

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Estudos das Propriedades de Termoluminescência (TL), Ressonância
Paramagnética Eletrônica (EPR) e Absorção Ótica (AO) para
caracterização do mineral Monticelita**

Antônio de Jesus Alves de Quina

**Orientador:
Prof. Dr. Shigueo Watanabe**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Versão Corrigida
Versão original disponível no IPEN**

**São Paulo
2016**

Agradecimentos

- Agradecimento ao Prof. Dr. **Shiguelo Watanabe**, pela oportunidade voltar a vida acadêmica após anos, pela habitual dedicação e paciência prestada, pelos aconselhamentos durante curso.
- Agradecimento ao Prof. Dr. **Gundu Rao**, pela ajuda nas medições em EPR e pelas orientações na análise dos resultados.
- Agradecimento ao Prof. Dr. **Luiz Tomaz Filho**, particularmente meu grande amigo, por ter me aconselhado a voltar a estudar, pela consideração e respeito ao amigo.
- Agradecimento a minha família por ter me apoiado em todos os momentos difíceis, meus pais **Maria Augusta Alves** e **Jose Maria de Quina** (in memoriam), minha esposa **Dirce Arena Lopes Quina** e minhas filhas **Carolina Lopes Quina** e **Patrícia Lopes Quina**.
- Agradecimento aos engenheiros do CTR-IPEN-SP, **Elizabeth Somessari Ribeiro** e **Carlos Gaia de Silveira** pela colaboração nas inúmeras amostras irradiadas o qual possibilitaram a realização deste trabalho.
- A **CAPES**, pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento do presente trabalho.
- Agradecimento aos meus colegas e amigos, **Nilo F. Cano**, **Roseli Gennari**, **Lucas Sátiro**, **Bruno Fernandes**, **Edy Cuevas**, **Noemi Betzabel**, **Carlos David** pela presteza e inúmeras ajudas recebidas.
- Agradecimento Sra. **Edna A. S. Toledo** pelo seu comprometimento e ajuda durante meu curso.

Resumo

Foram estudados as propriedades de absorção ótica, de termoluminescência e de ressonância paramagnética eletrônica do mineral natural de silicato de nome **MONTICELITA** do grupo Olivina, para caracterização desse mineral, cuja fórmula química é **CaMgSiO₄**.

A absorção ótica mostrou que há três bandas de absorção em 450 nm, 660 nm e 1050 nm. As duas primeiras bandas, a primeira no azul e a segunda no amarelo-vermelho são responsáveis pela cor verde da Monticelita. Essas duas bandas são consequência do elemento cromo contido no mineral absorver fótons do feixe universal no visível de frequências centradas em 450 nm e 660 nm. A banda em 1050 nm é devido ao **Fe²⁺**.

As curvas de emissão de uma amostra de Monticelita irradiada com raios gama de doses entre 10 e 1000 Gy apresenta três picos em 150 °C, 270 °C e 370 °C. Pelo método da deconvolução e de várias taxas de aquecimento foram obtidos energia **E₁**=1,35 eV e fator de frequência **s₁**=4,98x10¹¹ s⁻¹ para o pico 270 °C e **E₂**=1,70 eV e **s₂**=1,88x10¹¹ s⁻¹ para pico 370 °C.

A irradiação com raios gama de doses entre 5 kGy e 50 kGy produziram pico TL de 380 °C com intensidade TL em função da dose linear e crescente. Este resultado é importante para dosimetria da radiação de altas doses.

O espectro EPR de uma amostra natural, mostrou um resultado não esperado e interessante. Além dos sinais típicos de interação hiperfina do **Mn²⁺**, um sinal avantajado de **g** =6,34 indica que o ferro formou moléculas de hematita, **Fe₂O₃**. Esse sinal desaparece com aquecimento acima de 800 °C de recozimento, dando origem dipolos magnéticos de **Fe³⁺**, que dá origem a um sinal típico em **g** =2.

Esta descrição mostra bem a caracterização do mineral Monticelita.

Abstract

The properties of optical absorption, thermoluminescence and electron paramagnetic resonance of natural silicate mineral named **MONTICELLITE** belonging to Olivine group have been investigated in order to characterize this mineral of chemical formula **CaMgSiO₄**.

The optical absorption spectrum has shown that there are three bands in visible and near infrared. They occur at 450, 660 and 1050 nm. The two first absorption bands, first one around blue and second one around yellow-red are responsible for green colour of mineral. It was shown that these two absorption bands are due to absorption by chromium contained in the material of 450 nm photon and 660 nm photon from incident beam in the spectrophotometer causing excitation from fundamental to two excited states. 1050 nm band is due to **Fe²⁺**.

Glow curves of Monticellite sample irradiated with γ -rays have shown TL peaks at 150, 270 e 370 °C. Using deconvolution method and various heating rates method following activation energy and frequency factor values for 270 °C peak, $E_1=1.35$ eV and $s_1=4,98 \times 10^{11}$ s⁻¹ and for 370 °C peak $E_2=1.70$ eV and $s_2=1,88 \times 10^{11}$ s⁻¹.

Irradiation with γ -rays with dose varying from 5 to 50 kGy a linear TL vs dose curve was obtained. This result shows that Monticellite Mineral can be used for high dose radiation dosimetry.

The EPR spectrum of the natural sample presented an unexpected and interesting result. Besides a typical six lines due to hyperfine interaction in **Mn²⁺** ion, a large signal with $g=6,34$ indicate an aggregate of hematite (**Fe₂O₃**). This signal changes into **Fe³⁺** signal with $g=2$, under annealing at high temperatures of 800 to 1100 °C.

Altogether these results characterize sufficiently enough the mineral Monticellite.

CONTEUDO

1. Introdução	5
1.1 O mundo do silício e silicatos.....	5
1.1.1 Silício	5
1.1.2 Silicatos	6
1.2 O tetraedro SiO ₄	8
1.3 Algumas variedades de silicatos	8
1.3.1 Nesosilicatos	8
1.3.2 Sorosilicatos	8
1.3.3 Ciclosilicatos	8
1.3.4 Inosilicatos.....	9
1.3.5 Filossilicatos.....	9
1.3.6 Tectosilicatos	9
1.4 Grupo olivina	10
1.4.1 Estrutura da Olivina	11
1.4.2 Formula geral	12
1.4.3 Formula Química	12
1.4.4 Estrutura da Olivina	13
1.5 Monticelita	14
1.5.1 Simetria da Monticelita.....	14
1.5.2 Estrutura da Monticelita.....	14
2. Objetivo	15
3. Revisão Teórica	16
3.1 Cristais iônicos. Cristais ideais e formação de bandas de energia	16
3.1.1 Cristais ideais	16
3.1.1 Cristais iônicos	16
3.1.2 Rede cristalina.....	17

3.1.3	Formação de bandas de energia.....	19
3.1.4	Equação Schrödinger de cristais perfeitos e bandas de energia.....	22
3.2	Cristais reais e defeitos.....	24
3.2.1	Defeitos	25
3.3	Níveis de energia criados por defeito na banda proibida	26
3.4	Transições entre os níveis de energia na BP, BV e BC	27
3.5	Energia de ativação e fator de frequência.	29
3.5.1	Energia de ativação	29
3.5.2	Fator de frequência	29
3.5.3	Probabilidade (p) de liberação do elétron	30
3.6	Termoluminescência (TL). Processo de emissão de TL. Curva de emissão e picos TL.	30
3.6.1	Termoluminescência (TL)	30
3.6.2	Processo de emissão de TL	31
3.6.3	Curva de emissão e picos TL	31
3.7	Modelos matemáticos para a termoluminescência.....	34
3.8	A condição de “quasi-equilibrium”(QE)	36
3.9	Equação de Randall & Willkins e equação de Garlik & Gibson.....	38
3.9.1	Equação de Randall & Willkins.....	38
3.9.2	Equação de Garlik & Gibson.....	39
3.9.3	Equação de May & Partridge	39
3.9.4	Determinação experimental da ordem de cinética de uma curva de emissão	39
3.10	Método de determinação dos parâmetros E e s	41
3.10.1	Método da subida inicial	41
3.10.2	Método de $E-T_{stop}$	42
3.10.3	Método de $T_m - T_{stop}$	43
3.10.4	Método de várias taxas de aquecimento	45
3.10.5	Forma de Pico	46
3.10.6	Deconvolução	47

4. Ressonância Paramagnética eletrônica (EPR)	49
4.1 O elétron no átomo (sólido) com o papel de um pequeníssimo imã magnético. Os parâmetros característicos.....	49
4.2 Os elétrons num sólido sem e com campo magnético externo aplicado. Efeito Zeeman e energia do elétron em cada estado.....	49
4.3 Um sólido iônico num campo magnético estático e sujeito à aplicação de um campo de micro-onda. Condição de ressonância. Absorção de micro-onda e sinal EPR. O fator g de um sinal EPR.....	52
5. Absorção ótica (AO)	55
5.1 A luz (onda eletromagnética) através de um sólido	55
5.2 Absorção geral e absorção seletiva	56
5.3 Linhas espectrais	58
5.4 Metais de transição. Teoria do campo cristalino	62
5.4.1 Metais de transição.....	62
5.4.2 Teoria do campo cristalino	63
6. Material e Método	76
6.1 Amostra de Monticelita	76
6.1.1 Amostra	76
6.1.2 Dimensões.....	76
6.1.3 Localização	77
6.2 Preparação para medições.....	77
6.2.1 Preparação de amostras para Absorção Ótica.....	77
6.2.2 Pulverização da amostras para outras medições	78
6.2.3 Amostras irradiadas:.....	79
6.2.4 Amostras com processo de recozimento.....	79
6.3 Equipamentos usados.....	80
6.3.1 Espectrômetro Bruker EMX,	80
6.3.2 CARY Variam 500.....	80

6.3.3	Harshaw modelo 4500	81
6.3.4	Forno de recozimento.....	82
6.3.5	Balança analítica	83
6.3.6	Cortadora de precisão	83
6.3.7	ICP - MS.	84
6.3.8	Prensa SKAY	84
6.3.9	Lapidador	85
6.3.1	Outro equipamento utilizado	85
7.	Resultado Experimentais.....	86
7.1	Resultados.....	86
7.2	Análise de elementos químicos – ICP-MS	86
7.3	Fluorescência de Raio-X.....	86
7.4	Espectro EPR da Monticelita	87
7.4.1	Espectro da Monticelita	87
7.4.2	Calculando o valor de g para Fe^{3+}	87
7.4.3	Calculando o valor g para Mn^{2+}	88
7.4.4	Calculando parâmetros dos íons Mn^{2+} e Fe^{3+}	88
7.5	Absorção Ótica da Monticelita	89
7.5.1	Absorção Ótica da amostra	89
7.5.2	Transição do íon de Fe^{2+}	90
7.5.3	Diagrama de Tanabe Sugano para Fe^{2+}	91
7.5.4	Diagrama de Tanabe Sugano para Cr^{3+}	92
7.6	Termoluminescência da Monticelita	93
7.6.1	TL Monticelita natural.....	93
7.6.2	Deconvolução da curva TL natural	93
7.6.3	TL Monticelita irradiada	94
7.6.4	Deconvolução da curva TL irradiada.....	96
7.6.5	Calculando parâmetros através método T_m vs T_{stop}	98
7.6.6	Calculando parâmetros através método várias taxas de aquecimento	

7.6.7	Curva de Dosimetria da Monticelita	101
7.6.8	Medições de EPR em amostras recozidas.....	102
8.	Discussões	103
8.1	ICP-MS.....	103
8.2	XRF.....	103
8.3	EPR da Monticelita natural.....	103
8.4	AO da Monticelita natural	103
8.5	Diagrama Tanabe-Sugano para Fe ²⁺	104
8.6	Diagrama Tanabe-Sugano para Cr ³⁺	104
8.7	TL Monticelita Natural.....	105
8.8	TL Monticelita irradiada	105
8.9	Do gráfico T _m vs T _{stop}	107
8.10	Método de diferentes taxas.....	107
8.11	Curva TL Dose-resposta da Monticelita natural.....	108
8.12	EPR com amostras recozidas	108
9.	Conclusões.....	109
10.	Referências Bibliográficas	111

Índice de Figuras

Figura 1.1: Tetraedro de SiO_4	6
Figura 1.2: Octaedro de SiO_6	7
Figura 1.3: Variações da Olivina.(NORTHERN ARIZONA METEORITE LABORATORY)	11
Figura 1.4: Simetria Ortorrômbica da Olivina	11
Figura 1.5: Grupo espacial da Olivina.....	12
Figura 1.6: Estrutura ideal da olivina no plano paralelo ao plano (100).	13
Figura 1.7: Estrutura de olivina no plano paralelo a (100) mostrando a relação de: (a) modelo ideal hexagonal de empacotamento fechado, (b) estrutura de acordo com Hazen, 1976.....	14
Figura 3.1: Cristal de NaCl. (McKeever, 1980/1985)	16
Figura 3.2: Níveis de energia em um átomo de sódio isolado. (Pohl, 1971).....	19
Figura 3.3: Bandas de níveis de energia em uma parte do cristal.....	20
Figura 3.4: Bandas de energia do sódio como função da distância internuclear.	21
Figura 3.5: Componentes $\text{Cos}^2(x)$ e $\text{Sen}^2(x)$ para a função de onda $k = \pm \pi/a$ e o potencial exercido por um arranjo unidimensional de átomos com parâmetro de rede a . (Kittel, 1966)	23
Figura 3.6: Curva $E(k)$ para: (a) o modelo de elétrons livres e (b) elétron sob potencial periódico. (Kittel, 1966).....	24
Figura 3.7: Primeira zona de Brillouin para a estrutura cúbica de face centrada. (Brillouin, 1953)	24
Figura 3.8: Representação bidimensional de defeitos pontuais intrínsecos no cristal de NaCl.....	26
Figura 3.9: Níveis de energia e armadilhas de elétrons e de buracos (McKeever, 1980/1985)	27
Figura 3.10: Representação de algumas das transições de elétrons (●) e buracos (○) entre os níveis de energia permitidas em um cristal isolante. (McKeever, 1980/1985)	28
Figura 3.11: Energia de ativação relacionado a armadilha.....	29
Figura 3.12: Energia e fator de frequência num poço.	29
Figura 3.13: Termoluminescência. (McKeever, 1980/1985)	30
Figura 3.14: Medição da curva TL.....	32
Figura 3.15: Curva de emissão TL com deconvolução.	33
Figura 3.16: Estrutura de bandas de energia, mostrando os centros de armadilhas e os centros de recombinação. Podemos visualizar que, havendo várias profundidades dos centros de recombinação, a emissão TL será composta de diversos comprimentos de onda (λ_1 e λ_2). (McKeever, 1980/1985).....	34
Figura 3.17: Modelo de dois níveis localizados na banda proibida: um tipo de armadilha e um tipo de centro de recombinação. (McKeever, 1980/1985)	35
Figura 3.18: Curva TL ilustrando a cinética de 1ª ordem (McKeever & Chen 1997)	40
Figura 3.19: Curva TL ilustrando a cinética de 2ª ordem (McKeever & Chen 1997)	40
Figura 3.20: Energia de ativação em função da temperatura T_{stop}	43
(Nahum and Halperin, 1962).....	43

Figura 3.21: (A) Curvas TL. (B) Perfil T_m-T_{stop} com uma cinética de primeira ordem e (C) com uma cinética de ordem diferente de 1. (a) um só pico, (b) superposição de picos e (c) distribuição de energias. (McKeever, 1980, 1985)	44
Figura 3.22: Perfil T_m vs T_{stop} da zoisita submetida a TT de 600 °C por 1 hora e irradiada com 1 kGy de dose γ . (Ccallata, 2010).....	45
Figura 3.23: Curva de emissão de TL com deconvolução	47
Figura 4.1: (a) Sem campo magnético, os spins estão orientados aleatoriamente. (b) No campo magnético H, os spins se orientam pelo efeito Zeeman..... (c) A incidência de uma microonda de frequência apropriada provoca inversão de orientações dos spins. (Ikeya, 1993)	50
Figura 4.2: Níveis de energia de um spin eletrônico em função de H. A ressonância se dá em $H_0 = hv/g\beta$. (Ikeya, 1993)	51
Figura 4.3a: Absorção da potência de microonda em torno de H_r	52
Figura 4.3b: Sinal EPR, derivada 1ª da potência.....	52
Figura 4.4: Curva de absorção: Gaussiana (a) e Lorentziana (b) e respectivas derivadas primeiras.	53
Num espectro complexo, o número de linhas é contado em relação aos valores máximos (ou mínimos) das curvas da derivada primeira como se vê na Fig. 4.5.	54
Figura 4.5: Contagem do número de linhas num espectro complexo..... (Marfinin, 1975)	54
Figura 5.1: Espalhamento aleatório da luz por partículas pequenas.	56
Figura 5.2: Representação esquemática da absorção e da emissão de fótons, a partir da transição de elétrons entre níveis atômicos.	60
Figura 5.3: A diferença de energia entre os níveis.	60
Figura 5.4: Diagrama de níveis atômicos de energia.	61
Figura 5.5: Espectro de luz com respectivos comprimento de onda.....	62
Figura 5.6: Sistema átomo-ligante. Aqui r_i é o vetor de posição do ligante com relação ao núcleo e r_j é o vetor que liga o elétron com o núcleo.	67
Figura 5.7: Diagramas de níveis de energia para d^3 (Cr^{3+}) em campo octaédrico. (a) Termos de íon livre para o Cr^{3+} ($3d^3$). (b) Valores diferentes de B e C com $Dq = 0$. (c) Desdobramento dos termos baixos 4F , 4P e 2G em campo octaédrico (O_h) plotado contra um campo cristalino forte = $10Dq$. (d) Níveis do Cr^{3+} em Al_2O_3 . (e) Espectro do Cr^{3+} em Al_2O_3 onde D é a densidade óptica.	70
Figura 5.8: Níveis de energia do íon de Cr^{3+} e o desdobramento devido ao campo cristalino octaédrico e distorção trigonal ou tetragonal. São indicadas as degenerescências orbital \times spin (Abragam & Bleaney, 1986).....	73
Figura 5.9: Desdobramento dos níveis de energia do estado orbital 4F do íon de Cr^{3+} devido a campos cristalinos de simetrias octaédrica e tetragonal (Orton, 1968).....	75
Figura 6.1: Foto tirada da amostra real de Monticelita objeto de estudo.	76

Figura 6.2: Fotos registrando o tamanho da Monticelita.	76
Figura 6.3: Teófilo Otoni fica a uma distância direta de 343 Km de Belo Horizonte	77
Figura 6.4: Espectrômetro Bruker EMX.	80
Figura 6.5: Espectrômetro Cary Variam 500 para as medidas de absorção ótica.	81
Figura 6.6: Leitor TL Harshaw 4500.	82
Figura 6.7: Forno para recozimento (Temperaturas até 1200 °C).	82
Figura 6.8: Balança tipo AG204 METTLER TOLEDO.	83
Figura 6.9: Cortadora de precisão ISOMET 1000, BUEHLER.	83
Figura 6.10: Espectrômetro de Massa por plasma - ICP - MS.	84
Figura 6.11: Prensa SKAY.....	84
Figura 6.12: Equipamento de polimento Lapidart.	85
Figura 7.1: Espectro geral EPR referente a Monticelita.....	87
Figura 7.2: Espectro de Absorção Ótica da Monticelita.....	89
Figura 7.3: Diagrama de Tanabe Sugano para Fe ²⁺	91
Figura 7.4: Diagrama de Tanabe Sugano para Cr ³⁺	92
Figura 7.5: Curva de emissão de TL da Monticelita Natural.	93
Figura 7.6: Deconvolução da curva de emissão de TL natural.	94
Figura 7.7: Curva de emissão de TL da Monticelita com radiações entre 30 a 150 Gy.	95
Figura 7.8: Curva de emissão de TL da Monticelita com radiações entre 300 a 1000 Gy.	95
Figura 7.9: Deconvolução da curva de emissão de TL irradiado 30 Gy.	96
Figura 7.10: Deconvolução da curva emissão de TL irradiado 50 Gy.	97
Figura 7.11: Deconvolução da curva emissão de TL irradiado 100 Gy.	98
Figura 7.12: Curva de emissão de TL com radiações da Monticelita.	99
Figura 7.13: Gráfico T _m x T _{stop} referente TT da Monticelita irradiada com 1 kGy.....	99
Figura 7.14: Gráfico método diferentes taxas referente da Monticelita irradiada com 1 kGy.....	100
Figura 7.15: Gráfico curva dose-resposta da Monticelita irradiada 30 Gy até 1 kGy.	101
Figura 7.16: Gráfico curva dose-resposta da Monticelita irradiada 5 kGy até 50 kGy.....	101
Figura 7.17: Espectro de EPR da Monticelita com recozimento de 200 e 400 °C.	102
Figura 7.18: Espectro de EPR da Monticelita com recozimento de 800, 900, 1000 e 1100 °C.	102
Figura 8.1: Comportamento com tratamento térmico do Al, Ti e centro E ¹ . (Rudra & Fowler, 1987)	106

Índices de Tabelas

Tabela 1.1: Os minerais de silicato mais abundantes na crosta terrestre (Wedepohl, 1971)	5
Tabela 1.2 - Tipos de minerais silicatos de acordo com a formação de tetraedros. (Gaines 1997) ...	9
Tabela 1.3: Formula química dos principais membros do grupo Olivina.....	12
Tabela 3.1: Rede Bravais (Kittel, 1998)	18
Tabela 3.2 – Ordem de cinética da curva TL	40
Tabela 3.3 – Valores de c_{γ} e b_{γ}	47
Tabela 5.1: Configuração Eletrônica da 1ª série	63
de elementos de transição que ocorrem nos minerais (Burns, 1993)	63
Tabela 5.2: Estados de valência dos íons do grupo do ferro, configuração eletrônica e termos de desdobramento num campo cristalino octaédrico.	67
Tabela 5.3: Transições proibidas de spin para Fe^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+}	72
Tabela 7.1: Elementos encontrados na amostra (% peso)	86
Tabela 7.2: Óxidos encontrados na amostra (% peso)	86
Tabela 7.3: Dados obtidos da Monticelita Natural através da deconvolução	94
Tabela 7.4: Dados obtidos da Monticelita 30 Gy através da deconvolução	96
Tabela 7.5: Dados obtidos da Monticelita 50 Gy através da deconvolução	97
Tabela 7.6: Dados obtidos da Monticelita 100 Gy através da deconvolução	98
Tabela 7.7: Dados obtidos a através diferentes taxas em 250 °C -Monticelita irradiada 1kGy.....	100
Tabela 7.8: Dados obtidos através diferentes taxas em 360 °C Monticelita irradiada 1kGy.....	100
Tabela 8.1: Sumario de parâmetros obtidos com deconvolução da Monticelita irradiada	107

1. Introdução

1.1 O mundo do silício e silicatos

Silício/Silicatos tem grande aplicação nos setores da indústria. São utilizados na produção de silicones, na indústria da construção civil (areia, compósitos de cimento e revestimentos), argila (cerâmica), abrasivos (carbeto de silício), fabricação de vidros, de sua importância gemológica, e por ser um material semicondutor muito abundante, tem um interesse muito especial na indústria eletrônica e microeletrônica, como material básico para a produção de transistores para chips, células solares, osciladores e em diversas variedades de circuitos eletrônicos.

O elemento silício é um dos elementos mais abundantes em massa no universo, mas também, na crosta terrestre. Existem estudos de distribuição de compostos gasosos e sólidos de silicatos no espaço interestrelar ([Holweger, 1997](#)) e no sistema solar. Na crosta terrestre os minerais de silicatos mais abundantes estão na tabela 1.1 abaixo.

Tabela 1.1: Os minerais de silicato mais abundantes na crosta terrestre ([Wedepohl, 1971](#))

Silicato	% de volume
Plagioclase	42
Feldspato potássico	22
Quartzo	18
Anfíbola	5
Piroxênio	4
Biotita	4
Olivina	1,5

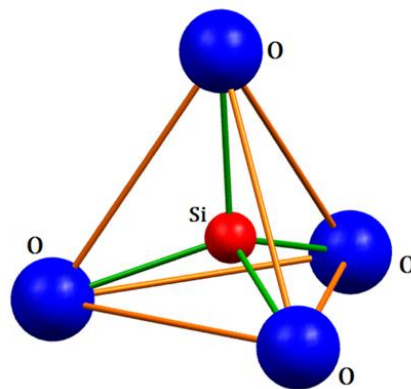
1.1.1 Silício

O elemento químico silício foi descoberto em 1823 pelo químico sueco [Jöns Jacob Berzelius](#). O nome silício vem do latim "**sílex**" que significa pedra dura. Trata-se de elemento químico de símbolo **Si**, e possui número atômico 14 (14 prótons e 14 elétrons) com massa atômica igual a 28 u.m.a. (unidade de massa atômica) É um elemento abundante na terra (28% em massa) e encontra-se na natureza como composto sólido **SiO₂**, na forma amorfa e na forma cristalina.

1.1.2 Silicatos

Os minerais de silicatos constituem quase os 90% do volume da crosta terrestre além de maior e mais importante classe de minerais constituintes das rochas eruptivas, formados a temperaturas e pressões elevadas. Os silicatos se classificam de acordo com a estrutura dos anions de sua rede cristalina.

A unidade fundamental que constitui os silicatos é a molécula de tetraedro de silício (SiO_4) vide Fig. 1.1.



Distancias

$$d_{(\text{Si-O})} = 1,62 \text{ \AA}$$

$$d_{(\text{O-O})} = 2,64 \text{ \AA}$$

Raio iônico

$$\text{Si} = 0,42 \text{ \AA}$$

$$\text{O} = 1,40 \text{ \AA}$$

Figura 1.1: Tetraedro de SiO_4

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



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

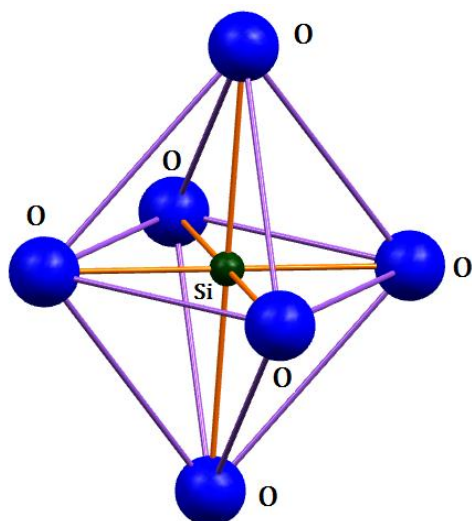
De igual modo "**B**" representa cátions com raio iônico médio e número de valência entre 2 e 4 que se encontram em coordenação 6 (octaedro) com os oxigênios (p. ex.: Fe^{3+} , Mg^{2+} e Mn^{2+}). Os cátions "**C**", com raio iônico pequeno e número de valência grande (3 ou 4), tem uma coordenação 4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

A razão $p:q$ depende do grau de polimerização dos tetraedros de sílica ou do tipo de estrutura do silicato. "**D**" é um sitio do íon hidroxila (OH^-) nem sempre presente, que pode ser substituído por ânions grandes como F^- ou Cl^- . Os índices x , y e z dependem da razão $p:q$ e são escolhidos de forma apropriada para manter a neutralidade de carga.

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

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

Em geral se "**B**" é um metal, com valência menor do que os íons de **Si**, portanto, as ligações **B-O** são mais fracas do que as ligações **Si-O**. Isto significa que o íon de **Si** atrai mais fortemente os íons de O^{2-} do que os íons metálicos, formando tetraedros (SiO_4), com uma distância média (**Si-O**) = 1,62 Å. Logo se **B** é um metaloide, com alta carga, a ligação **B-O** pode ser comparável com a ligação **Si-O**, podendo competir com os átomos de Si na atração dos oxigênios. Essa competição produz uma distância (**Si-O**) maior, favorecendo a formação de **Si** em coordenação octaédrica, vide Fig. 1.2.



Distancias
 $d_{(\text{Si-O})} = 1,77 \text{ \AA}$
 $d_{(\text{O-O})} = 2,50 \text{ \AA}$

Raio iônico
 $\text{Si} = 0,42 \text{ \AA}$
 $\text{O} = 1,40 \text{ \AA}$

Figura 1.2: Octaedro de SiO_6

1.2 O tetraedro SiO_4

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

1.3 Algumas variedades de silicatos

O arranjo dos tetraedros SiO_4 e a relação **Si:O** na fórmula química do silicato dá origem ao critério de classificação usada na mineralogia. Segundo essa análise os silicatos são classificados de acordo com a formação interativa dos tetraedros (vide Tabela 1.2).

Entre outros, podemos mencionar os:

1.3.1 Nesosilicatos

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

1.3.2 Sorosilicatos

Sorosilicatos são caracterizados por terem dois tetraedros unidos por um vértice formando um grupo $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, **p:q** = 2:7, p. ex. Hemimorfita: $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Alguns Sorosilicatos apresentam combinações de tetraedros simples e duplos como no Epidoto: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})$.

1.3.3 Ciclosilicatos

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

1.3.4 Inosilicatos

Inosilicatos podem ser encontrados como cadeias simples ou duplas. No caso simples, a unidade básica é $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ ou $(\text{SiO}_3)^{2-}$, p:q = 1:3, formando o grupo dos Piroxênios, p. ex. Diopsídio: $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$.

No caso de cadeias duplas a unidade básica é $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$, p:q = 4:11, que caracteriza os Anfíbolios como a Tremolita: $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$.


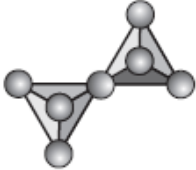
1.3.5 Filosilicatos

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

1.3.6 Tectosilicatos

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

Tabela 1.2 - Tipos de minerais silicatos de acordo com a formação de tetraedros. (Gaines 1997)

	Arranjo dos tetraedros	Fórmula do complexo	Mineral representativo	
			Nome	Composição
Tetraedros isolados		$(\text{SiO}_4)^{4-}$	Olivina	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Grupos de Polímeros isolados		$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$	Epidoto	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})$

		$(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$	Berilo	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
Cadeias contínuas		$(\text{SiO}_3)_n^{2-}$	Piroxênio	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (Variedade: Diopsídio)
		$(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$	Anfibólios	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si O}_{11})_2 (\text{OH})_2$ (Variedade: Tremolita)
Camadas contínuas		$(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4-}$	Mica	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Variedade: Muscovita)
Redes 3D		(SiO_2)	Quartzo	SiO_2

1.4 Grupo olivina

Como já foi dito, o grupo Olivina é classificado como Nesossilicato (ou ortossilicato) e sua composição pode variar obtendo-se diferentes membros dentro do grupo olivina.

Sua rede cristalina possui simetria ortorrômbica, sendo sua estrutura construída por tetraedro de silício **SiO₄**. Os grupos apresentam variação de composição, na série **(Fe-Mg)-Olivina**.

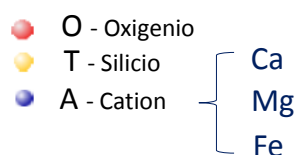
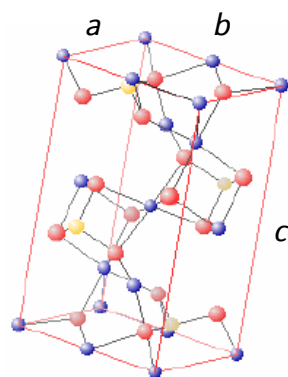


Figura 1.3: Variações da Olivina. (NORTHERN ARIZONA METEORITE LABORATORY)

A estrutura da Olivina é construída por tetraedro de silício SiO_4 ligados à átomos divalentes em número de coordenação 6. Os grupos apresentam variação de composição, na série (Fe-Mg)-Olivina temos: Fe_2SiO_4 (chamado faialita) ou Mg_2SiO_4 (chamado forsterita), similarmente temos outras séries (Fe-Mg)-Olivina. O silicato CaMgSiO_4 (chamado de Monticelita) não apresenta nenhuma variação apreciável na composição original, porém série do ferro CaFeSiO_4 (chamado de kirschetenita) que é conhecida por ser o mais rico em ferro, podendo chegar algumas serie em torno de 69% de CaFeSiO_4 (Deer, 1992).

1.4.1 Estrutura da Olivina

Simetria Ortorrômbica (Fig. 1.4)



a , b e c são parâmetros de rede

Dimensões

$$a \neq b \neq c$$

$$a = 4,7500 \text{ a } 4,8590 \text{ \AA}$$

$$b = 10,1771 \text{ a } 11,1320 \text{ \AA}$$

$$c = 5,9806 \text{ a } 6,4200 \text{ \AA}$$

fonte: [Handbook of Mineralogy- Volume II](#)

Ângulos

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Figura 1.4: Simetria Ortorrômbica da Olivina

Grupo espacial: **Pbnm**

Grupo espacial da Olivina pode ser visto na Fig. 1.5

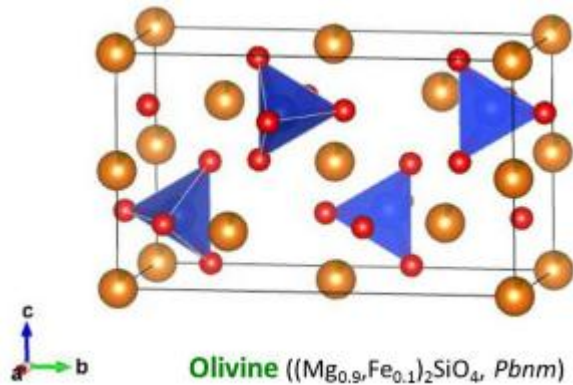


Figura 1.5: Grupo espacial da Olivina

1.4.2 Formula geral

Formula geral:



A – Cátions divalente (**Mg, Fe, Ni, Zn, Co, Ca, Pb**)

T – Cátions tri ou tetravalente (**Si, Al, Ti**),
predominantemente o silício.

1.4.3 Formula Química

A seguir serão colocados a formula química para principais membros da Olivina

Tabela 1.3: Formula química dos principais membros do grupo Olivina.

Olivina	FeMgSiO ₄
Faialita	Fe ₂ SiO ₄
Forsterita	Mg ₂ SiO ₄
Monticelita	CaMgSiO ₄
Kirschetenita	CaFeSiO ₄
Silicato de Cálcio	Ca ₂ SiO ₄ *) CaSiO ₃

*) Silicato de Cálcio **CaSiO₃** tem importância na dosimetria da radiação.

1.4.4 Estrutura da Olivina

A estrutura consiste de quatro individuais tetraedros de *Si-O* ligados pelos átomos de *Mg/Fe* e cada cátion tem 6 oxigênios próximos. Os oxigênios formam um plano paralelo com plano (100) e estão dispostos num arranjo hexagonal. De acordo totalmente com simetria ortorrômbica o ponto do tetraedro de *Si-O* alterna de forma entre eles ao longo de cada direção *x* e *y*. Metade das lacunas dos octaedros estão ocupados pelos átomos **M** (*Mg,Fe*) e um oitavo das lacunas dos tetraedros disponíveis pelo átomos de **Si**. Os átomos **M** não ocupam uma posição simples lugar equivalente da rede cristalina: metade estão locados no centro de simetria, **M₁**. Outra metade está localizada no plano de reflexão, **M₂**, conforme Fig. 1.6 e 1.7.

Cada oxigênio e ligado ao um silício e três átomos em coordenação octaédrica. A distribuição de Mg^{2+} e Fe^{2+} nos sítios **M₁** e **M₂** mostram grau de variações ordenados com quantidade de cátions Fe^{2+} comumente e paradoxalmente mostrando uma pequena preferência para menores site **M₁**.

