

1383

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Q. 1

Nery Gejuba Leite
Aus Remyak
Walter Maigon Pontuschka

SBI-IFUSP



305M810T1383

TERMOLUMINESCÊNCIA DE CENTROS E' EM VIDRO ALUMINOBORATO DE BÁRIO



NERY GEJUIBA LEITE

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo para a
obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

Defesa em 24/06/88

SÃO PAULO

1988

100.006
L533t

M
e. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Leite, Nery Gejuba

Termoluminescência de centros E' em vidro
aluminoborato de bário. São Paulo, 1988.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de
São Paulo. Instituto de Física. Departamento
de Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado
Sólido.

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pon-
tuschka.

Unitermos: 1. Termoluminescência; 2. Vi-
dro borato; 3. Centro E'; 4. Cinética.

USP/IF/SBI - 25/88

A

Dina, Jussara e Paulinho

Expresso meus agradecimentos:

Ao Prof. Walter Maigon Pontuschka pela constante orientação;

Ao Prof. Sadao Isotani pelas valiosas sugestões e discussões;

Aos amigos Wagner, Rodolfo e João pelos dados, programas e apoio decisivo para a elaboração deste trabalho;

Aos amigos Reinaldo e Luiz Antonio pelas freqüentes sugestões;

A Rita e à Cláudia pela dedicação e eficiência;

Aos grupos de Dosimetria e Ultrasom e de Cristalografia pela colaboração na obtenção dos dados;

A Universidade de São Paulo, CAPES (PICD), UNESP e IPEN que propiciaram condições para a realização deste trabalho;

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho obtivemos a curva de termoluminescência TL na faixa de temperaturas de 77 a 300 K para o vidro aluminoborato de bário irradiado com raios-X a 77 K.

Analisamos a curva obtida e a consideramos como sendo resultante da recombinação de elétrons promovidos para a banda de condução por excitação térmica de elétrons a partir dos centros E', com centros de buraco de boro e oxigênio.

Atribuimos à cinética o mecanismo monomolecular para a liberação e o mecanismo bimolecular para as reações de recaptura e recombinação. Estabelecemos um sistema de equações diferenciais acopladas com parâmetros a determinar. Resolvemos o sistema pelo método numérico de Runge-Kutta de integração de equações diferenciais, através de micro computador.

Assumimos que a liberação de elétrons obedece a lei de Arrhenius e que os processos de recaptura e recombinação se ajustam segundo uma função proporcional à raiz quadrada da temperatura.

ABSTRACT

In this work we obtained a thermoluminescence - TL - curve for the barium aluminoborate glass, in the range of temperatures from 77 to 300 K, X-irradiated at 77 K.

We analised the curve obtained as the photo-emission resultant from the recombination of electrons in the conduction band produced by thermal liberation of electrons from E' centers with the boron-oxygen hole centers (BOHC).

The kinetics was atribuited to the monomolecular untrapping mechanism and to the bimolecular retrapping and recombination reactions. A set of coupled differential equations with parameters to be determined was proposed. We solved this system by the Runge-Kutta numerical differential equation resolution method using microcomputer aid.

The electron untrapping process is assumed to obey the Arrhenius Law and the retrapping and recombination processes to follow a function proportional to the square root of the temperature.

Í N D I C E

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	Pág.
I.1 - Objetivos do Trabalho	09
I.2 - Os Vidros Aluminoboratos	10
I.3 - O Centro do Buraco do Boro e Oxigênio	16
I.4 - O Centro do Elétron do Boro	17
I.5 - Cinética Química Clássica	19
I.6 - Estado Ativado e Energia de Ativação	20
I.7 - Bandas de Energia, Defeitos e Impurezas	22
CAPÍTULO II - MODELOS DE CINÉTICA	
II.1 - Cinética de Primeira Ordem - Modelo de Randall-Wilkins	25
II.2 - Processos de Cinética Bimolecular	26
II.3 - Procedimento Para Montagem das Equações da Cinética	29
II.4 - Rearmadilhamento	32
II.5 - Recombinação com o Centro Luminescente.	33
II.6 - Montagem do Sistema de Equações	34
II.7 - Aplicação das Condições de Contorno	34
CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
III.1 - Sistema Experimental Usual	39
III.2 - O Arranjo Experimental adotado	42
III.3 - Preparação da Amostra	43
III.4 - A Rampa de Aquecimento	46
III.5 - Obtenção da Curva de Luminescência	49

CAPÍTULO IV - RESULTADOS

Pág.

IV.1 - Análise das Curvas	53
IV.2 - Conclusões	66

CAPÍTULO V - APÊNDICES

Apêndice A - O Método de Runge-Kutta	68
Apêndice B - A Função Raiz de T	70
Apêndice C - O Programa para a Rampa de Aquecimento . .	73
Apêndice D - Os Programas para Termoluminescência . .	77
REFERÊNCIAS	85

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - OBJETIVOS DO TRABALHO

A realização deste trabalho foi motivada pelas observações de Pontuschka et al [1-3] sobre fatos interessantes relacionados com centros de elétrons e de buracos em vidros aluminoboratos de bário irradiados com raios X à 77 K. As amostras irradiadas, ao serem aquecidas até a temperatura ambiente, exibem uma intensa luminescência de cor azulada. Este fato ocorre em paralelo com o decaimento térmico do centro de elétrons do boro (CEB) que acarretou, além da luminescência observada, o aumento acentuado da concentração de centros de hidrogênio atômico intersticial (H_i^0) detectado por RPE, o que também ocorreu com a exposição da amostra irradiada à luz de uma lâmpada de mercúrio mantendo a temperatura constante na região onde o H_i^0 permanece estável.

Como primeiro objetivo, em virtude de não se ter conhecimento de estudos da referida TL, nos propusemos a determinar o seu espectro, cujo mecanismo foi explicado pelo modelo microscópico das reações envolvidas, proposto por Pontuschka [9] no qual os elétrons liberados pelo CEB, durante o aquecimento da amostra, são promovidos à banda de condução para depois se recombinarem com centro de buraco de boro e oxigênio (CBBO) emitindo um fóton com energia igual à profundidade do nível do CBBO em relação ao fundo da banda de condução. Esses processos estão descritos no decorrer do Capítulo I.

O segundo objetivo deste trabalho é a análise dos processos cinéticos envolvidos e que está descrita no

Capítulo II, baseada no método desenvolvido por Furtado [4] de resolução numérica de equações diferenciais propostas pelo modelo. Chaves [5] mostrou que o processo de liberação de elétrons pelo CEB (desarmadilhamento) é de primeira ordem e obedece à lei de Arrhenius. Por outro lado, foi proposto por Antonini [6] que processos de rearmadilhamento e de recombinação correspondem à cinética bimolecular.

Para a obtenção do espectro de TL, foi necessário desenvolver um sistema próprio para irradiação da amostra e leitura da luminescência, incluindo a construção de portas-amostras a ser adaptado ao espectrômetro de TL, conforme será descrito no Capítulo III.

I.2 - OS VIDROS ALUMINOBORATOS

Os vidros são substâncias sólidas homogêneas resultantes do super-esfriamento de um líquido de alta viscosidade, cujos átomos constituintes não se ordenam em estruturas cristalinas (veja figura 1). A não observação do espalhamento de raios-X de baixo ângulo [7] exclui a hipótese de que os vidros possam ser formados por uma infinidade de cristais extremamente pequenos.

O que distingue os vidros dos sólidos cristalinos ou poli-cristalinos é a ausência de periodicidade na rede. A mobilidade dos átomos nos líquidos de alta viscosidade é menor do que aquela em outros líquidos e não existe definição de transição da fase líquida para a sólida durante a sua formação, contrariamente ao fenômeno da cristalização [8].

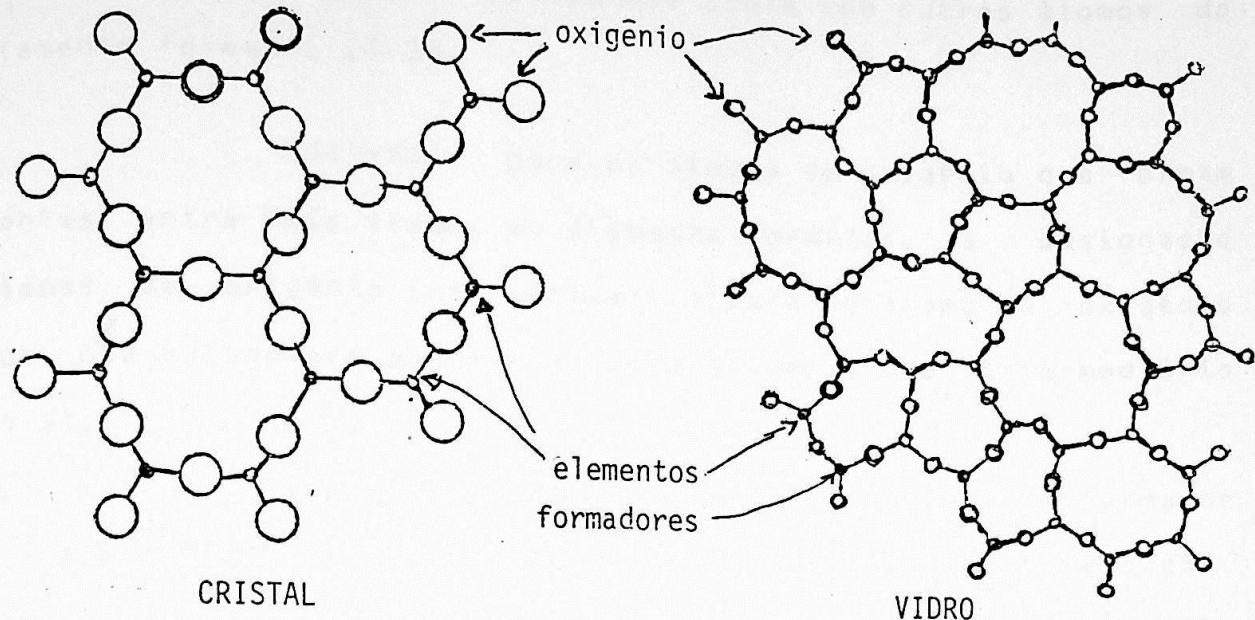


Figura 1 - Representação bi-dimensional da estrutura de um cristal e de um vidro, segundo Zachariasen.

Com o aquecimento o vidro vai tendo a sua viscosidade diminuida, tornando-se plástico e fluido, passando por uma faixa de temperaturas na qual reúne, simultaneamente, propriedades de líquidos e de sólidos, observando-se a uma dada temperatura T_g , mudanças bruscas de algumas de suas propriedades como o índice de refração, capacidade térmica, entalpia, volume molar e dilatação térmica. A temperatura T_g é conhecida como temperatura de transição vitrea.

O vidro aluminoborato de bário que utilizamos pertence à categoria dos isolantes e é obtido a partir de misturas homogeneizadas de carbonato de bário, hidróxido de alumínio e ácido bórico, que são fundidos em forno elétrico com eliminação de CO_2 e H_2O , resultando na composição vitrea os óxidos BaO , B_2O_3 e Al_2O_3 . O óxido de boro, B_2O_3 , forma uma estrutura encadeada em que cada átomo de boro, elemento forma-

dor, está coordenado com um número definido de átomos de oxigênio que, por sua vez, estabelece ponte com outros átomos do elemento formador [1-3].

Adotamos, para os átomos de oxigênio que formam pontes entre dois átomos do elemento formador, a designação átomos de oxigênio intermediário e para um átomo de oxigênio que não estabelece ponte, o termo oxigênio não intermediário [1-3].

O alumínio também figura como elemento formador da cadeia, mas, por si só não tem a capacidade de vitrificação. O bártio participa na composição do vidro como elemento modificador e serve para controlar as propriedades físicas, tais como a dilatação térmica, resistência à corrosão e à umidade, temperatura de fusão e outras.

Os vidros de B_2O_3 contém exclusivamente as unidades estruturais planares de B_2O_3 , contendo três átomos de oxigênio intermediário.

Os óxidos modificadores fornecem oxigênio à cadeia, enquanto que o íon metálico é atraído pelo oxigênio não intermediário, na vizinhança do qual passa a desempenhar o papel de compensador de carga. A adição de óxidos alcalinos acarreta também a formação de unidades tetraedrais BO_4 que também exigem compensação de carga. Os espaços que permeiam a cadeia B-O também abrigam íons de impurezas metálicas e são usualmente denominados de posições intersticiais, em analogia com posições semelhantes ocupadas por impurezas em estruturas cristalinas. Por outro lado, se um átomo de impurezas vier a substituir um átomo formador, irá ocupar a posição substitucional.

A descrição da ordem estrutural local, entretanto, baseada no conhecimento de unidades estruturais análogas às encontradas em cristais de compostos possuindo aproximadamente a mesma composição estequiométrica, como o boroxol di, tri, penta e metaboratos, deve-se ao importante trabalho de J. Krogh-Moe [9].

As propriedades estruturais básicas dos vidros boratos alcalinos-terrosos foram estudadas por Beekenkamp [10], analisando com base em considerações termodinâmicas, os postulados estabelecidos experimentalmente por Abe [11].

Segundo Beekenkamp, cada íon metálico bivalente nos vidros boratos alcalino-terrosos atua como compensador de carga para dois oxigênios não intermediários. Não ocorre compensação de carga tão facilmente entre um par de tetraedros BO_4 com íon metálico localizado entre ambos, em comparação com um par de tetraedros ligados entre si. Assim, há:

1. formação do duplo tetraedro B_2O_7 a partir da ligação de dois BO_4 ;

2. ocorrência dos oxigênios não intermediários somente nos triângulos BO_3 (confirmação de um dos postulados de Abe).

Resumindo, podemos afirmar que, nos vidros alcalino-terrosos, as unidades estruturais mais prováveis de serem encontradas, que estão mostradas na figura 2, são:

*** BO_3 planares;

*** pares de oxigênios não intermediários com cargas compensadas por íons divalentes M^{++}

*** e unidades B_2O_7 que também são compensadas por íons M^{++} .

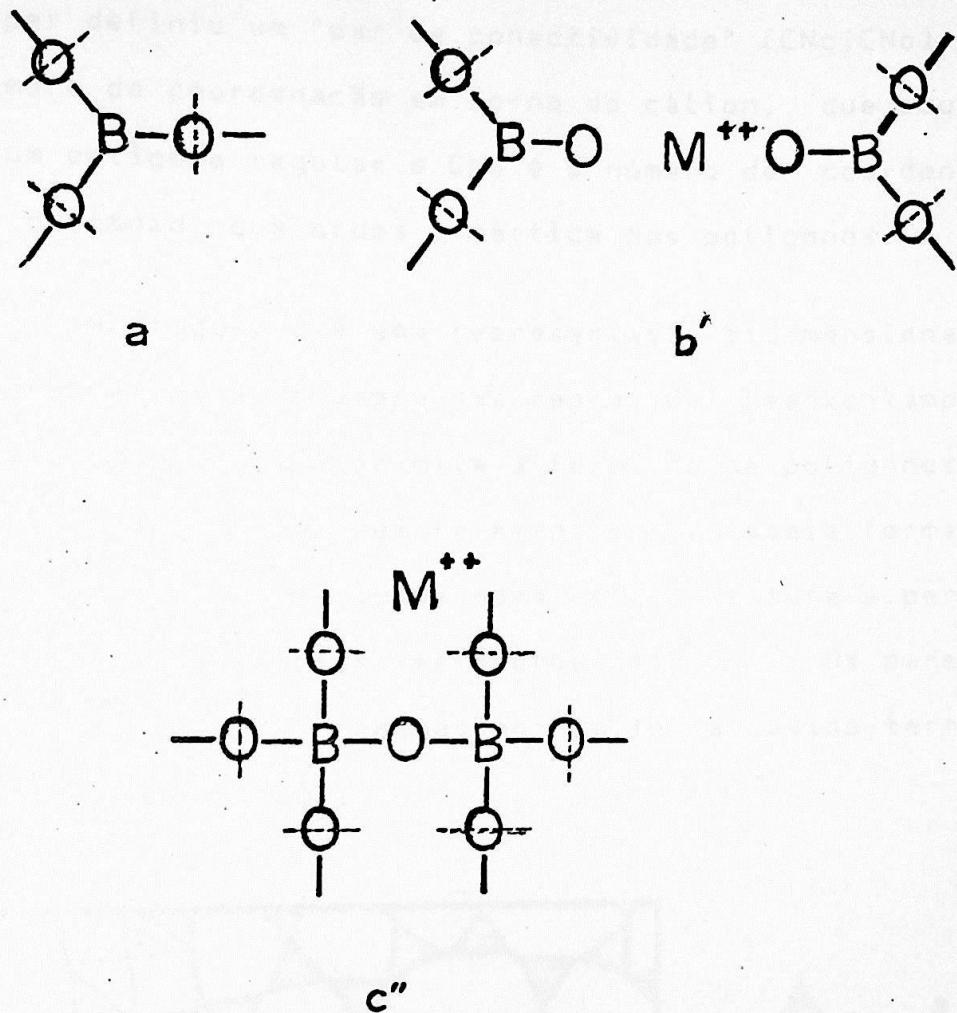


Figura 2 - As unidades estruturais mais prováveis de serem encontradas nos vidros alcalino-terrosos:

** a. Triângulo de BO_3 com três oxigênios intermediários;

** b. Par de oxigênios não intermediários com íon intermediário compensando a carga;

** c. Duplo tetraedro B_2O_7 com carga compensada.

Cooper [12] propôs regras que permitem representar a formação de vidros através de estruturas contendo poliedros regulares ordenados de modo a não perder o caráter amorfó global e com energias compatíveis à da estrutura cristalina. Assim, Cooper definiu um "par de conectividade" $[C_{Nc}, C_{No}]$ onde C_{Nc} é o número de coordenação em torno do cátion, que ocupa o centro de um polígono regular e C_{No} é o número de coordenação em torno do oxigênio, que ocupa o vértice dos polígonos.

A figura 3 é uma representação bidimensional de vidro alcalino terroso, baseada nas regras de Beenkenkamp. A presença dos triângulos BO_3 permite a formação de polígonos com número variável de vértices que fazem parte da cadeia formadora do vidro. O par de conectividade para esta estrutura é perturbado pela presença dos duplos tetraedros de B_2O_7 . Os pares de oxigênios de extremidade, unidos por um íon alcalino-terroso, unem dois triângulos de BO_3 .

