Y. Yeung and C. Rudowicz,(1992) "*Ligand Field Analysis of the 3d^N ions at Orthorhombic or Higher Symmetry Sites*" Computers and Chemistry **16**, 207-216.