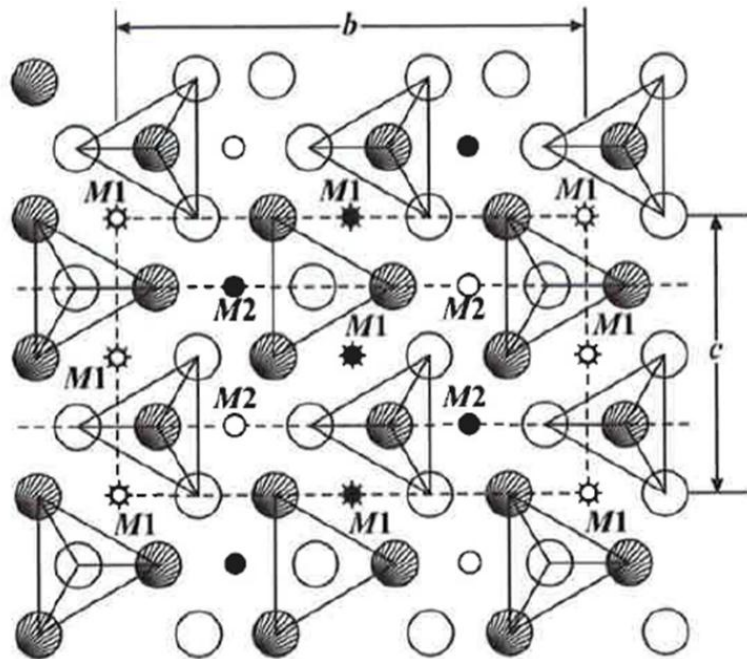


Figura 1.6: Estrutura ideal da olivina no plano paralelo ao plano (100).

Os átomos de Si nos centros dos tetraedros não são mostrados. O círculo pequeno branco (O) é o **Mg** em $x = 0$ e, o círculo pequeno preto (●) é o **Mg** em $x = \frac{1}{2}$. **M₁** está no centro de simetria e **M₂** está no plano de reflexão, (segundo [Bragg & Brown, 1926](#)).

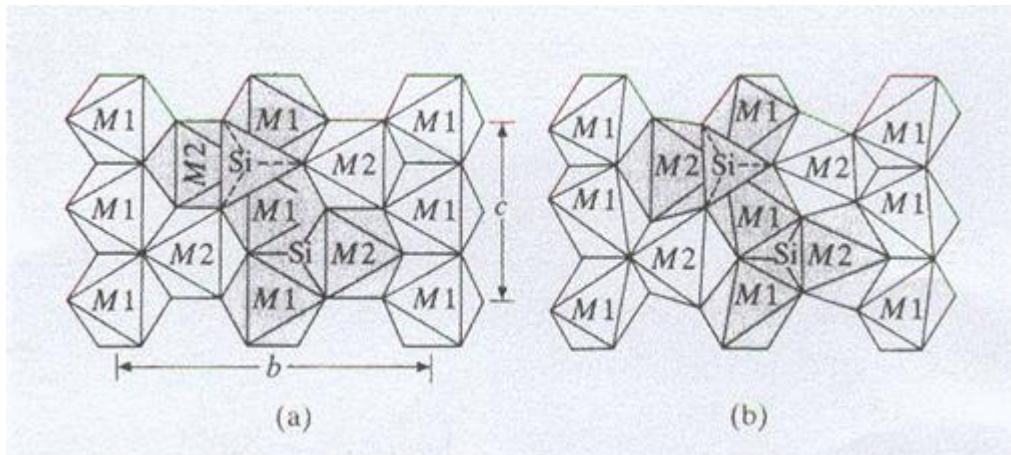


Figura 1.7: Estrutura de olivina no plano paralelo a (100) mostrando a relação de: (a) modelo ideal hexagonal de empacotamento fechado, (b) estrutura de acordo com [Hazen, 1976](#).

1.5 Monticelita

A Monticelita pertence ao grupo da Olivina e portanto sua estrutura é essencialmente igual a estrutura da olivina.

1.5.1 Simetria da Monticelita

Simetria Ortorrômbica

Parâmetros de rede

$$a = 4,815 \text{ a } 4,859 \text{ \AA}$$

$$b = 11,080 \text{ a } 11,132 \text{ \AA}$$

$$c = 6,370 \text{ a } 6,420 \text{ \AA}$$

fonte: [Handbook of Mineralogy- Volume II](#)

1.5.2 Estrutura da Monticelita

Dependendo da composição, poderemos ter 50% dos sítios preenchidos por (*Mg,Fe*) e outra metade ocupada por íons de **Ca** em sites com formação octaédrica em espelhos planos e íons **Mg** estão nos centros de simetria.

2. Objetivo

Caracterizar o mineral brasileiro de silicato, a Monticelita, estudando as propriedades de: Absorção Ótica (AO), de Termoluminescência (TL), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), além das análises por ICP-MS e Fluorescência de Raio-X.

No estudo dos centros de cores, as bandas de absorção do espectro serão identificadas, dentro do possível, com as possíveis transições eletrônicas dos elementos, usando o diagrama de níveis no campo cristalino. Em relação à termoluminescência e EPR serão estudados os mecanismos envolvendo defeitos pontuais, como também os centros responsáveis pelas características do material.

Outro objetivo é investigar se a Monticelita responde muito bem a radiação para darmos ênfase a possibilidade de utilizar o cristal como dosímetro.

Este trabalho se enquadra dentro do Programa, do LACIFID do Departamento de Física Nuclear do IFUSP, estudar as propriedades físicas de minerais naturais brasileiros de silicato.

3. Revisão Teórica

3.1 Cristais iônicos. Cristais ideais e formação de bandas de energia

3.1.1 Cristais ideais

Um cristal é ideal se sua rede cristalina é constituída pela repetição regular e infinita, de seus átomos ou moléculas. Portanto em um cristal ideal não temos nenhuma distorção em sua rede cristalina. O conceito de cristal ideal (ou perfeito) pode ser um modelo aproximado dos cristais reais, permitindo estudar e compreender facilmente muitos fenômenos ocorridos dentro da rede cristalina.

3.1.1 Cristais iônicos

Como vimos acima, uma rede cristalina resulta de uma repetição periódica de íons positivos (*cátions*) e íons negativos (*anions*).

Uma rede cristalina, como a dos haletos alcalinos (exemplo do cloreto de sódio **NaCl**) e simples repetição periódica alternada de cátions e anions de átomos individuais, como mostra a fig. 3.1, mas na maioria dos cristais iônicos é formada, principalmente, de anions complexos como mostra as fig. 1.4, fig. 1.5, fig. 1.6 e fig. 1.7, etc. A repetição de cátions e anions continua válida.

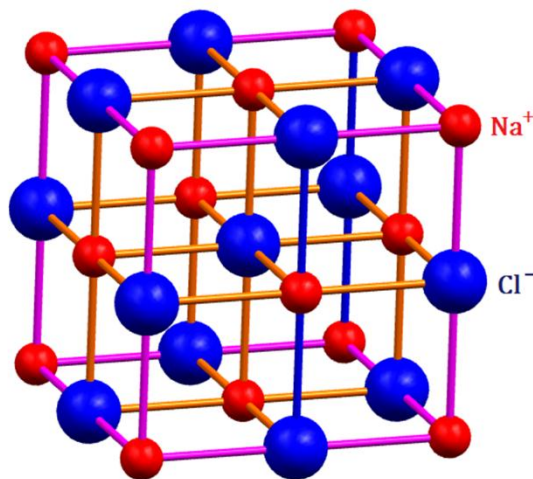


Figura 3.1: Cristal de NaCl. (McKeever, 1980/1985)

Em um cristal é necessário verificar a natureza das forças que mantêm unidos os átomos (ou moléculas) na rede cristalina. A energia de coesão entre átomos (ou moléculas) dentro de um cristal depende das forças de ligação dominantes entre eles. Os sólidos cristalinos podem ser iônicos, covalentes, moleculares ou metálicos.

A estabilidade da rede cristalina é mantida pela atração eletrostática entre os íons presentes, neste caso, os íons Na^+ e Cl^- na molécula NaCl . Ressaltamos que, os íons, que formam a rede cristalina, podem ter uma estrutura formada de ligações iônicas e covalentes. Mais adiante veremos que, o íon SiO_4 , o tijolo básico de cristais de silicatos é um exemplo.

3.1.2 Rede cristalina

Uma rede cristalina é uma descrição geométrica de como os átomos estão dispostos no espaço (*Ashcroft & Mermin, 1976*).

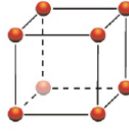
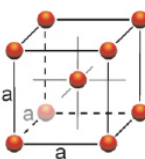
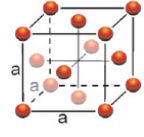
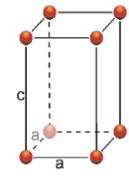
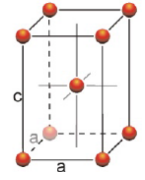
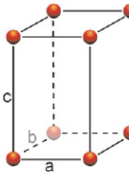
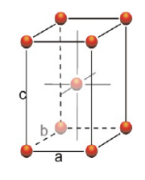
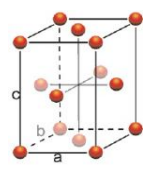
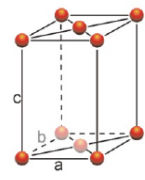
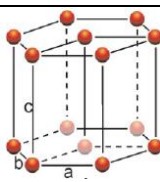
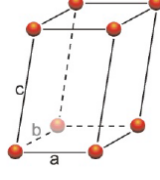
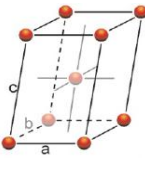
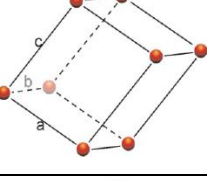
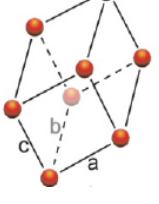
A rede pode ser descrita por três vetores base \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , (vetores linearmente independentes). Então a posição genérica de um ponto pode ser dado pelo vetor posição \mathbf{r} , assim descrito:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c} \quad (3.1)$$

com h , k e l inteiros arbitrários. Fixando \mathbf{r}_0 e variando h , k e l na equação 3.1, preenche todo o espaço, o qual deu-se o nome de rede cristalina de Bravais. Esta definição dos vetores base garante que não existe nenhuma célula com volume menor que possa servir de bloco elementar para a construção da estrutura. Frequentemente, os vetores de base são indicados para definir os eixos cristalinos.

A rede cristalina fica perfeitamente definida através dos seus vetores base. Redes diferentes que pertencem ao mesmo grupo de simetria têm propriedades de simetria comuns. A rede cristalina em três dimensões apresenta grupos de simetria pontuais divididos em 14 tipos de rede Bravais. As quatorze redes de Bravais estão agrupadas em sete grupos de simetria, vide Tabela 3.1. Esses sete sistemas cristalinos correspondem a sete tipos de células unitárias convencionais: triclinico (o mais geral), monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal (*Kittel, 1998*).

Tabela 3.1: Rede Bravais (Kittel, 1998)

REDE CRISTALINA		PARAMETROS DE REDE		GEOMETRIA ESPACIAL	GEOMETRIA ESPACIAL	GEOMETRIA ESPACIAL	GEOMETRIA ESPACIAL
		ANGULOS					
Estrutura Cubica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cubica Simples 	Cubica de Corpo Centrado 	Cubica de Face Centrada 		
Estrutura Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Estrutura Ortorrômbica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Estrutura Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$					
Estrutura Monoclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$					
Estrutura Triclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$					
Estrutura Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ e $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$					

3.1.3 Formação de bandas de energia

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

Como é conhecido, num átomo de sódio (**Na**) isolado no estado fundamental, os onze elétrons estão nos estados $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (vide Fig. 3.2).

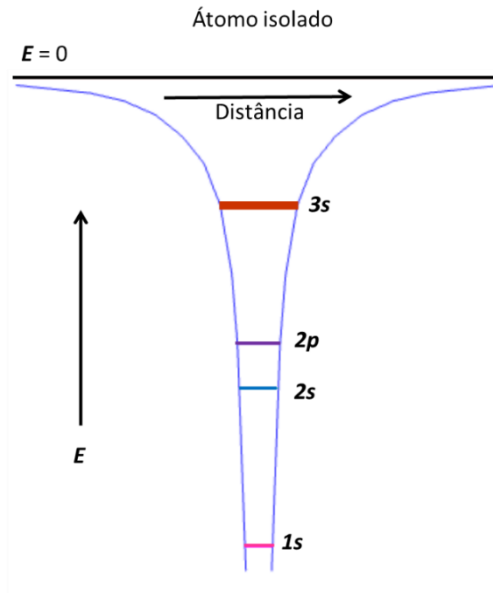


Figura 3.2: Níveis de energia em um átomo de sódio isolado. (Pohl, 1971).

Se consideramos um número muito grande de átomos de sódio muito separados, e que, de algum modo, são aproximados lentamente, formando uma rede linear uniforme, a situação é completamente diferente, pois a medida que a rede cristalina é contraída, cada átomo perturba os níveis de energia originalmente bem definidos, criando assim uma banda de níveis em torno de cada nível do átomo isolado original.

Consideramos 1 cm^3 de **Na** metálico, que tem cerca de $N_e = 10^{23}$ átomos. Quando estes átomos estão bem separados uns dos outros, a distribuição dos elétrons em cada átomo é descrito pela fig. 3.2. Quando estes átomos são aproximados para formar o **Na** sólido, a distância entre os átomos vizinhos se tornam da ordem de *angstroms* ($\text{\AA} = 10 \text{ nm}$). Os elétrons dos átomos vizinhos, quando separados, tem energias iguais conforme os níveis em que acham.

Assim sendo, \mathcal{E}_e a energia de um elétron na camada **1s**, e como há 2 elétrons na camada **s** por átomo, energia total deles é $2 \times N_e \times \mathcal{E}_e$ no estado chamado degenerado. Mas quando N_e átomos se aproximam para formar o sólido, os

átomos vizinhos separados uns dos outros em angstrom de distância. O princípio de Pauli diz que os elétrons vizinhos tem que ter energias diferentes ou spins diferentes. Se não diferem por spin (um spin para cima e outro para baixo), dois elétrons vizinhos tem que ter energias diferentes (pelo menos diferente por ϵ_e/N_e), vê-se, então, que as energias dos elétrons formam uma banda. Deste modo são formadas as bandas de energia **1S**, **2S**, **2p**, **3S**, **3p**, **4S**, **3d**, **4p**, **5S**, **4d**, **5p**, etc. Os elétrons de valência formam a última banda, ou seja, a *Banda de Valência (BV)* que nos metais, é preenchida até a metade.

Não é difícil de ver que nos cristais iônicos temos, por exemplo o caso de **NaCl**, os elétrons de **Na** e **Cl** formando bandas **1S** de **Na** e **1S** de **Cl**, etc., a última banda é formada de níveis de energia de elétrons de valência. Agora a banda de valência (**BV**) é completamente cheia, o que caracteriza os cristais iônicos.

A figura 3.4 mostra outra maneira de ilustrar a formação de bandas. No item 3.2, essa estrutura de bandas (somente **BV** e **BC**) será mostrada, já com o efeito dos defeitos nos cristais.

Cada orbital atômico original contribui com um nível de energia para cada banda. Do mesmo modo, as bandas de energia apresentadas por um cristal serão mais amplas para níveis superiores, pois os elétrons nesses níveis estão mais frouxamente ligados. Como consequência as bandas de energia (1s) serão estreitas, enquanto que, em níveis mais altos (**2S**, **2p** e **3S**) serão mais largas. Esta situação é apresentada na Fig. 3.3.

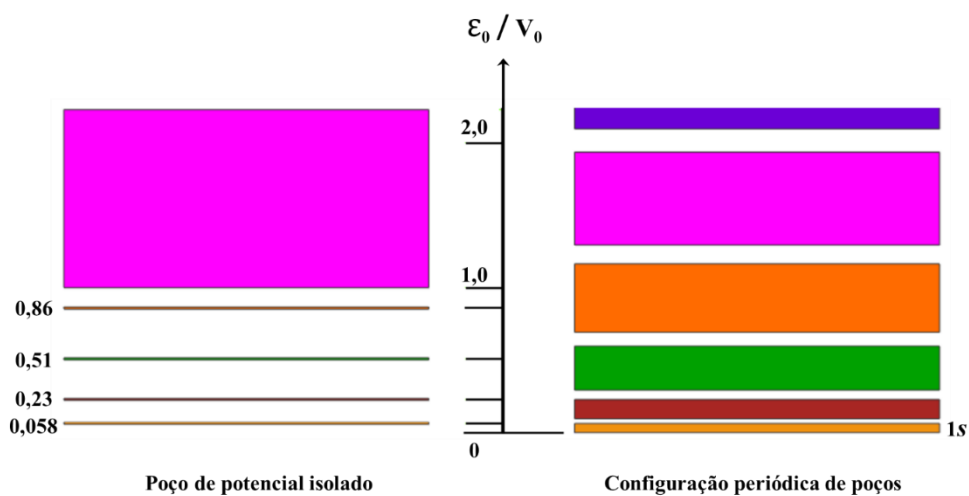


Figura 3.3: Bandas de níveis de energia em uma parte do cristal.

Na Fig. 3.4 mostramos a formação das bandas de energia a partir dos níveis mais altos do sódio. Nesta figura distinguimos as bandas permitidas (bandas quase contínuas de níveis de energia para os elétrons) e as bandas proibidas (regiões onde não há níveis de energia atômicos).

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

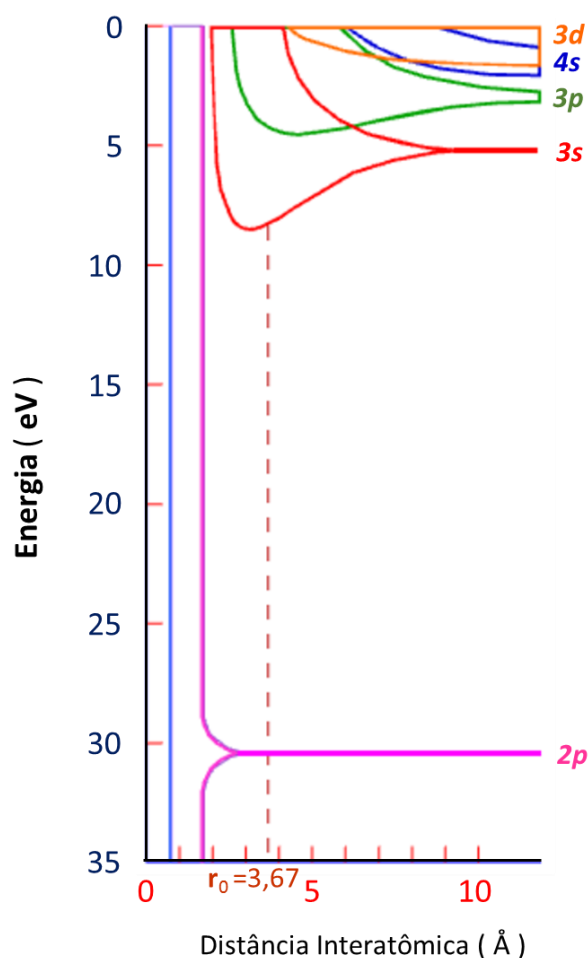


Figura 3.4: Bandas de energia do sódio como função da distância internuclear.

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

3.1.4 Equação Schrödinger de cristais perfeitos e bandas de energia

Teoricamente, se resolvermos a equação de Schrödinger para elétron num potencial periódico, resultam as bandas de energia. O problema é complexo e para se ter ideia, considera-se o problema unidimensional com aproximação.

O problema de elétron em um potencial periódico de um cristal unidimensional tem sido estudado usando o método de perturbação (veja *Kittel 1966*) na equação de Schrödinger. Antes, vejamos o caso dos elétrons livres.

A estrutura cristalina consiste num arranjo periódico de íons e, conseqüentemente, apresenta uma distribuição periódica de cargas em três dimensões que produz um potencial periódico. Tal potencial, ignorado no modelo de gás de elétrons livres, pode afetar as soluções da equação de Schrödinger.

No caso de elétrons livres, exceto por estarem confinados num cubo de volume V , as funções de onda são da forma

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr} \quad (3.2)$$

que representam ondas progressivas de momento $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. As energias permitidas são:

$$\mathbf{E}_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (3.3)$$

Em muitas situações o modelo de elétrons quase livres torna-se útil, em que os elétrons são tratados como sendo fracamente perturbados, pelo potencial periódico de íons, como representado na Fig. 3.5. Resulta, nesse caso, uma estrutura de bandas do cristal.

No caso simples de uma rede linear de constante a , como da Fig. 3.5, com elétrons quase livres, estes ficam sujeitos à condição de difração de Bragg,

$$\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \quad (3.4)$$

que no caso unidimensional é escrita como,

$$\mathbf{k}_n = \pm \frac{1}{2} \mathbf{G} = \pm \frac{n\pi}{a} \quad (3.5)$$

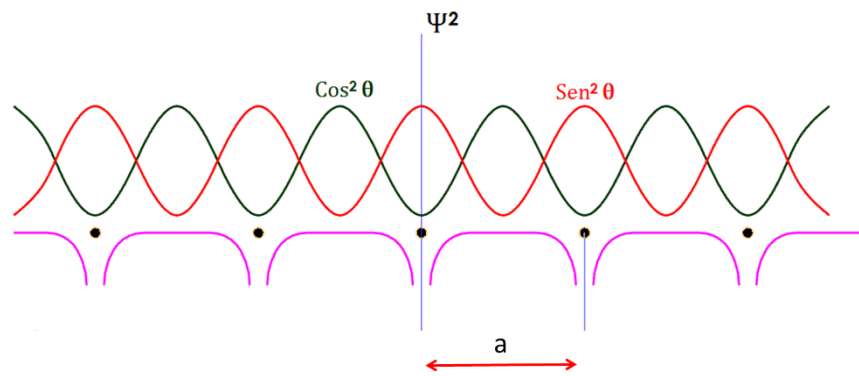


Figura 3.5: Componentes $\text{Cos}^2(x)$ e $\text{Sen}^2(x)$ para a função de onda $k = \pm \pi/a$ e o potencial exercido por um arranjo unidimensional de átomos com parâmetro de rede a . (Kittel, 1966)

onde $G = \pm 2n\pi/a$ é o vetor de rede recíproca. Para cada \mathbf{k}_n há uma reflexão e, a função de onda não é uma onda progressiva $\exp(\pm i\pi x/a)$.

As soluções da equação de Schrödinger, satisfazendo à condição de Bragg, são formadas de ondas estacionárias da forma:

$$\psi_{(+)} \propto e^{+\frac{i\pi x}{a}} + e^{-\frac{i\pi x}{a}} = 2 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (3.6)$$

$$\psi_{(-)} \propto e^{+\frac{i\pi x}{a}} - e^{-\frac{i\pi x}{a}} = 2i \text{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (3.7)$$

(+) e (-) indicam se as ondas são simétricas ou antissimétricas conforme Fig. 3.5.

A Fig. 3.6 mostra: (a) presença de energias contínuas de um elétron livre; (b) níveis de energia de um elétron num potencial periódico, separadas por bandas proibidas ou gaps. A distribuição de estados de energia em função de \vec{k} para o modelo do elétron livre é afetada pelo potencial periódico.

A solução por aproximação de perturbação num potencial periódico como da fig. 3.5, dá a curva de energia em função de \vec{k} , dada pela fig. 3.6. (Kittel 1966).

Em três dimensões, as bandas são denominadas zonas de Brillouin e também diferem drasticamente das superfícies de Fermi observadas para o modelo do elétron livre. Como os parâmetros de célula não são necessariamente idênticos nos três eixos cristalográficos, as bandas proibidas podem surgir para diferentes valores de \mathbf{k} . Portanto, como exemplificamos na Figura 3.7, a forma das zonas de Brillouin no espaço recíproco depende exclusivamente do retículo de Bravais.

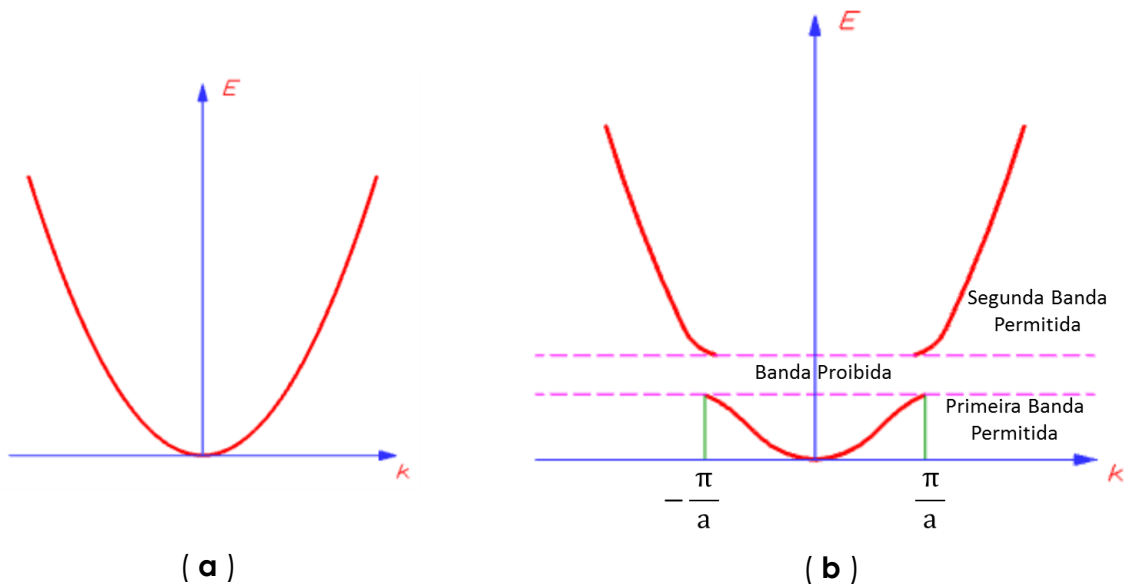


Figura 3.6: Curva $E(k)$ para: (a) o modelo de elétrons livres e (b) elétron sob potencial periódico. (Kittel, 1966)

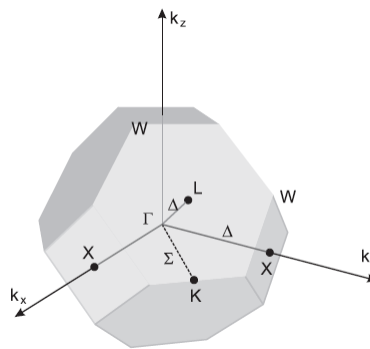


Figura 3.7: Primeira zona de Brillouin para a estrutura cúbica de face centrada. (Brillouin, 1953)

3.2 Cristais reais e defeitos

Como já foi mencionado, o tipo de coesão atômica determina as respectivas formas cristalinas. Nos sólidos cristalinos os átomos dispõem-se em arranjos ordenados periódicos constituindo as estruturas cristalinas. Contudo em cristais reais ocorrem imperfeições na rede cristalina, pois, só pelo efeito termodinâmico, em temperatura ambiente, muitos íons deixam suas posições normais, deixando o que foi chamado de vacâncias. Essas imperfeições, chamadas de defeitos, são de dois tipos: primeiro, as vacâncias que ocorrem na rede são tratados como **defeitos intrínsecos**; segundo, os defeitos devido à presença de elementos estranhos ao cristal constituem os **defeitos extrínsecos**. Os defeitos, dependendo do número de íons envolvidos, podem ser

pontuais, quando envolvem número pequeno (no máximo cinco ou seis íons) e extensos, quando o número íons envolvidos é grande. Neste trabalho, não daremos interesse ao defeitos extensos.

Como vimos nos cristais reais podem ocorrer desvios, designados por defeitos ou imperfeições. As próprias fronteiras do cristal correspondem a defeitos cristalinos, na medida em que quebram a periodicidade do cristal. Em materiais de grande pureza as imperfeições representam muito menos de 1 % do volume total da estrutura cristalina. Muitas vezes esses defeitos são suficientes para alterar as propriedades do sólido.

Nota: Alguns autores preferem a denominação lacuna, ao invés de vacância. Aqui usaremos vacância.

3.2.1 Defeitos

Muitas propriedades importantes nos sólidos são devido a seus defeitos. Como veremos mais adiante, um efeito notável desses defeitos é a criação por eles, de níveis de energia na Banda Proibida (*BP*) que ao contrário, no cristal ideal não pode receber partículas carregadas.

3.2.1.1 Defeitos Intrínsecos

São imperfeições da própria rede cristalina. Como vimos o mais comum é a saída do íon positivo ou negativo de sua posição normal formando a vacância. Este tipo de defeito ocorre por motivo termodinâmico ou por radiação, ou outras causas. O íon que sai de sua posição normal ou termina na superfície do cristal ou no meio da rede cristalina, isto é, em uma posição intersticial, passando a ser novo defeito intrínseco chamado de *defeito intersticial*. Estes defeitos podem formar aglomerados gerando novo defeito, como também, podem associar-se aos defeitos extrínsecos.

3.2.1.2 Defeitos Extrínsecos

São íons estranhos a rede cristalina e são chamados de impurezas. Um defeito extrínseco pode substituir um íon normal na rede ou pode entrar num posição intersticial (entre íons na rede). Frequentemente o íon de impureza substitui um íon da rede de diferente carga. No caso do **NaCl**, alguns cátions como **Ca** e **Mg** de valências diferentes podem substituir o **Na**, formando novos defeitos.

A lei de neutralidade de carga elétrica num sólido é uma lei forte. Assim, quando, por exemplo um íon monovalente é substituído por um divalente de mesma carga,

um íon monovalente vizinho de mesma carga é afastada para longe. Ou um íon monovalente de carga oposta é atraído para compensar a carga. No presente caso, se forma, por exemplo, uma vacância aniônica com a saída do anión que se aloja numa posição intersticial na vizinha, pode se formar o par vacância aniônica/anión intersticial, formando novo defeito, que recebe o nome de defeito Frenkel. Uma outra possibilidade é de, na vizinhança de uma vacância aniônica se forma uma vacância catiônica formando um par. Este novo defeito recebe o nome de defeito Schottky. Estes defeitos são ilustrados na fig. 3.8.

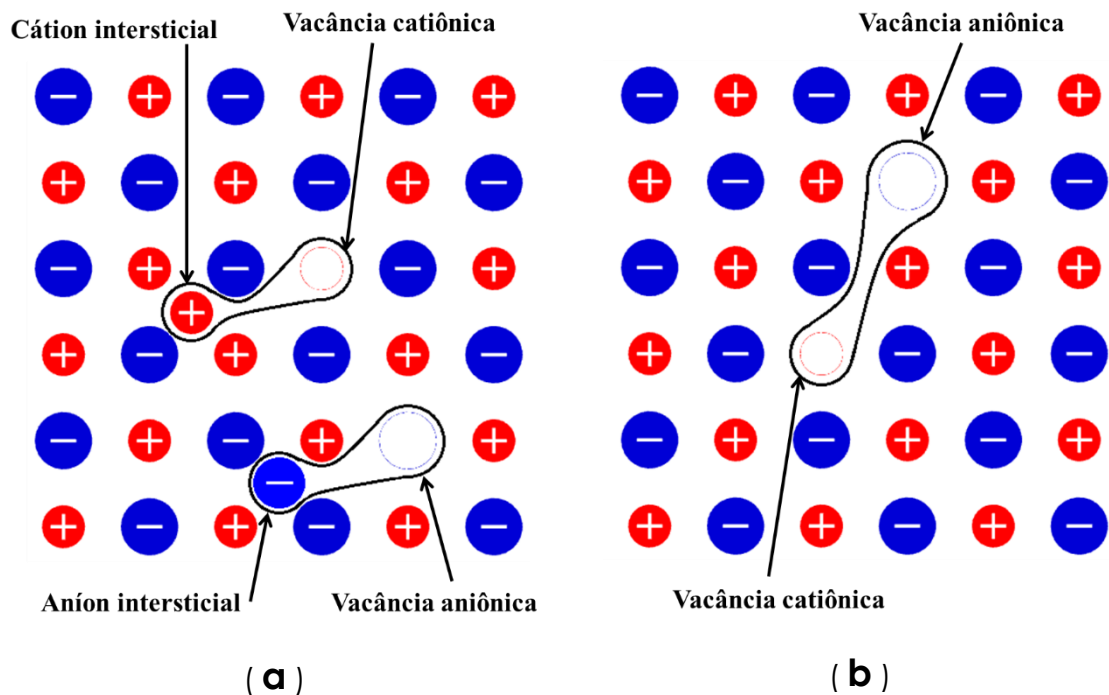


Figura 3.8: Representação bidimensional de defeitos pontuais intrínsecos no cristal de NaCl.

(a) Pares de Frenkel, formados por pares de vacância e íon em posição intersticial na estrutura. (b) Par de Schottky, formado por um par de vacâncias catiônica e aniônica.

3.3 Níveis de energia criados por defeito na banda proibida

Já comentamos que, um fato extraordinário nos cristais iônicos reais, é a criação de níveis de energia na banda proibida. Antes inexistente, primeiro, vamos mencionar outro fato notável que acontece.

Quando uma radiação, chamada de ionizante, incide sobre o cristal iônico, ela transfere suficiente energia aos elétrons da **BV** que, então, são liberados e vão para **BC**. A saída de um elétron do mar de **BV** deixa um buraco nesta banda. Este buraco agora se comporta como uma partícula de mesma massa e mesmo spin do elétron, porem

com carga oposta. O buraco se move livremente na **BV** até ser capturado por um nível de energia na Banda Proibida (**BP**).

Assim, os defeitos criam na **BP**, níveis de energia que capturam elétrons e níveis de energia que capturam buracos. Esses níveis de energia são, por isso, chamados de armadilhas; há então armadilhas de elétrons e armadilhas de buracos.

A banda Proibida (**BP**) é dividida ao meio pela chamada **Energia de Fermi** (E_F)¹⁾. As armadilhas de elétrons ficam entre E_F e **BC** e a armadilha de buracos entre E_F e **BV**, veja figura 3.9. Experimentalmente, tem-se que a largura da BP nos cristais iônicos isolantes varie de 5 a 12 eV²⁾.

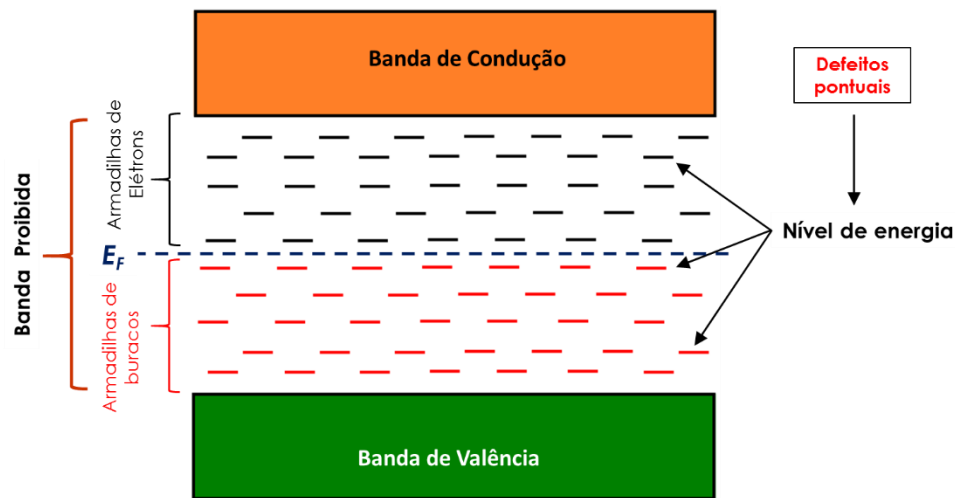


Figura 3.9: Níveis de energia e armadilhas de elétrons e de buracos (McKeever, 1980/1985)

¹⁾O nível de Fermi é definido a temperatura 0 K e está localizado na metade da banda proibida. Para temperaturas finitas é definido o potencial químico, o qual, em alguns casos, tende ao nível de Fermi quando $T \rightarrow 0$ (Ashcroft & Mermin, 1976).