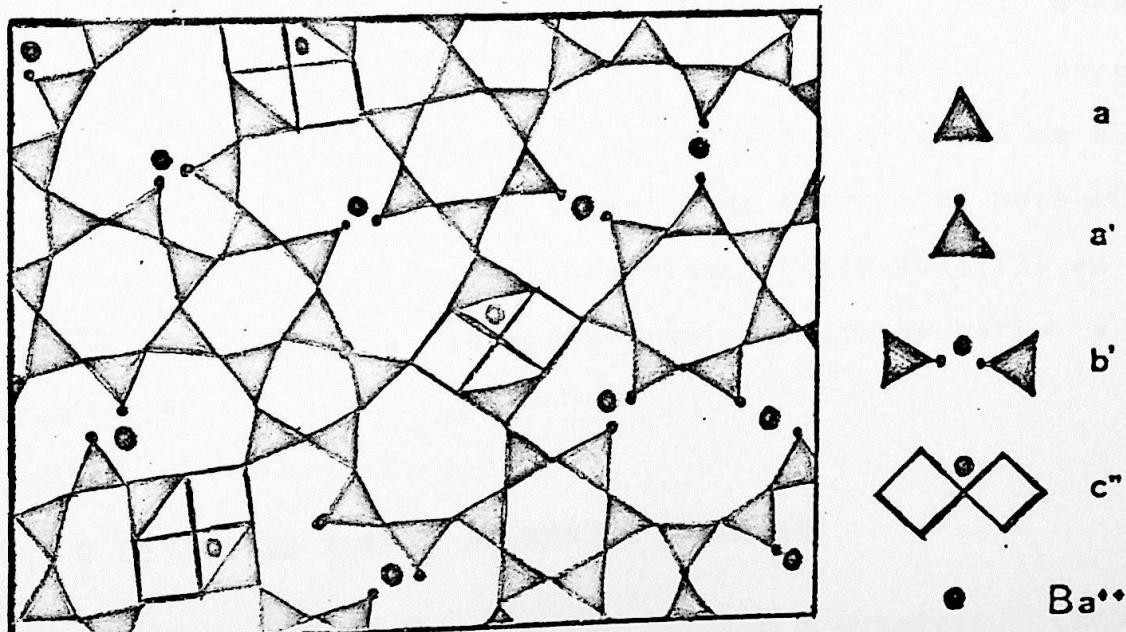


Figura 3 - Representação bidimensional da possível estrutura para os vidros boratos alcalinos-terrosos, baseados nas regras de Beekenkamp com as unidades estruturais representadas por:

** a. Triângulo B_3O_3 com átomo de boro no centro

** a'. Oxigênio terminal associado com o boro tri-coordenado;

** b'. Par de oxigênios terminais com ion alcalino terroso intermedírio compensando a carga e,

** c". Duplo tetraedro B_2O_7 com carga compensada.

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) contribuiu para o levantamento de uma parcela considerável de conhecimento a respeito de propriedades estruturais desses vidros. O estudo de RPE de defeitos e impurezas estabilizadas na matriz vitrea foi possível, na maioria dos casos, através do preenchimento de estados localizados na banda proibida por irradiação por raios X ou Y. Os centros paramagnéticos assim induzidos serviram como pontas de prova, fornecendo informações locais sobre a vizinhança do sitio onde se estabilizaram. Os centros induzidos por irradiação nos vidros boratos, além das impurezas, foram estudados nas duas últimas décadas, destacando-se as informações coletadas sobre o centro de buraco de boro e oxigênio (CBBO) e o centro do elétron do boro (CEB), que também foram estudados no Brasil por Pontuschka [3] em seu trabalho de cinética de vidro aluminoborato de bário e por Chaves [5].

I.3 - O CENTRO DO BURACO DO BORO E OXIGÊNIO

O centro do buraco do boro e oxigênio, CBBO, é um centro paramagnético observado por RPE em vidros boratos alcalinos submetidos à radiação por raios-X [13-15]. O espectro observado é atribuído à interação de Fermi entre os spins

eletrônicos e nucleares do boro, por um buraco armadilhado em um átomo de oxigênio não terminal situado entre átomos de boro tri ou tetracoordenados [13] em vidros de baixa concentração de óxidos alcalinos. Para vidros de alta concentração de óxidos alcalinos, o sinal de RPE relativo ao CBBO muda de aspecto, sendo atribuído ao buraco armadilhado em dois oxigênios terminais ligados ao mesmo átomo de boro.

I.4 - O CENTRO DO ELÉTRON DO BORO

A estrutura do Centro Paramagnético E' foi extensivamente estudada por Fowler e Yip [16,17] no quartzo alfa e por Griscom, Friebele e Sigel [18] no óxido de silício não cristalino. Vignaud [19] e Vigouroux [20] acreditam que o centro E' esteja associado a uma unidade piramidal genérica do tipo AO_3 , com um elétron desemparelhado em orbital flutuante do tipo sp^3 no ápice do átomo A, sugerindo que a sua formação tenha ocorrido a partir da quebra de ligações entre unidades estruturais bipiramidais, como representado na figura 4.

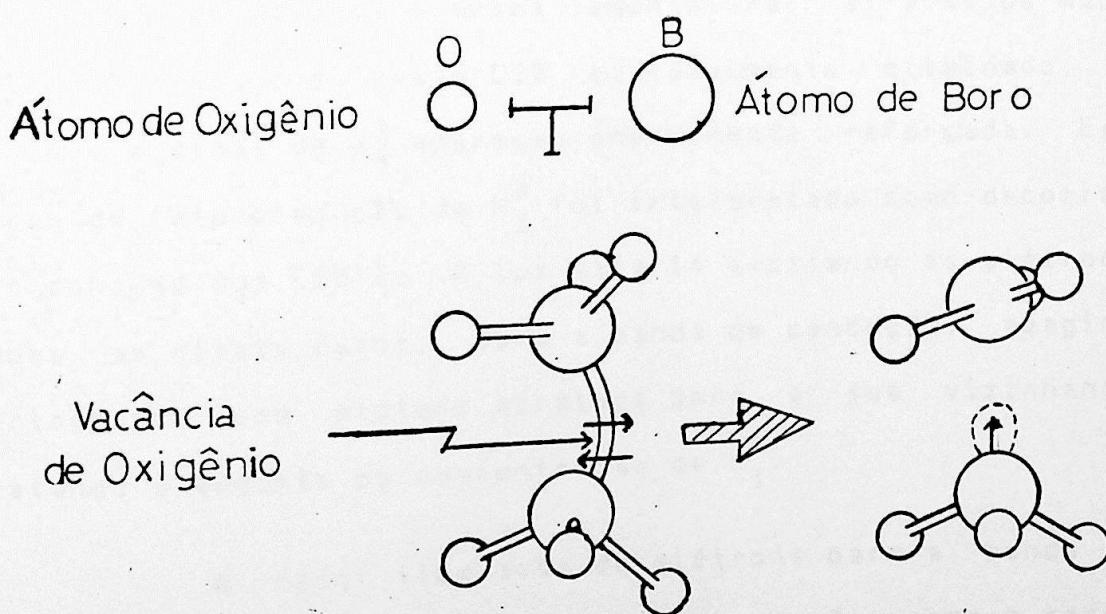


Figura 4 - Modelo para a formação de um centro E'.

Griscom [21] estudou o espectro de RPE de quatro linhas observado em vidros boratos de litio irradiados com raios-Y, identificando-o como proveniente de centros de elétrons do boro. Ele considera o Centro do Elétron do Boro, CEB, como tendo estrutura análoga à do centro E' descrito acima, correspondendo este centro a um elétron que ocupa um orbital flutuante do átomo de boro, a cujo orbital estaria ligado um átomo de oxigênio não terminal, removido por efeito da exposição do vidro à radiação.

O CEB também foi estudado por Pontuschka [1-3] que efetuou medidas de RPE dos seus decaimentos térmicos isocrônico e isotérmico a diversas temperaturas. Posteriormente, Chaves [5] analisou esses dados através da resolução numérica de equações diferenciais descrevendo as possíveis reações envolvidas nos processos de decaimento térmico.

Um resultado muito interessante foi observado por Pontuschka ao iluminar, com luz proveniente de lâmpada de mercúrio, uma amostra deste vidro previamente irradiada com raios-X a 77 K e mantida à mesma temperatura: através de medidas de RPE, observou que o CEB foi totalmente eliminado, ao passo que o sinal de H_i^0 apareceu enormemente reforçada. Este processo de foto-produção de H_i^0 foi interpretado como decorrente do consumo dos CEB's. A luz estaria excitando os elétrons, situados em níveis rasos, para a banda de condução, reagindo posteriormente com prótons atraídos para a sua vizinhança, acarretando o aumento da concentração de H_i^0 .

A fácil liberação de elétrons para a banda de condução por parte dos CEB's, acarretando reações como a recombinação elétron-buraco (com a emissão de luz azulada, facilmente

te visivel à vista desarmada), estimulou a realização deste trabalho, no qual nos propusemos a estudar a TL dos centros E' nesses vidros, esperando complementar as informações até agora disponíveis, baseadas em dados de RPE.

I.5 - CINÉTICA QUÍMICA CLÁSSICA

O estudo sistemático do desenvolvimento e da velocidade de reações químicas foi efetuado pela primeira vez por Arrhenius em 1889.

Uma reação entre ions ocorre normalmente em lapsos de tempo inferiores a milésimos do segundo devido ao fato do campo elétrico se estender em todas as direções, provocando forças de interação elétrica independentes da direção dos ions participantes.

Nos casos envolvendo ligações covalentes, as reações são mais lentas porque as moléculas devem receber energia suficiente para romper as ligações covalentes e a sua orientação relativa deve ser favorável.

A velocidade de reação é proporcional à concentração de reagentes, estando o efeito de temperatura englobado na constante de proporcionalidade [22] de acordo com a seguinte expressão:

$$v = \text{constante} \times f(\text{concentração})$$

Existem reações mono, bi e tri moleculares, sendo a sua ordem dada pela soma dos expoentes das concentrações que aparecem na expressão da velocidade [23].

I.6 - ESTADO ATIVADO E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Em uma reação, as moléculas reagentes além de colidirem entre si com suficiente energia, devem estar adequadamente orientadas, ou seja, devem estar ativadas. Deste modo, o número de colisões efetivas (as que produzem a reação) é muito menor que o número total de colisões. Essas moléculas possuem um estado energético superior ao estado energético médio das moléculas. Além disso, apenas aquelas que possuem alta energia serão efetivas como participantes da reação. A explicação cinética para o aumento da velocidade de reação com a temperatura, é que este aumento favorece consideravelmente o aumento da fração de moléculas com energia em excesso acima da energia média das moléculas. Esses fatos explicam o aumento do número de colisões entre as moléculas em função do aumento da temperatura, possuindo a suficiente energia de ativação para o desencadeamento da reação.

Introduzimos os conceitos Estado Ativado e Energia de Ativação para explicar o pequeno número de reações frutíferas nas reações químicas. A reação ocorre quando as moléculas reagentes possuem uma quantidade adicional de energia acima da energia média das moléculas. Esta energia adicional se denomina Energia de Ativação e dizemos que as moléculas que as possuem estão em um Estado Ativado. Quanto maior for a energia de ativação para uma reação, menor será o número de moléculas que a possue e mais lenta será a reação a uma determinada temperatura. Por outro lado, quanto maior for a temperatura, maior será o número de moléculas no estado ativado.

A energia de ativação é sempre positiva, o que indica que sempre é necessário fornecer energia para que se

produzem moléculas ativadas. A figura 5 representa um esquema da energia em função do desenvolvimento da reação.

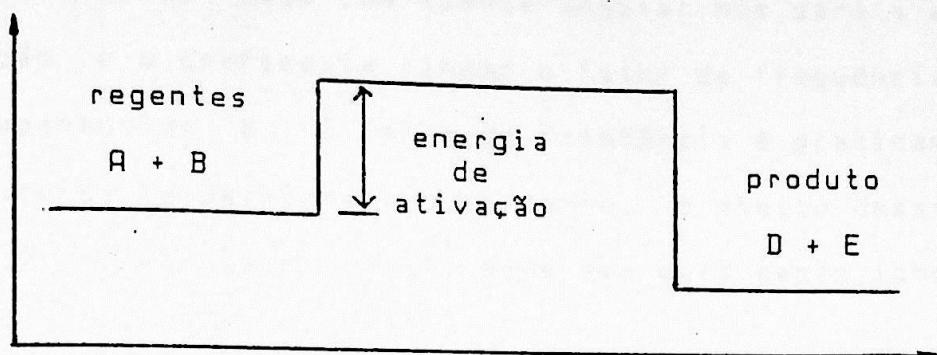


Figura 5 - Representação da energia de ativação em função do seu desenvolvimento.

Arrhenius foi o primeiro a indicar que a variação das constantes de velocidade k , com a temperatura, pode ser representada por uma equação similar à usada para as constantes de equilíbrio, isto é,

$$\frac{d(\ln(k))}{dT} = \frac{E}{KT}^2 \quad (1)$$

que nos indica, considerando E constante, que k é da forma:

$$k = s \cdot \exp \left(-\frac{E}{KT} \right) \quad (2)$$

com isto chegamos à:

$$\ln(k) = \ln(s) - \frac{E}{KT} \quad (3)$$

$$\log(k) = \log(s) - \log(e) \cdot \frac{E}{KT} \quad (3)$$

Da equação (3) vemos que as energias de ativação podem ser determinadas graficamente. Lançando em gráfico monolog o valor de k versus $1/T$ para várias temperaturas, este será uma reta, cujo coeficiente angular nos dará a energia de ativação e o coeficiente linear o fator de frequência ou fator pré-exponencial s . O fator de frequência é praticamente independente da temperatura e, portanto, o efeito dessa variação sobre a velocidade da reação pode ser geralmente ignorado [22].

Na cinética química, a taxa de variação total de uma concentração de moléculas em uma reação que envolve ativação, desativação e formação de produtos finais, é dada pela soma das taxas de cada reação, independentemente umas das outras [24].

A variação total envolve a superposição das reações tomadas com suas respectivas constantes de velocidade [25].

I.7 - BANDAS DE ENERGIA, DEFEITOS E IMPUREZAS

A presença de defeitos estruturais e impurezas nos sólidos isolantes e semicondutores acarreta o aparecimento de níveis de energia na banda proibida, correspondentes a estados localizados. Esses níveis são classificados de acordo com a sua posição em relação às posições do fundo da banda de condução (BC) ou ao topo da banda de valência (BV). Os níveis de doadores de elétrons estão localizados logo abaixo da banda de condução, os aceitadores logo acima da banda de valência e os profundos na região central da banda proibida [26].

Na figura 6 vemos um diagrama de níveis de energia para um sólido.

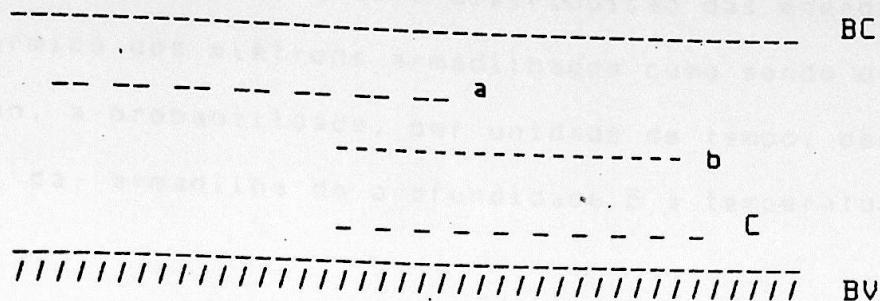


Figura 6 - Diagramas de níveis de energia no sólido:

- BV - Banda de Valência
- BC - Banda de Condução,
- a - Centros de Elétrons (doadores)
- b - Níveis profundos
- c - Centros de Buracos (aceitadores)

Quando os níveis doadores são preenchidos pela ação da radiação ionizante, o processo da termoluminescência é desencadeado com o desarmadilhamento dos elétrons, que são promovidos para a banda de condução e posteriormente capturados por centros de imourezas ou recombinação com buracos com a emissão de um foton de energia aproximadamente igual à profundidade do nível do centro de recombinação [27-29].

Todos os fenômenos observados dependem fundamentalmente do preenchimento das armadilhas, do tempo que os elétrons nelas permanecem e do mecanismo de recombinação com os centros de elétrons, níveis profundos e centros de buracos. Consideraremos que todas as armadilhas estejam ocupadas e que a agitação térmica dos íons vizinhos faz com que os elétrons se desloquem a vibrar e que sejam liberados das armadilhas quando adquirirem uma certa energia vibracional E igual à profundidade destas.

Admitindo-se a distribuição das energias de agitação térmica dos elétrons armadilhados como sendo de Maxwell-Boltzmann, a probabilidade, por unidade de tempo, deste elétron escapar da armadilha de profundidade E à temperatura T é da forma:

$$P = s \cdot \exp(-E/KT), \quad (4)$$

onde K é a constante de Boltzmann e s uma constante que pode, contudo, variar lentamente com a temperatura [30].

Sendo t' o tempo de vida média, onde $t' = 1/P$, temos:

$$\ln(t') = E/KT - \ln(s). \quad (5)$$

Apesar de não haver muitas verificações diretas desta equação, curvas teóricas de termoluminescência a usam constantemente sem que isto leve a qualquer contradição. Para uma dada armadilha de profundidade E, s não parece variar muito com a temperatura e isto não afeta a linearidade do gráfico de $\ln(t') \times 1/T$. Podemos usualmente assumir s(T) como uma constante em interpretações de resultados experimentais [31]. O mecanismo da Luminescência é tratado em vários outros trabalhos [32-36].

A seguir apresentaremos os fundamentos dos processos cinéticos mono e bimoleculares e o método desenvolvido por Furtado [4] de resolução numérica de equações diferenciais que descrevem as possíveis reações. A resolução será obtida com a utilização de microcomputador.

CAPÍTULO II - MODELOS DE CINÉTICA

II.1 - CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM - MODELO DE RANDALL-WILKINS

No mecanismo de Recombinação Local, os elétrons excitados somente podem decair no centro de onde foram liberados [37].

Consideremos agora a existência de um único tipo de armadilha com uma vida média t' desprezando a possibilidade do rearmadilhamento.

Seja n o número de elétrons ocupando as armadilhas no instante t . A probabilidade p de um elétron escapar de uma armadilha de profundidade E à temperatura T é dada pela equação (4). O número n decai de acordo com a lei de probabilidade constante que é:

$$\frac{dn}{n} = -s \cdot \exp(-E/KT) \cdot dt = -\alpha \cdot dt \quad (6)$$

Esta é a situação em que o elétron, para ser liberado, não depende da presença de outros centros no sistema. É o caso da sua excitação para a BC, onde dispõe de uma infinidade de níveis de energia continuamente distribuídas.

A equação (6) nos dá a solução,

$$n = n_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot t), \quad (7)$$

que é um decaimento exponencial.

No caso em que a recombinação com o CAE é imediata (local), a intensidade I da luminescência é dada por:

$$I = \left| \frac{dn}{dt} \right| = I_0 \cdot \exp(-\alpha t) \quad (8)$$

II.2 - PROCESSOS DE CINÉTICA BIMOLECULAR

Nos casos em que os elétrons promovidos para a banda de condução têm liberdade para se deslocar por mais de 10^{-5} cm na região contendo armadilhas e centros de recombinação, a taxa de decaimento da concentração $[e]$ é proporcional a $[e]$ e à concentração $[\text{CAE}]$ dos centros absorvedores de elétrons.

A probabilidade de transição será então proporcional ao número de centros vazios e para o sistema bimolecular, teremos:

$$\frac{d[e]}{dt} = -\alpha \cdot [e] \cdot [\text{CAE}] \quad (9)$$

Sendo a probabilidade de recombinação proporcional ao número de centros vazios e ao número de elétrons na banda de condução, num dado instante e tendo em vista que $[e] = [\text{CAE}]$, podemos escrever:

$$\frac{d[e]}{dt} = -\alpha \cdot [e]^2 \quad (10)$$

cuja solução, que nos dá o decaimento hiperbólico com o tempo, é:

$$[e] = [e_0] / (1 + \alpha [e_0] \cdot t) \quad (11)$$

Esta cinética é chamada de "Cinética de Segunda Ordem" e é um caso particular da Cinética Bimolecular.

Consideraremos agora uma situação que leve em conta a possibilidade de rearmadilhamento, para a qual defini-

remos, por centímetro cúbico :

N = número de estados armadilhadores com energia
E abaixo da banda de condução;

n_0 = número de centros luminescentes vazios,

n' = número de elétrons armadilhados.

Nesta situação todos os estados armadilhadores estão preenchidos por elétrons e seus processos de transferência podem ser descritos por um sistema de equações diferenciais montado a partir das considerações que se seguem.

A variação do número de elétrons que deixam a armadilha e vão para a banda de condução é dado por:

$$\delta n = - \alpha \cdot n \cdot dt \quad (12)$$

A variação do número de elétrons que deixam a banda de condução é:

$$\delta n' = - \beta \cdot n' \cdot n_0 \cdot dt - \gamma \cdot (N - n) \cdot n' \cdot dt \quad (13)$$

onde o primeiro termo se refere aos elétrons que recombina com um centro luminescente e o segundo termo é referente ao rearmadilhamento.