²⁾ $eV = 1,602 \times 10^{-19} J$

3.4 Transições entre os níveis de energia na BP, BV e BC

Em um exemplo composto **AB** formado por átomos divalentes A^{2+} e B^{2-} , a substituição de A^{2+} por um átomo C^+ monovalente resulta em deficiência local de carga positiva e conseqüentemente uma diminuição da energia necessária para liberar um elétron de um átomo B^{2-} adjacente em comparação com um cristal perfeito. Isso equivale à introdução de um nível de energia logo acima da banda de valência. Além disso, a liberação de um elétron dá lugar à formação de um buraco. Então, podemos afirmar que tal defeito atua como um nível de energia de buraco. Da mesma forma, a substituição de A^{2+} por um átomo D^{3+} produz uma deficiência local de carga negativa, introduzindo um nível logo abaixo da banda de condução que pode capturar elétrons.

Tal efeito atua como um nível de energia de elétrons. Diferenças de eletronegatividade fazem com que uma impureza substitucional produza um nível de energia de elétron ou buraco mesmo quando não existe diferença de valência entre a impureza e o átomo do cristal que ela está substituindo.

Muitas vezes, as armadilhas com carga (elétron ou buraco) são chamadas de centros. Os elétrons e os buracos, neste esquema de bandas de energia, podem executar transições entre banda de valência, banda de condução, armadilhas de elétrons e de buracos. A Fig. 3.10 ilustra algumas dessas transições.

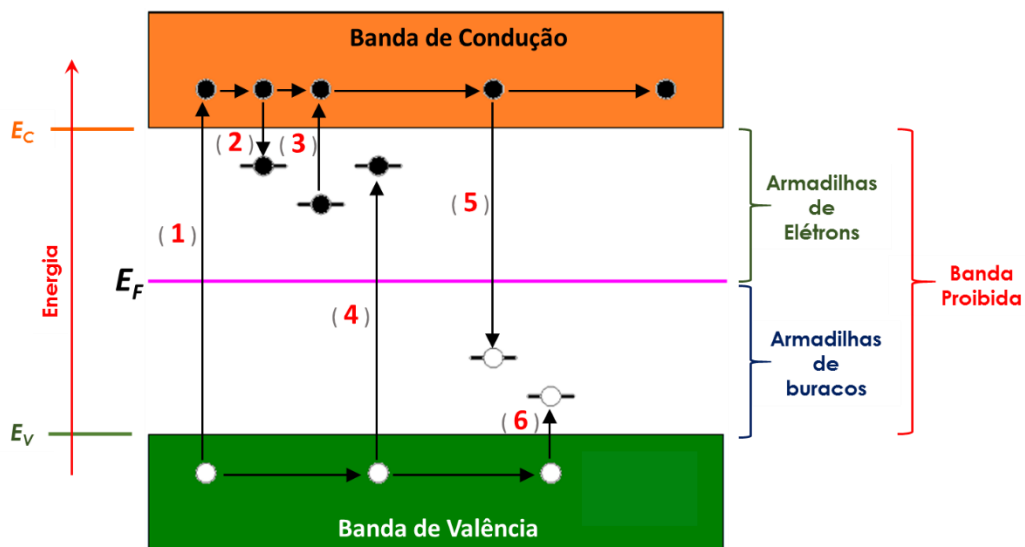


Figura 3.10: Representação de algumas das transições de elétrons (●) e buracos (○) entre os níveis de energia permitidas em um cristal isolante. (McKeever, 1980/1985)

- (1) Quando um elétron recebe energia suficiente para saltar da Banda de valência à banda de condução, criando o “elétron-buraco”.
- (2) O elétron se move livremente na banda de condução até ser capturado por uma armadilha de elétron.
- (3) O elétron capturado numa armadilha, quando recebe energia, como por exemplo calor, pode saltar para a banda de condução, e lá pode se movimentar.
- (4) O buraco se movimenta na Banda de Valencia, pode saltar para BP e é recombinar-se com o elétron.
- (5) O elétron se movimenta na **BC**, podendo saltar para **BP** e se recombina com o buraco, no caso chama-se de centro de recombinação, havendo emissão de energia (fóton).
- (6) O buraco se movimenta na **BV**, quando salta para **BP** e é capturado numa armadilha de buraco.

3.5 Energia de ativação e fator de frequência.

3.5.1 Energia de ativação

Na figura 3.11 a distância E_e em energia entre as armadilhas de um grupo e fundo da **BC**, chamada de **energia de ativação** e é um parâmetro importante. Se o elétron receber esta energia, ele é imediatamente liberado para **BC**; simetricamente, tem-se a energia de ativação E_b do buraco na armadilha do buraco, outro parâmetro relevante.

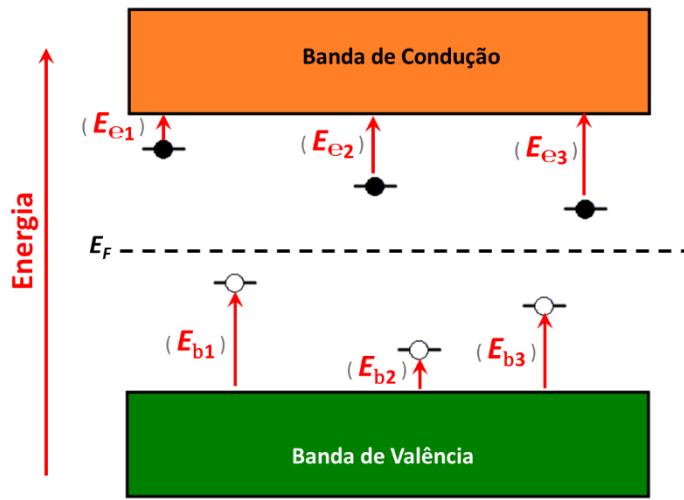
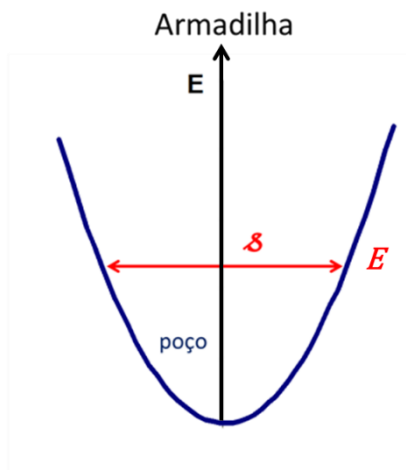


Figura 3.11: Energia de ativação relacionado a armadilha.

3.5.2 Fator de frequência

Outro parâmetro relevante é o fator de frequência (\mathcal{S}) que representa o número de oscilações que o elétron executa por segundo, dentro do poço de potencial que representa a armadilha, vide fig. 3.12.



\mathcal{S} = Fator de frequência

Num sólido, como o que estamos considerando o fator de frequência.

$\mathcal{S} \simeq 10^9 - 10^{14}$ vezes por segundo (**s⁻¹**)

Figura 3.12: Energia e fator de frequência num poço.

3.5.3 Probabilidade (p) de liberação do elétron

Termodinamicamente, a probabilidade (p) de um elétron possa ser liberado da armadilha de energia E e fator de frequência \mathcal{S} é dado pelo fator de Boltzmann para a temperatura T :

$$p = \mathcal{S} e^{-\frac{E}{kT}} \tag{3.8}$$

Onde: k é a constante de Boltzmann = $8,62 \times 10^{-5}$ eV/K.

3.6 Termoluminescência (TL). Processo de emissão de TL. Curva de emissão e picos TL.

3.6.1 Termoluminescência (TL)

A **TL** é caracterizada pela emissão de luz por aquecimento num material semiconductor ou isolante, que tenha sido submetido, previamente, à radiação ionizante, armazenando energia. Podemos explicar o fenômeno utilizando-se a teoria de bandas de energia de um sólido, ilustrando as transições eletrônicas vistas na Fig. 3.13.

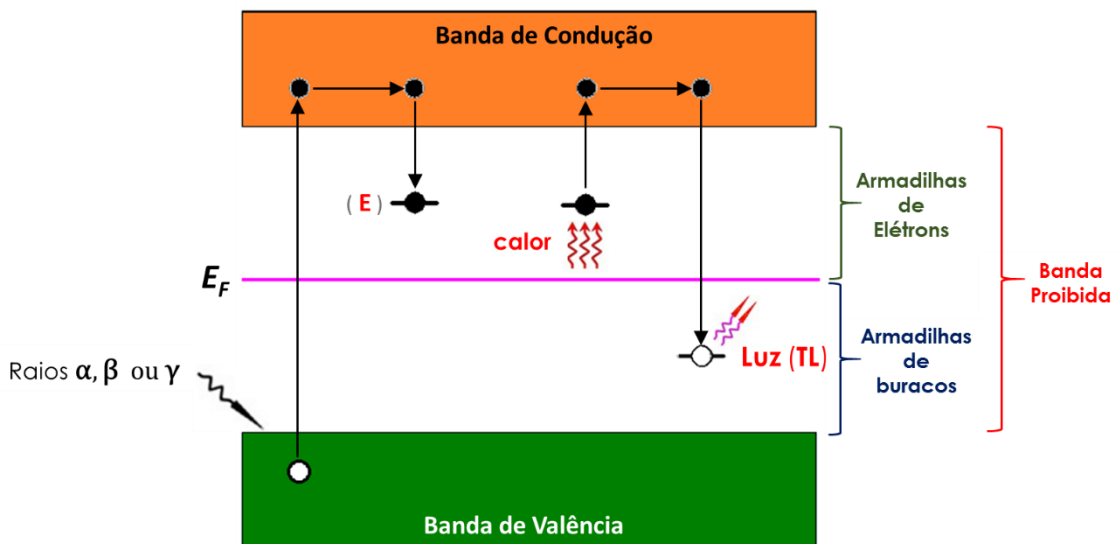


Figura 3.13: Termoluminescência. (McKeever, 1980/1985)

Vimos que, quando um cristal é irradiado com uma radiação ionizante, os elétrons da **BV** transitam para a **BC** e acabam sendo capturados por armadilhas de elétrons, onde permanecem até receber algum estímulo. No caso da **TL**, o

estímulo é o aquecimento. Com o aquecimento suficiente, cada elétron armadilhado salta para a BC, de onde agora faz transição para armadilha de buraco, onde se recombina com o buraco e emite luz ($h\nu$) TL.

Esta armadilha de buraco recebe, por isso, o nome de centro de recombinação. Nota-se que a frequência da luz emitida depende do centro de recombinação.

3.6.2 Processo de emissão de TL

Podemos ordenar o processo em quatro etapas distintas:

(I) equilíbrio estável;

(II) geração de cargas livres, devido à absorção da energia de radiação ionizante;

(III) armadilhamento destas cargas, devido às imperfeições da rede cristalina;

(IV) liberação das cargas a partir das armadilhas, devido ao aquecimento do cristal e, finalmente temos a recombinação e emissão de luz TL.

Devemos enfatizar ainda, que há uma distinção entre a termoluminescência e uma outra forma de emissão luminosa devido ao aquecimento do material, fenômeno denominado de incandescência. A diferença é que a incandescência ocorre, geralmente, em temperaturas elevadas, não havendo necessidade de excitação prévia e o processo pode ocorrer novamente após resfriamento e reaquecimento; diferentemente da termoluminescência na qual após o resfriamento do material não é possível obter a luminescência, a não ser que o material seja irradiado novamente. Outra diferença importante é que, ao contrário da incandescência, na qual a temperatura do material tem relação com o espectro de luz emitida, na termoluminescência as características espectroscópicas do centro de luminescência são os que definem o espectro da luz emitida, não havendo relação direta com a temperatura da amostra.

3.6.3 Curva de emissão e picos TL

Durante o aquecimento do material TL a grandeza monitorada é a luz emitida, que é transformada em corrente elétrica, e dessa forma pode ser estabelecida uma relação da intensidade luminosa com a dose de radiação. Vide fig. 3.14.

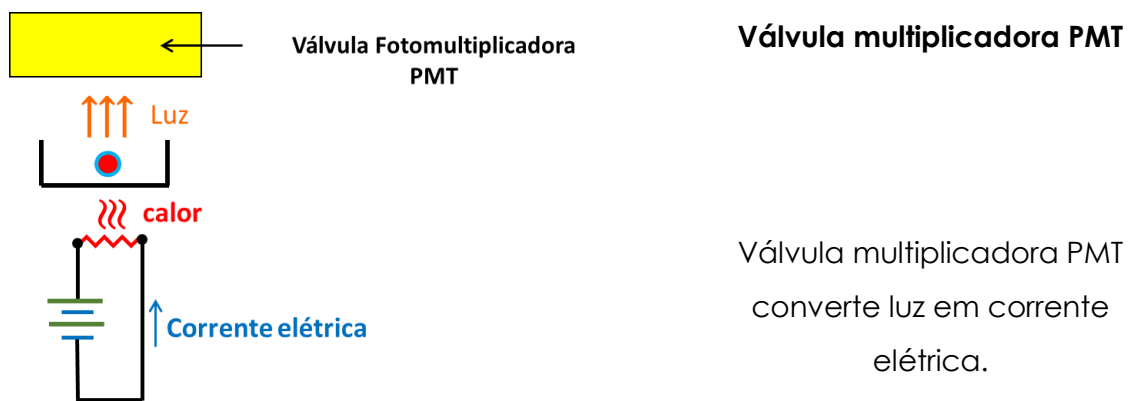


Figura 3.14: Medição da curva TL.

Esta grandeza, geralmente, é monitorada em função da temperatura ou às vezes do comprimento de onda. No primeiro caso a curva obtida da intensidade **TL** versus temperatura é denominada curva de emissão **TL** e, no segundo caso, intensidade **TL** versus comprimento de onda (λ), é o espectro de emissão **TL**.

A curva de emissão acima definida, em geral, é caracterizada por um só ou diversos picos, cada um deles associado a um grupo de armadilhas, que tanto pode ser de elétrons quanto de buracos, caracterizados por uma profundidade E e fator \mathcal{S} . Outros parâmetro importantes de um pico é a temperatura T_p (ou T_m) em que se dá e a altura. Vide figura 3.15.

Cada material termoluminescente apresenta uma curva de emissão que é característica do mesmo.

A formação de um pico de emissão **TL** está relacionada com a probabilidade de escape do elétron da armadilha que por sua vez, é dependente da temperatura, E e \mathcal{S} . (Equação 3.8).

A forma de um pico **TL** é definida pela chamada ordem de cinética, que será visto no item 3.9.

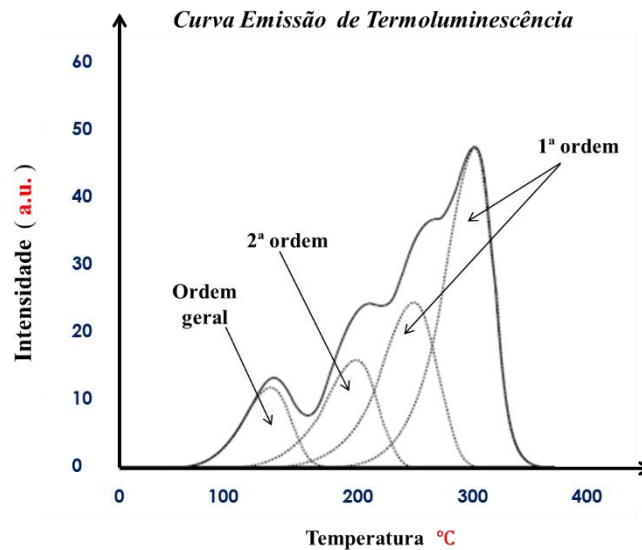


Figura 3.15: Curva de emissão TL com deconvolução.

É evidente que a curva de emissão depende, como já foi citado, dos tipos de armadilhas e dos centros de recombinação presentes no cristal, portanto a presença de mais de um pico revela que o cristal apresenta mais de um tipo de armadilhas, conseqüentemente várias energias de ativação.

A medida mais convencional efetuada na emissão **TL** é a que registra a intensidade em função da temperatura, que por sua vez está relacionado com a profundidade das armadilhas. Todavia, pode-se efetuar a medida da intensidade luminescente em função do comprimento de onda da luz emitida, que está relacionada com as transições específicas aos centros de recombinação. Isto permite realizar um estudo de centros de recombinação presentes no material.

A Fig. 3.16 dá um exemplo da presença de um ou vários centros de recombinação, com profundidades diferentes, de modo que a emissão é caracterizada por vários comprimentos de onda. A profundidade do centro de recombinação determina o comprimento de onda da luz emitida numa determinada faixa de temperatura, dessa forma, podemos esperar que cada pico de emissão **TL** esteja associado a uma banda espectral de um conjunto de centros de recombinação. Frequentemente se observa um só centro de recombinação, isto é, os elétrons que vem de diferentes grupos de armadilhas de elétrons, da **BC** transitam para um só centro de recombinação.

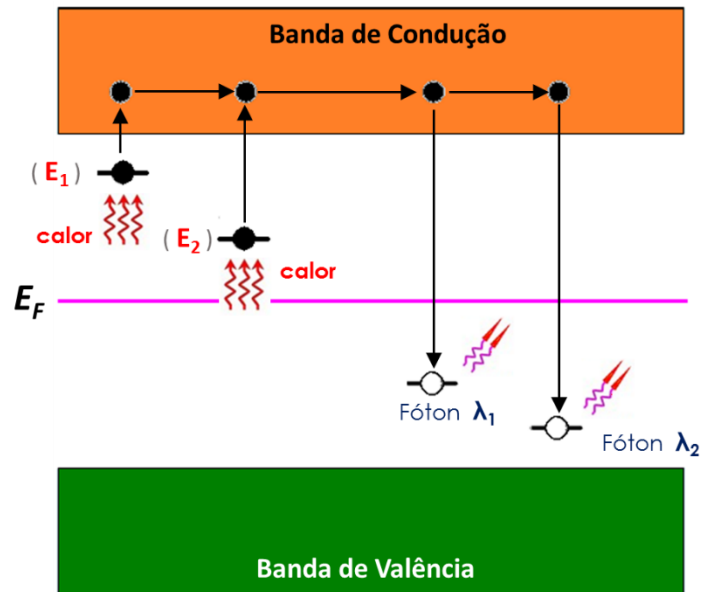


Figura 3.16: Estrutura de bandas de energia, mostrando os centros de armadilhas e os centros de recombinação. Podemos visualizar que, havendo várias profundidades dos centros de recombinação, a emissão TL será composta de diversos comprimentos de onda (λ_1 e λ_2).

(McKeeever, 1980/1985)

Nota: λ é o comprimento de onda (wavelenght) do fóton.

3.7 Modelos matemáticos para a termoluminescência

Um modelo mais simples que pode ser formulado para descrever a TL é para dois tipos de níveis localizados na banda proibida: uma armadilha de elétrons $n(t)$ e um centro de recombinação $m(t)$ (Figura 3.17). A rápida passagem de elétron pela BC é considerada também.

$n(t)$ e $n_c(t)$ são concentrações de elétrons nas armadilhas e na banda de condução, respectivamente, e $m(t)$ a concentração de buracos nos centros de recombinação no instante t e N a concentração total de armadilhas para elétrons. A conservação de carga no material para este modelo deve cumprir a seguinte relação:

$$m = n + n_c \tag{3.9}$$

Seja $(N-n)\sigma_n u_e$ a probabilidade de recaptura dos elétrons pela armadilha e $m\sigma_m u_e$ pelo centro de recombinação, onde σ_n e σ_m são as seções de choque de captura eletrônica pela armadilha e pelo centro de recombinação e u_e a velocidade térmica dos elétrons na banda de condução.

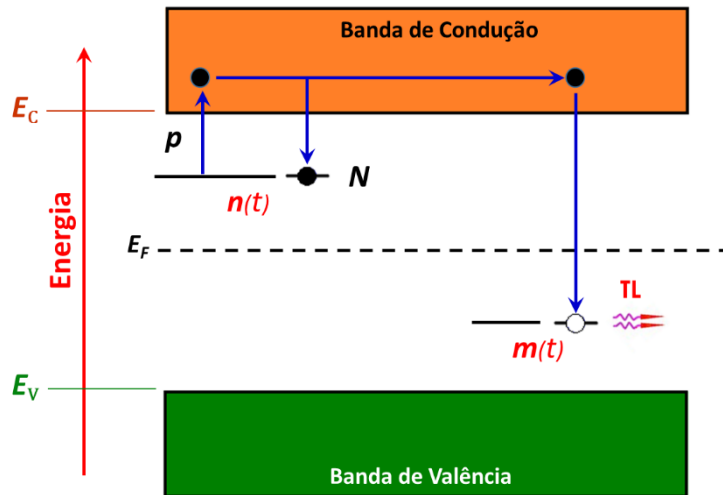


Figura 3.17: Modelo de dois níveis localizados na banda proibida: um tipo de armadilha e um tipo de centro de recombinação. (McKeever, 1980/1985)

Com as considerações acima mencionadas, podemos formular as equações para a taxa de variação das variáveis n , m e n_c . A taxa de variação em n tem a contribuição dos elétrons que são desarmadilhados ($-np$) e dos elétrons que são recapturados [$n_c(N-n)\sigma_n v_e$].

$$\frac{dn}{dt} = -np + n_c(N - n)\sigma_n v_e \tag{3.10}$$

onde p é dado pela equação 3.8.

A quantidade de buracos m decresce com as transições dos elétrons da banda de condução para os centros de recombinação. A variação de m é:

$$\frac{dm}{dt} = -n_c m \sigma_m v_e \tag{3.11}$$

Derivando a equação (3.9) de conservação de carga, obtém-se:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \tag{3.12}$$

As equações 3.10, 3.11 e 3.12 compõem o sistema de equações diferenciais acoplados para um modelo simples de dois tipos de níveis localizados na banda proibida da termoluminescência.

A intensidade **TL** observada pode ser escrita em função da taxa de variação de concentração de buracos (dm/dt) nos centros de recombinação e da eficiência de luminescência $\eta(T)$.

$$I_{(t)} = \eta(T) \left(-\frac{dm}{dt} \right) \quad (3.13)$$

Em geral $\eta(T) \approx 1$.

3.8 A condição de “quasi-equilibrium”(QE)

A concentração de elétrons na banda de condução, inicialmente zero, não varia significativamente no processo da leitura **TL**, isto é, os elétrons que são desarmadilhados e que passam pela banda de condução são rapidamente capturados pelos centros de recombinação ou recapturados pelas armadilhas, não existindo acúmulo de elétrons na banda de condução. Essa condição é denominada de condição de QE, e matematicamente pode ser representada pela seguinte desigualdade:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right| \quad (3.14)$$

e

$$n_c(t) \ll n(t), m(t) \quad (3.15)$$

A equação 3.13 sob condição de QE equivale a:

$$\frac{dm}{dt} \cong \frac{dn}{dt} \quad (3.16)$$

e a equação de conservação de carga 3.10, fica:

$$m(t) \cong n(t) \quad (3.17)$$

Com a condição de QE, a equação 3.9 da intensidade **TL** é proporcional à taxa de variação de elétrons nas armadilhas.

$$I_{(t)} \propto \frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} \quad (3.18)$$

Substituindo as derivadas 3.18 pelas expressões dadas nas equações 3.11 e 3.12 obtém-se:

$$n_c = \frac{np}{(N-n)\sigma_n v_e + m\sigma_m v_e} \quad (3.19)$$

Substituindo a equação anterior para n_c na equação 3.11, obtém-se:

$$\frac{dn}{dt} = -np \frac{m\sigma_m}{m\sigma_m + (N-n)\sigma_n} \quad (3.20)$$

Aplicando a aproximação de QE para a conservação de carga ($m(t) \cong n(t)$) 3.17 e definindo $R = \sigma_n/\sigma_m$, a equação 3.20 fica da seguinte forma:

$$\frac{dn}{dt} = -np \frac{n}{n + R(N-n)} \quad (3.21)$$

Em primeiro lugar, a eq. (3.21) que dá a variação com o tempo de concentração nas armadilhas $n(t)$ é uma equação cinética, como veremos adiante.

Em segundo lugar, a variação com o tempo de concentração $m(t)$ de buracos nos centros de recombinação da (com sinal (-)) a intensidade TL, pois, como já vimos a recombinação elétron e buraco depende de $m(t)$.

O segundo termo do segundo membro da eq. (3.21) é o termo de rearmadilhamento, isto é, ele representa a volta do elétron que passou para **BC** ao cristal ser aquecido, a armadilha de onde saiu, antes de se recombinar com o buraco no centro de recombinação.

Se o termo de rearmadilhamento for nulo, a equação (3.21) fica:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad (3.22)$$

Esta equação diz que a variação de $n(t)$ com o tempo é proporcional a $n(t)$.

Na teoria de reações químicas, quando isto acontece, diz-se que a reação tem cinética de primeira ordem.

Quando supõe-se o rearmadilhamento, pode-se mostrar que (3.21) é equivalente a:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2p \quad (3.23)$$

Quando obtemos a equação acima, o processo é chamado de cinética de segunda ordem.

3.9 Equação de Randall & Willkins e equação de Garlik & Gibson

3.9.1 Equação de Randall & Willkins

Bem antes da formulação apresentado em item 3.7, *Randall & Willkins (1945a,b)*, baseado no modelo de bandas de energia, haviam proposto essencialmente a eq. (3.22) para explicar a emissão **TL**, admitindo-se que intensidade **TL** e igual a equação abaixo:

$$I_{(t)} = - \frac{dn}{dt} \quad (3.24)$$

Por outro lado, como a luz emitida, embora seja dependente do tempo, como nesse tempo o que importa e o aquecimento dado pela temperatura **T**, supondo que **T** varia linearmente com **t** seguindo:

$$T = T_0 + \beta t \quad \text{ou} \quad \beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.25)$$

Sendo β constante, a eq. 3.22 pode ser reescrita:

$$\frac{dn}{dT} = - \frac{np}{\beta} \quad (3.26)$$

Sendo T_0 a temperatura inicial e n_0 a concentração inicial de elétrons, a solução da eq. (3.26) fica:

$$n(t) = n_0 \exp \left[- \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right] \quad (3.27)$$

Como: $I_{(T)} = - \frac{1}{\beta} \frac{dn}{dT} = - np$, temos:

Equação de Intensidade para curva TL de 1ª ordem

$$I_{(t)} = n_0 s e^{-\frac{E}{kT}} \exp \left[- \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right] \quad (3.28)$$

Esta e a celebre equação de TL de *Randall & Willkins*, com cinética de primeira ordem.

3.9.2 Equação de Garlik & Gibson

Como vimos, quando o rearmadilhamento torna-se importante, temos a eq. (3.23) que, na realidade como no caso de *Randall & Willkins*, foi proposta por Garlik & Gibson (1948). A solução da eq. (3.23) como:

Equação de Intensidade para curva TL de 2ª ordem

$$I(t) = n_0^2 s_1 e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 + \frac{n_0 s_1}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right]^{-2} \quad (3.29)$$

$$\text{onde } s_1 = \frac{s}{N}$$

3.9.3 Equação de May & Partridge

Há casos em que uma curva de emissão não se encaixa, nem na cinética de primeira ordem e nem na segunda ordem. May & Partridge (1964) propuseram a equação:

$$\frac{dn}{dt} = -n^b p \quad (3.30)$$

onde $1 < b < 2$. A solução da eq. 3.30 e:

Equação de Intensidade para curva TL de ordem geral

$$I(t) = n_0 s_2 e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 + \frac{(b-1) s_2}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.31)$$

3.9.4 Determinação experimental da ordem de cinética de uma curva de emissão

Os picos **TL** seguem equações de cinética de 1ª ou 2ª ordem ou ordem geral, e podem ser vistos nas figs. 3.18 e 3.19. A área debaixo da primeira metade pode diferir da segunda metade e a relação de medidas δ/ω define a ordem de cinética.

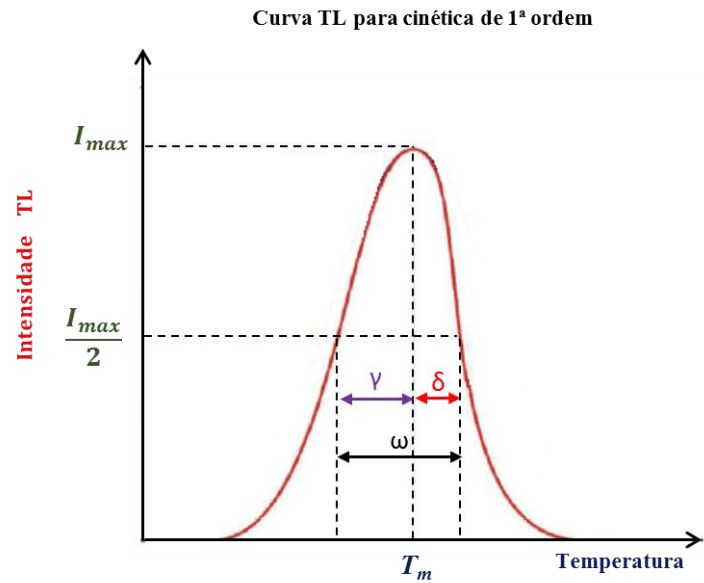


Figura 3.18: Curva TL ilustrando a cinética de 1ª ordem (McKeever & Chen 1997)

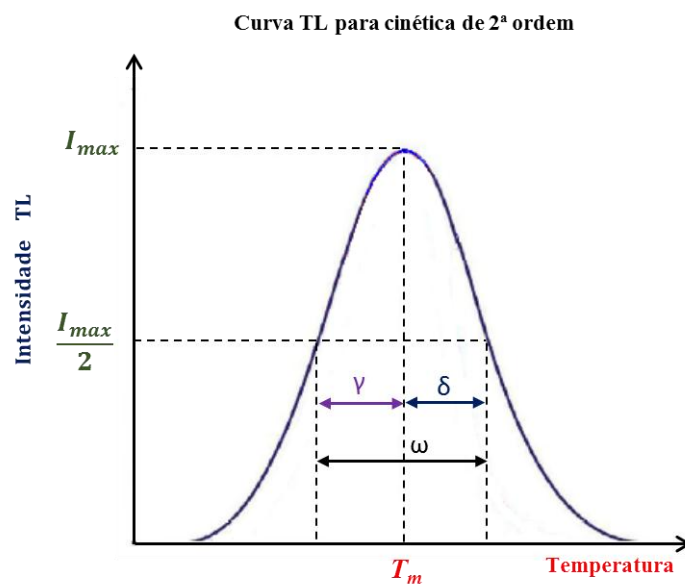


Figura 3.19: Curva TL ilustrando a cinética de 2ª ordem (McKeever & Chen 1997)

Tabela 3.2 – Ordem de cinética da curva TL

Ordem	Relação 2ª metade
1ª ordem	$\frac{\delta}{\omega} = 0,42$
2ª ordem	$\frac{\delta}{\omega} = 0,52$
Ordem geral	$\frac{\delta}{\omega}$ entre 0,42 a 0,52

3.10 Método de determinação dos parâmetros E e \mathcal{S}

Vários parâmetros caracterizam um pico de TL numa curva de emissão de um material. A temperatura T_m do pico e a altura do pico que é a intensidade TL em T_m , I_m , são obtidos diretamente da curva de emissão. Já os parâmetros E e \mathcal{S} , embora estejam na curva de emissão, é necessário para extrair seus valores, medidas adicionais.

Há vários métodos para isso, conforme a seguir:

- 1 – Subida inicial
- 2 – $E - T_{stop}$ e $T_m - T_{stop}$
- 3 – Varias taxas de aquecimento
- 4 – Forma de pico
- 5 - Deconvolução

3.10.1 Método da subida inicial

Nos modelos de cinética de primeira, segunda ordem e ordem geral, observa-se que para baixas temperaturas ($T \cong T_0$), nas equações 3.28, 3.29 e 3.31 de [Randall & Wilkins](#), de [Garlick & Gibson](#) e de [May & Partridge](#) respectivamente, a intensidade TL pode ser descrita como:

$$I(T) = C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.32)$$

onde C é uma constante que depende de n_0 .

Nessa aproximação, todas as armadilhas, centros de recombinação e em alguns casos, estados interativos, podem ser considerados constantes, ou seja; $n \cong n_0$. Nesse sentido, a equação (3.31) não depende mais da ordem da cinética e pode ser utilizada para qualquer ordem de cinética TL com boa aproximação.

Um gráfico de $\ln[I(T)]$ vs $1/T$ para pontos experimentais abaixo do 15% da altura máxima do pico, garante um desvio padrão menor que 5% no cálculo da energia de ativação, isto para picos isolados ([Christodoulides, 1985](#)). No entanto, como mencionado acima, em TL é muito comum ter picos sobrepostos. Nestes casos, o método de subida inicial torna-se pouco útil. Quando são dois, três ou quatro picos e não muitos, usa-se o método de $E - T_{stop}$ e $T_m - T_{stop}$ que será visto em seguida.

Quando há vários picos superpostos, cujo resultado para um só pico muito largo, usa-se o método de deconvolução.

A regressão linear dos pontos $\ln[I(T)]$ vs $1/T$ para a região inicial fornece o coeficiente angular da curva $-E/k$ da qual a energia de ativação é facilmente determinada. Nas equações pode-se ver que, o método de subida inicial é bom no intervalo de (T_0, T_c) de temperatura, onde T_c deve garantir a condição:

$$\frac{\mathcal{S}}{\beta} \int_{T_0}^{T_c} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT < 0,01 \quad (3.33)$$

em geral T_c não deve exceder uma temperatura correspondente a uma intensidade de 10-15 % da intensidade **TL** máxima.

O método de subida inicial deve portanto ser usado, quando o pico **TL** é bastante isolado.

3.10.2 Método de $E-T_{stop}$

Nahum & Halperin (1962) desenvolveram um método, no qual vários ciclos de limpeza térmica são executados, cada vez usando uma temperatura mais alta. Aplicando-se o método da subida inicial nas curvas **TL** residuais, é calculado o valor de E para cada aquecimento. Essa temperatura de aquecimento em cada ciclo é chamada de T_{stop} . A curva resultante de energia de ativação E em função de T_{stop} é, em geral, em forma de escada, embora os degraus não apareçam de uma forma muito nítida, Fig. 3.20.

O método de $E-T_{stop}$ de *Nahum & Halperin (1962)* enfrenta dificuldades quando as energias de ativação são muito próximas e quase contínuas.

O método envolve erros quando são valores das energias de ativação maiores do que as diferenças entre os valores das energias dos picos, nesse caso, a curva $E-T_{stop}$ não tem o aspecto de uma escada.

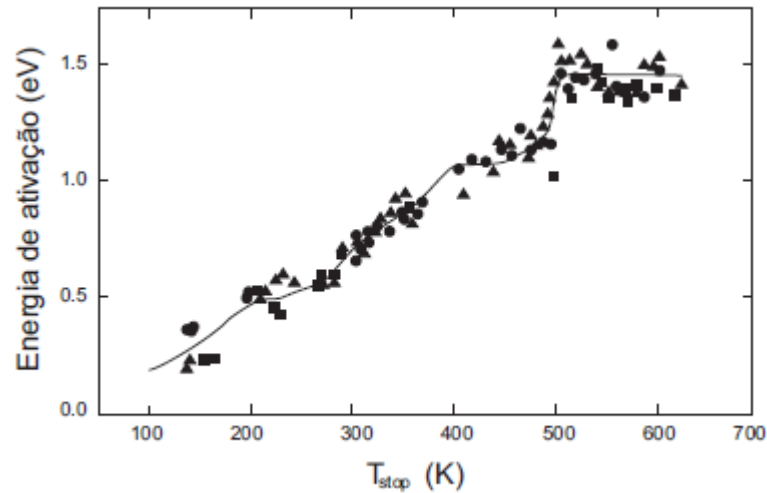


Figura 3.20: Energia de ativação em função da temperatura T_{stop}
(*Nahum and Halperin, 1962*).

3.10.3 Método de $T_m - T_{stop}$

Para separação dos picos **TL** pelo método $T_m - T_{stop}$ [McKeever\(1980,1985\)](#) introduziu um método em que, ao invés de E , a temperatura T_m do pico **TL** é dada em função de T_{stop} . O método $T_m - T_{stop}$ permite obter uma estimativa do número de picos e das suas posições. Este método como casos anteriores, consiste em:

- a) a amostra é pré-aquecida linearmente até uma temperatura T_{stop} .
- b) atingida a temperatura T_{stop} deixa-se que a amostra esfrie.
- c) segue-se a leitura da curva **TL** completa com a mesma taxa de aquecimento e anota-se o primeiro máximo de emissão T_m que ocorre durante o aquecimento.
- d) a sequência é repetida diversas vezes com amostras nas mesmas condições iniciais que as da amostra anterior, aumentando-se a temperatura T_{stop} a cada repetição.

Ao final, os valores obtidos são colocados em um gráfico de $T_m - T_{stop}$.

O pré-aquecimento é empregado para diminuir parcialmente a concentração de portadores de carga nas armadilhas. Um pico de primeira ordem mantém-se na mesma posição independentemente da população da armadilha

correspondente, o perfil T_m-T_{stop} de uma curva com diversos picos de primeira ordem superpostos deve ter a forma de escada onde cada patamar corresponde a um pico **TL** (Figura 3.21). No caso de picos de ordem diferente de 1, os picos se deslocam para temperaturas mais altas à medida que a população das armadilhas diminui devido ao pré-aquecimento e nesse caso T_m apresenta aumento com T_{stop} e o perfil T_m-T_{stop} não terá a forma de escada. O deslocamento dos picos para temperaturas mais altas pode ocorrer também em função da existência de picos associados a distribuições de energias.

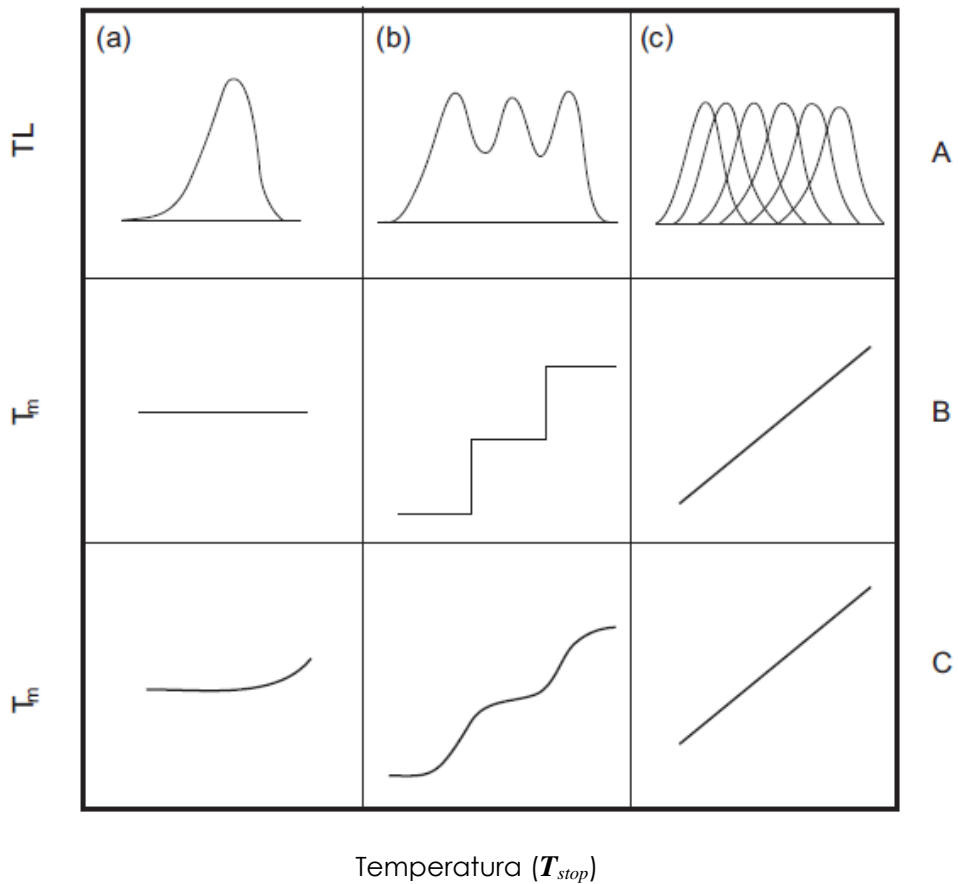


Figura 3.21: (A) Curvas TL. (B) Perfil T_m-T_{stop} com uma cinética de primeira ordem e (C) com uma cinética de ordem diferente de 1. (a) um só pico, (b) superposição de picos e (c) distribuição de energias. (McKeever, 1980, 1985)

Um exemplo prático bem elucidado pode ser visto na Fig. 3.22 a seguir.

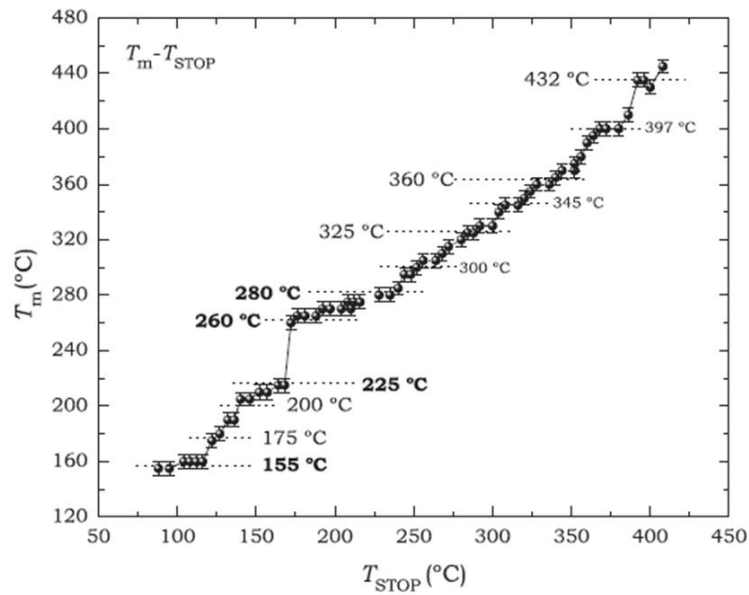


Figura 3.22: Perfil T_m vs T_{stop} da zoisita submetida a TT de 600 °C por 1 hora e irradiada com 1 kGy de dose Υ . (Ccallata, 2010).

Das equações de segunda ordem e de cinética de ordem geral, obtém-se, também

$$I(T) = C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{3.34}$$

O gráfico de $\ln[I(T)]$ vs $1/T$, dá uma reta cujo coeficiente angular dá o valor $(-E/k)$.

3.10.4 Método de várias taxas de aquecimento

Como foi discutido no item 3.9.1.1, se mudarmos a taxa de aquecimento β numa leitura TL , a forma do pico em questão é alterada, tanto na forma como na posição da sua temperatura máxima T_m .

Na equação (3.28), de cinética de primeira ordem, nota-se que para um máximo de intensidade TL como $dI(T_m)/dT = 0$, então aplicando esta condição chegamos a:

$$\frac{E\beta}{kT_m^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{3.35}$$

Agora se usamos dois valores diferentes de β , β_1 e β_2 , com máximos em T_{m1} e T_{m2} respectivamente, e os substituímos em (3.35) obteremos duas equações, que ao serem divididas, dá como resultado:

$$E = k \frac{T_{m1}T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln \left(\frac{\beta_1 T_{m2}^2}{\beta_2 T_{m1}^2} \right) \quad (3.36)$$

substituindo o valor de E na equação (3.35), podemos obter o valor de \mathcal{S} .

Com relação a isto [Hoogenstraaten \(1958\)](#) propôs o uso de várias taxas de aquecimento linear, assim a equação (3.38) é arrumada de tal modo que:

$$\ln \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right) = \ln \left(\frac{\mathcal{S}k}{E} \right) + \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} \right) \quad (3.37)$$

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

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

$$I_m^{b-1} \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right)^b = (\mathcal{S}n_0)^{-1} \left(\frac{n_0 E}{bk} \right)^b \exp \left(\frac{1}{kT_m} \right) \quad (3.38)$$

onde b representa a ordem da cinética e I_m é a intensidade máxima do pico posicionado em T_m . Um gráfico de

$$\ln \left[I_m^{b-1} \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right)^b \right] \text{ vs } \frac{1}{T_m} \Rightarrow \text{produz uma linha com Coeficiente angular igual a } \frac{E}{k}$$

3.10.5 Forma de Pico

Vários autores contribuíram para este método, mas, foi [Chen \(1969a,b\)](#) quem deu o último retoque e, que será apresentado aqui. Neste método são tomados três pontos de um pico TL : a temperatura de pico T_m , as temperaturas T_1 e T_2 na

meia altura do pico. Vimos que $T_2 - T_1$ é chamado de ω , $\tau = T_m - T_1$ e $\delta = T_2 - T_m$. Chen mostrou que a energia E do pico é dado por:

$$E = c_\gamma \left(\frac{kT_m^2}{\gamma} \right) - b_\gamma (kT_m) \tag{3.39}$$

c_γ e b_γ tomam valores diferentes quando a ordem cinética é de primeira ou segunda; além disso, esses parâmetros tem valores diferentes quando $\gamma = \omega, \tau$ ou δ , e seus valores são dados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Valores de c_γ e b_γ

	1ª ordem			2ª ordem		
	ω	τ	δ	ω	τ	δ
c_γ	2,52	1,51	0,976	3,54	1,81	1,71
b_γ	1,0	1,58	0,0	1,0	2,0	0,0

3.10.6 Deconvolução

O método da deconvolução é usado para separar os picos sobrepostos na mesma área dentro de uma curva de TL alongada. Um exemplo é ilustrado de uma curva de emissão de TL com deconvolução, conforme fig. 3.23.

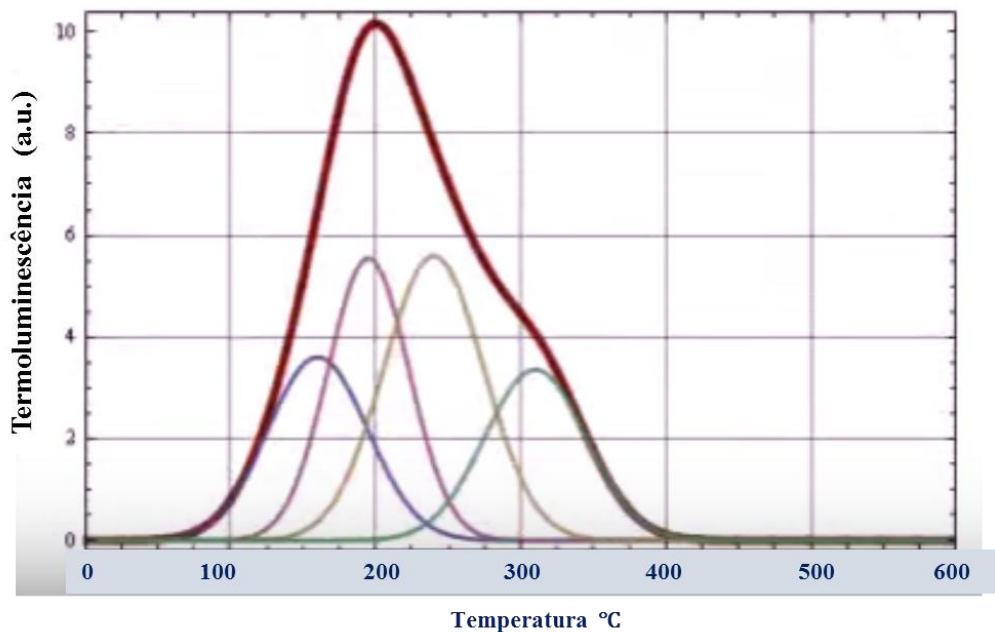


Figura 3.23: Curva de emissão de TL com deconvolução

Existem softwares no mercado capazes de realizar o método da deconvolução, entre eles, podemos dizer que o programa estatístico como Origin 8.0, também pode fazer esta operação. Em nosso trabalho, utilizamos um programa de deconvolução desenvolvido para curva experimental de 200 pontos de valores de termoluminescência, o qual foi desenvolvido pelo Prof. Dr. [Rene Rocca](#) (UNIFESP-Santos). Neste programa obtemos o valor da energia de ativação (E) através do ajuste da curva. A partir da energia calculada, podemos obter o fator de frequência (δ).

Este programa feito em uma planilha Excel (*FitTLRRR_1-4H.xlsx*), pode ser baixado do site: <https://sites.google.com/site/reneroro/downloads>

4. Ressonância Paramagnética eletrônica (EPR)

4.1 O elétron no átomo (sólido) com o papel de um pequeníssimo imã magnético. Os parâmetros característicos

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (**EPR**³⁾) é um processo físico envolvendo o spin eletrônico dentro de um campo magnético.

³⁾ **EPR** = Eletron Paramagnetic Ressonance = Ressonância Paramagnética Eletrônica

Um elétron, classicamente, é considerado uma pequeníssima esfera carregada negativamente, em rotação em torno de um eixo próprio. Em eletrodinâmica, uma carga negativa em rotação produz uma corrente circulando no sentido oposto da rotação da esfera. A lei de Biot - Savart diz que uma corrente circular produz um campo magnético na sua vizinhança, semelhante ao de um minúsculo imã, a que, então, o elétron é equivalente. Num átomo ou numa molécula com mais de dois elétrons, há uma tendência dos dois elétrons vizinhos formarem pares magneticamente neutros. A rotação do elétron em torno de seu eixo próprio é chamado de *spin*. Com uma rotação, tem momento angular \vec{S} . Em átomos de metais de transição e de terras raras, os elétrons *d* e *f*, respectivamente, apresentam spin total $> 1/2$.

Quando uma radiação eletromagnética energética incide sobre um material, ioniza-o criando pares elétrons-buracos. Esses elétrons são capturados pelas armadilhas (devido a defeitos pontuais) e dão origem a átomos ou complexos com excesso de elétrons (pode ser falta de elétrons, i.e., excesso de buracos), os quais têm, agora, momento magnético total diferente de zero. Os spins não pareados, quando colocados num campo magnético, tendem a se alinhar ou contra-alinhar paralelamente, ao campo e se imantam. As propriedades magnéticas, resultantes dessa situação, são referidas como paramagnetismo eletrônico.

4.2 Os elétrons num sólido sem e com campo magnético externo aplicado. Efeito Zeeman e energia do elétron em cada estado.

A Fig. 4.1 mostra três situações de spins eletrônicos não-pareados, dentro de um material. Em (a), não há campo magnético externo e, os spins eletrônicos têm orientações aleatórias. Em (b), um campo magnético \vec{H} é aplicado.

Os spins se orientam paralela ou antiparalela ao campo \vec{H} . Em (c), uma microonda se incide sobre o material. Se sua frequência for apropriada, alguns elétrons invertem sua orientação. Diz-se que houve uma ressonância, que permitiu a inversão da orientação de alguns spins. Uma energia $h\nu$ foi absorvida nesse processo, tem-se, então, a ressonância paramagnética eletrônica.

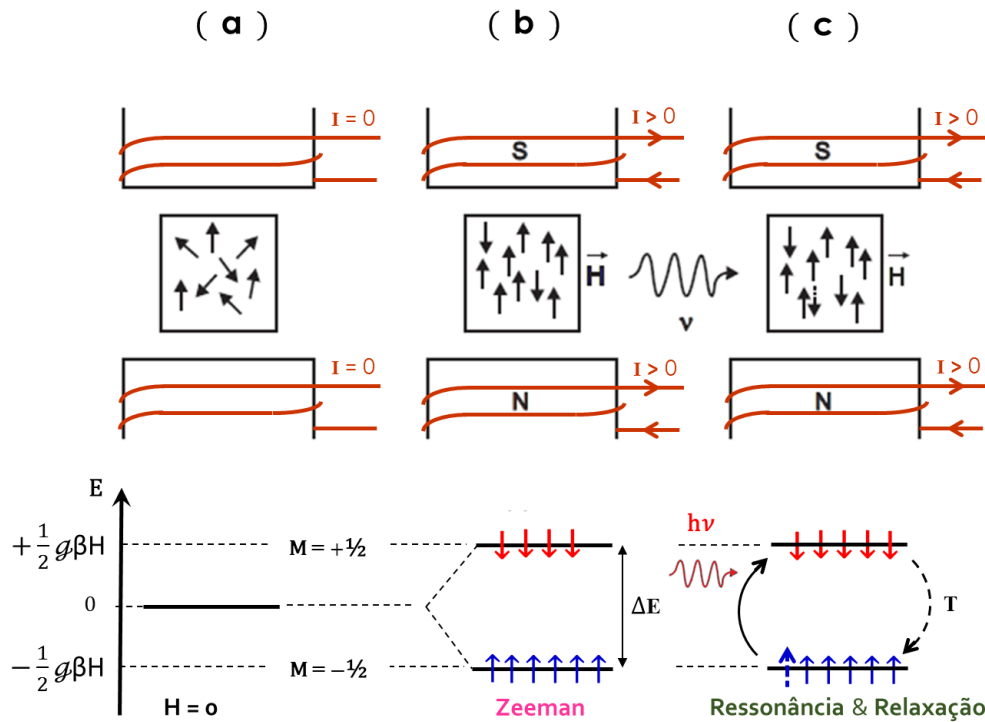


Figura 4.1: (a) Sem campo magnético, os spins estão orientados aleatoriamente. (b) No campo magnético H , os spins se orientam pelo efeito Zeeman. (c) A incidência de uma microonda de frequência apropriada provoca inversão de orientações dos spins. (Ikeya, 1993)

Os elétrons não pareados são caracterizados por:

Momento angular do spin: \mathbf{S} em unidades de $\hbar = h/2\pi$, $h = \text{const. Planck}$

Número quântico do Spin: \mathbf{S} com $S = 1/2$ para um elétron.

Número quântico magnético: \mathbf{M} , $M = \pm 1/2$

Magnéton de Bohr: $\beta = \frac{e\hbar}{2m_e}$ onde $m_e = \text{massa do elétron}$

Momento magnético: $\vec{\mu} = -g\beta\mathbf{S}$

Fator de separação espectroscópica: $g = 2,002319304386$ para um elétron livre

Num campo magnético \vec{H} , a energia do momento magnético $\vec{\mu}_e$, e é dada por

$$E_H = g\beta H M = \vec{\mu}_e \vec{H} \tag{4.1}$$

A condição de ressonância é dada, então, por:

$$h\nu = g\beta H \tag{4.2}$$

Na absorção ótica, varia-se a frequência para descobrir a de ressonância; na EPR mantém-se fixa a frequência e varia o campo H e o valor $H_0 = h\nu/g\beta$ é o de ressonância.

A unidade internacional do campo magnético é **Tesla (T)**, mas, Gauss é, também, usado ($1 \text{ T} = 10^4 \text{ gauss}$). Na prática, a subunidade 1 mT ($1 \text{ mT} = 10 \text{ gauss}$) é muito usado. A Figura 4.2 mostra os níveis de energia na separação Zeeman no campo magnético.

A ressonância ocorre para $H = H_0 = h\nu/g\beta$.

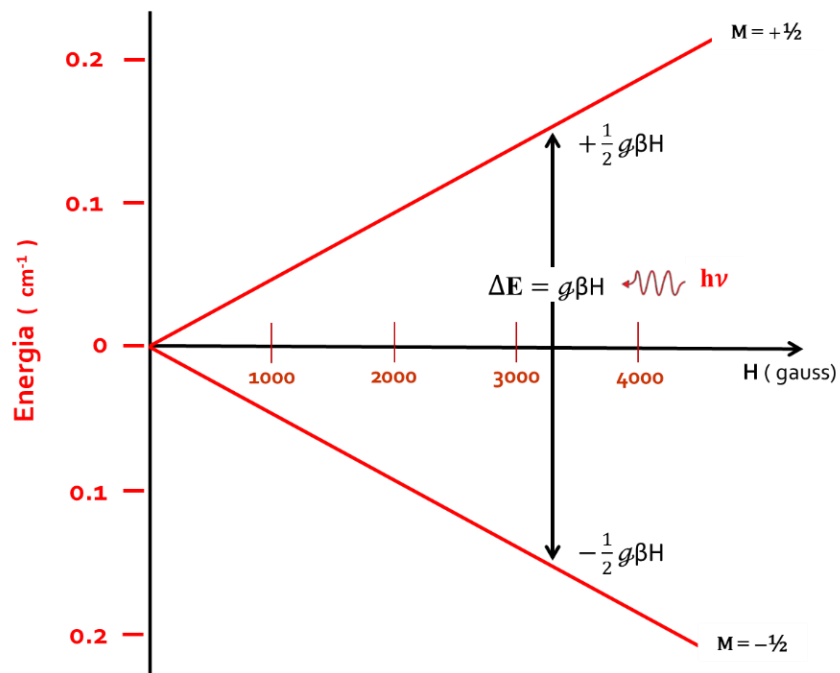


Figura 4.2: Níveis de energia de um spin eletrônico em função de H. A ressonância se dá em $H_0 = h\nu/g\beta$. (Ikeya, 1993)

Na Fig. 4.3a potência da microondas é dada em função de H . Em H_r , observa-se a banda de absorção.

4.3 Um sólido iônico num campo magnético estático e sujeito à aplicação de um campo de micro-onda. Condição de ressonância. Absorção de micro-onda e sinal EPR. O fator g de um sinal EPR.

A Fig. 4.3a é a de um espectro **EPR** de absorção. A forma da curva de absorção pode ser Gaussiana ou Lorentziana. Na prática, o espectro é registrado na forma de derivada primeira dP/dH em função de H vide Fig. 4.3b. A Fig. 4.4 mostra as formas Gaussiana e Lorentziana, bem como suas derivadas primeiras. Isto é devido, em primeiro lugar a maior distinção das linhas individuais, num espectro complexo e, em segundo lugar, à conveniência técnica de registrar a derivada primeira. A intersecção da derivada com a linha zero corresponde ao valor do campo magnético de ressonância.

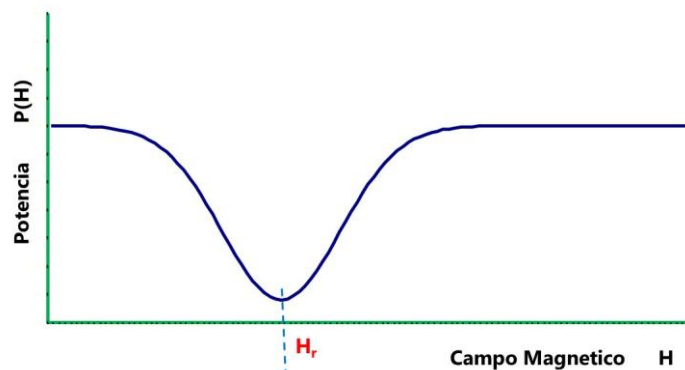


Figura 4.3a: Absorção da potência de microonda em torno de H_r .

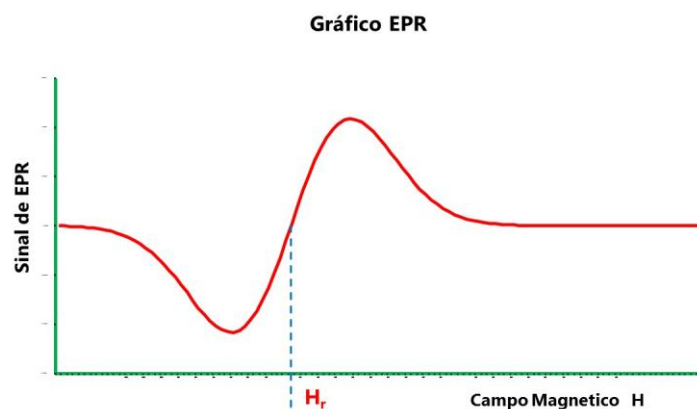


Figura 4.3b: Sinal EPR, derivada 1ª da potência.

O fator g de separação espectroscópica de um sinal **EPR** é um parâmetro muito importante, quando se analisa um espectro **EPR**. Elétrons não pareados, em diferentes

ambientes, têm valores ligeiramente diferentes de g e, essa pequena diferença pode servir para identificar os diferentes centros paramagnéticos. A variação do fator g é devido, indiretamente, à interação magnética entre o momento magnético do spin e o momento magnético orbital, isto é, à interação spin-órbita.

O fator g de um elétron livre sem o movimento orbital é 2; a correção relativística dá $g_e = 2.0023$. Esse valor é muito próximo do fator g do hidrogênio atômico nos cristais e, também, dos **centros-F**.

O fator g de um íon paramagnético livre, que é o fator de Landé, não só depende do spin, mas, também do movimento orbital, é determinado pela fórmula de Landé:

$$g_L = \frac{I(I + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2I(I + 1)} \quad (4.3)$$

onde L , S e I são números quânticos dos momentos angulares orbital, do spin e total.

$$I = L + S.$$

No caso de estado de spin puro, quando $L = 0$, $I = S$ e $g = 2$, isto é, obtém-se o fator g de um elétron livre ou de estados com um momento orbital “congelado”.

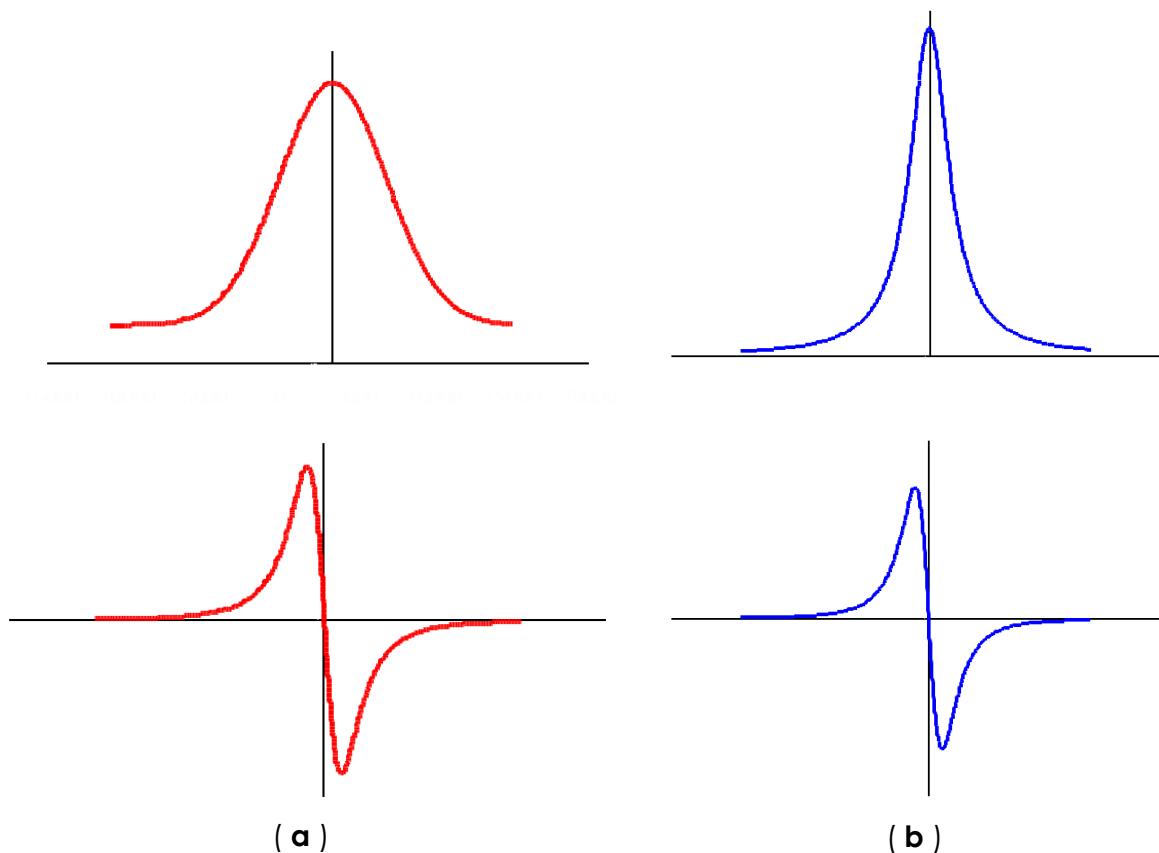


Figura 4.4: Curva de absorção: **Gaussiana (a)** e **Lorentziana (b)** e respectivas derivadas primeiras.

Num espectro complexo, o número de linhas é contado em relação aos valores máximos (ou mínimos) das curvas da derivada primeira como se vê na Fig. 4.5.

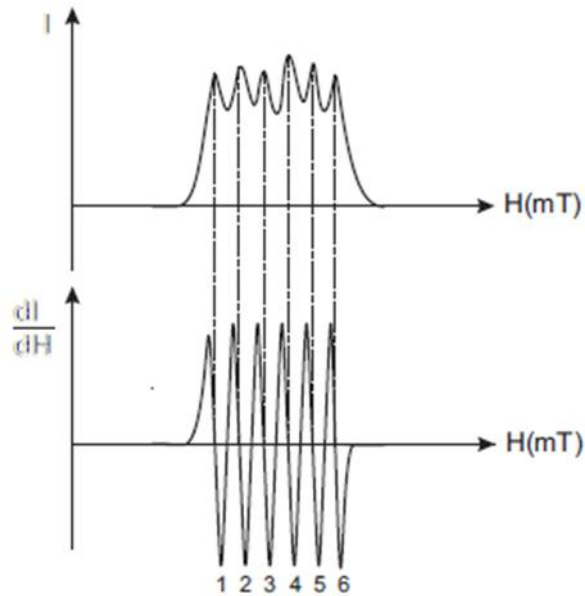


Figura 4.5: Contagem do número de linhas num espectro complexo. (Marfinin, 1975)

Notas:

Unidades:

$$1 \text{ Tesla} = 10.000 \text{ Gauss} \quad \Leftrightarrow \quad 1 \text{ G} = 1 \mu\text{T} \quad \text{ou} \quad 10^{-4} \text{ T}$$

Constantes:

Constante de Planck: $6,626 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$

$$6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$4,135 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$$

Magnéton de Bohr: $9,274 \times 10^{-21} \text{ erg}\cdot\text{G}^{-1}$

$$9,274 \times 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$$

5. Absorção ótica (AO)

5.1 A luz (onda eletromagnética) através de um sólido

Quando um feixe de luz, **UV-Vis-IV**⁴⁾ atravessa um material, qualquer que seja seu estado, sua propagação é sempre afetada. Em primeiro lugar, a intensidade sempre decresce, à medida que a luz penetra no meio. Em segundo lugar, a velocidade de propagação diminui comparada com a do vácuo.

Como já foi dito, os defeitos intrínsecos ou extrínsecos na rede cristalina, criam de níveis de energia na **BP**. Isto é os processos de absorção ou emissão de radiação eletromagnética ocorre através de transições dos centros entre o estado fundamental e estado excitado de menor energia. Neste processo estão os elétrons das camadas mais externas dos íons denominados elétrons óticamente ativos. A energia do fóton emitido nem sempre é igual a um absorvido ou seja, não tem o mesmo comprimento de onda (λ). Maior parte dos casos existe uma perda de energia no processo.

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

$$h\nu = E_{\text{excitado}} - E_{\text{fundamental}} \quad (5.1)$$

essa absorção determinará a cor do cristal, motivo pelo qual os defeitos pontuais num cristal também são chamados de centros de cor. Os tipos de centro no cristal são produzidos principalmente por irradiações sofridas pelo cristal em condições naturais ou artificiais. Um exemplo, o cristal de quartzo incolor que deve sua transparência ao fato de não absorver luz na região do visível do espectro (~ 380 - 740 nm), ou outro exemplo, como a tanzanita azul que não absorve luz com comprimentos de onda azul (~ 440 - 485 nm) ou como a zoisita verde que absorve comprimentos de onda na região do vermelho (~ 625 - 740 nm) e o azul (Hunt et al., 1973).

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

⁴⁾ **UV** = Ultravioleta (UV ultravioleta) $\Rightarrow \lambda < 380 \text{ nm}$.

Vis = Luz visível (Visible light) $\Rightarrow 380 \leq \lambda \leq 780 \text{ nm}$.

IV = Infravermelho (IR Infrared) $\Rightarrow \lambda > 780 \text{ a } 1130 \text{ nm}$. Vide figura 5.5.

5.2 Absorção geral e absorção seletiva

A perda da intensidade é devido, principalmente, à absorção pelo meio, mas, o espalhamento pode, também, acontecer. O efeito do meio sobre a velocidade de propagação é devido à dispersão.

Diz-se que uma substância apresenta uma absorção geral se ela reduz a intensidade de todos os comprimentos de onda da luz, por aproximadamente o mesmo valor. Se a luz incidente for visível, a luz transmitida é sentida por uma pessoa, sem cor específica, porém, com uma redução na intensidade total, o que dá ao observador, uma sensação de uma cor cinzenta.

Não há, na realidade, nenhuma substância que absorve igualmente todas as frequências da luz. Experimentalmente, um filme fino semitransparente de platina, produz uma absorção de quase todos os comprimentos de onda visíveis, mais ou menos igualmente.

Em contraposição, numa absorção seletiva, alguns comprimentos da onda são mais intensamente absorvidos. Praticamente, todas as substâncias coloridas são devido à absorção seletiva. Assim, um vidro verde absorve os comprimentos de onda na região de vermelho e azul.

Na Fig. 5.1, um feixe de luz de intensidade I_0 atravessa um tubo de vidro contendo fumaça. A intensidade I da luz, que emerge da outra extremidade é $< I_0$.

Se d for o comprimento do tubo de vidro, experimentalmente, observa-se que houve diminuição da intensidade da luz I em relação à intensidade inicial I_0 .

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (5.1)$$

Onde eq. 5.1 é chamada de lei de Beer-Lambert.

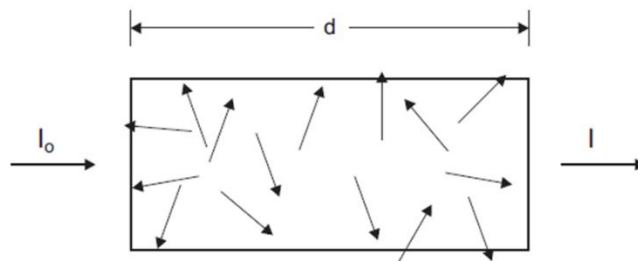


Figura 5.1: Espalhamento aleatório da luz por partículas pequenas.

Dependendo da natureza do material, existe um coeficiente de absorção ótica, chamado de α , que no caso depende da densidade da fumaça. Neste experimento, a diminuição da intensidade da luz não é devido ao desaparecimento da luz, mas, sim

devido ao espalhamento pelas partículas da fumaça. A parte espalhada é removida do feixe de luz incidente.

A absorção óptica se deve ao desaparecimento real de frequências em torno de um λ_0 , cuja energia é convertida em movimento térmico das moléculas do absorvedor.