Assim, obtemos a variação total do número de elétrons na banda de condução:

$$\begin{aligned} dn' &= \delta n' - \delta n \\ dn' &= \alpha \cdot n \cdot dt - \beta \cdot n' \cdot n_0 \cdot dt - \gamma \cdot (N - n) \cdot n' \cdot dt \end{aligned} \quad (14)$$

com a taxa:

$$\frac{dn'}{dt} = -\beta \cdot n' \cdot n_0 + \alpha \cdot n - \gamma \cdot (N - n) \cdot n' \quad (15)$$

A variação do número de centros luminescentes vazios é:

$$\frac{dn_0}{dt} = -\beta \cdot n' \cdot n_0 \quad (16)$$

A variação do número de armadilhas preenchidas é:

$$dn = \delta n + \gamma \cdot (N - n) \cdot n' dt \quad (17)$$

$$dn = -\alpha \cdot n \cdot dt + \gamma \cdot (N - n) \cdot n' dt$$

com a taxa:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha \cdot n + \gamma \cdot (N - n) \cdot n' \quad (18)$$

Obtemos a cinética da luminescência através do sistema de equações diferenciais formado com as equações (15) e (18):

$$\frac{dn'}{dt} = \alpha \cdot n - \beta \cdot n' \cdot n_0 - \gamma \cdot (N - n) \cdot n' \quad (19)$$

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n + \gamma (N - n) \cdot n'$$

onde $\beta = \sigma_L \cdot v$ é a probabilidade com que um elétron na banda de condução se recombina com um centro luminescente ionizado, α é a secção de choque de captura de um elétron por um centro luminescente com emissão de luz, v é a velocidade do elétron de condução (velocidade térmica), e $\gamma = \sigma_T \cdot v$ é a probabilidade com que um elétron é recapturado em uma armadilha, com σ_T a secção de choque de captura de um elétron por uma armadilha vazia [37].

A quantidade α é dada por:

$$\alpha = s \cdot \exp(-E/kt) \quad (20)$$

onde s , o fator de frequência, pode ser interpretado como o número de vezes por segundo com que o elétron colide com a barreira de potencial da armadilha.

II.3 - PROCEDIMENTO PARA MONTAGEM DAS EQUAÇÕES DA CINÉTICA

O procedimento desenvolvido por Furtado [4] para o estudo da cinética de reações envolvendo decaimentos térmicos é baseado na Cinética Química na qual a velocidade de uma reação é proporcional às concentrações dos reagentes, onde o efeito da temperatura está na constante de proporcionalidade. Usou-se também o fato de que a taxa de variação total de uma concentração de moléculas numa reação que envolva ativação, desativação e formação de produtos finais é dada pela soma das taxas de cada reação independentemente umas das outras [24].

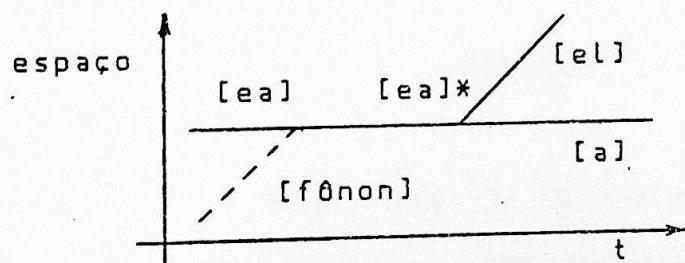
Admitimos que os elementos armadilhados são os elétrons ocupando os níveis doadores dos centros de elétrons do Boro (C_{EB}), que foram populados por irradiação com Raios-X. Na análise que se segue, denominaremos genericamente por ea (elementos armadilhados).

Com o aquecimento, esses elétrons são promovidos para a Banda de Condução (BC), passando a se movimentar pelos interstícios da rede cristalina até serem recapturados ou combinados com buracos ou outros centros absorvedores de elétrons. Nesse estudo, estamos mais interessados na recombina-

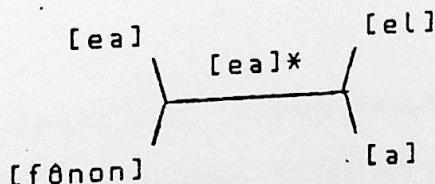
ção dos elétrons com os buracos capturados pelos Centros de Buracos do Boro e Oxigênio (CBBO), que vamos denominar genericamente como Centros de Recombinação R. Admitimos também que a dose absorvida tenha sido suficiente para a saturação e que todos os sitios armadilhadores tenham sido preenchidos.

Para a montagem das equações de cinética utilizou-se diagramas que se assemelham aos diagramas espaço-temporais de reações empregadas em Física Teórica e partimos da situação do desarmadilhamento promovido pela interação entre os elementos armadilhados ea e os fônonos da rede, originando elementos livres el e armadilhas vazias a.

O diagrama espaço-temporal associado a esta reação pode ser descrito esquematicamente como se segue:

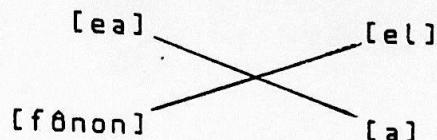


A seguir podemos ver uma outra representação esquemática para a reação acima:



onde $[ea]^*$ é um estado excitado intermediário da reação. O

tempo em que a $[ea]^*$ existe é muito pequeno em relação ao tempo da reação. Em vista disto podemos desprezar o estágio $[ea]^*$ e representar as reações do seguinte modo:



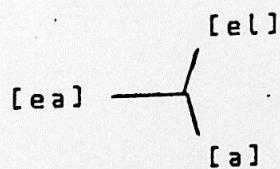
A variação temporal dos $[ea]$ pode ser escrita:

$$d[ea]/dt = cte.[fônon].[ea] \quad (21)$$

Assumimos que a concentração de fônons seja constante. Assim ela pode ser incluída na constante de velocidade da reação resultando em:

$$d[ea]/dt = CTE.[ea] \quad (22)$$

Com a concentração de fônons constante durante o processo, podemos trabalhar com o esquema simplificado:



As taxas das concentrações da reação descrita esquematicamente pelo diagrama anterior, são agora expressas pelo seguinte conjunto de equações:

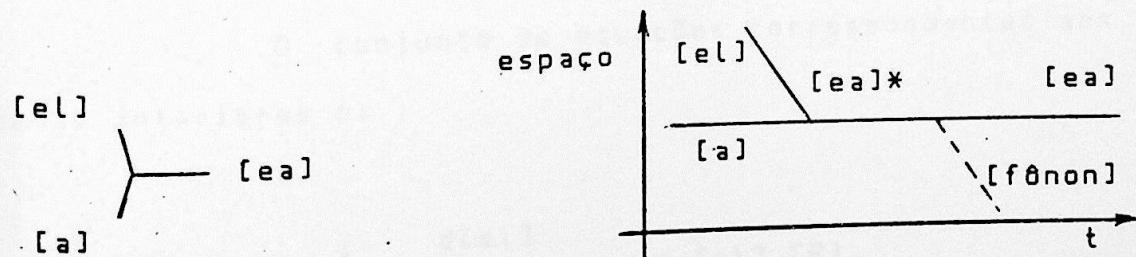
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[e_a]}{dt} = -\alpha \cdot [e_a] \\ \frac{d[e_l]}{dt} = \alpha \cdot [e_a] \\ \frac{d[a]}{dt} = \alpha \cdot [e_a] \end{array} \right. \quad (23)$$

Escrevemos as demais equações analogamente, através dos diagramas espaço-temporais. Este modelo pode ser aplicado a diversos tipos de reações que envolvam luminescência.

Mostraremos a seguir, somente a aplicação dos esquemas de rearmadilhamento e recombinação que estão relacionados com o nosso trabalho.

II.4 - REARMADILHAMENTO, com constante de velocidade γ .

Mostraremos, a seguir, o esquema da reação e o diagrama espaço-temporal correspondente ao rearmadilhamento, onde os elementos livres reagem novamente com as armadilhas vazias:

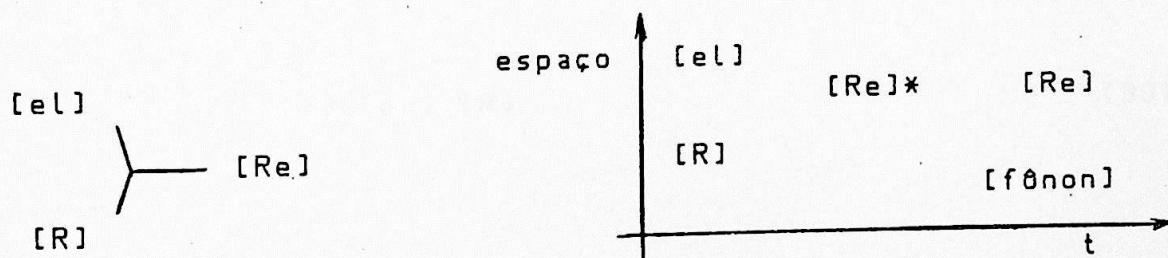


O conjunto das equações correspondentes aos diagramas anteriores é o seguinte:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[eL]}{dt} = -\gamma \cdot [eL] \cdot [a] \\ \frac{d[a]}{dt} = -\gamma \cdot [eL] \cdot [a] \\ \frac{d[eA]}{dt} = \gamma \cdot [eL] \cdot [a] \end{array} \right. \quad (24)$$

II.5 - RECOMBINAÇÃO COM O CENTRO LUMINESCENTE, com constante de velocidade β .

Analogamente ao rearmadilhamento, para a Recombinação, onde os elementos livres reagem com o seu centro de origem, podemos representar as reações através dos esquemas seguintes, onde R é o centro de recombinação:



O conjunto de equações correspondentes aos esquemas anteriores é:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[eL]}{dt} = -\beta \cdot [eL] \cdot [R] \\ \frac{d[R]}{dt} = -\beta \cdot [eL] \cdot [R] \\ \frac{d[Re]}{dt} = \beta \cdot [eL] \cdot [R] \end{array} \right. \quad (25)$$

II.6 - MONTAGEM DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

Considerando que as variações nas concentrações ocorrem independentes umas das outras, a variação total numa concentração será a soma de todas as suas variações. Ficamos, então com o seguinte conjunto de equações:

$$\frac{d[e_a]}{dt} = -\alpha \cdot [e_a] + \gamma \cdot [e_l] \cdot [a] \quad (26)$$

$$\frac{d[e_l]}{dt} = \alpha \cdot [e_a] - \gamma \cdot [e_l] \cdot [a] - \beta \cdot [e_l] \cdot [R] \quad (27)$$

$$\frac{d[a]}{dt} = \alpha \cdot [e_a] - \gamma \cdot [e_l] \cdot [a] \quad (28)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = -\beta \cdot [e_l] \cdot [R] \quad (29)$$

$$\frac{d[RH]}{dt} = -\beta \cdot [e_l] \cdot [R] \quad (30)$$

II.7 - APLICAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO

Reduzimos o número de equações do sistema anterior aplicando algumas relações simples ou condições de contorno, envolvendo propriedades que são aceitas como postulados.

A primeira condição a ser usada é a do número de armadilhas ocupadas ser constante. Sendo N o número de armadilhas ocupadas no instante inicial (todas ocupadas devido a saturação), a soma das concentrações das armadilhas ocupadas com a concentração das armadilhas vazias deve ser igual a N em cada instante.

$$[\text{ea}] + [\text{a}] = N$$

(31)

$$[\text{a}] = N - [\text{ea}]$$

Devido à equação (31) e também ao fato da equação (28) ser combinação linear de (26), eliminamos (28) e (26) assume a forma:

$$\frac{d[\text{ea}]}{dt} = -\alpha \cdot [\text{ea}] + \gamma \cdot [\text{el}] \cdot (N - [\text{ea}]) \quad (32)$$

A equação (30) não está acoplada a nenhuma das outras, tendo solução independente, não precisando ser incluída no sistema. O sistema torna-se, então:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\text{ea}]}{dt} = -\alpha \cdot [\text{ea}] + \gamma \cdot [\text{el}] \cdot (N - [\text{ea}]) \\ \frac{d[\text{el}]}{dt} = \alpha \cdot [\text{ea}] - \gamma \cdot [\text{el}] \cdot (N - [\text{ea}]) - \beta \cdot [\text{el}] \cdot [R] \\ \frac{d[R]}{dt} = -\beta \cdot [\text{el}] \cdot [R] \end{array} \right. \quad (33)$$

No inicio do processo, devido a dose de irradiação ter sido suficiente para o total preenchimento das armadilhas [38], a concentração dos elementos armadilhados é igual ao número total N de armadilhas, isto é:

$$[\text{ea}] = N \quad (34)$$

Normalizando o sistema (33) em relação ao número de elementos e armadilhas inicialmente, que é igual a N, fica:

mos com:

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{d[\text{ea}]}{dt} = -\alpha \cdot \frac{[\text{ea}]}{N} + \gamma \cdot N \cdot \frac{[\text{el}]}{N} \cdot \left(1 - \frac{[\text{ea}]}{N}\right)$$

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{d[\text{ea}]}{dt} = \alpha \cdot \frac{[\text{ea}]}{N} - \gamma \cdot N \cdot \frac{[\text{el}]}{N} \cdot \left(1 - \frac{[\text{ea}]}{N}\right) - \beta \cdot N \cdot \frac{[\text{el}]}{N} \cdot \frac{[\text{R}]}{N}$$

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{d[\text{R}]}{dt} = -\beta \cdot N \cdot \frac{[\text{el}]}{N} \cdot \frac{[\text{R}]}{N}$$

Devido à normalização ter sido feita em relação a $[\text{ea}]$ inicial, ficamos com a condição inicial:

$$\frac{[\text{ea}]}{N}(0) = 1 \quad (35)$$

Para simplificar a notação, adotaremos a seguinte nomenclatura.

$$\frac{[\text{ea}]}{N} = n$$

$$\frac{[\text{el}]}{N} = n* \quad (36)$$

$$\frac{[\text{R}]}{N} = h$$

$$\alpha = A, \quad \beta \cdot N = B \quad e \quad \gamma \cdot N = C$$

Nesta nova notação, n é a concentração normalizada dos ea armadilhados, n^* é a concentração normalizada dos el livres nos interstícios do material, h a concentração normalizada de Centros de Recombinação vazios, A é próprio parâmetro a e B e C os parâmetros e multiplicados pela concentração dos el armadilhados inicialmente. As condições iniciais são: $n(0) = 1$, $n^*(0) = 0$ e $h(0) = 1$.

Com estas considerações e simplificação da notação, o sistema anterior torna-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{dt} = -A.n + C.n^* (1 - n) \\ \frac{dn^*}{dt} = A.n - C.n^* (1 - n) - B.n^* h \\ \frac{dh}{dt} = -B.n^* h \end{array} \right. \quad (37)$$

Como a concentração inicial de centros vazios é igual a concentração inicial dos elementos armadilhados ea, obtemos:

$$[R] = [ea] + [el]$$

ou seja:

$$h = n + n^* \quad (38)$$

Como a equação (29) é uma combinação linear de (26) e (27) podemos escrever o sistema com apenas duas equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{dt} = -A.n + C.n* (1 - n) \\ \frac{dn*}{dt} = A.n - C.n* (1 - n) - B.n* (n + n*) \end{array} \right. \quad (39)$$

Este sistema é idêntico ao sistema (19) a menos da normalização.

Resolvemos o sistema de equações diferenciais (39) resultante do modelo aplicado, através do Método de Runge-Kutta pelo processo de tentativa e erro, com a utilização de um microcomputador XT-2002 da Microtec.

Uma síntese^o do Método de Runge-Kutta e os programas computacionais utilizados encontram-se nos Apêndices A e D.

CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 - SISTEMA EXPERIMENTAL USUAL

Para a obtenção de uma curva típica de termoluminescência à temperatura acima da ambiente, tanto em pesquisas [39-40] quanto em trabalhos de rotina de dosimetria (realizados rotineiramente pelo Grupo de Dosimetria e Ultrasson do IFUSP), é frequentemente utilizado o arranjo experimental esquematizado na figura (7).

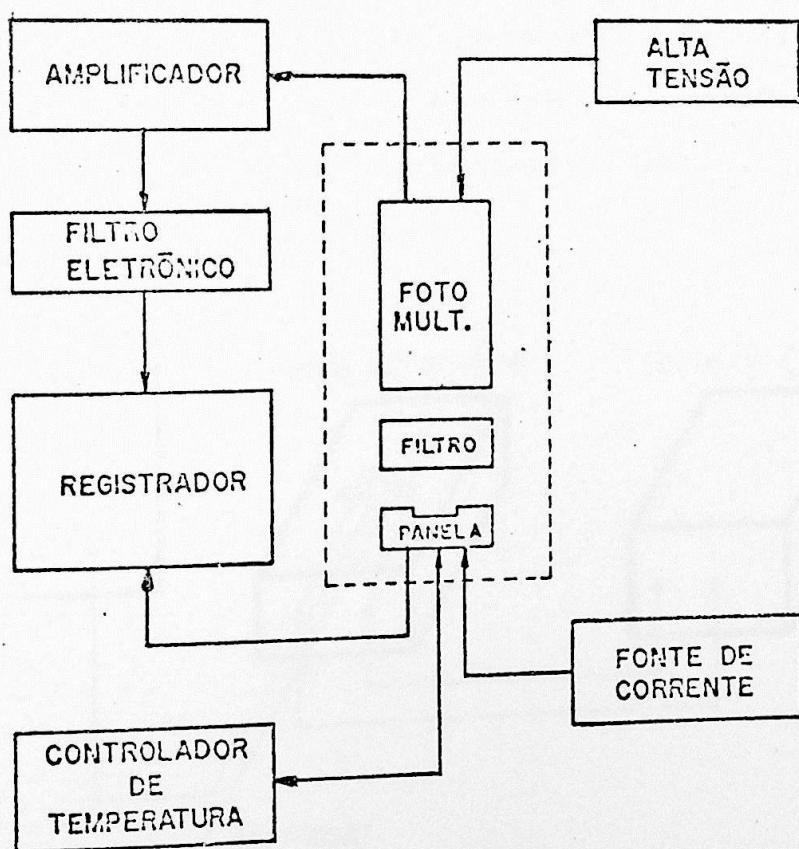


Figura 7 - Arranjo experimental típico utilizado para o obtenção de curvas de termoluminescência.

Neste arranjo, uma amostra previamente submetida a uma dose de radiação (raios-X, radiação gama, ultravioleta ou outras, nos caso de pesquisas de materiais ou simplesmente expostas à radiação ambiental no caso de dosimetria e proteção radiológica), no formato de pastilhas ou em pó, é colocada no porta-amostras à temperatura ambiente. Este porta-amostras está posicionado sob a fotomultiplicadora e pode ser aberto como uma gaveta para receber a amostra. Quando fechado mantém a amostra centralizada sob a fotomultiplicadora.

O porta-amostras (figura 8) dispõe de uma placa metálica ("panela" aquecedora) conectada a uma fonte de corrente intensa (da ordem de 50 A) que permite aquecer a amostra de maneira controlada através de um programador de temperaturas. Esta panela é dotada de um termopar que se presta para monitorar a temperatura e enviar esta informação a um registrador onde temperatura em função tempo é obtida graficamente.

Registrador Gráfico

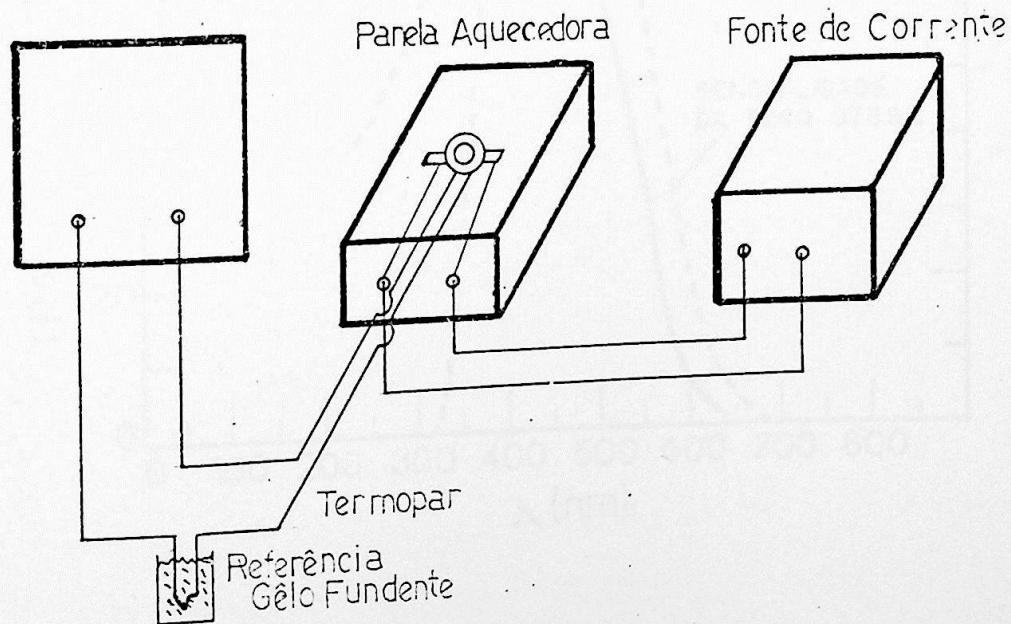


Figura 8 - O porta amostras e sua conexão ao sistema.

Nesta montagem, o termopar é referido à temperatura do gelo fundente quando a curva de TL é obtida acima da temperatura ambiente.

O aquecimento se dá através da fonte de corrente que é comandada por um programador eletrônico de temperaturas, o qual pode dispor de diferentes funções para a taxa de aquecimento (tais como linear, hiperbólica ou outra conveniente) com diferentes valores para estas taxas.

A fotomultiplicadora é alimentada por uma fonte de alta tensão continua variável. O ganho ou fator de amplificação da fotomultiplicadora é função do valor da tensão selecionada. Na figura 9 vemos a curva de resposta espectral da fotomultiplicadora tipo 9789B, por nós utilizada.

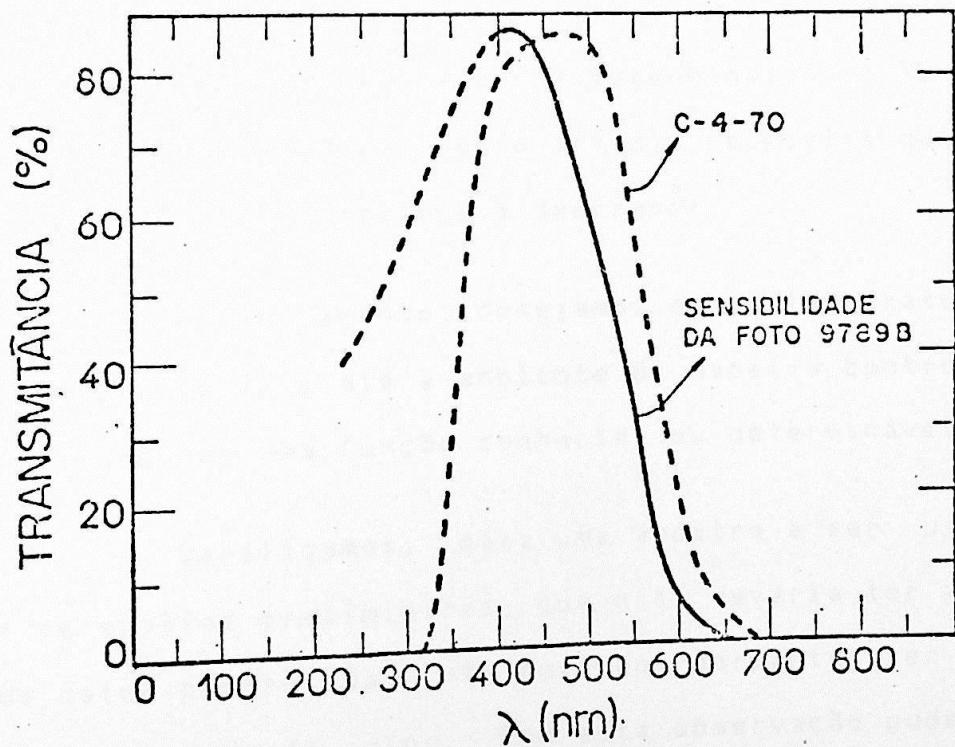


Figura 9 - Curva de sensibilidade da fotomultiplicadora 9789B e espectro de transmissão com filtro 4-70.

O sinal elétrico gerado pela fotomultiplicadora (fotocorrente) é amplificado por um amplificador de ganho ajustável. Na ausência de sinal luminoso e com o sistema ligado, é fornecida uma contra-corrente a este amplificador para anular efeitos de eventuais correntes espúrias. O sinal proveniente do amplificador é aplicado à entrada x de um dos dois canais do registrador gráfico tipo x,t, de ganho (canais x e y) e velocidades (eixo t) variáveis permitindo, assim, a escolha adequada das escalas para o registro do sinal termoluminescente da amostra.

III.2 - O ARRANJO EXPERIMENTAL ADOTADO

O arranjo descrito no item anterior se presta perfeitamente para o registro de TL a temperaturas acima da ambiente e até cerca de 500 graus Celsius.

No presente caso, na determinação de TL a baixas temperaturas (77 a 300 k), este arranjo necessita de algumas modificações as quais passamos a descrever.

Primeiramente, desejamos que a temperatura da amostra suba desde 77 K até a ambiente de maneira controlada, ou pelo menos segundo uma função conhecida ou determinável.

Verificamos, para uma amostra a ser utilizada, através de ensaios preliminares, que esta deveria ter a sua perda de calor controlada, não devendo, portanto, ser aquecida por fontes externas de calor. Com esta observação pudemos eliminar a panela aquecedora e o programador de temperaturas.

Excluimos a possibilidade de utilização de um criostato porque o seu uso envolveria modificações no sistema

leitor de termoluminescência existente, o que interferiria nas pesquisas que vem sendo realizadas por outros elementos da área. Por outro lado, a implantação de um novo sistema completo e independente estava limitada por restrições de ordem técnica e orçamentária.

Procuramos planejar um sistema onde as alterações e a interferência com o sistema usual fossem minimizadas. Nossa idéia era procurar por materiais adequados para construir o porta-amostras, de modo a permitir troca de calor explícita com o ambiente, permitindo uma elevação de temperatura adequada.

Idealizamos e construímos alguns porta-amostras especiais, tipo gaveta, que podem ser rapidamente substituídos pelos usuais sem alterar os demais componentes do sistema.

Escolhemos, empiricamente, isopor, alumínio, madeira e celeron como materiais para construir o porta-amostras, esperando, assim, obter a mais adequada dentre diferentes taxas de aquecimento.

Construímos e ensaiamos diversas gavetas e escolhemos a de madeira por mostrarse mais adequada. Ela foi pintada de preto fosco e revestida de feltro também preto, para reduzir, por absorção, eventual entrada de luz ambiente durante a leitura da TL.

III.3 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Utilizamos uma amostra de vidro aluminoborato de bário retirada de uma barra de vidro cedida pelo Prof. A.

Bishay, da Universidade Americana do Cairo, por ocasião da sua permanência no IFUSP, há alguns anos atrás.

Este vidro foi obtido [41-42] a partir de uma mistura estequiométrica homogeneizada de carbonato de bário, ácido bórico e hidróxido de alumínio quimicamente puros, fundida em forno elétrico e cadinho de platina à temperatura de 1340 graus Celsius durante 2,5 horas. Após a eliminação de vapor d'água e dióxido de carbono, o vidro fundido foi depositado em moldes metálicos onde se solidificou em forma de barras. Para minimizar as tensões internas, estas barras foram colocadas, imediatamente após a solidificação, em forno a 450 graus Celsius e lentamente resfriadas.

Cortamos a barra de vidro doada em lâminas de dimensões aproximadas de 1x10x30 mm, utilizando serra diamantada e, em seguida, executamos polimento óptico.

Inserimos a lâmina de vidro entre duas placas metálicas de cobre de dimensões aproximadas de 3x10x35 mm, uma delas dotada de um orifício circular centralizado, com 8 mm de diâmetro. Fixamos o conjunto com auxílio de parafusos, formando assim um bloco compacto. Fixamos também, a junção de um termpar à placa de cobre. O bloco construído foi instalado à meia altura, dentro de uma caneca cilíndrica de PVC, conforme pode ser visto na figura 10.

O orifício circular se presta tanto para permitir que os raios-X atinjam a superfície da amostra como também para que a luz emitida possa atingir a fotomultiplicadora.



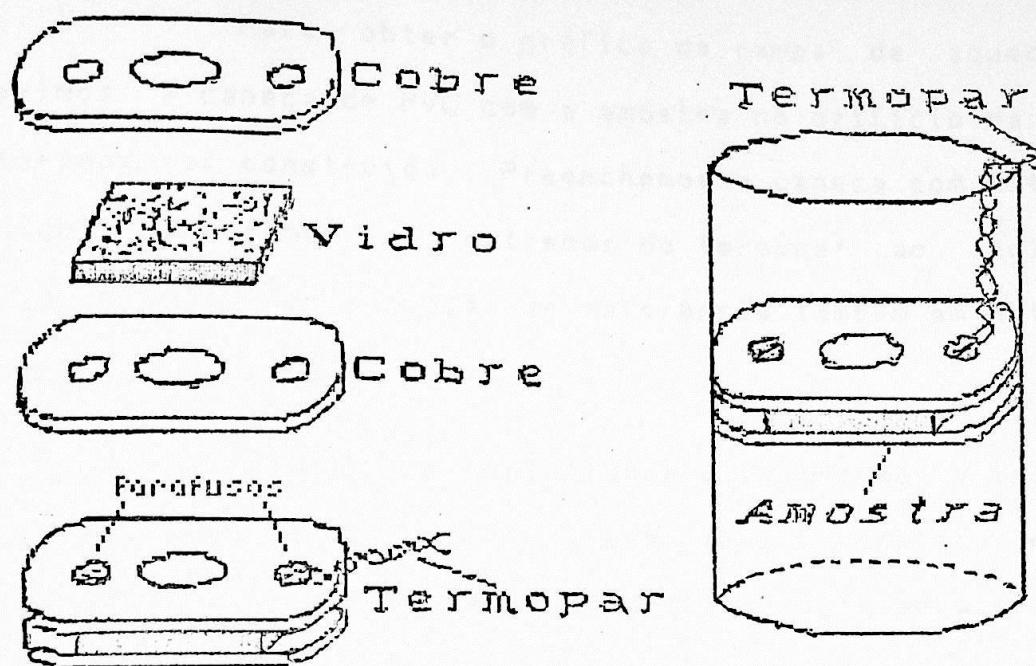


Figura 10 - A amostra de vidro aluminoborato preparada.

Com esta montagem asseguramos um bom contacto térmico entre a amostra e o bloco de cobre, pois, mais de 95% da superfície total da amostra permanece em contacto com o cobre. Devido a massa do cobre ser dezenas de vezes maior do que a do vidro e devido aos valores da sua condutividade térmica e calor específico, o cobre impõe a sua temperatura à amostra através de um equilíbrio térmico rápido. Com estas considerações, podemos assegurar, para efeitos práticos, que todos os pontos do sistema construído estão à mesma temperatura e, consequentemente, toda a amostra está sempre em equilíbrio térmico com o cobre, sendo a temperatura indicada pelo termopar igual à temperatura da amostra.

III.4 - A RAMPA DE AQUECIMENTO

Para obter o gráfico da rampa de aquecimento, inserimos a caneca de PVC com a amostra no orifício da gaveta porta-amostras construída. Preenchemos a caneca com nitrogênio líquido, conectamos os extremos do termopar ao registrador gráfico e colocamos a junção de referência também em nitrogênio líquido.

Ligamos o registrador e aguardamos o inicio da subida da temperatura, que iniciou-se após a completa evaporação do nitrogênio, e obtivemos um gráfico da temperatura versus tempo.

Em posse da curva experimental, levantamos (a partir da ordenada do gráfico obtido) o valor da f.e.m. do termopar a cada 10 s e construimos a Tabela I com os valores obtidos através dos dados referentes ao termopar utilizado, retirados do Handbook of Chemistry and Physics [43].

Utilizamos a escala de 10 mV do registrador de modo que cada divisão do papel de gráfico corresponde a 0,1 mV, permitindo extrapolações de 1/3 de divisão. Isto implica em avaliações da ordem de 0,015 mV na leitura da f.e.m. Assumiremos erros máximos da ordem 0.02 mV.

Os dados de tempo, temperatura e amplitude da termoluminescência foram extraídos do gráfico e são apresentados na página seguinte na TABELA I.

TEMPO (s)	F.E.M. (mV)	TEMPERATURA (- C)	AMPLITUDE TL (relativa)
0	0	195,8	0,0
10	0,18	185,8	0,036
20	0,26	181,7	0,072
30	0,34	177,7	0,149
40	0,42	173,1	0,260
50	0,50	168,4	0,385
60	0,58	163,8	0,520
70	0,67	159,6	0,651
80	0,76	155,5	0,752
90	0,85	151,3	0,848
100	0,93	147,8	0,906
110	1,02	144,3	0,959
120	1,10	140,8	0,983
130	1,19	137,1	0,991
140*	1,29	133,5	1,000*
150	1,38	129,8	0,997
180	1,64	119,9	0,948
210	1,90	110,5	0,872
240	2,14	101,2	0,785
270	2,38	94,2	0,699
300	2,60	87,2	0,622
330	2,82	80,2	0,547
360	3,02	74,1	0,482
390	3,24	67,1	0,424
420	3,42	62,2	0,376
450	3,60	56,9	0,332
480	3,78	51,6	0,295
510	3,94	47,1	0,264
540	4,10	42,3	0,236
570	4,26	38,1	0,210
600	4,40	34,5	0,188
630	4,52	31,1	0,166
660	4,64	27,1	0,147
690	4,76	24,5	0,132
720	4,86	21,9	0,118
750	4,98	18,1	0,106
780	5,08	15,9	0,094
810	5,18	13,4	0,082
840	5,26	11,4	0,071
870	5,34	9,1	0,060
900	5,40	5,4	0,053
930	5,48	5,5	0,043
960	5,54	3,5	0,030
990	5,60	2,5	0,029
1020	5,66	0,8	0,022
1050	5,70	0,1	0,017

Tabela I - Dados referentes à curva TL da figura 12. A temperatura em C é negativa. O pico da TL está indicado por *.

Observando a tabela referente ao termopar de Chromel-Alumel que utilizamos, embora esta não seja linear, podemos constatar uma variação média de temperatura de aproximadamente 2 graus no intervalo utilizado, quando se introduz uma incerteza de 0,02 mV na determinação da f.e.m. Assim, esperamos erros máximos na determinação da temperatura da ordem de ± 2 graus Celsius no inicio da rampa onde a subida é mais abrupta. Para tempos maiores esses erros tornam-se menores. Estes fatos podem ser comprovados no Apêndice B onde apresentamos uma tabela de desvios para as temperaturas.

Face estas considerações, passamos a procurar uma função analítica que expressasse o comportamento observado.

Consideremos que a amostra esteja à temperatura inicial T_i e se aqueça até atingir a temperatura final T_f , devido à transferência de calor através do contato térmico com o porta-amostras. Para representar este comportamento nós adotamos, empiricamente, a função:

$$T(t) = T_0 + T_f \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (40)$$

onde T_0 é a temperatura inicial (no caso = 77,35 K), T_f a temperatura final da amostra e k_1 uma constante a ser determinada. Esta função foi adotada como uma simplificação do trabalho de Fuji [44].

Para a determinação dos parâmetros T_f e k_1 , adoptamos o método de tentativa e erro e elaboramos um programa

computacional para ser resolvido numéricamente com a utilização de microcomputador. Alimentamos o programa com os dados numéricos da Tabela I. O programa utilizado encontra-se no Apêndice A.

Impuzemos valores para os parâmetros e foram assim geradas curvas teóricas que foram comparadas, ponto a ponto, com os valores das curvas experimentais. As diferenças entre cada ponto experimental em relação ao teórico correspondente foram calculadas. Os desvios correspondentes a cada ponto da curva foram obtidos e foi calculada a média quadrática de todos estes desvios.

A curva gerada para a rampa de aquecimento correspondente ao menor desvio obtido bem como estes desvios, encontram-se nos Apêndices B e C.

O melhor ajuste obtido para a rampa de aquecimento corresponde ao seguinte conjunto de parâmetros:

$$T_f = 221.5 \text{ K} \quad k_1 = 0,00209 \text{ } 1/t \quad \text{e} \quad T_0 = 77,35 \text{ K}$$

correspondente a um desvio quadrático médio de 0,0123.

III.5 - OBTENÇÃO DA CURVA DE LUMINESCÊNCIA

Irradiamos a amostra com um gerador de raios-X marca Philips, modelo 1008/65 com ampola de Molibdено tipo PW2285/20, pertencente ao Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física Experimental.

A amostra, previamente colocada dentro do caneca de PVC, foi colocada dentro de um recipiente de material térmicamente isolante (isopor) preenchido com nitrogênio líquido, de modo a ficar defronte à janela de irradiação do gerador de raios-X, permitindo incidência de radiação normalmente à sua face. A irradiação se processou através da parede do recipiente de isopor. O arranjo utilizado pode ser visto na figura 11.

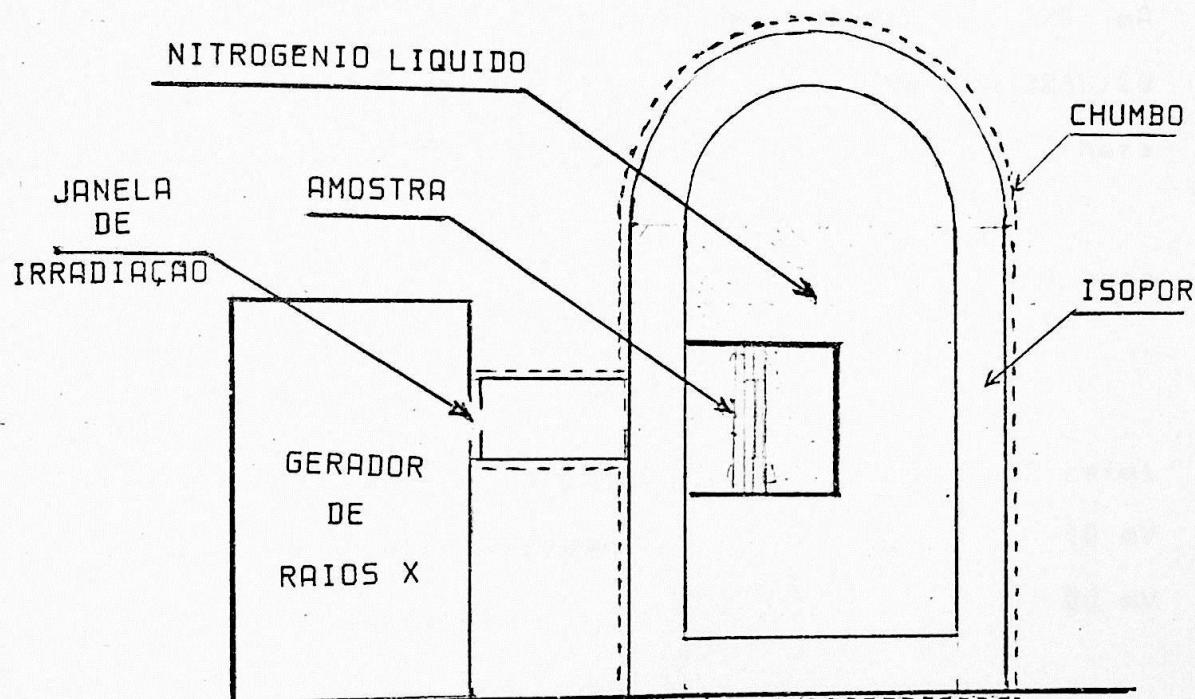


Figura 11 - Arranjo utilizado para a irradiação da amostra

Fizemos uma conexão entre a janela e a amostra com um tubo metálico para servir de blindagem e para permitir a reprodutibilidade do posicionamento e alinhamento a cada irradiação. O recipiente foi envolvido por uma blindagem feita com folhas espessas de chumbo.

Após cada irradiação, transportamos a amostra, mantendo-a sempre imersa em nitrogênio líquido, para o Laboratório de Dosimetria e levantamos a curva TL correspondente. Repetimos o processo até obtermos uma curva satisfatória.