Na equação 5.1, se d for dx (infinitésima), a variação dI da intensidade pode ser escrita:

$$dI = -\alpha I dx \quad (5.2)$$

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dx \Rightarrow \int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha \int_{x_0}^x dx \Rightarrow \ln I - \ln I_0 = -\alpha x \Rightarrow \ln \frac{I_0}{I} = \alpha x$$

A integração de 5.2 fornece a equação 5.3, da qual se tem:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha d \quad (5.3)$$

ou

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \alpha d \log_{10} e \quad (5.4)$$

Chama-se densidade óptica DO , o valor de $\log_{10} (I_0/I)$.

Como $\log_{10} e \approx 0,434$, onde $e = 2,71828182845905$ (base dos logaritmos neperianos)

$$DO = 0,434 \alpha d \quad (5.5)$$

Através de medidas de absorção óptica em um determinado material, nas regiões do espectro óptico (infravermelho, visível e ultravioleta), podemos estudar quais são as impurezas e/ou defeitos da rede cristalina que dão origem à sua cor.

Na região espectral do infravermelho, são identificados grupos moleculares nas amostras. Podemos considerar as ligações no cristal como molas unindo os átomos ou moléculas do cristal, então todo o sistema pode vibrar. Considerando que uma molécula é constituída por N átomos, existem $3N - 6$ modos normais de vibrações chamados de fundamentais, onde cada vibração pode ocorrer aproximadamente em múltiplos da frequência fundamental original. Como a energia incidente no cristal é relativamente baixa, provoca apenas torções e vibrações dos átomos como um todo, tanto daqueles pertencentes à rede, quanto das impurezas presentes nas amostras.

Uma molécula isolada com modos degenerados pode apresentar os modos em frequências ligeiramente diferentes num cristal, isto é devido às influencias antissimétricas do campo cristalino.

Na região espectral do visível e do ultravioleta são observadas as excitações eletrônicas dos átomos da rede e das impurezas. Um átomo isolado apresenta estados de energia discreta. Os processos de absorção ou emissão de fótons ocorrem através das transições entre o estado fundamental e um dos estados excitados de menor energia. Para o grupo dos elementos de transição, os orbitais desocupados possuem energias semelhantes às do íon isolado, mas os níveis de energia são separados quando o átomo está localizado num campo cristalino. No processo só estão envolvidos os elétrons das camadas mais externas dos íons, denominados de elétrons opticamente ativos. O ambiente no qual o íon está inserido determina a estrutura do campo cristalino e, portanto, a separação dos níveis de energia. A absorção de um fóton com uma energia, que é a diferença da separação dos níveis de energia, permite que o elétron transite de um nível de energia menor a outro de energia maior. Os níveis de energia são determinados pelo estado de valência do átomo, número de coordenação e a simetria do lugar que ocupa. Também são influenciados pelo tipo de ligantes, a extensão da distorção do lugar e o valor da distância interatômica metal-ligante. O campo cristalino varia com a estrutura do cristal; dessa forma, a quantidade de desdobramentos varia de mineral a mineral para um mesmo íon, produzindo diferentes absorções e possibilitando a identificação de um mineral específico por meio da espectroscopia.

5.3 Linhas espectrais

À intensidade da luz em diferentes comprimentos de onda, chamamos de espectro. Um exemplo é que as propriedades físicas como: temperaturas, densidades e composições das estrelas são obtidas direta ou indiretamente de seus espectros. As transições atômicas individuais são responsáveis pela produção de linhas espectrais. O alargamento das linhas espectrais será maior, quanto mais forte for a interação entre átomos. No caso de linhas espectrais de absorção, elas resultam de fótons que são absorvidos seletivamente de uma radiação do espectro contínuo. Quando num determinado grupo de átomos interagem tão fortemente a ponto de que as características espectrais venham a desaparecer, ocorre o chamado contínuo térmico. Formação de linhas espectrais aparecem sempre que ocorre mudança na quantidade de energia contida em um determinado átomo. Antes de discutirmos as variações dos níveis de energia, vamos relembrar dois modelos de átomos.

Átomo de Rutherford: Neste modelo, o átomo tem uma estrutura similar ao sistema planetário, mas nesse caso não é mantido por uma força gravitacional e sim por forças coulombiana. Como o elétron é uma partícula carregada e tem movimento numa órbita estável, ele deve emitir radiação. Com a perda da energia emitida o átomo deveria colapsar, o que torna esse modelo não realista.

Átomo de Bohr Neste modelo foi elaborado para resolver o problema do modelo de Rutherford. Bohr propôs que somente certas órbitas discretas seriam permitidas e que em tais órbitas o elétron não emitiria radiação. Essas órbitas são definidas por:

$$m v r = \frac{nh}{2\pi} \text{ com } n = 1, 2, \dots \quad (5.6)$$

onde m é a massa do elétron; r o raio do movimento circular com velocidade v , em torno do núcleo.

A expressão para o raio da órbita é obtida igualando-se a força centrípeta com a força coulombiana:

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{Z e^2}{r^2} \Rightarrow v^2 = \frac{Z e^2}{m r} \quad (5.7)$$

Combinando (5.6) e (5.7) teremos

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2} \quad (5.8)$$

o qual determina que apenas algumas órbitas (em função de n^2) serão possíveis.

A energia total de um elétron na órbita n será dada pela combinação da energia cinética com a energia potencial:

$$E = \frac{m v^2}{2} - \frac{Z e^2}{r} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (5.9)$$

O sistema é considerado ligado enquanto a energia do nível for $E_n < 0$. À medida que $n \rightarrow \infty$, $E \rightarrow 0$.

Quando $E > 0$, o elétron não é mais considerado como sendo ligado ao núcleo.

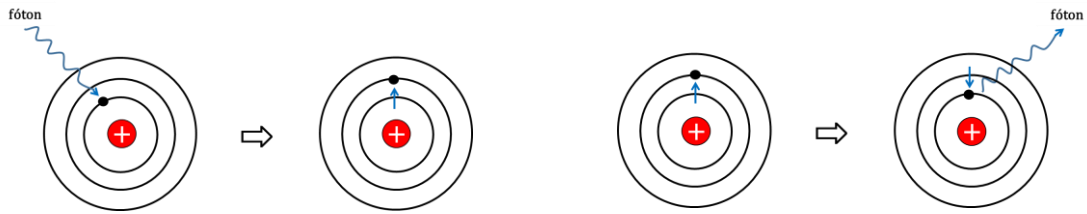


Figura 5.2: Representação esquemática da absorção e da emissão de fótons, a partir da transição de elétrons entre níveis atômicos.

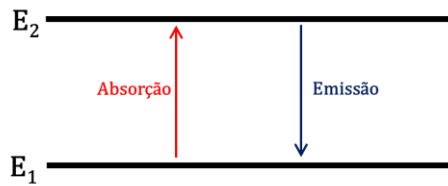


Figura 5.3: A diferença de energia entre os níveis.

A diferença de energia 1 e 2 é dada por $\Delta E = E_2 - E_1$, onde

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = + \frac{13,6}{h} Z^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (5.10)$$

Conclui-se que a radiação pode ser absorvida ou emitida, quando o elétron saltar de uma órbita para outra, de acordo com o postulado de Bohr. Assim, no modelo de átomo de Borh, temos as diferentes linhas espectrais, vide Fig. 5.4, em função dos diferentes níveis a partir do qual se dá a transição:

- $n = 1$: série de Lyman, denominadas Ly α , Ly β , Ly γ ,... (linhas do ultravioleta);
- $n = 2$: série de Balmer, denominadas Ha, H β ,... (linhas do espectro visível);
- $n = 3$: série de Paschen, denominadas Pa, P β ,... (linhas do infravermelho).

Tanto os átomos como os íons podem ser ionizados ou excitados por processos de colisão em que partícula livre colide com um elétron e transfere parte de sua energia cinética; ou por radiação, quando ocorre a absorção de um fóton com energia correspondente à diferença de energia entre 2 níveis. É justamente tal processo que produz as linhas de absorção.

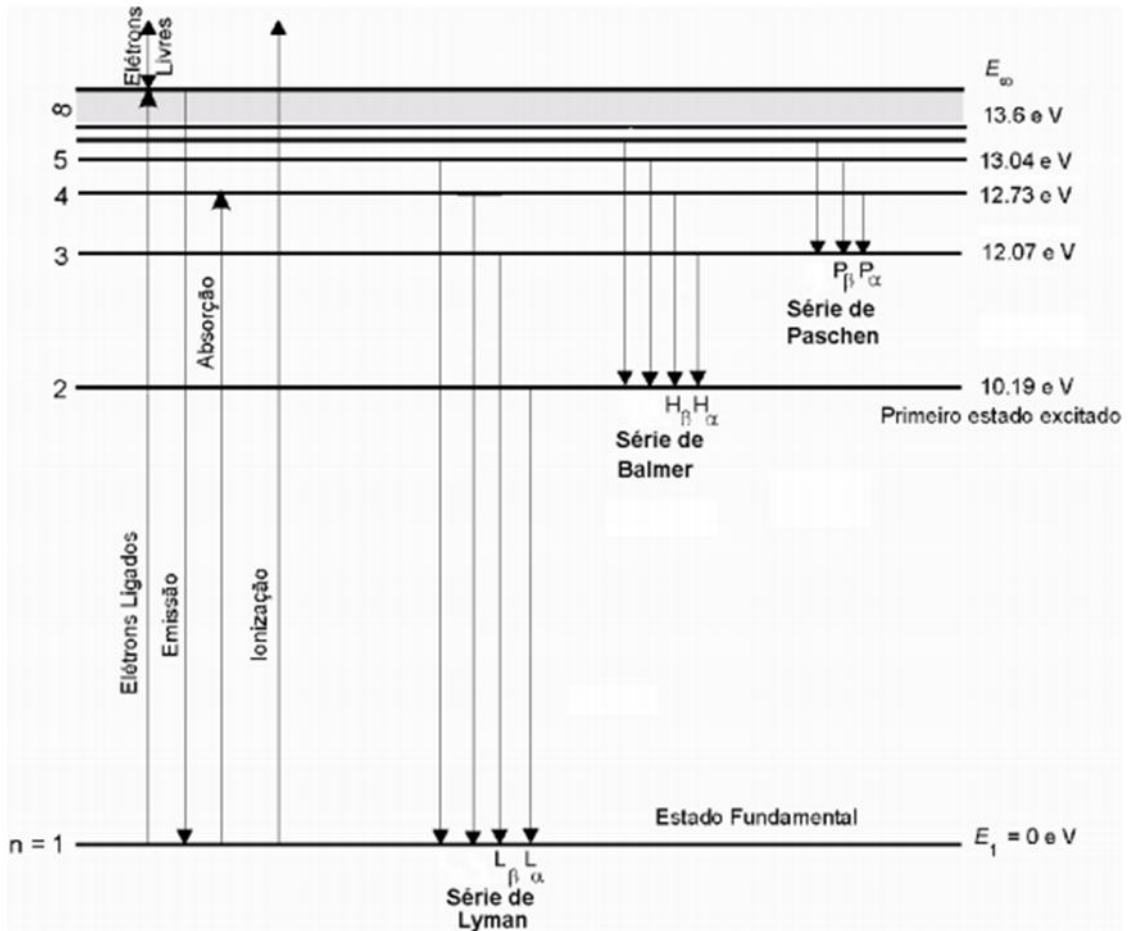


Figura 5.4: Diagrama de níveis atômicos de energia.

Os processos de colisão e de radiação também podem desexcitar ou recombinar os átomos ou os íons.

Linhas de Absorção

Considere o caso em que um gás frio é colocado entre uma fonte de radiação contínua (uma lâmpada, por exemplo) e um detector. O espectro que se observa contém linhas escuras de absorção. Essas linhas são formadas quando o gás frio absorve certos comprimentos de onda da radiação da fonte (lâmpada).

Na Fig. 5.5 temos o espectro de luz com respectivos comprimento de onda e referida cor emitida.

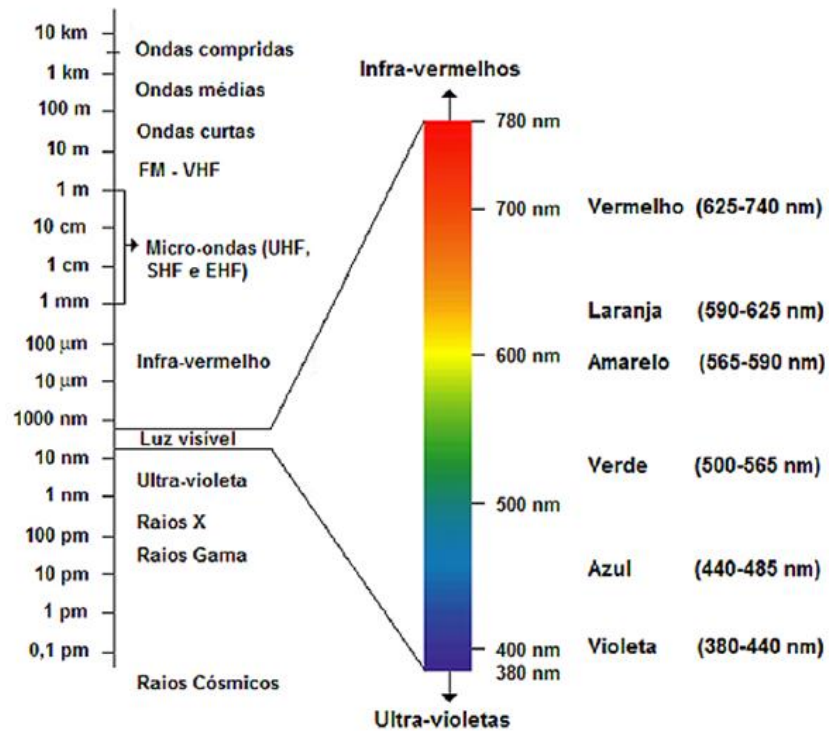


Figura 5.5: Espectro de luz com respectivos comprimento de onda.

5.4 Metais de transição. Teoria do campo cristalino

5.4.1 Metais de transição

Os metais de transição no sentido restrito são "elementos químicos que possuem um subnível **d** ou **f** incompleto ou que possa formar cátions no subnível **d** ou **f** incompleto" e estão classificados em duas séries:

- Primeira série de transição: elementos de $Z = 21$ a 30
- Segunda série de transição: elementos de $Z = 39$ a 48

A definição dos elementos de transição ou metais de transição são definidos pela IUPAC(1997).

Tabela 5.1: Configuração Eletrônica da 1ª série de elementos de transição que ocorrem nos minerais (Burns, 1993)

Atomic number	Element	Electronic configurations							
		Atom	M(I)	M(II)	M(III)	M(IV)	M(V)	M(VI)	
19	K	[Ar]4s ¹	[Ar]						
20	Ca	[Ar]4s ²		[Ar]					
first-series transition elements	21	Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²			[Ar]			
	22	Ti	[Ar]3d ² 4s ²		[Ar]3d ²	[Ar]3d ¹	[Ar]		
	23	V	[Ar]3d ³ 4s ²		[Ar]3d ³	[Ar]3d ²	[Ar]3d ¹	[Ar]	
	24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s ¹		[Ar]3d ⁴	[Ar]3d ³	[Ar]3d ²	[Ar]3d ¹	[Ar]
	25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²		[Ar]3d ⁵	[Ar]3d ⁴	[Ar]3d ³		
	26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²		[Ar]3d ⁶	[Ar]3d ⁵			
	27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²		[Ar]3d ⁷	[Ar]3d ⁶			
	28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²		[Ar]3d ⁸	[Ar]3d ⁷			
	29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar]3d ¹⁰	[Ar]3d ⁹				
	30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²		[Ar]3d ¹⁰				
31	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹			[Ar]3d ¹⁰				
32	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²				[Ar]3d ¹⁰			

[Ar] = Argon core, 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶

5.4.2 Teoria do campo cristalino

Em um cristal iônico, contendo átomos estranhos (impurezas), a ação de íons perto de uma impureza e esta interação é importante e chamada de efeito de campo cristalino. Os minerais naturais, incluindo os silicatos que se formaram no subsolo há milhares de anos, incorporam em sua rede cristalina, grande número impurezas.

Os íons alcalinos em geral tem o papel de compensadores de cargas, frequentemente aparecem nos cristais, como por exemplo, a substituição do íon **Si⁴⁺** por **Al³⁺** no tetraedro **SiO₄**, causando um desequilíbrio de carga positiva. Um íon **M⁺** alcalino vizinho é então atraído para a neutralização de carga.

As propriedades dos centros de cor, de **TL** e de **EPR** dependem muito dos íons de metais de transição, também chamados de íons do grupo do ferro, sendo os mais importantes: **Fe**, **Mn**, **Cr**, **Co** e **Ti**. Essas impurezas, geralmente, se alojam num espaço poliédrico regular, ou distorcido, em cujos vértices alojam ânions como **O²⁻**, **OH⁻**, etc., denominados ligantes. Este poliedro cria um campo cristalino (**CC**)

eletrostático interagindo com íon de metal de transição. Os poliedros onde se alojam os íons de transição são geralmente tetraedros, cubos, octaedros e formas distorcidas.

O **CC** ocasiona uma mudança nos níveis de energia dos íons de transição em decorrência de interação com os ânions de oxigênio. Outro aspecto é o efeito ocorre sobre espectro do **EPR**.

Muitos estudos realizado por físicos e químicos no século **XX**, referiam-se a estrutura dos átomos, mas, daremos ênfase a de [Condon & Shortley \(1991\)](#), inicialmente lançada em 1935, que consistia em calcular os níveis de energia de um átomo com vários elétrons onde as principais interações entre as partículas são coulombianas. O efeito relativístico é desprezado. Assim, em um átomo com N elétrons se movendo em torno de um núcleo de carga Ze , parte-se da hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2\mu} \mathbf{p}_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \xi(r_i) \mathbf{L}_i \mathbf{S}_i \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (5.11)$$

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

$$\mathbf{E}_\phi = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_i + U(r_i) \right] \phi \quad (5.12)$$

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

$$\mathbf{H} - \mathbf{E} = V_p = \sum_{i=1}^N \left[\xi(r_i) \mathbf{L}_i \mathbf{S}_i - \frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (5.13)$$

As soluções da equação (5.12) são especificadas por um conjunto completo números quânticos n, l, m_l, m_s ou n, l, j, m . A imposição do princípio de Pauli e, em consequência para um dado conjunto n, l , devido aos possíveis valores de m_l , no total de $2l+1$ e mais dois estados possíveis devido ao spin, forma-se uma camada fechada quando todos esses níveis estiverem ocupados. Cada camada

fechada é indicada com $(nl)^{\nu}$, onde ν é o número total de elétrons que podem ser acomodados. Assim, o argônio tem as seguintes camadas fechadas: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Os elétrons de uma camada incompleta são elétrons de valência. Átomos de particular interesse são chamados de metais de transição de primeira espécie. São eles caracterizados por terem um ou mais (até nove) elétrons d de valência, exceto ^{24}Cr e ^{29}Cu , que têm um elétron $4s$ além de respectivamente, 5 e 9 elétrons d .

Para estudar a ação coulombiana sobre um metal de transição é necessário conhecer os estados possíveis de energia de cada átomo. Uma aproximação é adotar ao potencial central $U(r)$, potenciais de interação direta e de "exchange" que os elétrons teriam da camada fechada. Estes potenciais podem ser vistos no livro de *Condon & Shortley (1991)*.

Configurações atômicas tendo mais de um elétron fora da camada fechada, pode ser feito usando o esquema de acoplamento $L-S$ ou de *Russell-Saunders*, ou de acoplamento jj . Nesse esquema admite-se que a interação spin-órbita é muito fraca, resultando a hamiltoniana que se utiliza o momento angular orbital total $\mathbf{L} = \sum_{i=1} \mathbf{L}_i$ e o momento angular do spin total $\mathbf{S} = \sum_{i=1} \mathbf{S}_i$.

O momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, também, esta presente na hamiltoniana. Um estado, pode ser indicado com L, S, M_L, M_S ou L, S, J, M . N' representa número de elétrons fora da camada fechada e N dentro. Temos os números quânticos relativo dos elétrons da camada fechada, e são necessários os relativos a elétrons (nl) dos N' fora da camada.

No acoplamento $L - S$, o conjunto de $(2S + 1)(2L + 1)$ estados, pertencentes a uma configuração definida com L e S definidos, é chamado de termo.

A quantidade $(2S+1)$ denomina-se multiplicidade (é o número de valores J , portanto o número de níveis no termo se $L \geq S$). $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ são designados por s, p, d, f, \dots . Na tabela 5.2 temos os termos de estado fundamental de íons de metal de transição, com as respectivas configurações.

5.4.2.1 Potencial eletrostático devido ao campo cristalino

O interesse em estudar a estrutura de níveis de energia, que resultam na interação de elétrons d de um íon de metal de transição, da tabela 5.2, com os ânions vizinhos dentro do campo cristalino. Os ânions (chamados ligantes) e ocupam, em geral, vértices de um poliedro regular que, na maioria das vezes está distorcido. O problema é, portanto, resolver a equação de Schrödinger com a seguinte hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_{ij} \frac{ze^2}{r_{ij}} \quad (5.14)$$

ze sendo a carga dos ligantes (supondo todas iguais) e, \mathcal{H} a hamiltoniana (5.11). O segundo termo de (5.14) é o potencial eletrostático devido aos ligantes e será indicado como V_{ij} . Este será tratado como um termo de perturbação.

Na Fig. 5.6 apresenta-se a disposição dos vetores posição no caso de um só elétron a uma distância r_j da origem (núcleo do átomo) e do ligante r_i então o potencial de campo cristalino será dado por:

$$V_{ij} = \sum_i \frac{Z_i e^2}{|r_j - r_i|} \quad (5.15)$$

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

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

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \gamma) \quad (5.16)$$

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

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_j) Y_{lm}(\theta_i, \phi_j) \quad (5.17)$$

juntando estas duas últimas equações temos:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} = 4\pi \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_j) Y_{lm}(\theta_i, \phi_j) \quad (5.18)$$

no entanto observa-se que a relação

$$\cos \gamma = \cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)$$

é válida, (Fig. 5.6), sendo que $\gamma \equiv \gamma(\theta_i, \theta_j)$. Então finalmente a expressão para o campo cristalino é:

$$V_{ij} = 4\pi \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \left| \sum_i Z_i e^2 Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_j) \right| \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}(\theta_i, \phi_j) \quad (5.19)$$

para simplificar esta expressão definimos:

$$C_l^m = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_i Z_i e^2 Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_j) \quad (5.20)$$

$$R_l(r) = \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} = \frac{r_j^l}{r_i^{l+1}} \quad (5.21)$$

então temos:

$$V_{ij} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_l^m R_l(r) Y_{lm}(\theta_i, \phi_j) = \sum_l V_l^m \quad (5.22)$$

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

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

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

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

5.4.2.2 Parâmetros de campo cristalino e diagramas de Tanabe-Sugano

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

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

A complexidade dos diagramas de energia aumenta com o número de elétrons na camada **3d** do íon em questão. Originalmente, *Tanabe & Sugano (1970)* apresentaram os diagramas em termos de E/B para as energias associadas às

transições eletrônicas e Dq/B para a intensidade do campo cristalino, onde B é o parâmetro de *Racah* (1943 e 1949) que é uma medida da intensidade de repulsão eletrônica entre os elétrons nos orbitais $3d$,

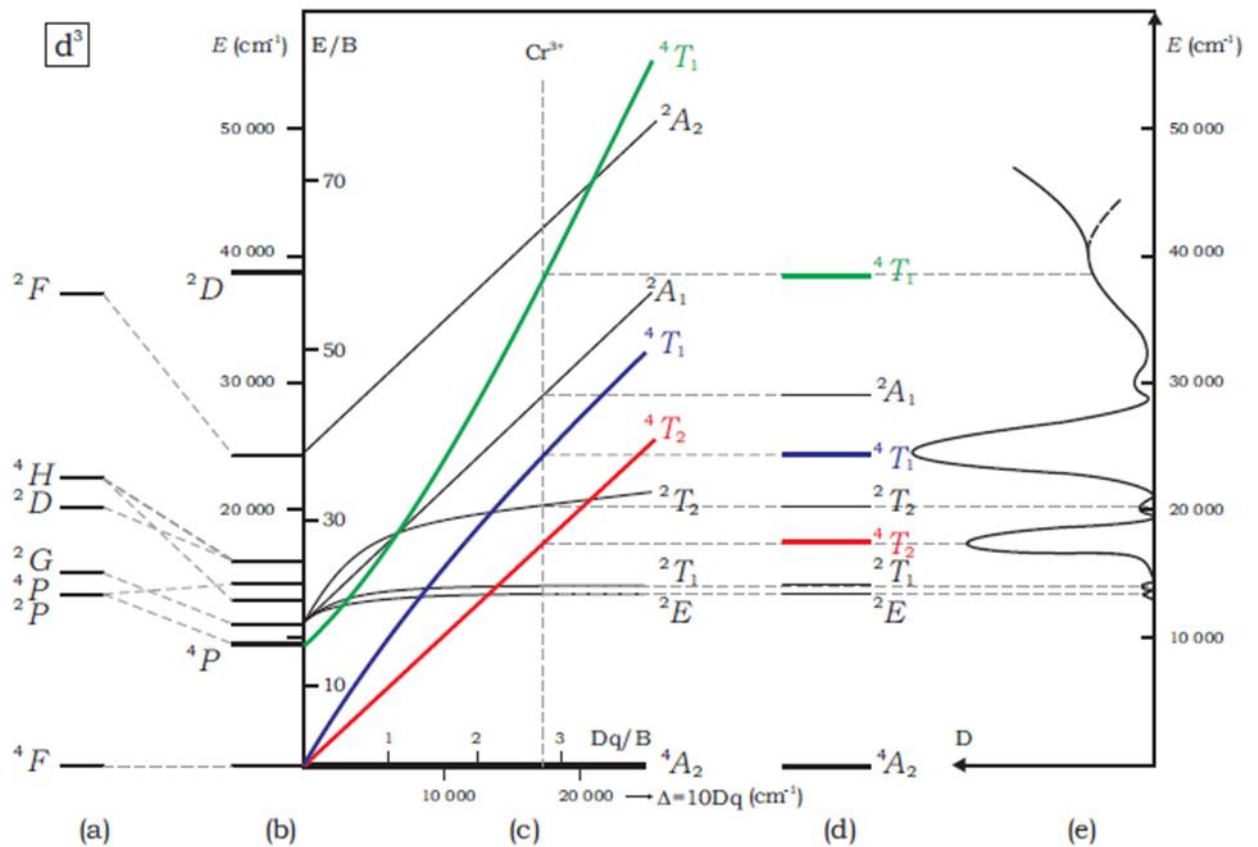


Figura 5.7: Diagramas de níveis de energia para d^3 (Cr^{3+}) em campo octaédrico. **(a)** Termos de íon livre para o Cr^{3+} ($3d^3$). **(b)** Valores diferentes de B e C com $Dq = 0$. **(c)** Desdobramento dos termos baixos 4F , 4P e 2G em campo octaédrico (O_h) plotado contra um campo cristalino forte = $10Dq$. **(d)** Níveis do Cr^{3+} em Al_2O_3 . **(e)** Espectro do Cr^{3+} em Al_2O_3 onde D é a densidade óptica.

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

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

$$\Delta = 10 Dq = \frac{Z_L e^2 r^4}{6R^5} E(e_g) - E(t_{2g}) \quad (5.23)$$

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

Pela equação anterior se extrai que, como a perturbação dos níveis de energia do íon central cai com a quinta potência da distância entre o íon e o ligante, os espectros são determinados quase que completamente pelos íons vizinhos mais próximos, os ligantes.

A coincidência entre os níveis de energia observados na prática e aqueles previstos pelo diagrama de *Tanabe-Sugano* é possível através de uma escolha conveniente de Δ/B nesse diagrama, possibilitando o conhecimento da intensidade de campo cristalino atuando sobre o íon de metal de transição.

Efeitos do campo cristalino

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

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

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

O íon de Fe^{2+} (ferroso) possui números de coordenação 6 e 4. O estado atômico total, $5D$, deste íon num ambiente de simetria octaédrica, O_h , fornece desdobramentos em dois estados multieletrônicos, $5E_g$ e $5T_{2g}$, sendo este último o estado de menor energia, portanto fundamental. Por outro lado, em um ambiente tetraédrico, T_d , o estado atômico se desdobra nos mesmos estados multieletrônicos

mas o nível mais baixo de energia é o 5E_g . Observa-se que a multiplicidade do spin do estado total do íon livre (5) é mantida nos níveis desdobrados no ambiente cristalino, isso é verdade uma vez que esse ambiente não interage diretamente com os spins dos elétrons.

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

Além da banda citada acima, também existe uma banda entre 1800 e 1900 nm atribuída a transições do íon num ambiente tetraédrico ou octaédrico altamente distorcido.

Valores das transições proibidas estão na tabela 3.2 (Hunt & Salisbury, 1970a).

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

Em geral, os íons do estado S (Fe^{3+} , Mn^{2+}) não têm bandas permitidas de spin, pois esse estado fundamental é simétrico e não se desdobra em nenhum CC . Em um ambiente cristalino octaédrico, o estado atômico fundamental $6S$ do Fe^{3+} se transforma no nível ${}^6A_{1g}$. As bandas pouco intensas do Fe^{3+} (férico) correspondem a transições proibidas de spin do estado fundamental ${}^6A_{1g}$ a níveis de maior energia (tabela 5.3).

Mn^{2+} ($3d^5, 6s$)

É igual ao caso anterior, o íon de Mn^{2+} não é desdobrado pelo CC , todas as transições são proibidas pelo spin com bandas pouco intensas (Hunt & Salisbury, 1970b e 1973; Hunt, 1977).

Tabela 5.3: Transições proibidas de spin para Fe^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} .

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

Cr³⁺ (3d³,4F)

O cromo pertence à primeira série dos metais de transição, o grupo do ferro. Sob forma trivalente apresenta a configuração [Ar]18 3d. Estando com a camada externa incompleta, quando o íon se encontra numa matriz hospedeira cristalina, os elétrons nos orbitais 3d são fortemente afetados pelo CC local que tem origem no campo elétrico dos ânions que passam a circundar o cátion. Esta interação, que provoca o desdobramento dos níveis de energia do íon livre.

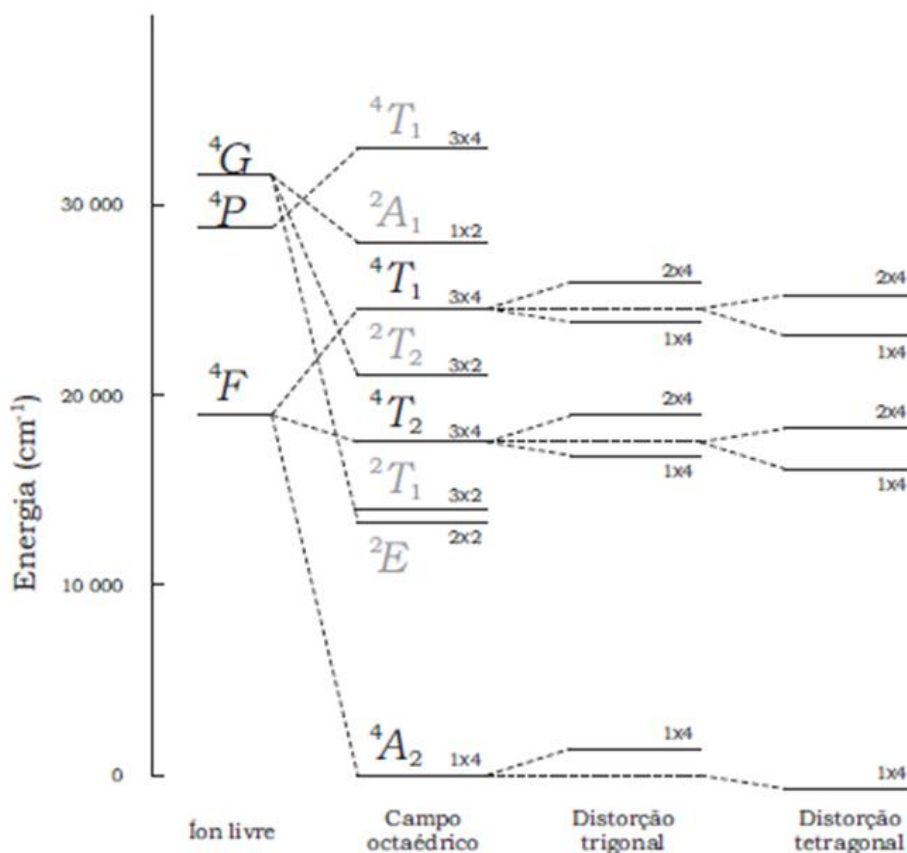


Figura 5.8: Níveis de energia do íon de Cr³⁺ e o desdobramento devido ao campo cristalino octaédrico e distorção trigonal ou tetragonal. São indicadas as degenerescências orbital × spin (Abragam & Bleaney, 1986).

A Fig. 5.8 mostra esquematicamente o efeito do CC octaédrico sobre os níveis de energia do íon livre de Cr³⁺. Para os níveis desdobrados do estado fundamental ⁴F, aparecem também a interação spin-órbita com distorção trigonal ou tetragonal.

No íon livre, os níveis de energia do Cr^{3+} são consequência da interação entre os 3 elétrons nos orbitais $3d$. Como se trata de um sistema d^3 , $L = 3$, o spin total é $S = 3/2$.

O estado eletrônico do íon é denotado pelo termo espectroscópico $2^{S+1}L$. A máxima multiplicidade de spin $2S+1 = 4$, e o valor do momento angular orbital total L é 3. Como $J = L+S$, temos que o momento angular total é $J = 3/2$. Para $L = 3$ se atribui a letra F , portanto o estado eletrônico total do nível fundamental do íon de Cr^{3+} livre é ${}^4F_{3/2}$ com degenerescência orbital $(2L+1) = 7$ e degenerescência de spin $(2S+1) = 4$.

Quando o íon se encontra em um meio sólido a estrutura eletrônica é determinada pela magnitude e simetria do campo cristalino local, somada à estrutura intrínseca do íon. Em silicatos o sítio do íon de Cr^{3+} considerado como sendo circundado por 6 oxigênios formando uma simetria octaédrica aparece com maior frequência. Em um campo octaédrico, o nível fundamental ${}^4F_{3/2}$ $7\times$ degenerado desdobra-se em 2 tripletos e um singleto. Os tripletos são desdobrados pelo efeito de uma distorção do campo octaédrico e interação spin-orbita. A multiplicidade de spin é mantida nos níveis desdobrados como sendo 4, uma vez que o campo elétrico não atua diretamente sobre o spin do elétron. A degenerescência de spin é removida pela componente trigonal ou tetragonal do campo cristalino. A Fig. 5.9 mostra a separação dos tripletos em um singleto e um dubleto.

Os níveis de energia do Cr^{3+} em sítios de simetria octaédrica a uma dada intensidade de CC podem ser obtidos a partir dos diagramas de *Tanabe-Sugano*. Na Fig. 5.7 é apresentado o diagrama dos níveis de energia eletrônicos dos vários estados do Cr^{3+} em função da intensidade do campo cristalino octaédrico, calculados por Y. *Tanabe & Sugano (1970)*.

5.4.2.3 Transferência de carga

Este processo é descrito dentro da teoria de orbital molecular. Pictoricamente pode-se afirmar que um elétron, quando absorve energia, pode-se transferir entre cátions vizinhos ou cátions ligantes. Não obstante o que realmente acontece é uma transição a um estado excitado do íon (entre diferentes estados de valência) tal como ocorre entre o Fe^{2+} e o Fe^{3+} .