Reproduzimos na figura 12 uma curva obtida com o seguinte conjunto de parâmetros:

Gerador de raios-X

tensão do gerador de raios-X	45 kV
corrente do gerador de raios-X	25 mA
Ampola utilizada	Mo -PW 2285/20
tempo de irradiação	1 hora
início da leitura TL, após irradiação	1 hora

Registrador Gráfico ECB

velocidade do papel	2 cm/mi
canal do termopar	10 mV
canal da TL	20 mV

Fotomultiplicadora 9789B

tensão	500 V
--------	-------

Corrente no Amplificador

0,1 microA

Apresentamos na Tabela I os dados extraídos da curva obtida nas condições acima.

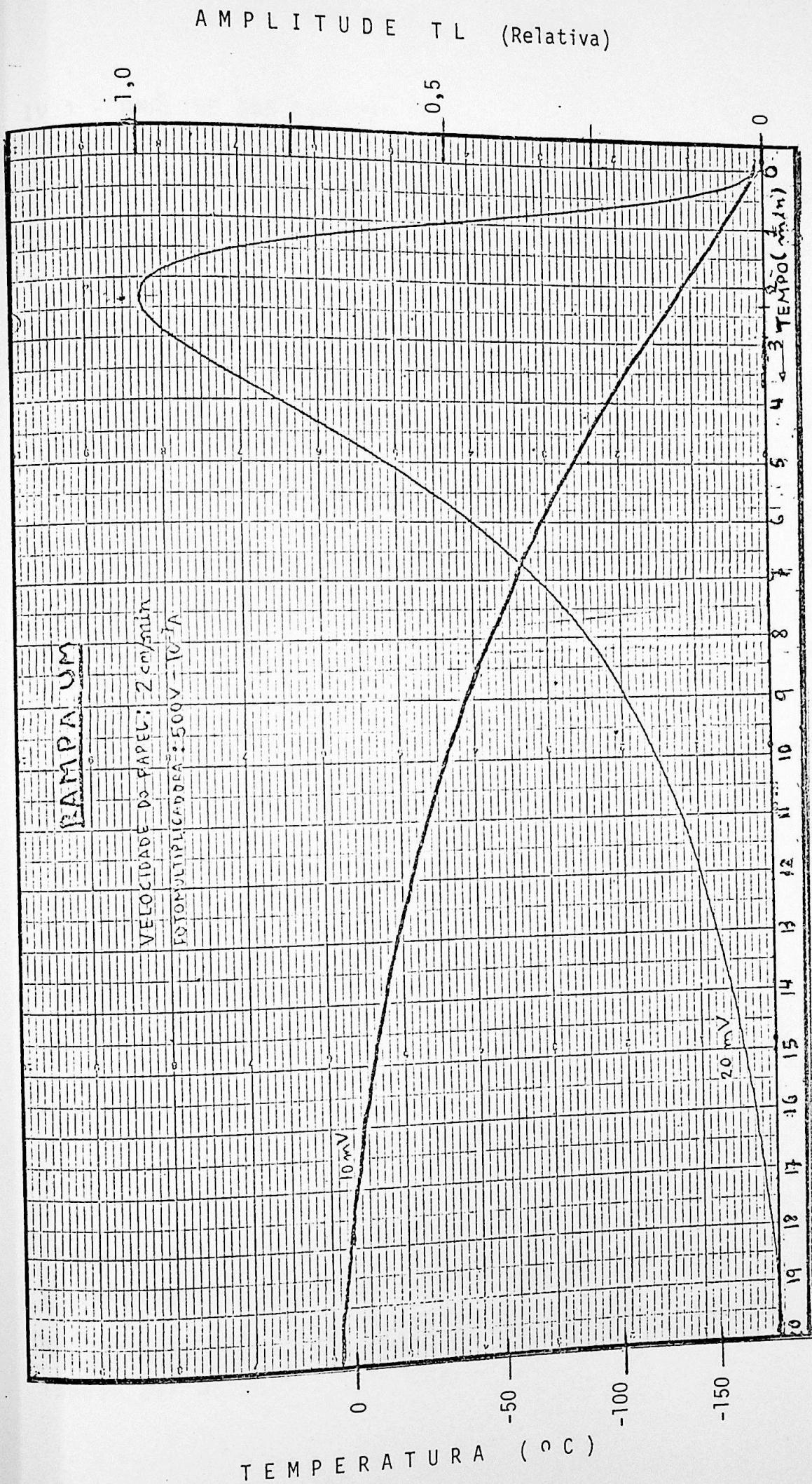


Figura 13 - Gráficos da TL e da Rampa de Aquecimento obtidos nas condições especificadas na página anterior.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS

IV.1 - ANÁLISE DAS CURVAS

Nosso problema consiste em resolver o sistema de equações diferenciais (39) contendo os parâmetros E, A, B e C a determinar.

Neste sistema, o parâmetro E é o valor da profundidade da armadilha, o parâmetro A corresponde ao desarmadilhamento, B corresponde ao rearmadilhamento e C à recombinação.

Escolhemos o método numérico de Runge-Kutta para a solução, utilizando o processo de tentativa e erro, adotando funções convenientes para os parâmetros. Um resumo deste método e o programa computacional utilizado encontram-se nos Apêndices A e D.

Para o parâmetro A, que corresponde ao desarmadilhamento, aplicamos a função de Arrhenius:

$$A = C_a \cdot \exp(-E/RT) \quad (41)$$

e para os parâmetros B e C as funções empíricas:

$$B = C_b \cdot (\sqrt{T} - \sqrt{T_0}) \quad (42)$$

e

$$C = C_c \cdot (\sqrt{T} - \sqrt{T_0}) \quad (43)$$

respectivamente, onde T_0 é uma temperatura de corte empírica e T , obviamente, a variável do sistema. Reproduzimos, no Apêndice B, uma justificativa para a escolha desta função, adotada também por Antonini [6] e Chaves [5].

Em face a estas considerações e com o programa computacional elaborado, impuzemos valores para os parâmetros A, B e C e variamos o valor de ΔE . Executamos o programa para cada conjunto de parâmetros estabelecido e exibimos o gráfico obtido no monitor do microcomputador, superpondo-o ao gráfico experimental. Prosseguimos variando ΔE e repetindo o processo e verificando o efeito desta variação até obter o melhor ajuste. Em seguida, com este valor de ΔE e B e C fixados, variamos o valor de A; depois, com ΔE , B e A fixos variamos C e, finalmente variamos B com ΔE , A e C fixos.

Interrompemos o processo quando obtivemos um conjunto de parâmetros que propiciou um ajuste que julgamos satisfatório. Para a escolha do melhor ajuste elaboramos um programa que fornece os desvios entre os valores teóricos e experimentais da TL, os tempos correspondentes aos picos da TL e de n^* . Este programa encontra-se dentro do mesmo programa desenvolvido para a obtenção das curvas de termoluminescência e são apresentados nos Apêndices.

De posse desses tempos calculamos os valores das temperaturas correspondentes, via função Rampa de Aquecimento. Para cada conjunto de parâmetros (para cada ajuste), exibimos uma tabela de desvios, os gráficos de TL e de n^* com os seus valores máximos.

Com a função adotada e com o conjunto de parâmetros obtidos, constatamos ser possível reproduzir a curva TL experimental a partir da curva gerada teóricamente. Este resultado evidencia a viabilidade de se utilizar presente método para a análise da termoluminescência.

Na figura 14, (obtida com o uso das funções (40), (41) e (42)), podemos observar que a curva correspondente a n^* está deslocada à esquerda da curva TL (tanto da experimental quanto da obtida através do modelo com ajuste de parâmetros). Calculos feitos através de programa contido no Apêndice D nos fornecem 51 segundos (correspondente a 18,4 K) de deslocamento entre estes dois picos, o que pode ser constatado também na Tabela III anexa à figura 14. Esta observação está em contradição com as observações experimentais realizadas por Bräunlich e Scharmann [45].

Variamos os valores dos parâmetros, na expectativa de obtermos o deslocamento de n^* no sentido previsto pelas observações experimentais, isto é, a curva correspondente a n^* deveria encontrar-se à direita da curva TL. Esta tentativa, além de provocar um desajuste entre as curvas TL experimental e teórica (ajuste já anteriormente obtido), não permitiu o deslocamento de n^* para a direita do TL. O deslocamento temporal calculado foi aproximadamente 46 segundos (45,75 s) que, embora menor que o anterior (51 s), provocou um desajuste entre estes dois picos correspondendo a desvio 30 vezes maior. A figura 15 ilustra estas observações e indica os valores de tempo e temperaturas em que ocorre o pico TL e n^* .

Nas tabelas apresentadas junto a cada figura, podemos verificar os desvios e os valores de tempo e temperaturas para os picos de TL e de n^* .

TABELA DE VALORES EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS

Tempo	Exp.	Teórico	Desvio	Desvio Quadrático
10	0.0361	0.0135	-226D-01	0.512D-03
20	0.0723	0.0608	-115D-01	0.132D-03
30	0.1494	0.1484	-952D-03	0.906D-06
40	0.2602	0.2835	0.233D-01	0.542D-03
50	0.3855	0.4290	0.435D-01	0.189D-02
60	0.5205	0.5708	0.503D-01	0.253D-02
70	0.6506	0.7005	0.499D-01	0.249D-02
80	0.7518	0.7938	0.420D-01	0.176D-02
90	0.8480	0.8637	0.157D-01	0.245D-03
100	0.9060	0.9184	0.124D-01	0.154D-03
110	0.9590	0.9545	-452D-02	0.204D-04
120	0.9831	0.9790	-410D-02	0.168D-04
140	1.0000	0.9998	-166D-03	0.277D-07
150	0.9966	0.9979	0.129D-02	0.167D-05
180	0.9484	0.9568	0.841D-02	0.707D-04
210	0.8723	0.8829	0.106D-01	0.112D-03
240	0.7855	0.7954	0.989D-02	0.977D-04
270	0.6988	0.7062	0.742D-02	0.551D-04
300	0.6217	0.6219	0.156D-03	0.244D-07
330	0.5470	0.5453	-172D-02	0.295D-05
360	0.4819	0.4775	-444D-02	0.197D-04
390	0.4241	0.4183	-584D-02	0.341D-04
420	0.3759	0.3670	-889D-02	0.790D-04
450	0.3325	0.3228	-966D-02	0.934D-04
480	0.2949	0.2848	-101D-01	0.101D-03
510	0.2627	0.2521	-106D-01	0.112D-03
540	0.2361	0.2239	-122D-01	0.148D-03
570	0.2096	0.1996	-100D-01	0.100D-03
600	0.1880	0.1785	-947D-02	0.897D-04
630	0.1663	0.1602	-606D-02	0.368D-04
660	0.1470	0.1443	-269D-02	0.726D-05
690	0.1325	0.1304	-211D-02	0.447D-05
720	0.1181	0.1182	0.805D-04	0.648D-08
750	0.1060	0.1074	0.144D-02	0.209D-05

Desvio Quadrático Total: 0.315D-02

Amplitude TL experimental máxima: 1

Tempo experimental do máximo: 140

Amplitude TL calculada máxima: 1

Tempo calculado do máximo: 141.75

Amplitude máxima de n*: 1

Tempo do máximo de n*: 90.74999999999998

Tabela III - Desvios e dados relativos às figuras 14.a e 14.b,
 geradas pela função Raiz de T com temperatura de corte T_0 . O
 pico TL experimental ocorre em 133,2 K e o teórico em 133,8 K.
 O pico n* ocorre em 115,4 K, aproximadamente 51 segundos antes
 que o pico TL, correspondendo a diferença de 18,4 K.

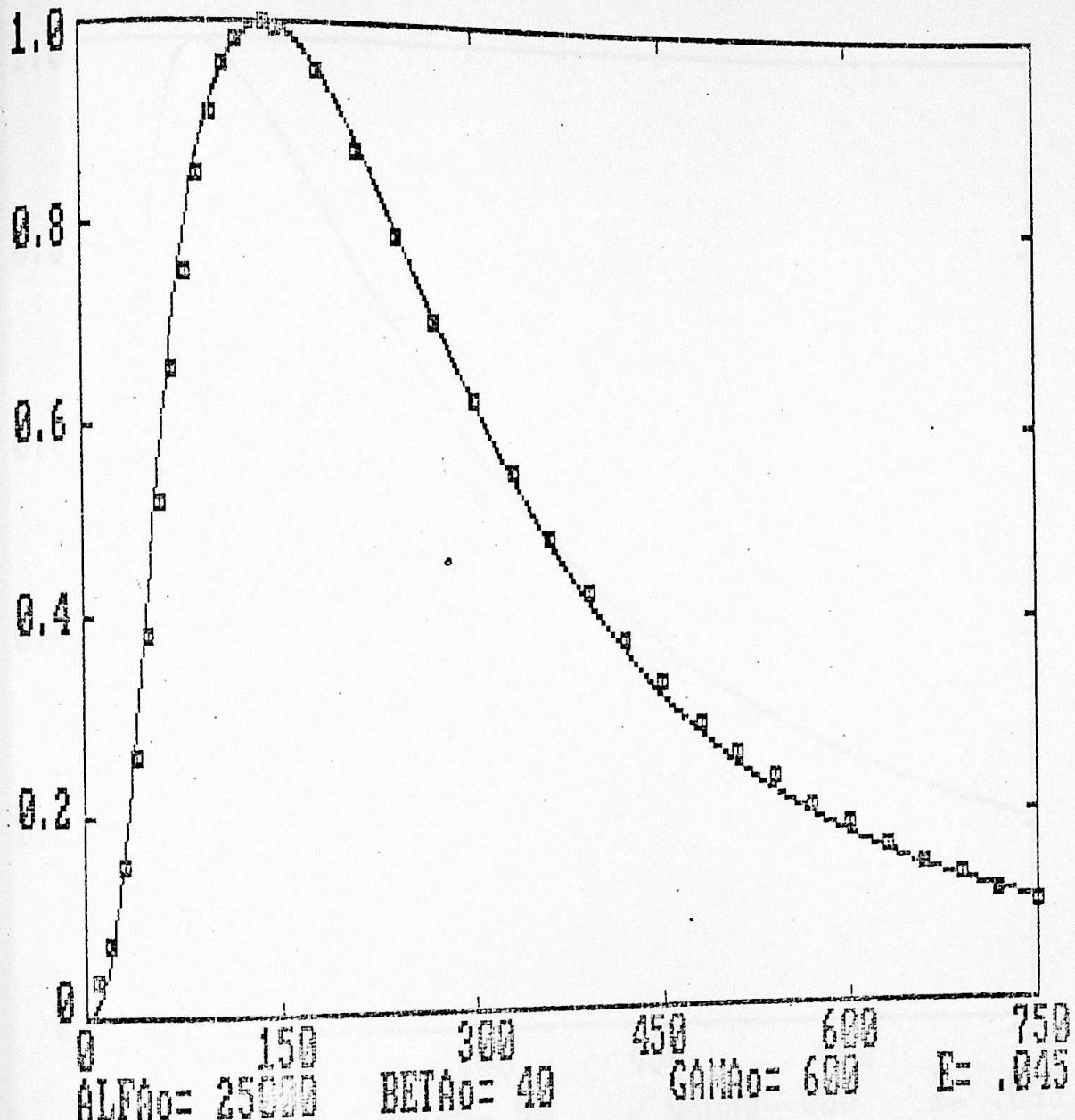


Figura 14.a - Curvas TL experimental e teórica obtida com a função Raiz de T com temperatura de corte T_0 . O deslocamento entre os dois picos é 1,75 s correspondente a 0,6 K. O ajuste foi obtido com desvio quadrático de 0,003.

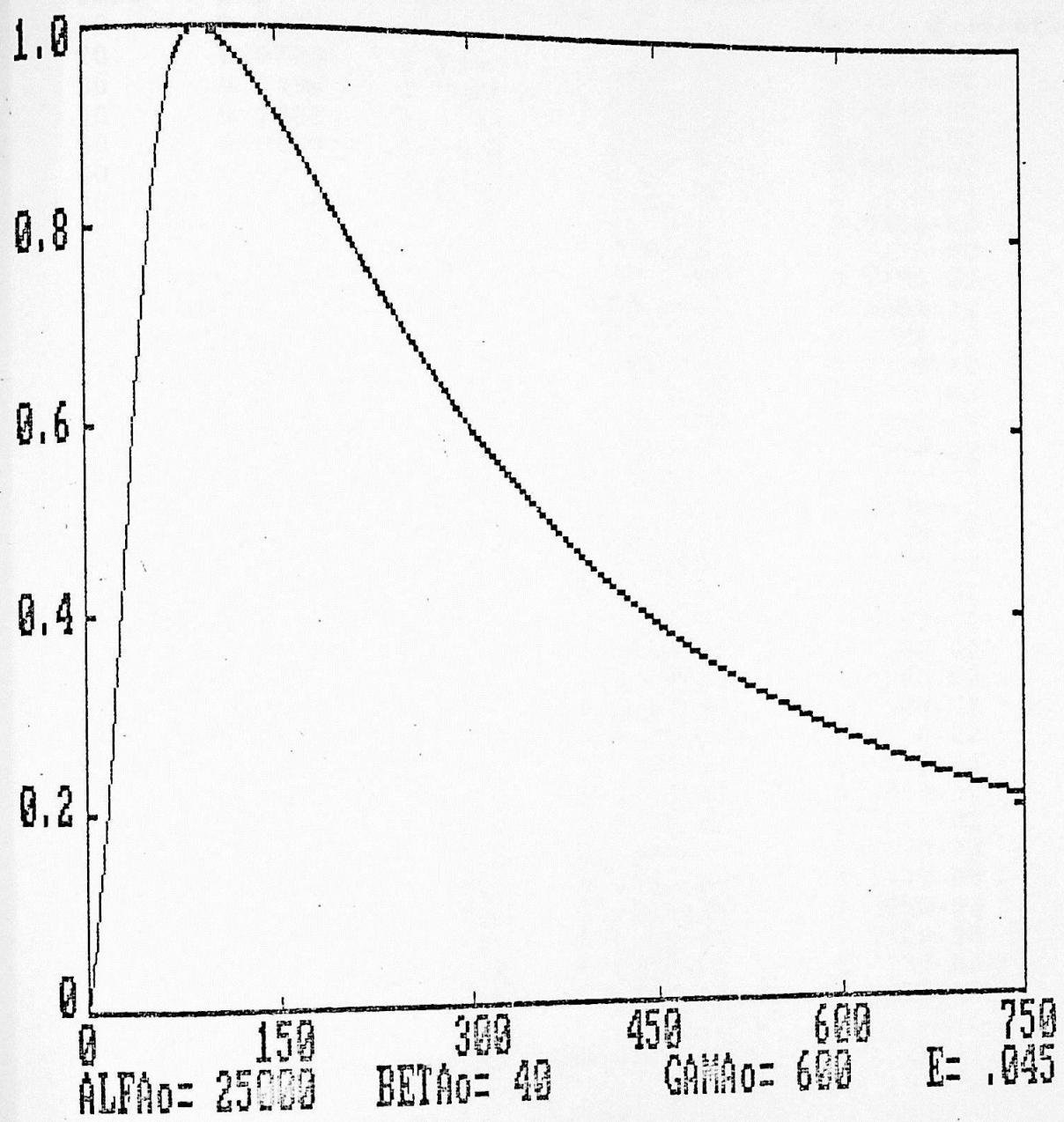


Figura 14.b - Curva de n^* obtida com a função proporcional à raiz da temperatura com temperatura de corte T_0 . O pico n^* está deslocado 51 segundos à direita do TL teórico, correspondendo à diferença de temperaturas de 18,4 K.

TABELA DE VALORES EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS

Tempo	Exp.	Teórico	Desvio	Desvio Quadrático
10	0.0361	0.0071	- .290D-01	0.840D-03
20	0.0723	0.0334	- .389D-01	0.151D-02
30	0.1494	0.0858	- .636D-01	0.404D-02
40	0.2602	0.1758	- .844D-01	0.712D-02
50	0.3855	0.2875	- .980D-01	0.960D-02
60	0.5205	0.4152	- .105D+00	0.111D-01
70	0.6506	0.5529	- .977D-01	0.955D-02
80	0.7518	0.6669	- .849D-01	0.721D-02
90	0.8480	0.7609	- .871D-01	0.759D-02
100	0.9060	0.8393	- .667D-01	0.445D-02
110	0.9590	0.8941	- .649D-01	0.422D-02
120	0.9831	0.9349	- .482D-01	0.233D-02
140	1.0000	0.9853	- .147D-01	0.217D-03
150	0.9966	0.9962	- .397D-03	0.158D-06
180	0.9484	0.9890	0.406D-01	0.165D-02
210	0.8723	0.9391	0.668D-01	0.447D-02
240	0.7855	0.8666	0.811D-01	0.658D-02
270	0.6988	0.7850	0.862D-01	0.743D-02
300	0.6217	0.7029	0.812D-01	0.660D-02
330	0.5470	0.6251	0.781D-01	0.610D-02
360	0.4819	0.5539	0.720D-01	0.518D-02
390	0.4241	0.4900	0.659D-01	0.435D-02
420	0.3759	0.4336	0.577D-01	0.333D-02
450	0.3325	0.3841	0.516D-01	0.266D-02
480	0.2949	0.3409	0.460D-01	0.211D-02
510	0.2627	0.3032	0.405D-01	0.164D-02
540	0.2361	0.2705	0.344D-01	0.118D-02
570	0.2096	0.2419	0.323D-01	0.104D-02
600	0.1880	0.2170	0.290D-01	0.843D-03
630	0.1663	0.1953	0.290D-01	0.840D-03
660	0.1470	0.1762	0.292D-01	0.855D-03
690	0.1325	0.1595	0.270D-01	0.730D-03
720	0.1181	0.1448	0.267D-01	0.713D-03
750	0.1060	0.1318	0.258D-01	0.666D-03

Desvio Quadrático Total: 0.106D-01

Amplitude TL experimental máxima: 1

Tempo experimental do máximo: 140

Amplitude TL calculada máxima: 1

Tempo calculado do máximo: 159.75

Amplitude máxima de n*: 1

Tempo do máximo de n*: 114

Tabela IV - Desvios e dados referentes às curvas TL
 experimental e teórica e n* obtidas com a função proporcional à
 raiz da temperatura com temperatura de corte T₀.

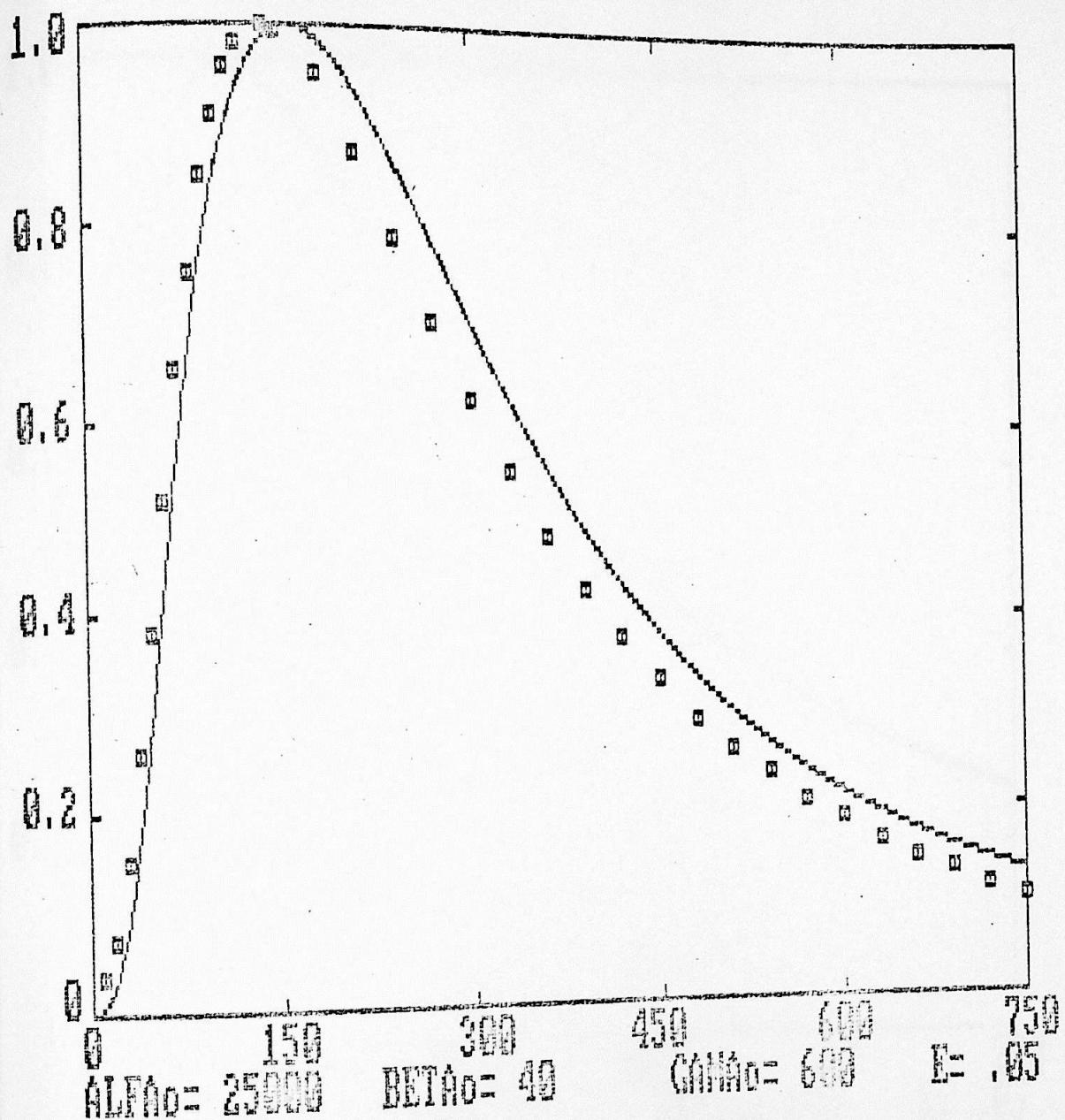


Figura 15.a - Ao aproximar os picos TL e n* ocorre um desajuste 30 vezes maior entre as curvas TL experimental e teórica obtidas com a temperatura de corte T_o. Mesmo com este desajuste não foi possível obter a passagem do pico n* à esquerda do TL.

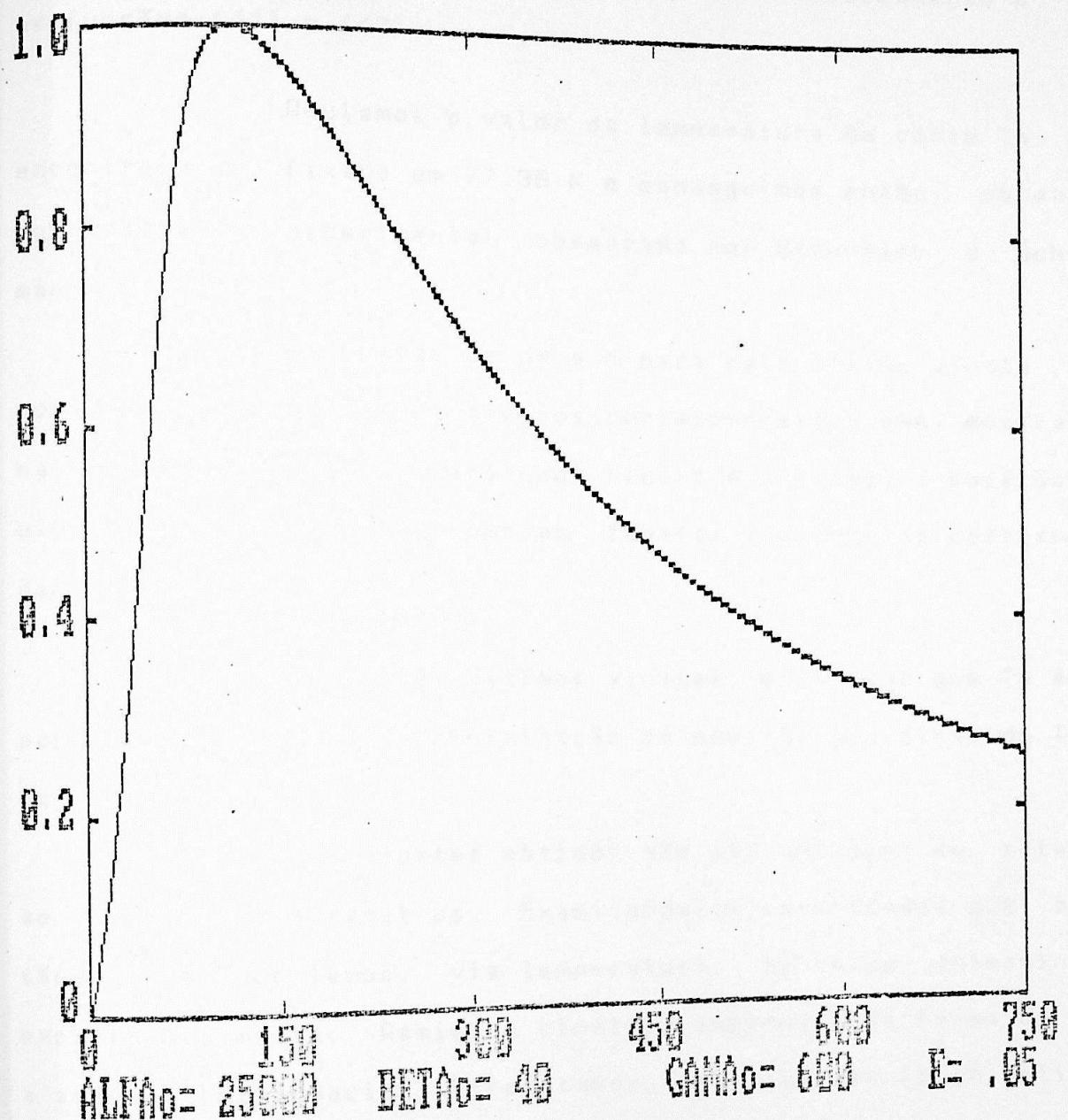


Figura 15.b - Curva de n^* obtida com temperatura de corte T_0 . O pico n^* ocorre deslocado aproximadamente 46 s (16 K) à esquerda do TL. O ajuste entre os TL's piora.

Após inúmeras e criteriosas tentativas de obter o cruzamento de n^* para a direita de n , através dos efeitos da variação de cada parâmetro, fomos levados a concluir que não são estes os parâmetros responsáveis por tal deslocamento e sim as funções (41) e (42).

Anulamos o valor da temperatura de corte T_0 que encontrava-se fixado em 77,35 K e conseguimos então, obter o comportamento experimental observado por Bräunlich e Scharmann.

As curvas de n^* e n para este último ajuste bem como os valores dos parâmetros correspondentes são mostrados nas figuras 16.a 16.b. Para cada figura é indicada a posição do pico de TL e de n^* , bem como as tabelas de desvios correspondentes aos ajustes TL.

Com estes últimos ajustes, mostramos que T_0 é um parâmetro útil para a determinação da posição dos picos de TL e de TC.

Os ajustes obtidos não são univocos em relação ao conjunto de parâmetros. Examinando-os verificamos que eles são função do tempo, via temperatura, na forma determinada experimentalmente. Assim, a cinética dependerá da forma em que a amostra foi aquecida. Acreditamos, pois, que se forem obtidas curvas experimentais de TL com diferentes funções para a taxa de aquecimento (e diferentes taxas para cada função), seja possível determinar valores de parâmetros físicos que permitam determinar um único conjunto de parâmetros satisfazendo o sistema de equações diferenciais (39).

Tempo	TABELA DE VALORES EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS			
	Exp.	Teórico	Desvio	Desvio Quadrático
10	0.0361	0.0721	0.360D-01	0.130D-02
20	0.0723	0.1582	0.859D-01	0.738D-02
30	0.1494	0.2564	0.107D+00	0.115D-01
40	0.2602	0.3717	0.111D+00	0.124D-01
50	0.3855	0.4823	0.968D-01	0.937D-02
60	0.5205	0.5907	0.702D-01	0.493D-02
70	0.6506	0.6990	0.484D-01	0.234D-02
80	0.7518	0.7869	0.351D-01	0.123D-02
90	0.8480	0.8598	0.118D-01	0.139D-03
100	0.9060	0.9202	0.142D-01	0.202D-03
110	0.9590	0.9598	0.828D-03	0.686D-06
120	0.9831	0.9850	0.186D-02	0.347D-05
140	1.0000	0.9995	-.532D-03	0.283D-06
150	0.9966	0.9927	-.392D-02	0.154D-04
180	0.9484	0.9381	-.103D-01	0.105D-03
210	0.8723	0.8587	-.136D-01	0.184D-03
240	0.7855	0.7733	-.122D-01	0.149D-03
270	0.6988	0.6905	-.833D-02	0.694D-04
300	0.6217	0.6141	-.765D-02	0.564D-04
330	0.5470	0.5454	-.162D-02	0.262D-05
360	0.4819	0.4846	0.267D-02	0.715D-05
390	0.4241	0.4312	0.708D-02	0.502D-04
420	0.3759	0.3845	0.861D-02	0.741D-04
450	0.3325	0.3438	0.113D-01	0.127D-03
480	0.2949	0.3082	0.133D-01	0.178D-03
510	0.2627	0.2772	0.145D-01	0.210D-03
540	0.2361	0.2500	0.139D-01	0.194D-03
570	0.2096	0.2262	0.166D-01	0.276D-03
600	0.1880	0.2053	0.173D-01	0.298D-03
630	0.1663	0.1868	0.205D-01	0.420D-03
660	0.1470	0.1705	0.235D-01	0.551D-03
690	0.1325	0.1560	0.235D-01	0.553D-03
720	0.1181	0.1432	0.251D-01	0.628D-03
750	0.1060	0.1317	0.257D-01	0.659D-03

Desvio Quadrático Total: 0.693D-02

Amplitude TL experimental máxima: 1
 Tempo experimental do máximo: 140
 Amplitude TL calculada máxima: 1
 Tempo calculado do máximo: 135.75
 Amplitude máxima de n^* : 1
 Tempo do máximo de n^* : 161.25

Tabela V - Desvios e resultados correspondentes às curvas TL
 experimental e teórica e n^* (figuras 16 a e b), obtidas com a
 função proporcional à raiz da temperatura sem temperatura de
 corte.

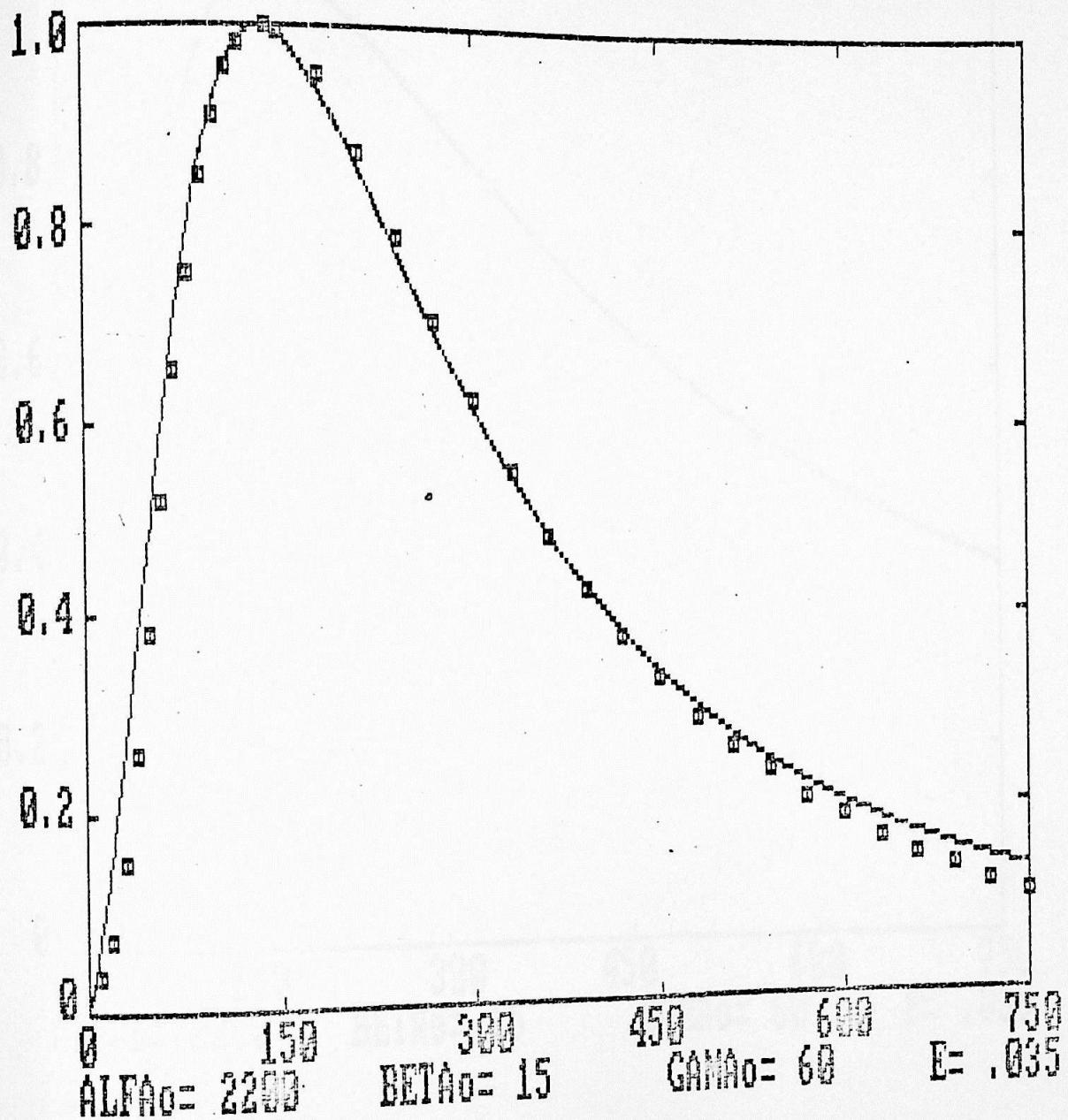


Figura 16.a - Curva TL experimental e teórica obtida sem temperatura de corte. O ajuste se deu com desvio de 0,07 e os picos ocorrem em 133,2 e 131,7 K (140,0 e 135,7 s) respectivamente.