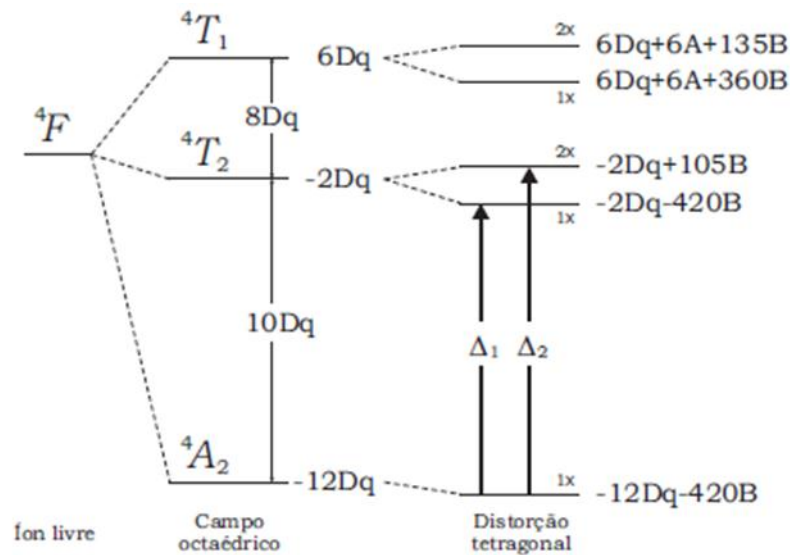


Figura 5.9: Desdobramento dos níveis de energia do estado orbital $4F$ do íon de Cr^{3+} devido a campos cristalinos de simetrias octaédrica e tetragonal (Orton, 1968).

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

Em alguns minerais seus dois níveis de energia nos quais elétrons podem residir são: a Banda de Condução (**BC**), onde elétrons se movimentam livremente através da rede, e a Banda de Valencia (**BV**), onde elétrons estão unidos aos átomos individuais.

A separação entre a **BC** e a **BV** é a Banda Proibida (**BP**). Em metais a **BP** é muito pequena ou não existe, em dielétricos a **BP** é muito grande, e em semicondutores a **BP** corresponde à energia de fótons na faixa de energia do visível e o infravermelho.

6. Material e Método

6.1 Amostra de Monticelita

6.1.1 Amostra

Uma amostra bruta de Monticelita embutida no quartzo, conforme fotografia abaixo.



Figura 6.1: Foto tirada da amostra real de Monticelita objeto de estudo.

6.1.2 Dimensões

Medindo o tamanho da amostra de Monticelita

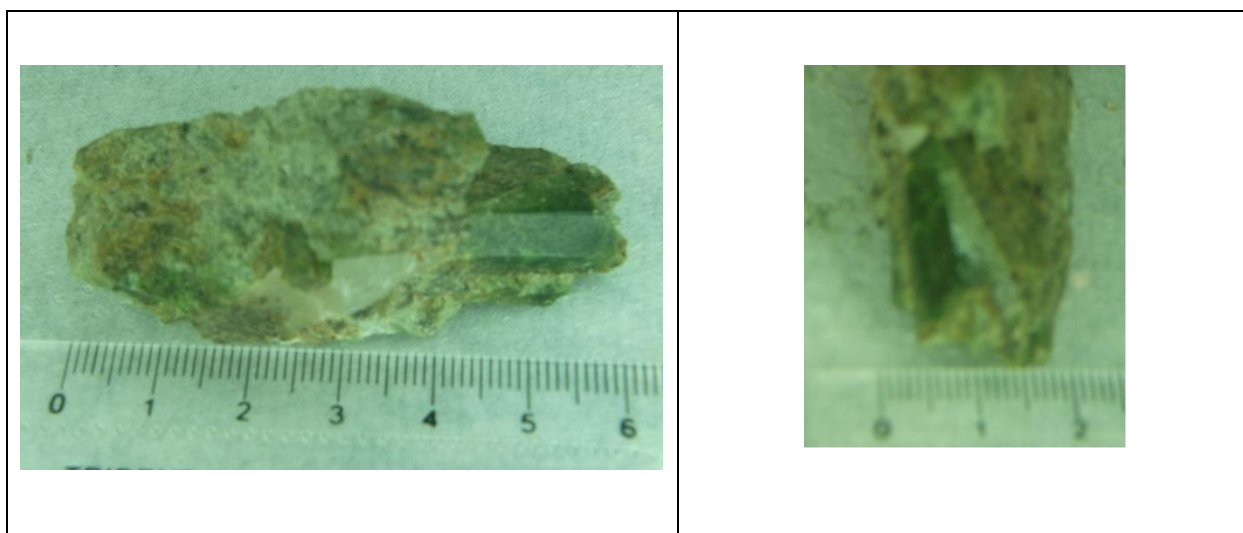


Figura 6.2: Fotos registrando o tamanho da Monticelita.

Amostra apresenta dimensões de: **2cm x 3cm x 6cm** conforme fotos tiradas acima.

6.1.3 Localização

A amostra de origem da Região de **Teófilo Otoni**, no Vale do Jeiquinhonha, Nordeste do Estado de Minas Gerais.

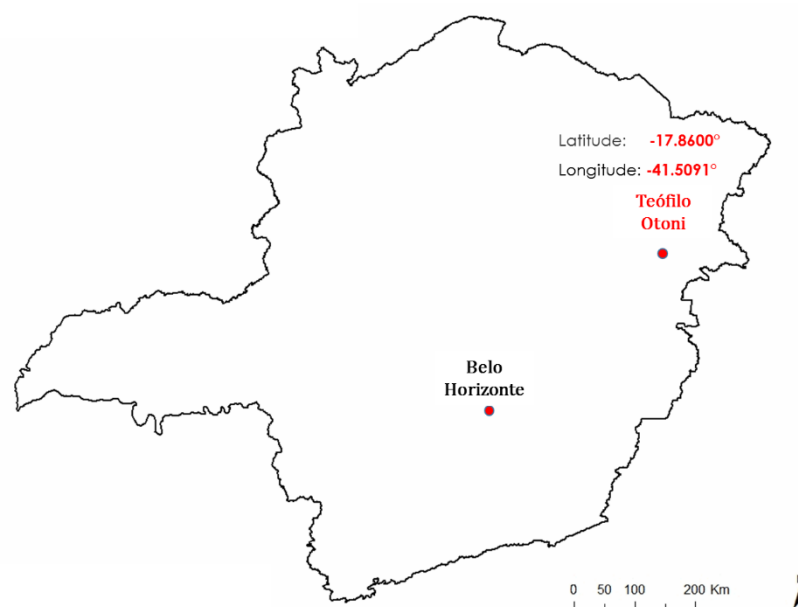


Figura 6.3: Teófilo Otoni fica a uma distância direta de 343 Km de Belo Horizonte

Coordenadas TO: Latitude: -17.8600° Longitude: -41.5091°

6.2 Preparação para medições

Como mostra a Fig. 6.1 a Monticelita estava embutida no quartzo e foi desmembrada, utilizando a prensa **SKAY**, aplicando força suficiente apenas separação do cristal e quartzo.

Para cada tipo de medição, procedemos um tipo diferente de preparação conforme itens descritos a seguir.

6.2.1 Preparação de amostras para Absorção Ótica

Para medições de Absorção Ótica foi necessário preparar no mínimo 5 laminas a partir da amostra de Monticelita. As laminas foram cortadas perpendicularmente ao eixo de crescimento do cristal na serra diamantada **ISOMET 1000**, levando-se em consideração a espessura mínima de corte para não fraturar o material durante o corte. Inicialmente as laminas foram cortadas com espessura de 2 mm e com

tamanho em torno de 4mm x 4mm. Este área da amostra foi o melhor possível obtido através da formato do cristal natural.

Conseguido o corte de sete amostras a partir do cristal natural, partimos então ao desgaste do material para chegar na espessura desejada de entre 1,0 e 1,5 mm. Para isto utilizamos um lapidador (**Lapiart**) com dois tipos de pedras abrasivas e velocidade variável atingindo até 3500 rpm.

As laminas foram desgastadas até atingir uma espessura de 1,5 mm, da seguinte forma: primeiro desgastar o material mais rapidamente através da pedra abrasiva mais grossa e logo após terminar o polimento das faces na pedra mais fina destinada a este propósito. Em todas estas etapas de desgaste e polimento o material da amostra era banhado em água, e o processo era controlado, variando a velocidade do lapidador.

As medições de Absorção Ótica, foram feitas no equipamento CARY Variam 500.

6.2.2 Pulverização da amostras para outras medições

Uma porção da amostra foi pulverizada com a finalidade: possibilitar a análise de elementos químicos e concentração de óxidos do cristal e a outra, prover medições de Termoluminescência, Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Utilizando conjunto de peneiras de malha de inox 80-180, foi feito o peneiramento para separação granulométrica das amostras ocorreu da seguinte forma:

Grãos abaixo de 0,080 mm (80 µm): Estes grãos foram utilizados para análise de elementos químicos presentes na amostra. Esta medição foi executado no equipamento ELAN 6100 ICP/MS (Perkin Elmer).

Grãos entre de 0,080 e 0,180 mm (80 a 180 µm): Estes grãos foram utilizados para as seguintes medições:

- Medição de **EPR** utilizando cerca de 300 mg para cada medição. Todas as medições de EPR foram feitas no equipamento **Bruker EMX**.
- Medição de **TL** utilizando cerca de 5 mg para cada medição. Todas as medições de TL foram feitas no equipamento **Harshaw modelo 4500**, utilizando taxa de aquecimento (β) de 4 °C/s.
- Medição de Fluorescência de raio-X utilizando 1300 mg de material. Estas medições foram feitas no equipamento **PANalytical**, pertencente à Escola Politécnica da USP.

Para medição de massas das amostras utilizamos a Balança analítica AG204

6.2.3 Amostras irradiadas:

As irradiações gama das amostras foram feitas no **CTR – Centro de Tecnologia das Radiações – IPEN**, conforme nossa solicitação. Utilizando dois tipos de fontes de ^{60}Co ; fonte Panorâmica (doses baixas) com uma taxa de dose de 39,4 Gy/h⁵⁾ e fonte Gamma Cell (doses altas), com uma taxa de dose de 1,89 kGy/h, foram feitas as irradiações como programado.

As amostras são preparadas com a quantidade de material necessário para concluir o número de medições, conforme planejado. O material fica acondicionado em pequenos envelopes de papel vegetal lacrado e posteriormente coberto por uma fina camada de papel alumínio para evitar que espectro de luz ambiente venha a interagir com amostra irradiada.

⁵⁾ 1 Gy = 1 joule.Kg⁻¹

6.2.4 Amostras com processo de recozimento

A energia térmica provoca modificações nas redes cristalinas dos cristais, fazendo a dissolução ou formação de agregados, migração de defeitos pontuais ou desarmadilhamento de portadores de carga (elétrons ou buracos) e também, conhecida a formação de vacâncias.

Foram feitos tratamento térmicos em 200, 400, 800 e 900 e 1100 °C para observar a mudança no comportamento de amostras.

As amostras utilizadas para recozimento são as mesmas utilizadas para EPR, com granulometria de 80 a 180 μm . Processo de recozimento consiste basicamente em definir em que temperaturas máximas se quer recozer a amostra pulverizada;

É usada uma quantidade material necessário para medições (normalmente 300 mg para EPR) no cadinho e introduzir o material dentro do forno.

Deixar o material por aproximadamente 60 minutos dentro do forno e retirar-lo até o resfriamento ambiente, e em geral, resfriando-o rapidamente.

6.3 Equipamentos usados

6.3.1 Espectrômetro Bruker EMX,

Equipamento pertencente IFUSP no Laboratório do grupo de Biofísica. Este Bruker EMX opera na **banda X (9,5 GHz)**, com frequência do campo de modulação de 100 **kHz**, e utiliza a cavidade retangular modelo ER 4102ST. O equipamento pode ser visualizado na fig. 6.4.

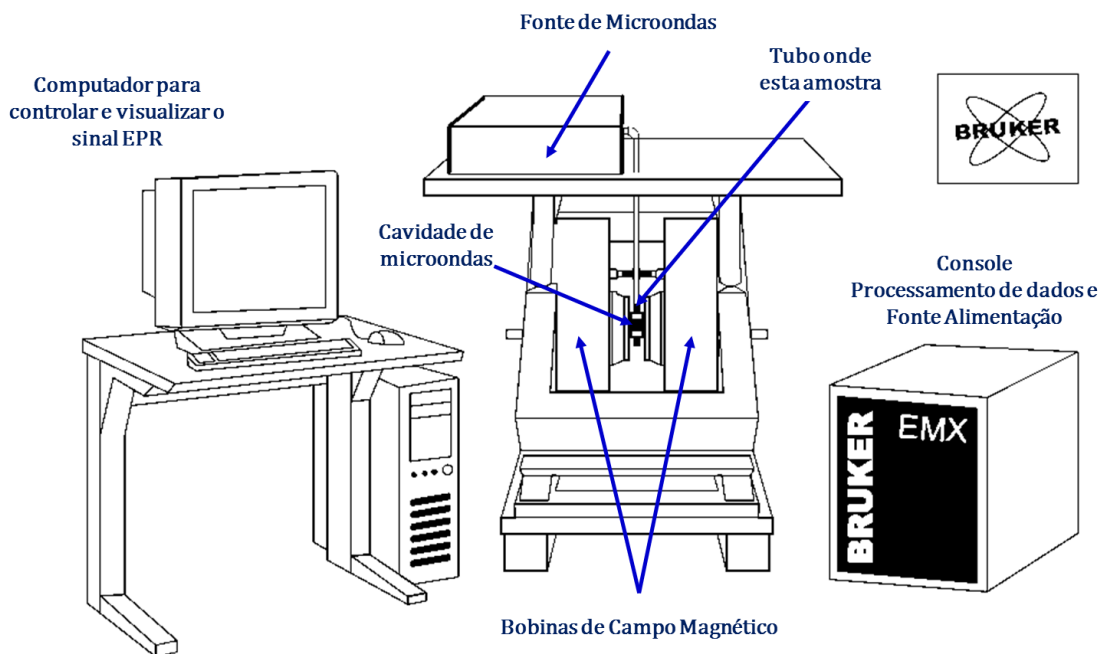


Figura 6.4: Espectrômetro Bruker EMX.

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

Seus componentes básicos são: Bobina de campo magnético (eletroímã); Fonte de microondas; a cavidade ressonante; e o sistema de detecção de microondas.

6.3.2 CARY Variam 500

Para todas medidas de refletância e absorção ótica utilizamos um espectrômetro Varian Cary 500 UV-Vis-NIR, que opera na faixa de 175 a 3500 nm para absorção ótica e de 250 a 2500 nm para as medidas de refletância. O espectrofotômetro tem uma lâmpada de deutério, que é empregada para região UV e uma lâmpada de quartzo-halogênio usada para a região visível e infravermelho

próximo. O feixe da fonte do espectrofotômetro passa por um monocromador antes de atingir a amostra. As medidas foram sempre efetuadas à temperatura ambiente.

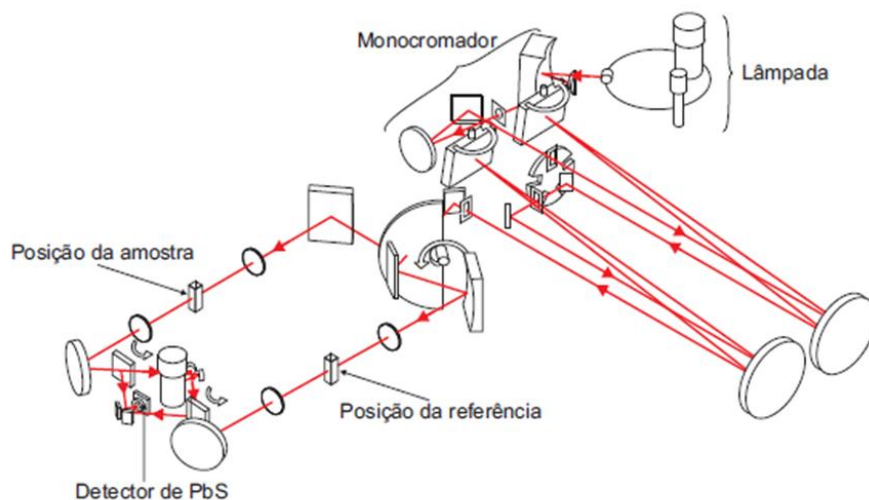


Figura 6.5: Espectrômetro **Cary Variam 500** para as medidas de absorção ótica.

Na absorção ótica, o feixe proveniente da fonte do espectrofotômetro se divide em dois, sendo que um deles atravessa a amostra e o outro o meio de referência, fig. 6.5. Os espectros de absorção podem ser espectros relativos, cujo meio de referência pode ser outro cristal ou espectros absolutos, cujo meio de absorção é o ar, como foi utilizado em nossos experimentos. As amostras, cuja absorção ótica, se quer medir são fixadas a uma placa de alumínio com um orifício de $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$. Esse porta-mostra é encaixado em uma moldura fixa ao compartimento de amostra e uma placa similar é colocada na posição de referência. Os espectros são registrados por um computador por intermédio de um detector e a detecção é realizada por uma válvula fotomultiplicadora (175 - 700 nm) e um diodo de PbS na faixa de 700 - 3300 nm.

6.3.3 Harshaw modelo 4500

Harshaw TL Reader model 4500 pertencente ao laboratório do LACIFID/DFN USP (fig. 6.6) é equipado com dois tubos fotomultiplicadores, os quais podem medir os sinais luminescentes de maneira independente. O leitor é controlado pelo software WinREMS que foi adquirido junto com o próprio equipamento. A taxa de aquecimento utilizada para todas as leituras foi de $4\text{ }^{\circ}\text{C/s}$.

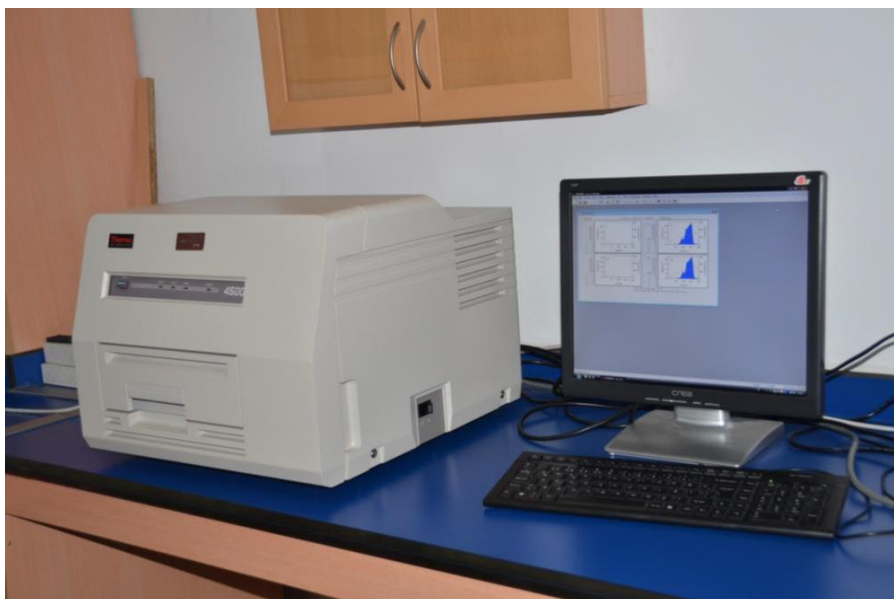


Figura 6.6: Leitor TL Harshaw 4500.

6.3.4 Forno de recozimento

Forno montado no Laboratório do LACIFID, com potência capaz de atingir 1200 °C, utilizando controlador eletrônico de temperatura e termopar acoplado.



Figura 6.7: Forno para recozimento (Temperaturas até 1200 °C).

6.3.5 Balança analítica

Balança analítica AG204 METTLER TOLEDO

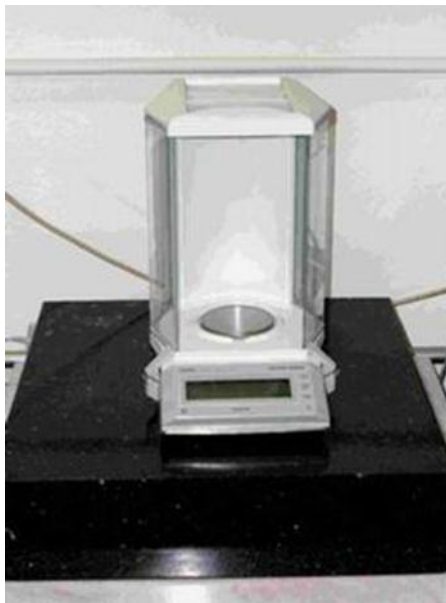


Figura 6.8: Balança tipo **AG204 METTLER TOLEDO**.

6.3.6 Cortadora de precisão

Cortadora de precisão com serra diamantada ISOMET 1000, BUEHLER



Figura 6.9: Cortadora de precisão **ISOMET 1000, BUEHLER**.

6.3.7 ICP - MS.

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) modelo ELAN 6100 ICP/MS. Fabricado pela Perkin Elmer.



Figura 6.10: Espectrômetro de Massa por plasma - ICP - MS.

6.3.8 Prensa SKAY

Prensa de 0 até 15 toneladas.



Figura 6.11: Prensa SKAY.

6.3.9 Lapidador

Lapidador e polidor Lapidart



Figura 6.12: Equipamento de polimento **Lapidart**.

6.3.1 Outro equipamento utilizado

Espectrômetro por Fluorescência de raio-X modelo **PANalytical**, pertencente à Escola Politécnica da USP.

7. Resultado Experimentais

7.1 Resultados

A amostra Monticelita, foi submetida à análise de elementos químicos, fluorescência de raio-X, e medições de: Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Termoluminescência (TL), e investigar se este mineral comporta-se como dosímetro.

7.2 Análise de elementos químicos – ICP-MS

Utilizamos cerca de 1000 mg da amostra com granulometria menor que 80 µm para análises dos elementos no espectrômetro de massas ICP-MS. O sumário do resultado está disposto a seguir:

Tabela 7.1: Elementos encontrados na amostra (% peso)

Mg	Fe	Al	Ca	Cr	Mn
18,34	6,89	0,00352	11,31	0,68	0,46

Devido a presença de Ca na amostra e a elevada incerteza em teores % por ICP-MS tivemos que analisar a amostras por Fluorescência de Raio-X para obtermos a concentração dos óxidos com melhor precisão.

7.3 Fluorescência de Raio-X

Foi realizado análise de fluorescência de Raio-X no espectrômetro da Escola Politécnica utilizando cerca de 1300 mg de pó com granulometria entre 80 e 180 µm.

A seguir mostramos o resultado obtido através da amostra de Monticelita enviado a Politécnica.

Tabela 7.2: Óxidos encontrados na amostra (% peso)

Óxidos	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO
Concentração	42,10	33,40	10,90	8,330	1,10	0,442	0,285

7.4 Espectro EPR da Monticelita

A amostra forma medidas (granulometria de 80-180 μm) na quantidade de 300 mg de material para cada ponto obtendo o espectro de EPR, verificarmos quais os íons que apresentam sinais característicos. Na figura a seguir mostramos o espectro medido.

7.4.1 Espectro da Monticelita

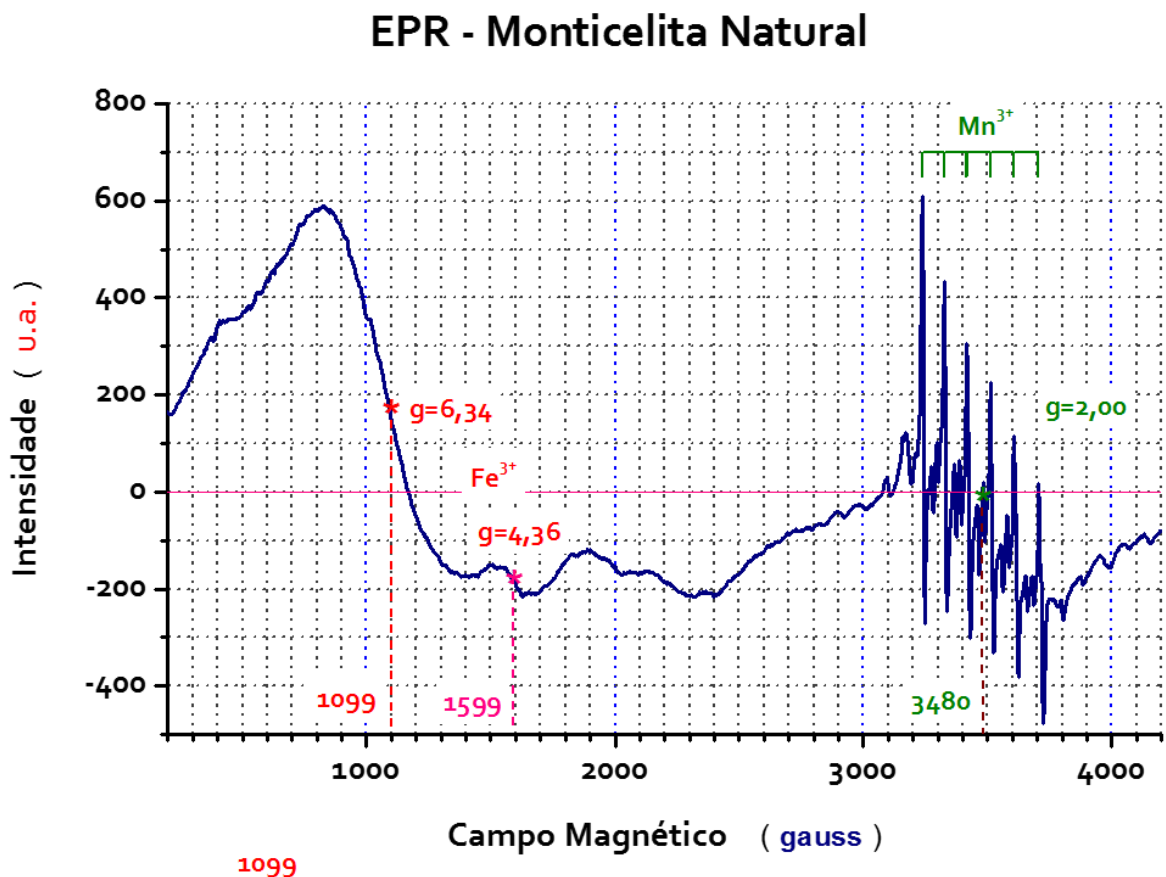


Figura 7.1: Espectro geral EPR referente a Monticelita.

7.4.2 Calculando o valor de g para Fe^{3+}

Calculando o valor g = fator espectroscópico foi calculado em 1099 gauss

$$g = \frac{h \times \nu}{\beta \times H} - 0,0067 = \frac{6,63 \times 10^{-27} \times 9,762 \times 10^9}{9,27 \times 10^{-21} \times 1099} - 0,0067 = 6,34$$

Calculando o valor g = fator espectroscópico foi calculado em 1599 gauss

$$g = \frac{h \times \nu}{\beta \times H} - 0,0067 = \frac{6,63 \times 10^{-27} \times 9,762 \times 10^9}{9,27 \times 10^{-21} \times 1599} - 0,0067 = 4,36$$

O valor g = fator espectroscópico do Fe^{3+} em 3480 gauss e mesmo do Mn^{2+} . vide item 7.4.3 a seguir.

7.4.3 Calculando o valor g para Mn^{2+}

Calculando o valor g = fator espectroscópico foi calculado em 3480 gauss

$$g = \frac{h \times v}{\beta \times H} - 0,0067 = \frac{6,63 \times 10^{-27} \times 9,762 \times 10^9}{9,27 \times 10^{-21} \times 3480} - 0,0067 = 2,00$$

No centro da interação hiperfina, o valor de $g=2,00$ conforme calculado a partir do espectro EPR tirado da amostra de Monticelita.

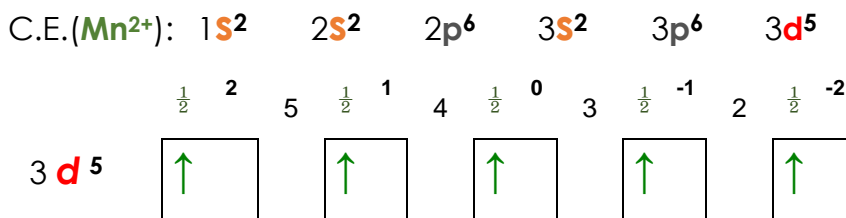
Nota: O fator de correção utilizado (0,0067) na formula acima é obtido através da diferença de medidas obtida no espectrômetro Bruker EMX, com DPPH ($g=2,0036$).

$$\text{Fator de correção} = \text{Medida } g \text{ do DPPH} - g \text{ (DPPH)} = 2,0103 - 2,0036 = 0,0067$$

DPPH = α Diphenyl - β Picril-hidrazill

7.4.4 Calculando parâmetros dos íons Mn^{2+} e Fe^{3+}

Mn^{2+} (ion positivo) perdeu 2 elétrons N° elétrons = $25-2=23 \Rightarrow$ orbitais com 23 elétrons



$$L = 2 \times (1) + 1 \times (1) + 0 \times (1) - 1 \times (1) - 2 \times (1) = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 0$$

$$S = [\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}] = 5 \times \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$$

$$I = L + S = 0 + \frac{5}{2} = \frac{5}{2}$$

Termo espectroscópico $L = 0 \Rightarrow S$



$$L = \begin{cases} 0 & \Rightarrow S \\ 1 & \Rightarrow P \\ 2 & \Rightarrow D \\ 3 & \Rightarrow F \end{cases}$$

Podemos calcular também o fator espectroscópico do Mn^{2+} através fórmula de Landé (equação 4.3):

$$I = \frac{5}{2} \Rightarrow g = 1 + \frac{\left[\frac{5}{2} \times \left(\frac{5}{2} + 1\right)\right] - [0 \times (0 + 1)] + \left[\frac{5}{2} \times \left(\frac{5}{2} + 1\right)\right]}{2 \times \frac{5}{2} \times \left(\frac{5}{2} + 1\right)} = 1 + 1 = 2$$

Fe^{3+} íon ferro com mesma configuração eletrônica do Mn^{2+} ($3d^5$), apresenta o mesmo valor de S , L , I e g , conforme calculado no item 7.4.4.

7.5 Absorção Ótica da Monticelita

Foram mediadas 8 amostras em forma de lamínas com dimensões de 4 mm x 4 mm e espessura de 1,5 mm e a forma e posicionamento dos picos de cada uma delas são idênticos e desta maneira, formamos uma única curva representativa para análise. O espectro de Absorção Ótica da Monticelita pode ser visto na fig. 7.2.

7.5.1 Absorção Ótica da amostra

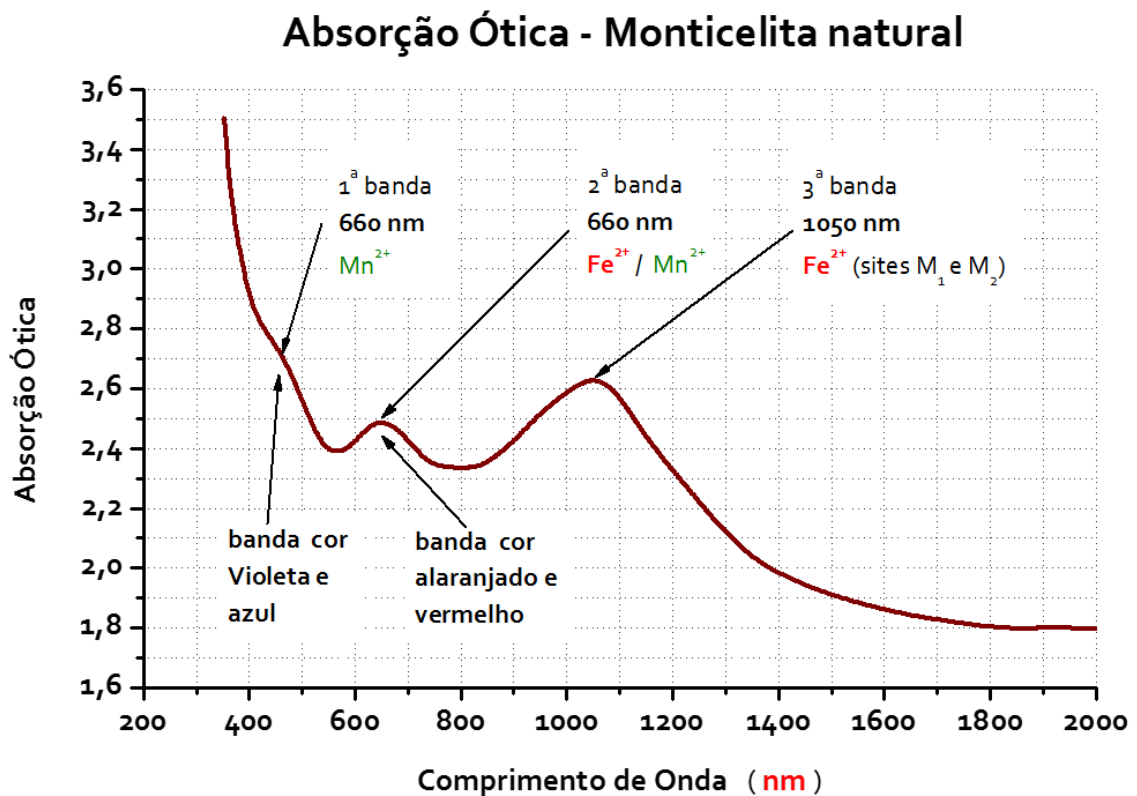


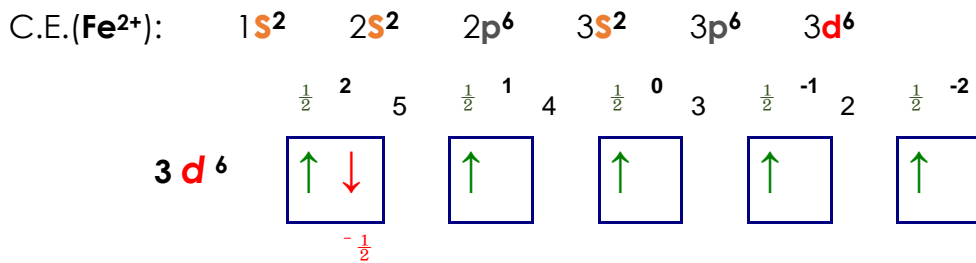
Figura 7.2: Espectro de Absorção Ótica da Monticelita.

7.5.2 Transição do íon de Fe²⁺

Para explicar as transições de energia elaboramos o diagrama de Tanabe-Sugano referente ao íon de Fe²⁺. Vide fig. 7.3.

Configuração eletrônica do íon Fe²⁺

Fe²⁺ (íon positivo) perdeu 2 elétrons N° elétrons = 26-2=24 ⇒ orbitais com 24 elétrons



$$L = 2 \times (1 + 1) + 1 \times (1) + 0 \times (1) - 1 \times (1) - 2 \times (1) = 4 + 1 + 0 - 1 - 2 = 2$$

$$S = [\frac{1}{2} - \frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}] = 4 \times \frac{1}{2} = 2$$

$$J = L + S = 2 + 2 = 4$$

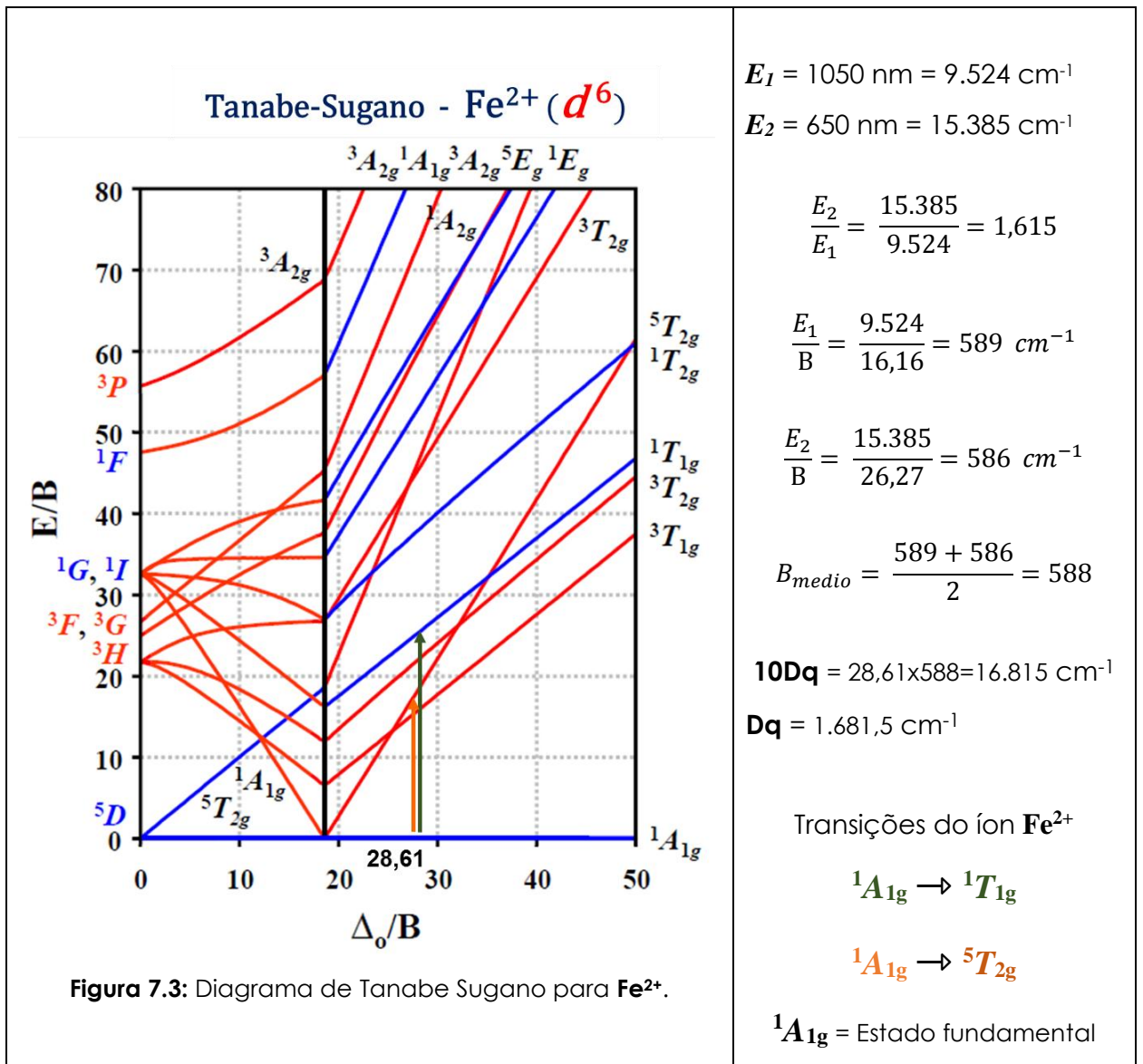
$$J = L - S = 2 - 2 = 0$$

Termo espectroscópico L = 2 ⇒ D



$$L = \begin{cases} 0 & \Rightarrow S \\ 1 & \Rightarrow P \\ 2 & \Rightarrow D \\ 3 & \Rightarrow F \end{cases}$$

7.5.3 Diagrama de Tanabe Sugano para Fe²⁺

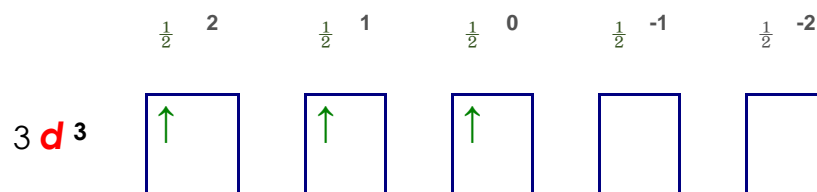


Para confirmar as transições de níveis do íon Cr³⁺, fizemos o diagrama de Tanabe-Sugano para identifica-lo, conforme mostra fig. 7.4.

Configuração eletrônica do íon Cr³⁺

Cr³⁺ (íon positivo) perdeu 2 elétrons Nº elétrons = 24-3=21 ⇒ orbitais com 21 elétrons

C.E.(Cr³⁺): 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d³



$$L = 2 \times (1) + 1 \times (1) + 0 \times (1) - 1 \times (0) - 2 \times (0) = 2 + 1 + 0 - 0 - 0 = 3$$

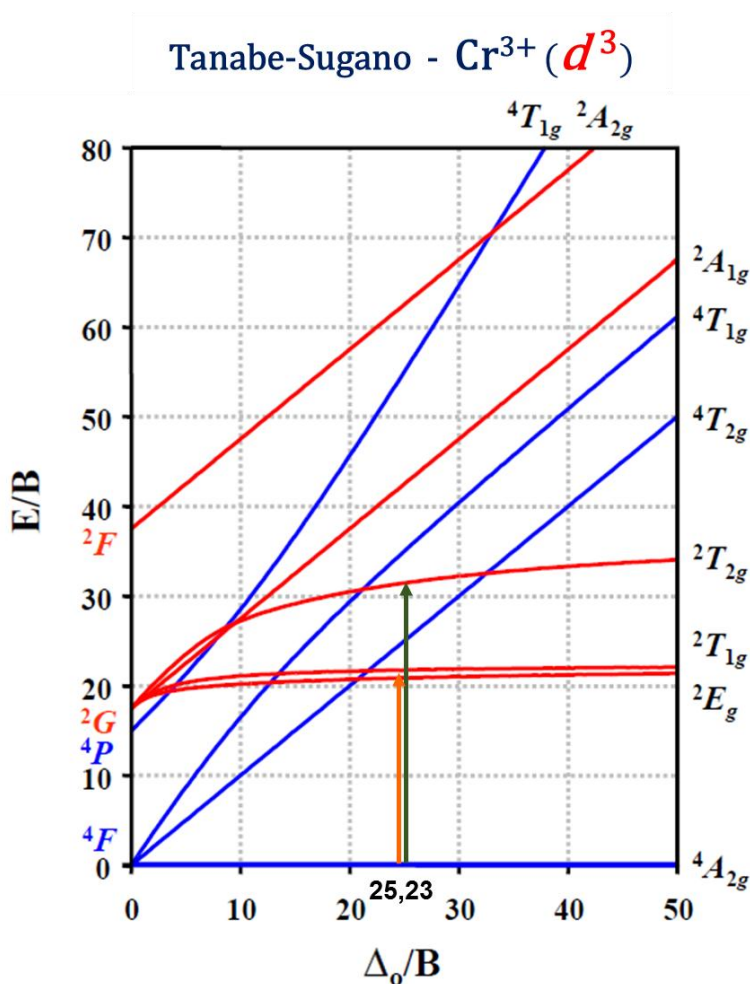
$$S = [\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}] + [0] + [0] = 3 \times \frac{1}{2} = 3/2$$

$$J = L + S = 3 + 3/2 = 9/2$$

Termo espectroscópico $L = 3 \Rightarrow F$

$${}^4 F_{9/2} \quad L = \begin{cases} 0 & \Rightarrow S \\ 1 & \Rightarrow P \\ 2 & \Rightarrow D \\ 3 & \Rightarrow F \end{cases}$$

7.5.4 Diagrama de Tanabe Sugano para Cr^{3+}



$$E_1 = 660 \text{ nm} = 15.152 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_2 = 450 \text{ nm} = 22.222 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{22.222}{15.152} = 1,467$$

$$\frac{E_1}{B} = \frac{15.152}{21,72} = 698 \text{ cm}^{-1}$$

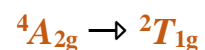
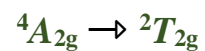
$$\frac{E_2}{B} = \frac{22.222}{31,56} = 704 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{medio} = \frac{698 + 704}{2} = 701$$

$$10Dq = 25,23 \times 701 = 17.683 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 1.768,3 \text{ cm}^{-1}$$

Transições do íon Cr^{3+}



${}^4A_{2g}$ = Estado fundamental

Figura 7.4: Diagrama de Tanabe Sugano para Cr^{3+} .

7.6 Termoluminescência da Monticelita

7.6.1 TL Monticelita natural

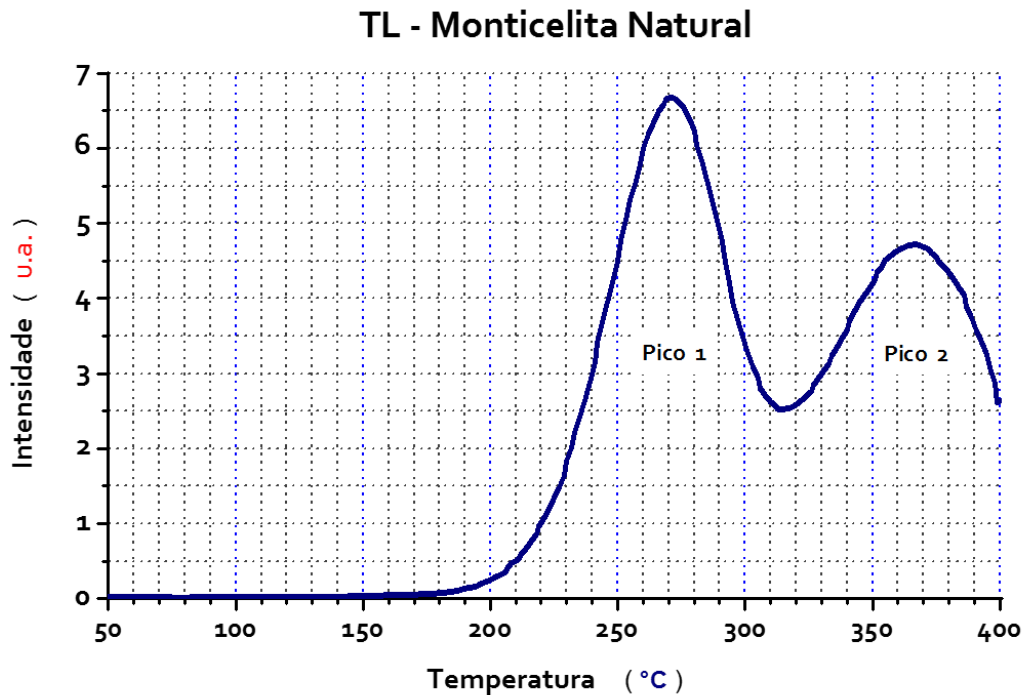


Figura 7.5: Curva de emissão de TL da Monticelita Natural.

A Monticelita natural possui um pico maior com centro na temperatura de 271 °C e outro menor na temperatura de 366 °C.

7.6.2 Deconvolução da curva TL natural

Como a curva da Monticelita não apresenta picos compostos, ou seja, a decomposição do pico principal em outros menores, a deconvolução foi feita para verificar os parâmetros de energia de ativação e fator de frequência. O gráfico da deconvolução pode ser visto na fig. 7.6. O processo para obter a deconvolução foi feito através do programa específico, com já mencionado no item 3.10.6.

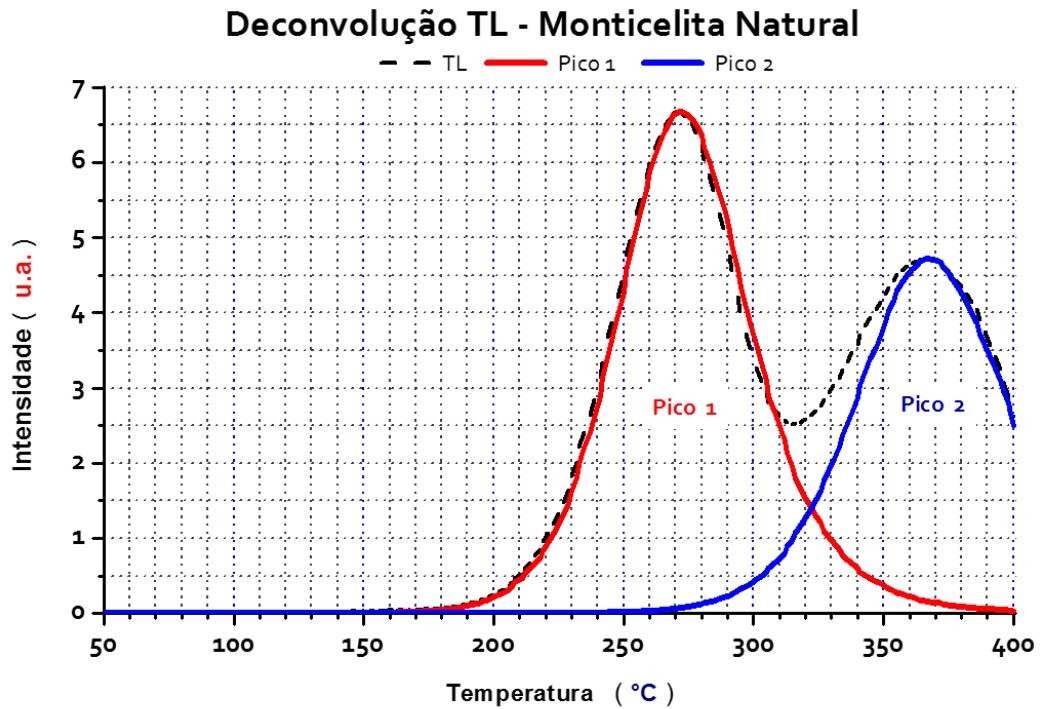


Figura 7.6: Deconvolução da curva de emissão de TL natural.

Para cálculo do δ utilizaremos a seguinte equação (2.38):

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

Tabela 7.3: Dados obtidos da Monticelita Natural através da deconvolução

Pico	1	2
Curva	2ª ordem	2ª ordem
I_{max}	6,68182	4,7134
E (eV)	1,45	1,70
T_m (°C)	271	366
δ (s ⁻¹)	5,94 x 10¹²	4,72 x 10¹²

7.6.3 TL Monticelita irradiada

Fizemos amostras com doses diferentes de radiações para verificarmos a curva emissão TL, deconvolução e calcular os parâmetros. Inicialmente medimos **TL**

para doses de radiações com 30 Gy, 50 Gy, 75Gy, 100 Gy e 150 Gy conforme visto na fig. 7.7.

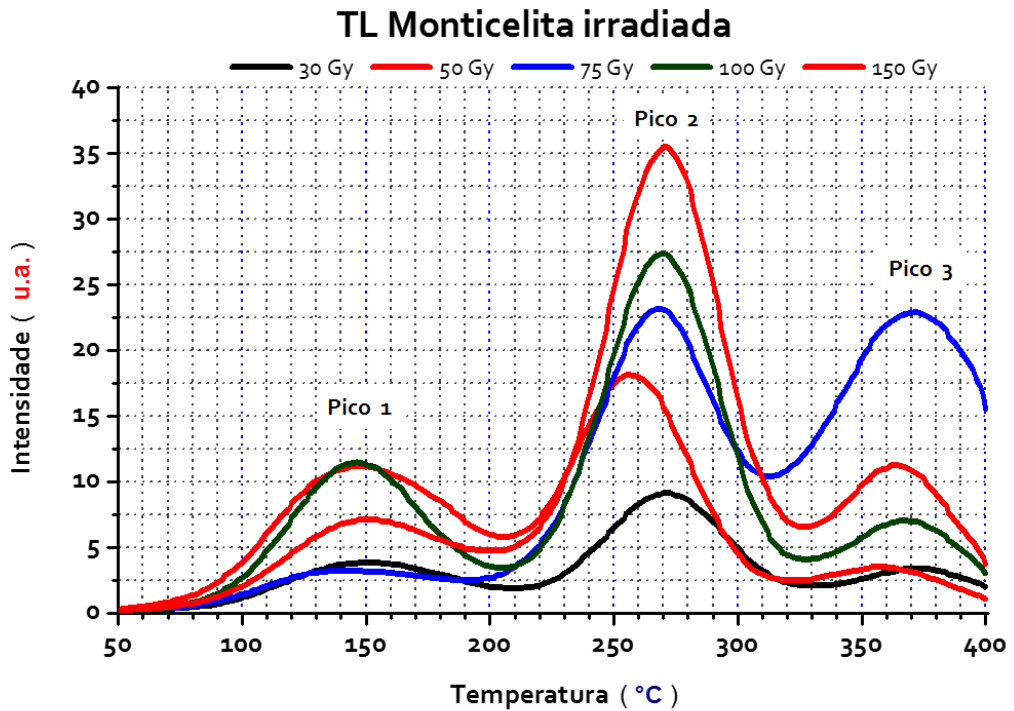


Figura 7.7: Curva de emissão de TL da Monticelita com radiações entre 30 a 150 Gy.

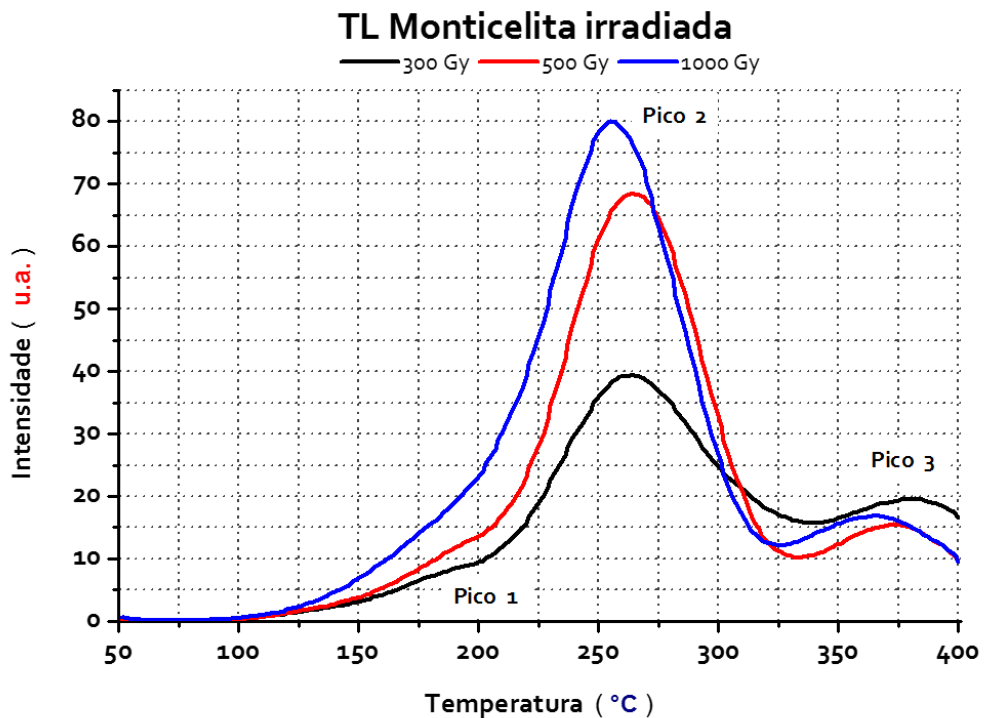


Figura 7.8: Curva de emissão de TL da Monticelita com radiações entre 300 a 1000 Gy.

Mecanismo de emissão de TL

O Mecanismo envolve o comportamento do centro do alumínio, centro do titânio com os centros E_1 será visto mais adiante no capítulo 8 “Discussões”, item 8.8.

7.6.4 Deconvolução da curva TL irradiada

Pela mesma razão já mencionada, a deconvolução foi feita apenas para obtermos a Energia de ativação e Fator de frequência.

Deconvolução da curva de 30 Gy

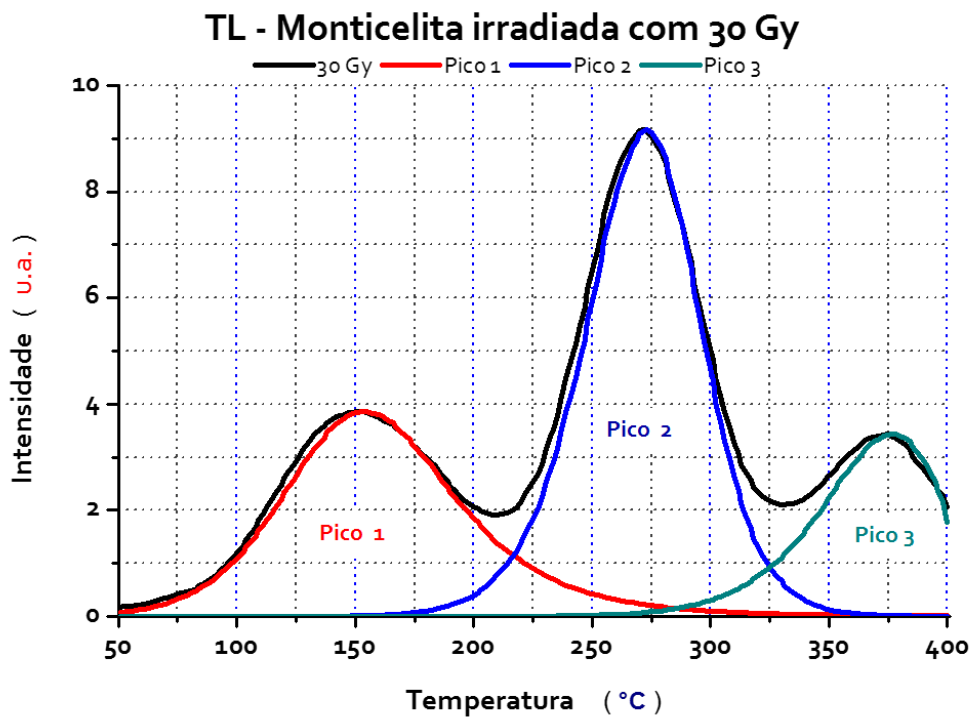


Figura 7.9: Deconvolução da curva de emissão de TL irradiado 30 Gy.

Tabela 7.4: Dados obtidos da Monticelita 30 Gy através da deconvolução

Pico	1	2	3
Curva	2ª ordem	Ordem geral	2ª ordem
I_{max}	3,86141	9,16922	3,43412
E (eV)	0,58	1,34	1,55
T_m (°C)	153	272	375
s (s ⁻¹)	1,06 x 10 ⁶	4,98 x 10 ¹¹	1,88 x 10 ¹¹

Deconvolução da curva de 50 Gy

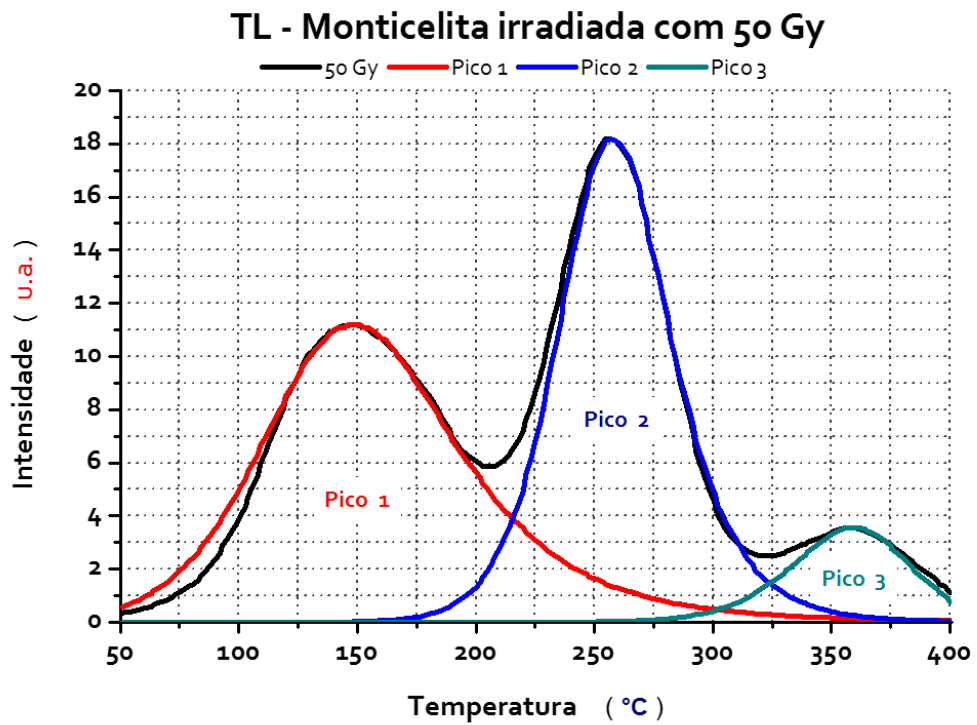


Figura 7.10: Deconvolução da curva emissão de TL irradiado 50 Gy.

Tabela 7.5: Dados obtidos da Monticelita 50 Gy através da deconvolução

Pico	1	2	3
Curva	2ª ordem	2ª ordem	Ordem geral
I_{max}	3,86141	9,16922	3,43412
E (eV)	0,50	1,45	1,70
T_m (°C)	147	257	358
s (s ⁻¹)	1,29 x 10 ⁵	1,42 x 10 ¹³	7,32 x 10 ¹²

Deconvolução da curva de 100 Gy

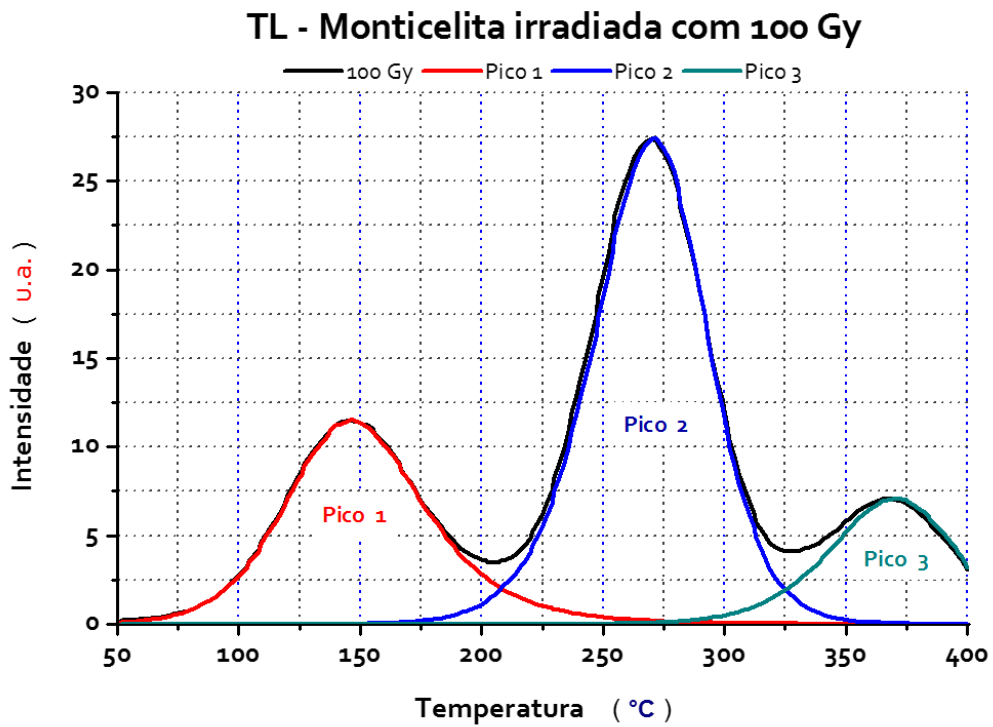


Figura 7.11: Deconvolução da curva emissão de TL irradiado 100 Gy.

Tabela 7.6: Dados obtidos da Monticelita 100 Gy através da deconvolução

Pico	1	2	3
Curva	2ª ordem	Ordem geral	Ordem geral
I_{max}	11,48517	27,41101	7,07744
E (eV)	0,75	1,35	1,70
T_m (°C)	146	270	369
s (s ⁻¹)	2,03 x 10 ⁸	6,95 x 10 ¹¹	4,09 x 10 ¹²

7.6.5 Calculando parâmetros através método T_m vs T_{stop}

Foi feito o método de T_m vs T_{stop} , na Monticelita com dose de 1 kGy. Neste método utilizamos tratamento térmico a cada 10 °C, conforme a curva TL na fig. 7.12.

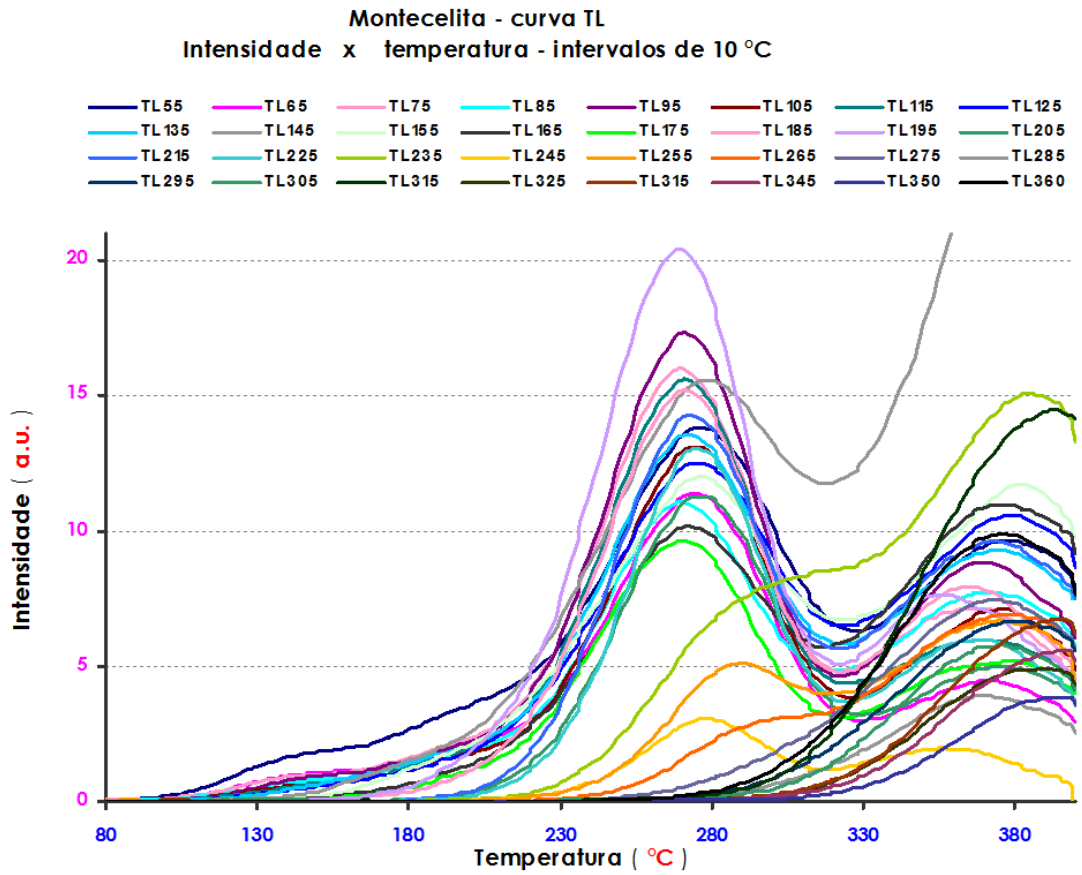


Figura 7.12: Curva de emissão de TL com radiações da Monticelita.

Do gráfico da curva T_m vs T_{stop} confirmamos apenas dois picos, conforme fig. 7.13.

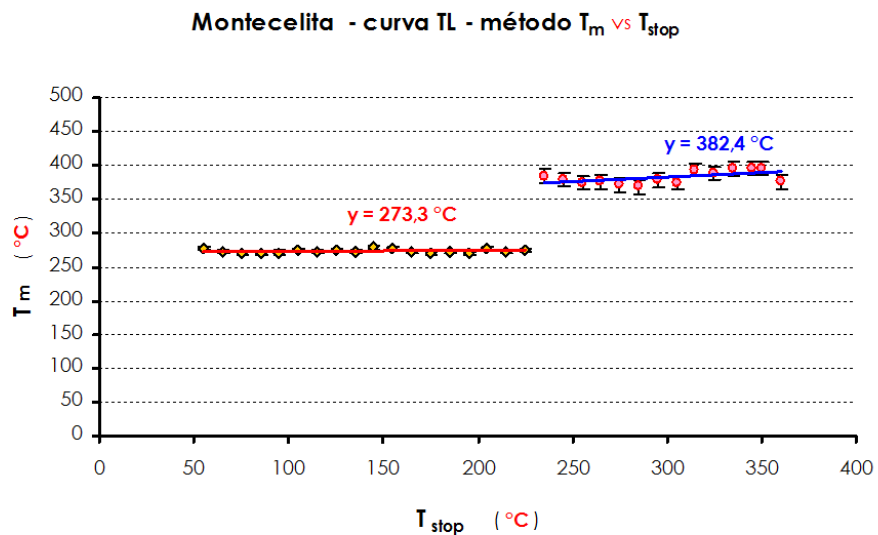


Figura 7.13: Gráfico $T_m \times T_{stop}$ referente TT da Monticelita irradiada com 1 kGy.

7.6.6 Calculando parâmetros através método várias taxas de aquecimento

Fizemos irradiação na Monticelita com dose de 1 kGy para aplicação metodologia diferentes taxas. Aplicamos as taxas de aquecimento: 2 °C/s, 4 °C/s, 6 °C/s, 8 °C/s, 10 °C/s e 12 °C/s concluindo a curva de emissão TL feita conforme mostrado na fig. 7.14.

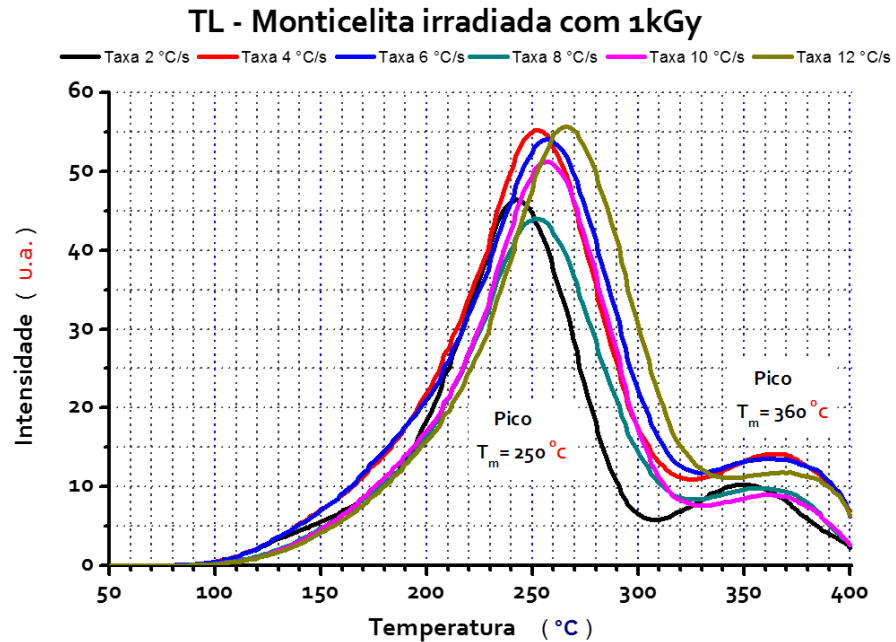


Figura 7.14: Gráfico método diferentes taxas referente da Monticelita irradiada com 1 kGy.