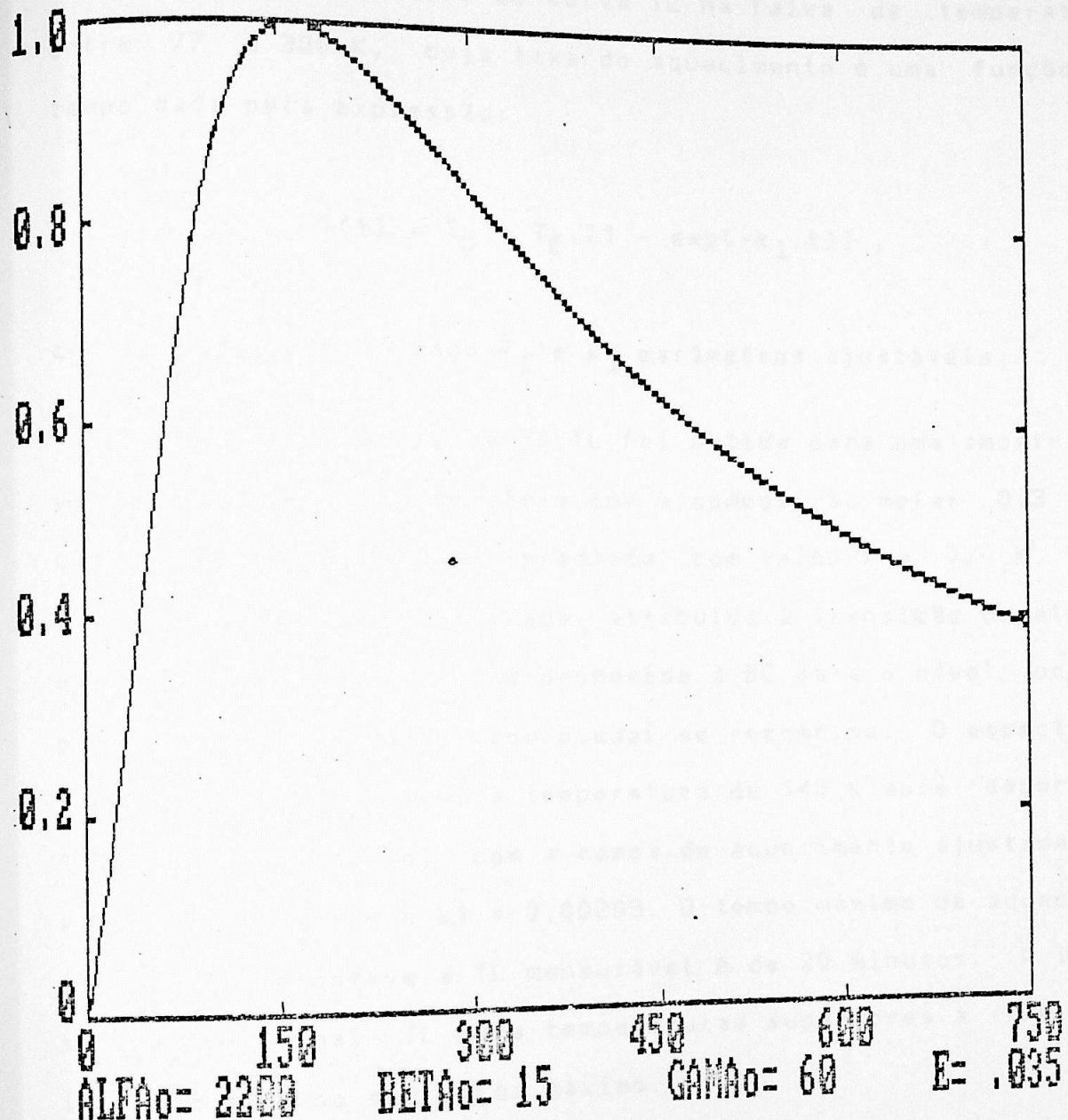


Figura 16.b - O pico da curva de n^* obtida sem temperatura corte ocorreu em 161,25 segundos enquanto o TL ocorreu em 135,75 segundos, havendo um deslocamento de 25,5 segundos (8,6 K) no sentido previsto (n^* à esquerda do TL) por Beekenkamp e Scharmann.

IV.2 - CONCLUSÕES

Um sistema porta-amostras foi projetado e construído para a obtenção de curva TL na faixa de temperaturas entre 77 e 300 K, cuja taxa de aquecimento é uma função do tempo dada pela expressão:

$$T(t) = T_0 + T_f \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] ,$$

com $T_0 = 77,35$ K, sendo T_f e k_1 parâmetros ajustáveis.

Uma curva de TL foi obtida para uma amostra de vidro aluminoborato de bário com a composição molar 0,3 BaO; 0,5 B_2O_3 ; 0,2 Al_2O_3 , irradiada com raios-X a 77 K. Essa luminescência, de cor azulada, atribuída à transição do elétron que foi liberado do CEB e promovido à BC para o nível ocupado por um buraco do CBBB, com o qual se recombina. O espectro de TL apresenta um máximo à temperatura de 140 K após decorridos 140 s de aquecimento, com a rampa de aquecimento ajustada aos valores $T_f = 220$ K e $k_1 = 0,00209$. O tempo máximo de aquecimento no qual se obteve a TL mensurável é de 20 minutos. A intensidade do sinal TL para temperaturas superiores à 270 K é inferior a 2% do seu valor máximo.

Os desvios entre os valores experimentais e teóricos encontram-se na Tabela II.

O espectro foi analisado ajustando-se numericamente os parâmetros das equações diferenciais descrevendo as equações cinéticas envolvidas no processo termoluminescente. A reação envolvendo a recombinação elétron-buraco foi interpretada como processo bimolecular, variando o seu parâmetro segundo a lei empírica $C \cdot (\sqrt{T} - \sqrt{T_0})$, sendo T_0 a de corte para o

processo e que foi tratado como um parâmetro ajustável. O único valor de T_0 que permitiu ajustes da curva de TL com o pico localizado à temperatura acima que corresponde ao pico da fotocondutividade é $T_0 \approx 0$ K. Qualquer valor de $T_0 > 0$ K conduz invariavelmente à inversão da posição desses picos, contrariando o comportamento experimental observado por Braunlich e Scharmann em halogenetos alcalinos irradiados.

Verificamos a existência de múltiplas escolhas de parâmetros para o ajuste da curva obtida. A determinação de um conjunto unívoco somente será possível com curvas TL obtidas com diferentes taxas de aquecimento.

APÊNDICE A - MÉTODO DE RUNGE-KUTTA

Para a resolução de equações diferenciais, podemos utilizar métodos numéricos quando sua solução não pode ser obtida através da integração exata, devido à dificuldades impostas por um problema prático ou a outras limitações.

Os métodos numéricos conduzem à valores das funções com aproximações especificadas pelo particular método escolhido.

Como métodos numéricos para resolução de sistemas de equações diferenciais, podemos citar o Método de Taylor, o Método de Adams, o Método das Aproximações Sucessivas e o Método de Runge-Kutta, este último por nós escolhido devido a sua facilidade de aplicação e precisão [46-49].

Faremos, a seguir, uma esquematização para a resolução de um sistema de duas equações diferenciais. A partir deste sistema simples, é possível extrapolar essa técnica para sistemas com mais de duas equações diferenciais.

Nosso problema consiste em integrar o seguinte sistema de equações diferenciais:

$$y' = F(x, y, z)$$

$$z' = G(x, y, z)$$

a partir de valores iniciais (x_i, y_i, z_i) e um passo, ou seja sucessivos incrementos na variável de integração, h . Devemos calcular os seguintes valores:

$$\begin{aligned} K_1 &= h.F(x_i, y_i, z_i) \\ L_1 &= h.G(x_i, y_i, z_i) \\ K_2 &= h.F(x_i + h/2, y_i + K_1/2, z_i + L_1/2) \\ L_2 &= h.G(x_i + h/2, y_i + K_1/2, z_i + L_1/2) \\ K_3 &= h.F(x_i + h/2, y_i + K_2/2, z_i + L_2/2) \\ L_3 &= h.G(x_i + h/2, y_i + K_2/2, z_i + L_2/2) \\ K_4 &= h.F(x_i + h, y_i + K_3, z_i + L_3) \\ L_4 &= h.G(x_i + h, y_i + K_3, z_i + L_3) \end{aligned}$$

de posse desses valores, obtemos :

$$y_{i+1} = y_i + (K_1 + 2.K_2 + 2.K_3 + K_4) / 6$$

$$z_{i+1} = z_i + (L_1 + 2.L_2 + 2.L_3 + L_4) / 6.$$

O erro inerente ao método de Runge-Kutta é inferior aos erros experimentais cometidos na coleta e processamento dos dados experimentais deste trabalho, tendo para nós, portanto, suficiente precisão.

Como a precisão do método é tanto melhor quanto menor for o valor do incremento h , executamos nossos programas dividindo o intervalo da abscissa em 1000 partes, o que origina erros muito menores que os experimentais.

APÊNDICE B - A FUNÇÃO RAIZ DE T

Consideremos que o número de elétrons que se deslocam na banda de condução seja $n*$, que o número de centros armadilhadores seja muito grande e que, cada vez que um elétron colide com um centro armadilhador ou de recombinação ele seja armadilhado ou recombinado [50].

Em um deslocamento dx , um certo número de elétrons é armadilhado por colisões com os centros armadilhadores. Admitimos que a variação do número de elétrons na banda de condução seja proporcional ao número de elétrons na banda de condução e ao deslocamento dx , conforme a equação (1):

$$dN = - P.N.dx \quad (1)$$

onde P , a probabilidade de colisão, é constante e independente de x .

A variação temporal do número de elétrons na banda de condução é dada por (2):

$$\frac{dN}{dt} = - P.N.v, \quad (2)$$

sendo v a velocidade de deslocamento dos elétrons.

Supondo que um número de elétrons igual a N_i da banda de condução tenham velocidades v_i , obtemos (3):

$$\frac{d(\Delta N_i)}{dt} = - P.\Delta N_i.v_i \quad (3)$$

A soma sobre todos os possíveis grupos de elétrons

trons com velocidades diferentes nos dá:

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_i \Delta N_i \right) = - \sum_i P_i \Delta N_i \cdot v_i \quad (4)$$

cujo somatório, sobre todos os elétrons, no limite, dá:

$$\frac{dN}{dt} = - \int_k P \cdot v \cdot dN \quad (5)$$

Supondo-se que a distribuição de velocidades dos elétrons na banda de condução seja a de partículas livres, tem-se:

$$dN = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \cdot \left[\frac{m}{2KT} \right]^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp \left(- \frac{mv^2}{2KT} \right) \cdot dv \quad (6)$$

Substituindo-se (6) em (5), obtemos, em primeira aproximação:

$$\frac{dN}{dt} = P \cdot \bar{v} \cdot N$$

onde \bar{v} é dado por:

$$\bar{v} = (8KT/\pi m)^{1/2}$$

Como a probabilidade de colisão ($P = dN/dt$) é igual ao produto da secção de choque de colisão pelo número N' de centros, obtemos:

$$\frac{dN}{dt} = - \sigma \cdot \bar{v} \cdot N' \cdot N \quad (8)$$

A existência de uma temperatura de corte reflete a estrutura microscópica da rede. O centro de captura de elétrons, devido a seu caráter local positivo, deve atrair elétrons da vizinhança, criando uma barreira de potencial.

Elétrons liberados dos centros armadilhadores, com energia menor do que a da barreira dos centros, deverão vencer esta barreira na reação com o centro, diminuindo muito a secção de choque.

Estes elétrons são liberados diminuindo muito a concentração deste tipo de elétrons em relação aos elétrons liberados térmicamente. Os elétrons térmicos tem uma energia expressa em forma de uma velocidade mínima $v_0 = 2\sqrt{kT/m}$, implicando que não haverá elétrons disponíveis para $v < v_0$, alterando, portanto, a distribuição proposta em (6).

Propomos, empiricamente, que (6) englobe esta velocidade, tornando-se:

$$\frac{dN}{dt} = -\sigma(\bar{v} - v_0) \cdot N' \cdot N \quad (9)$$

Escrevendo v_0 na forma $v_0 = (8kT/m)^{1/2}$ obtemos:

$$\frac{dN}{dt} = -\sigma(8k/m)^{1/2} (\bar{v} - \sqrt{T_0}) \cdot N' \cdot N$$

Como todos os parâmetros nesta equação, exceto as temperaturas são constantes, esta assume a forma da equação empírica utilizada na cinética:

$$B = \text{const.} (T^{1/2} - T_0^{1/2}) \quad (11)$$

$$C = \text{const.} (T^{1/2} - T_0^{1/2})$$

APÊNDICE C - O PROGRAMA PARA A RAMPA DE AQUECIMENTO

1. Programa que ajusta os dados experimentais de uma rampa de aquecimento segundo uma função do tipo $T(t) = T_0 + T_f \cdot [1 - \exp(-k \cdot t)]$, elaborado em BASIC e executado compilado em microcomputador tipo PC.

```

10 KEY OFF:CLS:DEFDBL A-H:DEFDBL K-Z:DIM T(1600),Y1(1600),W(100)
   ),V(100):FOR I=1 TO 88: READ W(I),V(I):NEXT I:S$="U2R4D2L4"
11 '
12 '
13 '
20 ' ***** "AJUSTE DE RAMPA DE TEMPERATURA" *****
40 '
50 '
60 T1=1070: WWI=1: WWF=39: GOTO 140
140 CLS: LOCATE 12,40: INPUT " A = ",A:LOCATE 13,40:INPUT"K1 =
   ",K1 :LOCATE 14,40: INPUT" B = ",B : LOCATE 15,40: INPUT"
   x = ",X:D=77.35#:TEMP=D
150 ROS=0
160 '
170 'Monta matriz teorica de Temperatura .
180 'T1' e o valor maximo ajustavel
190 '
200 FOR J=0 TO T1 STEP 10
210 T(J/10)=J:Y1(J/10)=(A*(1-EXP(-K1*J))+D)-B*SIN(X*J^.25)
220 NEXT J
230 CLS:FOR J=WWITO WWF:K=W(J)/10:ROS=ROS+((Y1(K)-V(J))/V(J))^2
240 PRINT Y1(K), V(J), Y1(K)-V(J):PRINT:NEXT J
250 PRINT:PRINT:LOCATE 24,10:PRINT"DESVIO QUADRATICO MEDIO = "
   ROS/(WWF-WWI+1))^.5
260 W$=INPUT$(1)
270 PP=T1/10#
280 CLS:SCREEN 2:LINE(100,2)-(490,166),,B:LINE(192,166)-(192,16
   3):LINE(285,166)-(285,163):LINE(377,166)-(377,163):LINE(192
   ,2)-(192,5):LINE(285,2)-(285,5):LINE(377,2)-(377,5):LINE(46
   ,2)-(469,166):LINE(469,2)-(469,5)
285 LINE(100,75)-(104,75):LINE(100,147)-(104,147):LINE(490,75)-
   (486,75):LINE(490,147)-(486,147)
290 LOCATE 22,13:PRINT "0":LOCATE 22,24:PRINT "250":LOCATE 22,3
   5:PRINT "500":LOCATE 22,47:PRINT "750":LOCATE 22,58:PRINT "1
   000":LOCATE 22,65:PRINT "t(s)"
300 LOCATE 21,11:PRINT "77":LOCATE 19,10:PRINT "100":LOCATE 14,10
   :LOCATE 10,10:PRINT "200":LOCATE 5,10:LOCATE 1,3:PRINT "T(K)
   ":LOCATE 1,10:PRINT "300"
310 'Desenha moldura , escala e grafico
320 '
330 LINE (100,166)-(100#+390#*T(1)/T1,166#-164#*(Y1(1)-77.35#)/
   223#):FOR I=0 TO PP-1 : LINE (100#+390#*T(I)/T1,166#-164#*(Y1(I)+
   Y1(I)-77.35#)/223#)-(100#+390#*T(I+1)/T1,166#-164#*(Y1(I+1)
   -77.35#)/223#):NEXT I
340 '
350 'Plota pontos experimentais

```

360
370 FOR I=WWI TO WWF:PSET(98#+390#*W(I)/T1,167#-164#*(V(I)-77.3
5#/223#), DRAW"X"+VARPTR\$(5\$): PSET (100#+390#*W(I)/T1,166
#-164#*(V(I)-77.35#/223#):NEXT I: A\$=INPUT\$(1)
380 LOCATE 23,20: PRINT"Quer tentar outro ajuste? (S/N)":A\$=INP
UT\$(1): IF A\$="N" OR A\$="n" THEN 390 ELSE SCREEN 0:GOTO 140
400 END
410 LOCATE 23,20:PRINT"Quer imprimir valores? (S/N)": B\$=INPUT\$
(1): IF B\$="s" OR B\$="S" THEN 420 ELSE SCREEN 0: END
420 LPRINT "A = "A,"K1 = "K1,"B = "B,"X = "X,"To = "D:LPRINT:LP
RINT:LPRINT
430 RQS=0:FOR J=WWI TO WWF:K=W(J)/10:RQS=RQS+((Y1(K)-V(J))/V(J)
)^2
440 LPRINT Y1(K), V(J), Y1(K)-V(J):NEXT J
450 LPRINT:LPRINT:LOCATE 24,10:LPRINT"DESVIO QUADRATICO MEDIO =
"(RQS/(WWF-WWI+1))^.5:END
460
470 'Dados-rampa 1
480
490 DATA 10,79.35,30,87.38,50,95.45,70,104.72,90,113.52,110,121
.85,130,128.85,160,139.68,170,143.35,200,153.25,230,162.65,
260,170.95,290,178.95,320,185.95,350,192.95,380,199,410,206
500 DATA 440,210.95,470,216.25,500,221.5,530,226,560,230.8,590,
235,620,238.65,650,242,680,246.05,710,248.65,740,251.25,770
,255,800,257.25,830,259.75,860,261.75,890,264,920,265.8,950
,267.5,980,269,1010,270.65,1040,272.3,1070,273.05

2. Tabela I- Desvios entre medidas experimental e teórica gerada pela função $T = T_0 + T_f(1 - \exp(-k_1 t))$. Os valores encontrados para os parâmetros que provocaram o desvio médio quadrático de 0,0123 são os seguintes:

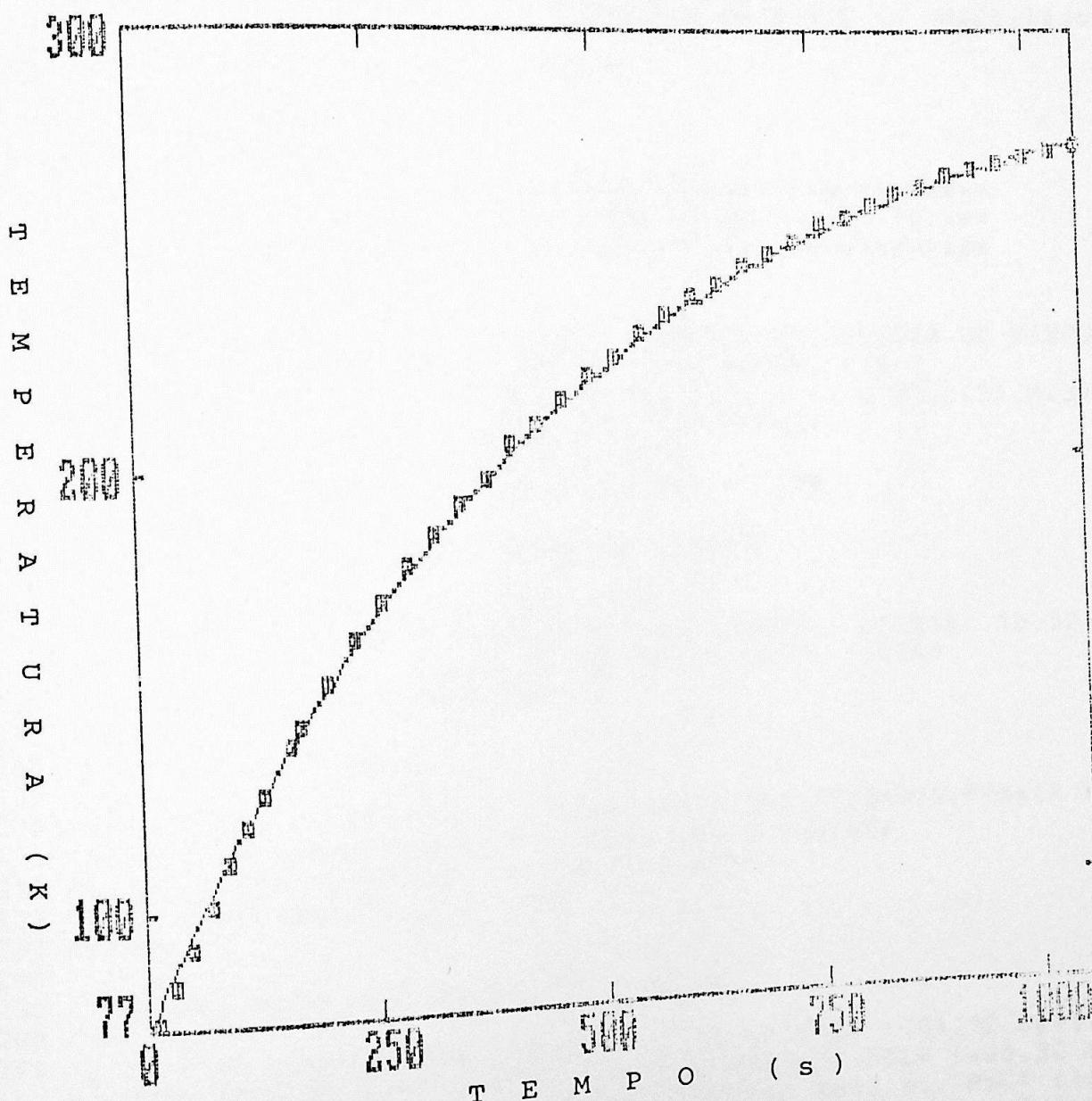
$$T_0 = 77,35 \text{ K}; \quad T_f = 220 \text{ K}; \quad k_1 = 0,00209 \text{ 1/t}$$

Na primeira coluna temos as temperaturas calculadas e na segunda as experimentais.