Tabela 7.7: Dados obtidos a através diferentes taxas em 250 °C -Monticelita irradiada 1kGy

$I_{(TL)}$ maximo	T_m (K)	β (K)	Ordem	$\ln \left[I_m^{b-1} \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right)^b \right]$	$\frac{1}{T_m}$	$\frac{E}{k}$	E (eV)	\mathcal{S} (s ⁻¹)
46,41206	515,15	2	2	27,42909751	0,001941182	14130,1	1,22	1,22375E-12
55,23811	524,15	4	2	26,28617597	0,001907851	13777,9	1,19	3,83759E-12
54,07746	530,15	6	2	25,49953854	0,001886259	13518,58	1,17	8,42735E-12
44,00713	524,15	8	2	24,67258015	0,001907851	12932,13	1,12	1,92679E-11
51,23333	530,15	10	2	24,42385995	0,001886259	12948,31	1,12	2,47088E-11
55,65348	539,15	12	2	24,20930661	0,001854771	13052,45	1,13	3,06219E-11

Tabela 7.8: Dados obtidos através diferentes taxas em 360 °C Monticelita irradiada 1kGy

$I_{(TL)}$ 2o pico	T_m (K)	β (K)	Ordem	$\ln \left[I_m^{b-1} \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right)^b \right]$	$\frac{1}{T_m}$	$\frac{E}{k}$	E (eV)	\mathcal{S} (s ⁻¹)
9,54970	633,15	2	2	26,67304456	0,001579405	16888,04	1,46	2,60642E-12
14,10131	633,15	4	2	25,67650814	0,001579405	16257,08	1,40	7,06048E-12
13,50538	633,15	6	2	24,82239878	0,001579405	15716,3	1,36	1,65871E-11
9,75331	633,15	8	2	23,92155328	0,001579405	15145,93	1,31	4,08321E-11
8,97049	633,15	10	2	23,39159956	0,001579405	14810,39	1,28	6,93677E-11
11,65965	633,15	12	2	23,28915014	0,001579405	14745,53	1,27	7,68512E-11

7.6.7 Curva de Dosimetria da Monticelita

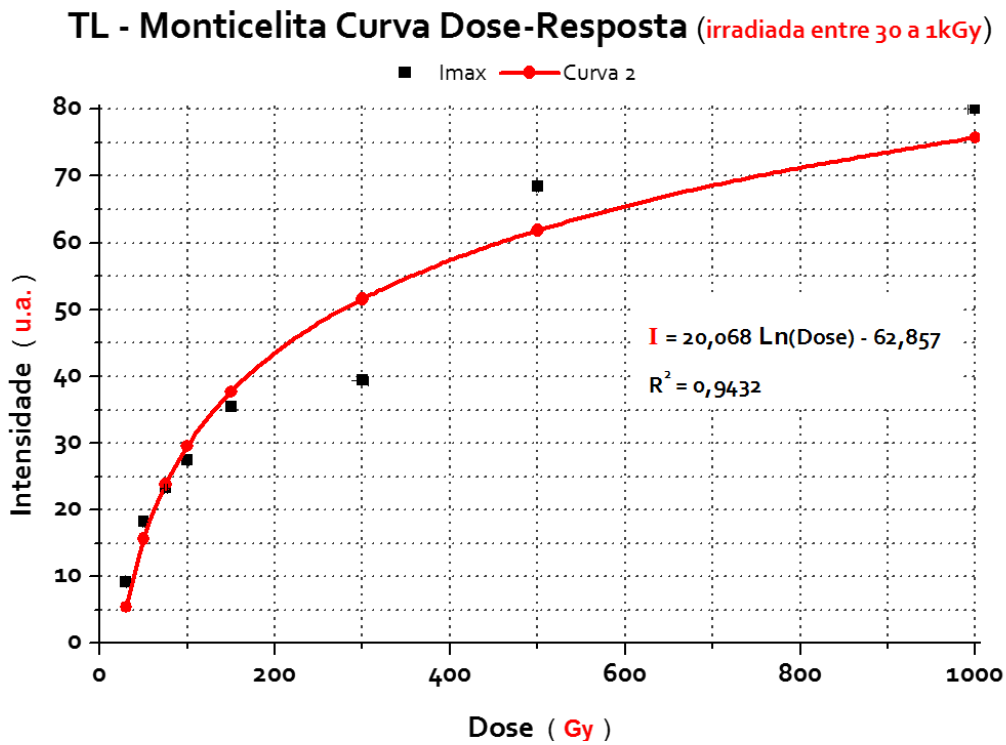


Figura 7.15: Gráfico curva dose-resposta da Monticelita irradiada 30 Gy até 1 kGy.

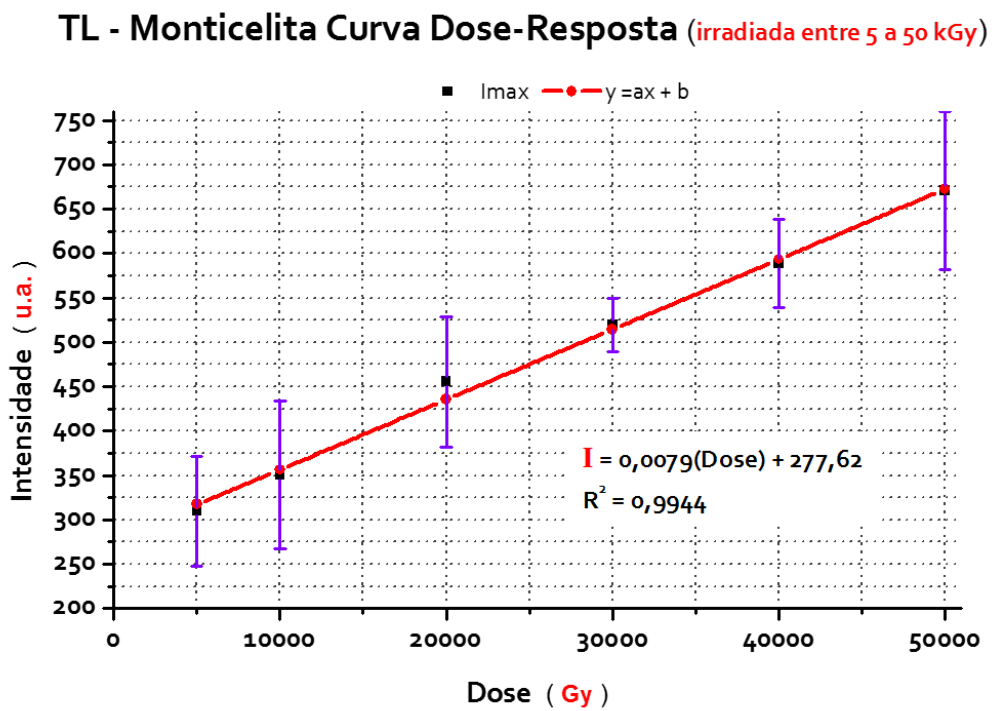


Figura 7.16: Gráfico curva dose-resposta da Monticelita irradiada 5 kGy até 50 kGy.

7.6.8 Medições de EPR em amostras recozidas

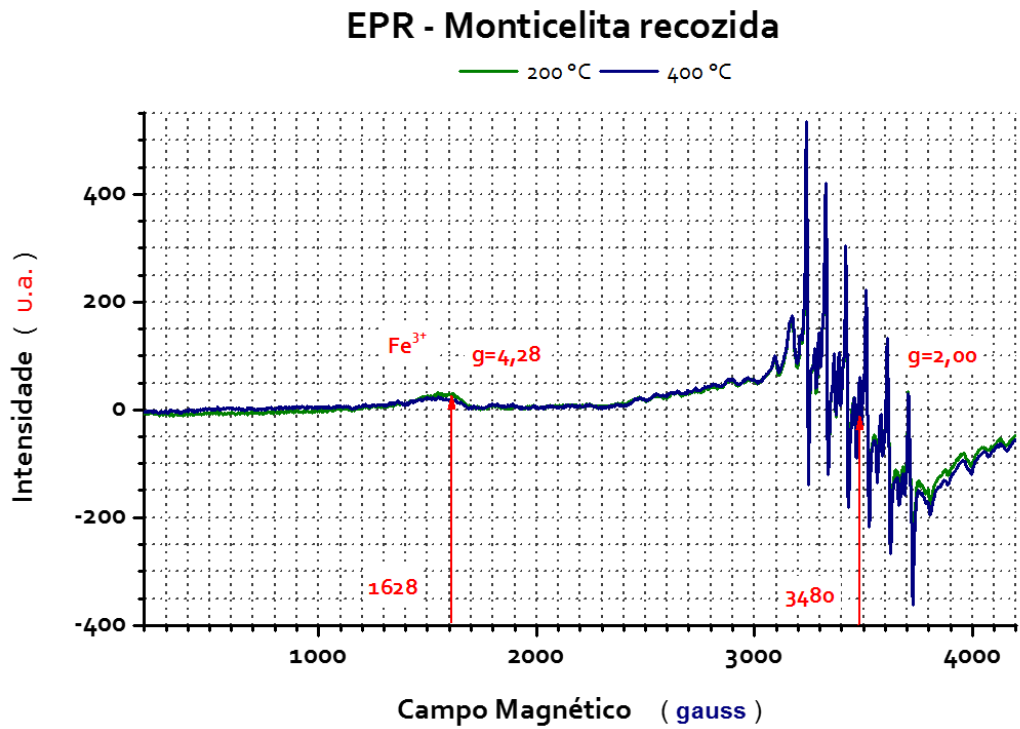


Figura 7.17: Espectro de EPR da Monticelita com recozimento de 200 e 400 °C.

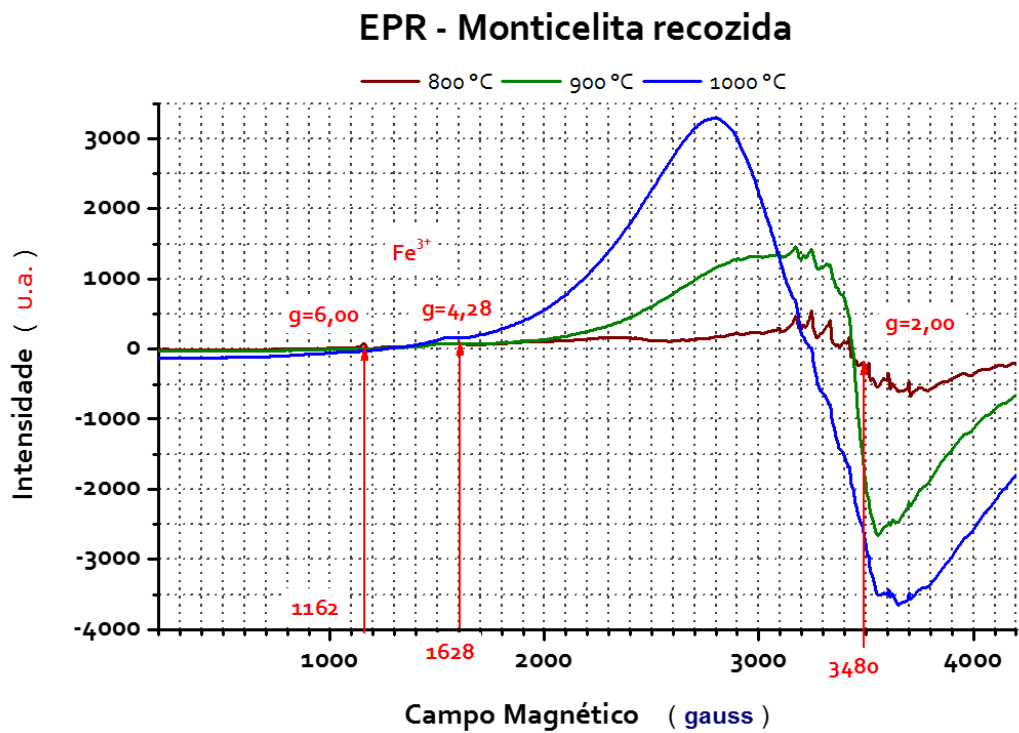


Figura 7.18: Espectro de EPR da Monticelita com recozimento de 800, 900, 1000 e 1100 °C.

8. Discussões

8.1 ICP-MS

Analises dos elementos no espectrômetro de massas ICP-MS foram feitas apenas com a finalidade de sabermos quais elementos químicos que amostra possuía. O resultado da análise está disposto na tabela 7.1. Mostrou a presença de **Ca** (cálcio).

8.2 XRF

Na tabela 7.2, na fluorescência de Raio-X mostrou que a amostra possui além dos óxidos comum ao grupo da olivina apresenta também grande quantidade de **Ca** o que nos dá a convicção de que esta amostra se enquadra na classificação de Monticelita.

8.3 EPR da Monticelita natural

Na figura 7.1, podemos observar dois fenômenos distintos ocorrendo: 1º, um sinal intenso provocado pelo cluster de íons **Fe³⁺** em 1099 gauss; 2º, em 3480 gauss temos o aparecimento de 6 linhas chamado de **interação hiperfina**, que é um fenômeno conhecido na literatura científica e 3º, junto a interação hiperfina do **Mn²⁺** observamos também mais um sinal **Fe³⁺** com uma forma ondulada presente na interação hiperfina do **Mn²⁺**, ambos ocorrendo em $g = 2,0$, conforme visto na figura 7.1 e confirmada na figura 7.17 e 7.18.

Para o valor de $g = 6,34$ é produzido pela interação magnética de um cluster de íons de **Fe³⁺** proveniente dos óxidos **Fe₂O₃** (hematita). (Ikeya, M. (1993)

Aparecimento de um sinal menor em 1599 gauss produzido pelo dipolo de **Fe³⁺** em $g = 4,36$. (Ikeya, M. (1993)

A presença de **Mn²⁺** na estrutura provocou uma interação hiperfina com 6 linhas cujo centro localiza-se a 3480 gauss conforme figura 7.1. Sendo $S = 5/2$ para íon **Mn²⁺** teremos $2S + 1 = 6$ que dão as 6 linhas no espectro.

8.4 AO da Monticelita natural

Conforme Fig. 7.2, o espectro de absorção ótica tem três diferentes bandas em torno de 450 nm, 660 nm e último em 1050 nm conforme mostra a fig. 7.2. Entre 450 nm (banda

cor violeta) e 660 nm (banda de cor alaranjado e vermelho) Como veremos mais adiante, as bandas de 450 e 660 nm são devidos as transições do Cr^{3+} do nível fundamental e dois estados excitados, restando a cor verde, cor da Monticelita.

O terceiro banda em 1050 nm é produzido pelo íon Fe^{2+} identificado nesta região característica comprimento de onda, onde encontramos literatura científica que explica a transição dos íons de ferro nos diferente pontos da rede cristalina M_1 e M_2 . Para esclarecimento os site M_1 representa o plano de simetria da rede cristalina e M_2 representa o site do plano de reflexão, conforme mostrado na fig. 1.6 do capítulo 1 deste trabalho.

No segundo pico à 650/660 nm existem transições proibidas do íon Fe^{2+} nos site M_1 e M_2 também publicadas ([Taran & Matsyuk 2013](#)) e confirmado no espectro da Absorção ótica da Monticelita.

Para explicar as transições de energia elaboramos o diagrama de Tanabe-Sugano referente ao íon de Fe^{2+} . Vide fig. 7.3.

8.5 Diagrama Tanabe-Sugano para Fe^{2+}

No diagrama da fig. 7.3 íon Fe^{2+} apresenta transições típica do ferro em 1050 nm que faz a transição do estado fundamental $^1\text{A}_{1g}$ para estado excitados $^1\text{T}_{1g}$ e $^5\text{T}_{2g}$.

8.6 Diagrama Tanabe-Sugano para Cr^{3+}

Entre 450 nm (banda cor violeta) e 660 nm (banda de cor alaranjado e vermelho) é a região onde ocorre a transição do íon Cr^{3+} , e entre estas bandas, temos a região onde resta a cor verde, o qual e responsável pela cor da Monticelita (amostra com a cor esverdeada). Na figura 7.4, íon Cr^{3+} , faz a transição a partir do estado fundamental $^4\text{A}_{2g}$ para estados excitados $^2\text{T}_{2g}$ e $^2\text{T}_{1g}$.

Baseado no diagrama podemos afirmar que íon Cr^{3+} , permite que o cristal apresente a cor verde, o que obtemos no ponto mais baixo da região da absorção com nível de energia do espectro da Monticelita em torno de 17.700 cm^{-1} e apurado no diagrama de Tanabe-Sugano em torno de 17.683 cm^{-1} .

8.7 TL Monticelita Natural

Na fig. 7.5, a Monticelita natural possui um pico maior com centro na temperatura de 271 °C e outro menor na temperatura de 366 °C.

Deconvolução TL natural

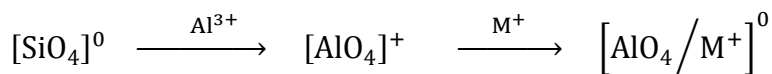
Para curva TL da Monticelita natural, foi feita a deconvolução para obtermos a quantidade de subpicos, energia de ativação e fator de frequência. O gráfico da deconvolução pode ser visto na fig. 7.6 e tabela 7.3.

8.8 TL Monticelita irradiada

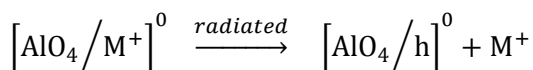
Na fig. 7.7 e 7.8, a Monticelita irradiada apresenta 3 picos diferentes, o primeiro em torno de 150 °C, o segundo em torno de 270 °C e o terceiro em torno de 370 °C.

Mecanismo de emissão de TL

Segundo *Ikeya (1993)*, em muitos minerais de silicato contendo alumínio, podemos incluir nossa amostra de Monticelita, o Si^{4+} é facilmente substituído por Al^{3+} ocasionando o desequilíbrio de carga na rede cristalina, e pelo princípio de neutralidade de cargas em um sólido, um cátion monovalente (M^+) como por exemplo, o Li^+ , Na^+ , H^+ , etc., é atraído para restabelecer a regra de neutralidade da carga. Isto é dado pela equação:



Cf. também *O'Brien (1955)* e *Hitt e Martin (1983)* quando o cristal é submetido a uma radiação, M^+ é liberado para sair, conforme equação a seguir:



$[\text{AlO}_4/\text{h}]^0$ é bem conhecido como "centro de alumínio", e é detectado por EPR a 77 K. *Toyode & Ikeya (1991)* tem mostrado um importante comportamento do centro do alumínio, centro do titânio: do centro E'_1 (elétron capturado em uma vacância-oxigênio), o resultado é mostrado na figura 7.1.

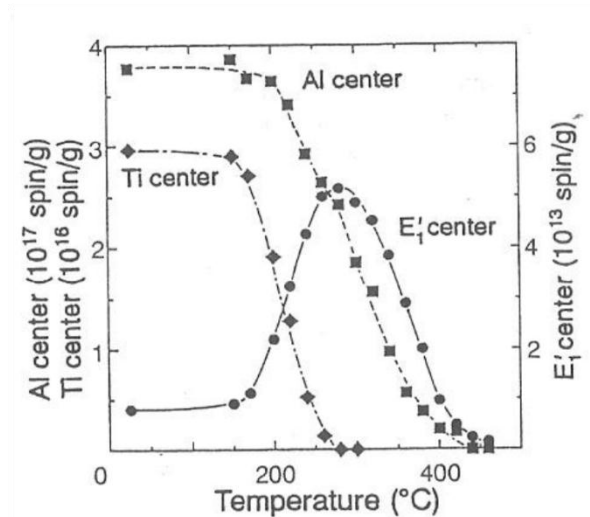


Figura 8.1: Comportamento com tratamento térmico do **Al**, **Ti** e centro E'_1 . (Rudra & Fowler, 1987)

Rudra & Fowler (1987) mostraram que em cristais contendo SiO_4 , vacâncias-oxigênio são facilmente criadas e estáveis a baixas temperaturas. Quando o cristal é irradiado, é criado grande número de pares de elétron-buraco e cada vacância-oxigênio captura dois elétrons.

Nas temperaturas a partir de ~ 150 °C até 300 °C, um elétron é liberado para recombinar com buraco no centro do alumínio ou centro do titânio emitindo luz **TL**. Aumento do número E'_1 (máximo centros em torno de 300 °C), e subindo a temperatura até 400-450 °C, os elétrons do centro E'_1 são liberados e se recombinam com buracos remanescentes no centro de alumínio, emitindo luz **TL**.

Quando o cristal é irradiado, elétrons produzidos na ionização são capturados por vacâncias de oxigênio formado os centros $[V-O^{2-}]$ que é a vacância de O^{2-} que captura 2 elétrons. Quando o centro de Ti e de Al começam a liberar o buraco, a captura de 1 buraco pelo centro $[V-O^{2-}]$ da origem ao centro E'_1 . A recombinação do buraco com o elétron emite a luz TL e da origem ao pico entre 110 e 150 °C. Este mecanismo pode explicar os três picos na curva emissão **TL**.

Deconvolução TL irradiada

Foram feitas análises para Monticelita irradiada com 30, 50, e 100 Gy. Temos os seguintes dados:

Tabela 8.1: Sumario de parâmetros obtidos com deconvolução da Monticelita irradiada

Dose	Gráfico	Pico	E (eV)	T _m (°C)	\mathcal{S} (s ⁻¹)
30 Gy	Vide fig. 7.9	1	0,58	153	1,06×10 ⁵
		2	1,34	272	4,98×10 ¹¹
		3	1,55	375	1,88×10 ¹¹
50 Gy	Vide fig. 7.10	1	0,50	147	1,29×10 ⁶
		2	1,45	257	1,42×10 ¹³
		3	1,70	358	7,32×10 ¹²
100 Gy	Vide fig. 7.11	1	0,75	146	2,03×10 ⁸
		2	1,35	270	6,95×10 ¹¹
		3	1,70	369	4,09×10 ¹²

Verificamos para pico os seguinte energias em média, E_1 entre 0,5 a 0,7 eV, E_2 entre 1,35 a 1,40 eV e E_3 entre 1,55 a 1,70 eV.

8.9 Do gráfico T_m vs T_{stop}

Pelo método podemos observar que Monticelita irradiada com 1kGy apresenta apenas dois picos, sendo o primeiro à 170 °C; o segundo à 380 °C.

8.10 Método de diferentes taxas

O curva de emissão TL da Monticelita utilizando várias taxas de aquecimento também apresenta 2 picos conforme verificado no método anterior T_m vs T_{stop}. O primeiro pico situado a 250 °C e o segundo a 360 °C. Vide Fig. 7.14 e tabelas 7.7 e 7.8 para respectivos picos.

Verificamos para pico os seguinte energias em média, E_1 entre 1,12 a 1,22 eV, E_2 entre 1,36 a 1,46 eV.

8.11 Curva TL Dose-resposta da Monticelita natural

A curva TL de dosimetria da Monticelita apresenta as curvas de dose-resposta conforme figura 7.15 para radiações baixas e figura 7.16 para radiações altas. Em altas doses de **5 – 50 kGy** a Monticelita pode ser usada como dosímetro de alta dose.

8.12 EPR com amostras recozidas

Conforme figuras. 7.17 e 7.18, obtivemos resultados interessantes.

No tratamento térmico de 200 e 400 °C o sinal do dipolo do **Fe³⁺** começa a crescer em na proporção que aumenta a quantidade de vacâncias na rede cristalina. Vide fig. 7.17.

Em torno de 1628 gauss, apare e também um pequeno sinal do **Fe³⁺** com o valor de $g = 4,28$.

No tratamento térmico a 800 - 1100 °C temos 1162 gauss o sinal de um cluster de ferro de **Fe³⁺** com $g = 6,0$ e em torno de 1628 gauss outro sinal com $g = 4,28$.

Uma transformação do agrupamento de hematitas em interação *dipolo-dipolo* pelo **Fe³⁺** em $g = 2,0$ devido à grande quantidade de vacâncias. Esta interação produz um muito grande em relação do sinal do **Mn²⁺**. Vide fig. 7.18.

9. Conclusões

1. Os resultados experimentais são suficientes para caracterizar o mineral Monticelita.
2. O espectro de EPR do mineral natural apresenta um sinal do Fe^{3+} em $g = 6,34$ numa condição anormal, g elevado. Segundo Ikeya (1991) esta condição ocorreu devido a formação de hematitas (Fe_2O_3).

Em $g = 4,36$ temos sinal menor produzido pelo dipolo do Fe^{3+} .

Em $g = 2,00$ o aparecimento de um sinal característico e conhecido como **interação hiperfina** produzida pelo íon Mn^{2+} .

Há tem um sinal Fe^{3+} em $g = 2,0$ em combinação com a interação hiperfina do Mn^{2+} .

3. O mecanismo de emissão de luz **TL** é baseado nas vacâncias de oxigênio criadas e estáveis à temperatura ambiente, que na irradiação, captura dois elétrons. A partir de 150 °C, as vacâncias liberam um elétron para centros de alumínio ou titânio emitindo luz TL e formam os centros E'_1 e à 300 °C atingem o número máximo. Subindo a temperatura até 400 °C os centros E'_1 liberam os elétrons que se recombina com centros de Alumínio emitindo luz TL. Este mecanismo é interessantes e importantes, ocorrendo durante o aquecimento para leitura TL.

A vacância de O^{2-} que captura 2 elétrons. Quando o centro de Ti e de Al começam a liberar o buraco, a captura de 1 buraco pelo centro $[\text{V}-\text{O}^{2-}]$ da origem ao centro E'_1 . A recombinação do outro elétron liberado pela O^{2-} com buracos liberados do centros Ti ou Al emite a luz **TL** e da origem ao pico entre 110 e 150 °C. Este mecanismo pode explicar os três picos na curva emissão **TL**.

4. No intervalo de 5 – 50 kGy a Monticelita apresentou uma curva *dose-resposta* que pode ser usada dosímetro de radiação de altas doses.
5. A curva de absorção ótica mostra uma banda em torno de 450 nm (na cor violeta e azul) e uma banda mais larga formada em 660 nm (região cor alaranjado e vermelho) fazendo com que estas duas bandas sejam responsáveis pela coloração esverdeada do mineral. Nesta transição de 450 a 660 nm pelo íon Cr^{3+} é o responsável pela cor do mineral.

6. Nas amostras recozidas foram confirmados a presença do íon de Fe^{3+} principalmente em temperatura altas entre 800 a 1100 °C. Temos o aparecimento de um pequeno sinal devido ao cluster de ions de Fe^{3+} em $g = 6,0$ e pequeno sinal de em $g = 4,28$ e um intenso sinal provocado pela interação do dipolo=dipolo em $g = 2,0$.
7. Os íons e suas principais transições foram identificados usando o diagrama de níveis no campo cristalino.

10. Referências Bibliográficas

- Abragam, Anatole & Bleaney, Brebis (1986) ***Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Dover Publications.*** INC. Mineola, New York, 31 East 2nd Street, Mineola, N. Y. 11501.
- Abragam, A, Bleaney B (1970) ***Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions***, Clarendon Press – Oxford, 1ª edition.
- Aitken M. J. (1985) ***Thermoluminescence Dating***, Academic Press, London.
- Aitken M. J. (1998) ***An introduction to optical Dating: The Dating of Quaternary Sediments by the Use of Photon-stimulated Luminescence***, Oxford University press, 1998.
- Ashcroft, Neil W. & Mermin, N. David (1976). ***Solid State Physics. Saunders College***, USA. 149.
- Basun/Imbusch/Jia (march 2003) "***The analysis of thermoluminescence glow curves***", Journal of Luminescence 104 (2003) 283–294.
- Bohm and Scharmann A (1979) "***Applied Thermoluminescence Dosimetry***", Published for the Commission of the European Communities, Adam Hilger Ltd, Bristol 1ª ed.
- Bragg, W.L. and Brown, G.B. (1926) ***Die struktur des olivins. Zeitschrift für Kristallographie***, 63, 538-556.
- Brillouin, L. (1953) ***Wave propagation In periodic structures***, Dover.
- Burns, Roger G (1974) ***The Polarized pectra of Iron in Silicates: Olivine. A Discussion of Neglected Contributions from Fe³⁺ Ions in M(1) Sites***, American Mineralogist, Volume 59, pages 625-629.
- Burns, Roger George (1993). ***Mineralogical Applications of Crystal Field Theory***. Cambridge University Press, Great Britain, 2ª edição.
- Ccallata, Henry Sixto Javier (2010) ***Tese: Propriedades de ressonância paramagnética eletrônica, de absorção ótica e termoluminescência do cristal de zoisita natural – IFUSP.***
- CHEN, R. (1969a), ***On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves.*** J. Appl. Phys., 40, 570.
- CHEN, R. (1969b), ***Glow Curves with General Order Kinetics.*** J. Electrochem. Soc., 116, 12547.

- Chen, Reuven & McKeever, Stephen W. S. (1997). **Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena**. volume 1. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1ª edição.
- Chen, Reuven & Winer, S. A. A. (1970). **Effects of Various Heating Rates on Glow Curves**. Journal of Applied Physics, 41(13), pp. 5227–5232.
- Christodoulides, C. (1985). **Errors involved in the determination of activation energies in TL and TSDC by the initial rise method**. Journal of Physics D: Applied Physics, 18, pp. 1665–1671.
- Clark, Roger N. (1995) Rock **Physics & Phase Relations. A Handbook of Physical Constants**. volume 3 de AGU Reference Shelf, capítulo Reflectance Spectra, pp. 178–188. American Geophysical Union, Florida Avenue, N.W. Washington, DC 20009, 1ª edição.
- Clark, Roger N.; King, Trude V. V.; Klejwa, Matthew & Swayze, Gregg A. (1990) **High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals**. *Journal of Geophysical Research*, 95(B8), pp. 12653–12680.
- Condon, E. U. & Shortley, G. H. (1991) **The Theory of Atomic Spectra**. Cambridge University Press, London and New York.
- 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.
- Gaines R. V., Skinner H. C. W., Foord E. E., Mason B. and Rosenzweig A., (1997) **Dana's new mineralogy**, John Wiley & Sons, New York.
- Garlick, G. F. J. & Gibson, A. F. (1948). **The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors**. Em: Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, volume 60, pp. 574–590.
- Hazen R. (1976) **Effect of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite**. *Am Miner* 61:1280–1293.
- Hitt K.B., Martin J.J (1983) **Radiation induced mobility of titanium and sodium in a-quartz**. *J. Appl. Phys.* 54, 5030-5031.
- Holweger, H. (1997). **Les Elements et leurs Isotopes dans l'Univers, Institut d'Astrophysique**, Université de Liège, 117.
- Hoogenstraaten, W. (1958) **Electron traps in ZnS phosphors**. Philips Research Repts, 13(1), pp. 515–562.
- Hunt, Graham R. & Salisbury, John W. (1970a) **Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: I. Silicate minerals**. *Modern Geology*, 1, pp. 283–300.
- Hunt, Graham R. & Salisbury, John W. (1970b). **Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: II. Carbonates**. *Modern Geology*, 2, pp. 23–30.

- Hunt, Graham R. (1977) **Spectral Signatures of Particulate Minerals in the Visible and Near Infrared**. *Geophysics*, 42, pp. 501–513. doi: 10.1190/1.1440721.
- Hunt, Graham R.; Salisbury, John W. & Lenhoff, Charles J. (1973). **Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: VI**. Additional Silicates. *Modern Geology*, 4(1), pp. 85–106.
- Ikeya, M. (1993), "**New Applications of Electron Spin Resonance – Dating, Dosimetry and Microscopy**", World Scientific: 1ª ed.
- IUPAC. (1997) **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- Jackson, John David (1999). **Classical Eletrodinamics**. John Wiley & Sons, INC., 3ª edição.
- John W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh, and Monte C. Nichols, Eds (2001) - **Handbook of Mineralogy- Volume II**, Mineral Data Publishing.
- K. Wedepohl (1971) **Geochemistry**. New York. Holt, Rinehart & Winston.
- Kittel, Charles (1966). **Introduciion to Solid State Physics**. Volume 1, Third Edition.
- Mamani, Nilo Francisco Cano (2007) **Tese: Propriedades de termoluminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor de diopsídio**, IFUSP.
- Marfunin, Arnold S. (1975) **Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Marfunin, Arnold S. (1979) **Physics of Minerals and Inorganic Materials**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- May, C. E. & Partridge, J. A. (1964). **Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides**. *Journal of Chemical Physics*, 40(5), pp. 1401–1409. doi: 10.1063/1.1725324.
- McKeever, Stephen W. S. (1980). **On the analysis of complex thermoluminescence Glow-Curves: Resolution into individual Peaks**. *Physica Status Solidi*, 62(1), pp. 331–340.
- McKeever, Stephen W. S. (1985). **Thermoluminescence of solids**. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, Great Britain.
- McKeever, Stephen W. S.; Chen, C. Y. & Halliburton, L. E. (1985). **Point defects and the pre-dose effect in natural quartz**. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 10(1), pp. 489–495.

- Michail N. Taran; Stanislav S. Matsyuk (2013) **Fe²⁺, Mg-distribution among non-equivalent structural sites M1 and M2 in natural olivines: an optical spectroscopy study**. *Phys Chem Minerals* 40:309-318.
- Nahum, J. & Halperin, A. (1962) **Excitation spectra and temperature dependence of luminescence and photoconductivity of diamond**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23(4), pp. 345–358. doi: 10.1016/0022-3697(62)90102-6.
- Nilo F. Cano, Shiguo Watanabe, Luciana C., Matsushima (2011) **THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES OF OLIVINE** - IFUSP – INAC/IPEN (2011).
- O'Brien M.C.M. (1955) **The structure of color centers in smoky quartz**. *Proc. Roy. Soc. A231*, 404-414.
- Orton, John Wilfred (1968) **Electron paramagnetic resonance: an introduction to transition group ions in crystals**. Gordon and Breach (New York).
- Pohl, Helbert A. (1971). **Introdução à Mecânica Quântica**. Editora Edgard Blücher Ltda. - São Paulo - Brasil.
- Pontuschka, W.M.; Kanashiro, L.K.; Courrol, L.C. (2001) **Proceeding of the international conference "Thermodynamics and chemical Structure of melts and glasses"** *Glass Physics and Chemistry*. Vol.27 no 1, 2001 pp 37-47.
- Racah, G. - **Phys. Ver. 63** (1943) 367; **Phys. Rev. 76** (1949) 1352, cited as R III and R IV respectively.
- Randall, J. T. & Wilkins, M. H. F. (1945a). **Phosphorescence and Electron Traps I. The Study of Trap Distributions**. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, volume 184, pp. 365–389.
- Randall, J. T. & Wilkins, M. H. F. (1945b). **Phosphorescence and Electron Traps II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence**. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, volume 184, pp. 390–407.
- Rudra J.K., Fowler, W.B. (1987) **Oxygen vacancy and E`1 center in α -quartz**. *Phys. Rev.* B35,8223-8230.
- Russell, H. N.; Saunders, F. A. (01/1925) **New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths**, *Astrophysical Journal*, vol. 61, p.38.
- S. Gunasekaran, G. Anbalagan (2008) **Optical absorption and EPR studies on some natural carbonate minerals**. *Science Direct - Spectrochimica Acta Part A* 69 383–390.
- Tanabe, Yukito; Sugano, Satoru; Kamimura; Hiroshi (1970)– **Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystal**, Academic Press, 1st Edition.

- Tanabe, Yukito & Sugano, Satoru (1954a). **On the Absorption Spectra of Complex Ions. I.** Journal of the Physical Society of Japan, 9(5), pp. 753–766.
- Tanabe, Yukito & Sugano, Satoru (1954b). **On the Absorption Spectra of Complex Ions. II.** Journal of the Physical Society of Japan, 9(5), pp. 766–779.
- Toyoda, S. & Ikeya, M. (1991). **Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: basis for ESR dating of thermal history.** Geochemical Journal , 25(6), pp. 437–445.
- White, William B. & Keester, Kenneth L. (1966) **Optical absorption spectra of iron in the rock-forming silicates.** American Mineralogist, 51(1), pp. 774–791.

Sites:

NORTHERN ARIZONA METEORITE LABORATORY

<https://cmswork.nau.edu/CEFNS/Labs/Meteorite/About/Glossary-Oo/>