81.90028390032159	79.35	2.550283900321594
90.72045622265718	87.38	3.340456222657179
99.1795445704857	95.45	3.7295445704857
107.292331153483	104.72	2.572331153482972
115.0729330209236	113.52	1.55299302092358
122.5351268359953	121.85	.6851268359953497
129.6917726358923	128.85	.8417726358923296
139.8811680419837	139.68	.2011680419837276
143.1381130004429	143.35	-.2118869935571444
152.510309746538	153.25	-.7396902534619727
161.3129131003432	162.65	-1.337086899656789
169.5805399869326	170.95	-1.369460013067384
177.3457034946475	178.95	-1.604296505352526
184.6389407353547	185.95	-1.311059264645298
191.4889329340241	192.95	-1.451067065975936
197.922618219885	199	-1.07739178011489
203.9652975627234	206	-2.034702437278572
209.640734270921	210.95	-1.309265729078962
214.9712474425213	216.25	-1.278752557478704
219.9777997368253	221.5	-1.52220026317471
224.6800798116864	226	-1.31992018831361
229.0965797506948	230.8	-1.70342024930525
233.24466778474	235	-1.755332215259976
237.1406565939356	238.65	-1.509343406064396
240.7998674585071	242	-1.200132541492948
244.2366905109229	246.05	-1.813309489077074
247.4646413262145	248.65	-1.185358573785487
250.49641407303	251.25	-7535859269700325
253.3439314344439	255	-1.656068555556119
256.0183914948394	257.25	-1.23160850516058
258.5303117772497	259.75	-1.219688222750328
260.8895706043382	261.75	-8604293956617581
263.1054459456745	264	-8945540543254964
265.1866519040735	265.8	-6133480959265114
267.1413729844856	267.5	-3586270155143794
268.9772982802016	269	-2.2703719798400360-02
270.701641702947	270.65	5.1641702946994880-02
272.321190375749	272.3	2.1190375748357990-02
273.842311300232	273.05	.7923113002320008

$$\text{DESVIO QUADRATICO MEDIO} = 1.2300009970643030-02$$

3. Rampa de Aquecimento - Gerada segundo a função exponencial $T = T_0 + T_f(1 - \exp(k_1 t))$. Em ordenadas temos temperatura em Kelvin (escala não linear) e em abscissa o tempo em segundos. O desvio médio quadrático para o intervalo de 79 a 273 K foi de 0,0123.



APÊNDICE D - OS PROGRAMAS PARA TERMOLUMINESCÊNCIA

1. Programa que ajusta os dados experimentais de uma curva TL a uma curva teórica segundo uma função proporcional à raiz quadrada da temperatura com uma temperatura de corte T_0 ; gera a curva n^* ; fornece os valores de tempo para os picos das TL's e de n^* e calcula os desvios entre os valores experimentais e teóricos para os ajustes realizados.

O programa foi elaborado em BASIC e executado compilado em microcomputador tipo PC.

```
10 '
20 '
30 '
40 '
50 '
60 '
70 CLS:KEY OFF:LOCATE 10,19:PRINT "TERMOLUMINESCENCIA DO VIDRO
ALUMINOBORATO DE BARIO": DEFDBL A-H: DEFDBL K-Z
80 DIM T(1500),Y1(1500),W2(92),V2(92),Z(3),Y(4),K(3),L(3),M(3)
,N(3),F(3),Y2(1500),Y3(1500),KEL(34),AMP(34)
90 FOR I=1 TO 34: READ W2(I),V2(I):NEXT
100 LOCATE 15,35 :INPUT"Numero de pontos = ",M%
110 '
120 ' T1-Temperatura final (Temp. de Corte)
130 '
140 T1 = .075#:KB=8.617E-05: H1#=T1/M%
150 CLS:LOCATE 8,30:PRINT"PARAMETROS DA RÂMPA": LOCATE 10,37:
INPUT "A = ",PTA: LOCATE 11,38: INPUT "K1 = ",PTK1
160 S$= "U2 R4 D2 L4": GOTO 390
170 '
180 ' Calculo da função
190 '
200 TEMP=(PTA*(1#-EXP(-PTK1*10000#*X))+77.35#)-PTB*SIN(PTX*(X *
10000#)^.25):PP=KB*TEMP:PPP=(TEMP^.5)-8.794884#
210 F(1)= -A*EXP(-E/PP)*Y1+Y2*(1#-Y1)*C*PPP
220 F(2)= -F(1)-B*PPP*Y2*(Y1+Y2)
230 RETURN
240 '
250 ' Desenha Moldura e Escala do Gráfico
260 '
270 'LINE (100,2)-(490,166),,B:FOR I=1 TO 4: PSET (101,32.8#*I+
280 PSET (488,32.8#*I+2):PSET (489,32.8#*I+2):PSET (102,32.8#*I+2):PSET (100+97.5#*I,3): PSET (100+97.5#*I,164):N
EXT
LINE (100,2)-(490,166),,B:FOR I=1 TO 4: PSET (101,32.8#*I+2
):PSET (488,32.8#*I+2):PSET (489,32.8#*I+2):PSET (100+78*I,3): PSET (100+78*I,164):NEXT
*I,4):PSET(100+78*I,165):PSET (100+78*I,164):NEXT
*I,4):PSET(100+78*I,165):PSET (100+78*I,164):NEXT
```

```

290 FOR I=1 TO 4: PSET (103,32.8*I+2):PSET (104,32.8*I+2):PSE
300 LOCATE 1,10:PRINT "1.0":LOCATE 5,10:PRINT "0.8":LOCATE 21,12:
PRINT "0":LOCATE 9,10:PRINT "0.6":LOCATE 13,10:PRINT "0.4":LOCA
TE 17,10:PRINT "0.2":LOCATE 22,13:PRINT "0 ":"LOCATE 22,60:PRI
310 LOCATE 22,22:PRINT "150":LOCATE 22,32:PRINT "300":LOCATE 22,4
1:PRINT "450":LOCATE 22,51:PRINT "600"
320 LOCATE 23,13:PRINT "ALFAo=";A:LOCATE 23,28:PRINT "BETAO=";B:L
OCATE 23,43:PRINT "GAMAO=";C:LOCATE 23,57:PRINT "E=";E
330 RETURN
340 '
350 ' Fim da Moldura
360 '
370 ' Inicio do Processamento
380 '
390 CLS: LOCATE 10,37:INPUT "ALFAo = ",A: LOCATE 11,37:INPUT "
BETAO = ",B:LOCATE 12,37:INPUT "GAMAO = ",C: LOCATE 13,37:I
NPUT "E(A) = ",E
400 Z(0)=0: Z(1)=1#: Z(2)=0:PT=0:PT2=0
410 LOCATE 19,32: PRINT "P R O C E S S A N D O "
420 FOR J=1 TO M%
430 X=Z(0): Y1=Z(1): Y2=Z(2)
440 GOSUB 200: FOR I=1 TO 2: K(I)=H1*F(I): NEXT I
450 X=Z(0)+H1/2: Y1=Z(1)+K(1)/2: Y2=Z(2)+K(2)/2
460 GOSUB 200: FOR I=1 TO 2: L(I)=H1*F(I):NEXT I
470 Y1=Z(1)+L(1)/2: Y2=Z(2)+L(2)/2
480 GOSUB 200: FOR I=1 TO 2: M(I)=H1*F(I):NEXT I
490 X=Z(0)+H1: Y1=Z(1)+M(1): Y2=Z(2)+M(2)
500 GOSUB 200: FOR I=1 TO 2: N(I)=H1*F(I):NEXT I
510 FOR I=1 TO 2: Y(I)=Z(I)+(K(I)+2*L(I)+2*M(I)+N(I))/6#:NEXT I
:Y(4)=B*PPP*Y(2)*(Y(1)+Y(2))
520 T(J)=X: Y1(J)=Y(4):Y2(J)=Y(2):Y3(J)=Y(1)
530 FOR I=1 TO 2: Z(I)=Y(I): NEXT I: Z(0)=X
540 NEXT J
550 FOR I=2 TO M%
560 IF Y1(I-1)-Y1(I)>0 THEN PT=Y1(I-1)
570 IF PT=0 THEN NEXT I
580 IF PT=0 THEN PT=Y1(M%)
590 FOR I=2 TO M%
600 IF Y2(I-1)-Y2(I)>0 THEN PT2=Y2(I-1)
610 IF PT2=0 THEN NEXT I
620 IF PT2=0 THEN PT2=Y2(M%)
630 '
640 '
650 ' INICIO DO GRAFICO
660 '
670 '
680 BEEP :CLS:SCREEN 2:GOSUB 270:LINE (100,2)-(100+390*T(1)/
T1,166-164*Y3(1)): FOR I=1 TO M%-1 : LINE (100+390*T(I)/T1,
166-164*Y3(I))-(100+390*T(I+1)/T1,166-164*Y3(I+1)):NEXT
690 A$=INPUT$(1)
700 BEEP :CLS:SCREEN 2:GOSUB 270:LINE (100,166)-(100+390*T(1)/
T1,166-164*Y2(1)/PT2): FOR I=1 TO M%-1 : LINE (100+390*T(
I)/T1,166-164*Y2(I)/PT2)-(100+390*T(I+1)/T1,166-164*Y2(I+1)
/PT2):NEXT
710 A$=INPUT$(1)
720 BEEP :CLS:SCREEN 2:GOSUB 270:LINE (100,166)-(100+390*T(I)/
T1,166-164*Y1(1)/PT): FOR I=1 TO M%-1 : LINE (100+390*T(I+1)/T1,
166-164*Y1(I)/PT)-(100+390*T(I+1)/T1,166-164*Y1(I+1)/PT
):NEXT

```

730 FOR I=1 TO 34: PSET (98+390*W2(I)/T1,167-164*V2(I)): DRAW"X
" + VARPTR\$(S\$): PSET(100+390*W2(I)/T1,168-164*V2(I)): NEXT: A\$
= INPUT\$(1)
740 LOCATE 25,15: PRINT "Quer entrar com novos parametros? (S/N
)": B\$ = INPUT\$(1): IF B\$ = "n" OR B\$ = "N" THEN 830
750 SCREEN 0: GOTO 390
760 SCREEN 0: END
770'
780' Dados da rampa
790'
800 DATA .001,.0361,.002,.0723,.003,.1494,.004,.2602,.005,.385
5,.006,.5205,.007,.6506,.008,.7518,.009,.848,.010,.906,.01
1,.9590,.012,.9831,.014,1,.015,.9966,.018,.9484,.021,.8723
.024,.7855,.027,.6988,.03,.6217,.033,.547,.036,.4819,.039
.4241
810 DATA .042,.3759,.045,.3325,.048,.2949,.051,.2627,.054,.236
1,.057,.2096,.06,.188,.063,.1663,.066,.147,.069,.1325,.072
.1181,.075,.106,.078,.094,.081,.0819,.084,.0708,.087,.060
2,.09,.053,.093,.0434,.096,.0304,.099,.0289,.102,.0217,.10
5,.0169
820 DATA .108,.0159
830 CLS:BEEP:BEEP:PRINT "A GUARDE UM INSTANTI
NHO!!!!"
840'
850' Rotina de busca
860'
870 MAX=0:IND=1:IMAX=0:EPS=.0001
880 FOR I=1 TO 34
890 FOR J=IND TO M%
900 IF ABS(T(J)-W2(I))<=EPS THEN KEL(I)=T(J):AMP(I)=Y1(J):IND=
J:J=2001
910 NEXT:NEXT
920'
930' Busca do maximo em n*
940'
950 BIG=0
960 FOR I=1 TO M%
970 IF Y2(I)>BIG THEN BIG=Y2(I):IBIG=I
980 NEXT
990'
1000'
1010' Busca do maximo
1020'
1030'
1040 FOR I=1 TO M%
1050 IF Y1(I)>MAX THEN MAX=Y1(I):IMAX=I
1060 NEXT
1070'
1080'
1090 TOT=0:G=33/(M%-1):SCREEN 0:CLS:PRINT "Deseja imprimir tabel
a de comparacao (S/N) ?":A\$=INPUT\$(1):IF A\$="S" OR A\$="s"
THEN 1110
1100 GOTO 760
1110 PRINT:PRINT "[T] - TELA":PRINT:PRINT "[I] - IMPRESSORA":PRIN
T:PRINT "[D] - DISCO"
1120 LOCATE 9,1:PRINT ">>> Opcão";:O\$=INPUT\$(1):LOCATE 9,12:PRIN
T O\$
1130 IF O\$="I" OR O\$="i" THEN 1320 ELSE IF O\$="T" OR O\$="t" THE
N 1140 ELSE IF O\$="D" OR O\$="d" THEN 1510 ELSE 1120
1140 PRINT:PRINT "TABELA DE VALORES EXPERIMENTAIS E TEORICOS":FO
R R%=1 TO 2000:NEXT

```

1150 FOR I=1 TO 34
1160 D=AMP(I)/PT-V2(I):TOT=TOT+D*D
1170 PRINT 10000*W2(I);:PRINT TAB(10)
1180 PRINT USING "#.####";V2(I);:PRINT TAB(20)
1190 PRINT USING "#.####";AMP(I)/PT;:PRINT TAB(30);
1200 PRINT USING "#.####^~~~";D;:PRINT TAB(45);
1210 PRINT USING "#.####^~~~";D*D
1220 NEXT
1230 PRINT:PRINT"Desvio Quadratico Total:";
1240 PRINT USING "#.###^~~~";(SQR(TOT))/34
1250 PRINT:PRINT"Amplitude TL experimental maxima:";V2(13)
1260 PRINT"Tempo experimental do maximo:";W2(13)*10000
1270 PRINT"Amplitude TL calculada maxima:";MAX/PT
1280 PRINT"Tempo calculado do maximo:";T(IMAX)*10000
1290 PRINT"Amplitude maxima de n*:";BIG/PT2
1300 PRINT"Tempo do maximo de n*:";T(IBIG)*10000
1310 PRINT:PRINT"ESPERANDO...":A$=INPUT$(1):GOTO 1090
1320 PRINT:PRINT"Preparar Impressora e <CR>":A$=INPUT$(1):PRINT
:PRINT" I M P R I M I N D O . . . "
1330 LPRINT"TABLEA DE VALORES EXPERIMENTAIS E TEo";CHR$(8);"'RI
COS":LPRINT"Tempo";:LPRINT TAB(10);"Exp.";TAB(20);"Teo";CH
R$(8);"'rico";TAB(30);"Desvio";TAB(45);"Desvio Quadra";CHR
$(8);"'tico"
1340 TOT=0:FOR I=1 TO 34
1350 D=AMP(I)/PT-V2(I):TOT=TOT+D*D
1360 LPRINT 10000*W2(I);:LPRINT TAB(10);
1370 LPRINT USING "#.####";V2(I);:LPRINT TAB(20)
1380 LPRINT USING "#.####";AMP(I)/PT;:LPRINT TAB(30);
1390 LPRINT USING "#.####^~~~";D;:LPRINT TAB(45);
1400 LPRINT USING "#.####^~~~";D*D
1410 NEXT
1420 LPRINT:LPRINT"Desvio Quadra";CHR$(8);"'tico Total:";
1430 LPRINT USING "#.###^~~~";(SQR(TOT))/34
1440 LPRINT:LPRINT"Amplitude TL experimental ma";CHR$(8);"'xima
:";V2(13)
1450 LPRINT"Tempo experimental do ma";CHR$(8);"'ximo:";W2(13)*10
000
1460 LPRINT"Amplitude TL calculada ma";CHR$(8);"'xima:";MAX/PT
1470 LPRINT"Tempo calculado do ma";CHR$(8);"'ximo:";T(IMAX)*100
00
1480 LPRINT"Amplitude ma";CHR$(8);"'xima de n*:";BIG/PT2
1490 LPRINT"Tempo do ma";CHR$(8);"'ximo de n*:";T(IBIG)*10000
1500 GOTO 1090
1510 CLS:INPUT"Nome do arquivo:",N$
1520 OPEN N$ FOR OUTPUT AS #1
1530 PRINT"Gravando..."
1540 FOR I=1 TO 34
1550 D=AMP(I)/PT-V2(I):TOT=TOT+D*D
1560 PRINT#1,USING "#.####";V2(I)
1570 PRINT#1,USING "#.####";AMP(I)/PT
1580 PRINT#1,USING "#.####^~~~";D
1590 PRINT#1,USING "#.####^~~~";D*D
1600 NEXT
1610 CLOSE#1
1620 PRINT:PRINT"O arquivo ";N$;" foi gravado na seguinte sequencia:
1630 PRINT:PRINT"TEMPERATURA"
1640 PRINT"AMPLITUDE"
1650 PRINT"DESVIO"
1660 PRINT"DESVIO QUADRATICO":A$=INPUT$(1)
1670 PRINT:PRINT"E S P E R A N D O . . . "
1680 GOTO 1090

```

2. Programa que ajusta os dados experimentais de uma curva TL a uma curva teórica segundo uma função proporcional à raiz quadrada da temperatura; gera a curva de n^* ; fornece os valores de tempo para os picos das TL's e de n^* e calcula os desvios entre os valores experimentais e calculados para os ajustes realizadas.

O Programa foi elaborado em BASIC e executado compilado em microcomputador tipo PC.

```

10 '
20 '
30 '
40 '
50 '
60 '
70 CLS:KEY OFF:LOCATE 10,19:PRINT"TERMOLUMINESCENCIA DO VIDRO
ALUMINOBORRATO DE BARRIO": DEFDBL A-H: DEFDBL K-Z
80 DIM T(1500),Y1(1500),W2(92),V2(92),Z(3),Y(4),K(3),L(3),M(3)
,N(3),F(3),Y 2(1500),Y3(1500),KEL(34),AMP(34)
90 FOR I=1 TO 34: READ W2(I),V2(I):NEXT
100 LOCATE 15,35 :INPUT"Numero de pontos = ",M%
110 '
120 ' T1-Temperatura final (Temp. de Corte)
130 '
140 T1 = .075#:KB=8.617E-05: H1#=T1/M%
150 CLS:LOCATE 8,30:PRINT "PARAMETROS DA RAMPA" : LOCATE 10,37:
INPUT "A = ",PTA: LOCATE 11,36: INPUT "K1 = ",PTK1
160 S$= "U2 R4 D2 L4": GOTO 390
170 '
180 ' Calculo da função
190 '
200 TEMP=(PTA*(1#-EXP(-PTK1*10000#*X))+77.35#):PP=KB*TEMP:PPP=
(TEMP^.5)*EXP(-EP/PP)
210 F(1)= -A*EXP(-E/PP)*Y1+Y2*(1#-Y1)*C*PPP
220 F(2)= -F(1)-B*PPP*Y2*(Y1+Y2)
230 RETURN
240 '
250 ' Desenha Moldura e Escala do Gráfico
260 '
270 'LINE (100,2)-(490,166),,B:FOR I=1 TO 4:PSET (101,32.8#*I+2
':PSET (102,32.8#*I+2):PSET (489,32.8#*I+2):PSET (100+
*I+2:NEXT I: FOR I=1 TO 3: PSET (100+97.5#*I,3): PSET (100+
97.5#*I,4): PSET(100+97.5#*I,165) :PSET (100+97.5#*I,164):
NEXT
280 LINE (100,2)-(490,166),,B:FOR I=1 TO 4: PSET(101,32.8#*I+2)
:PSET (102,32.8#*I+2):PSET (489,32.8#*I+2):PSET (100+
*I+2):NEXT I: FOR I=1 TO 4: PSET (100+78*I,3): PSET (100+
78*I,4):PSET(100+78*I,165):PSET (100+78*I,164):NEXT
290 FOR I=1 TO 4: PSET (103,32.8#*I+2):PSET(104,32.8#*I+2):PSET
(487,32.8#*I+2):PSET (486,32.8#*I+2):NEXT

```

```

300 LOCATE 1,10:PRINT"1.0":LOCATE 5,10:PRINT"0.8":LOCATE 21,12:
    PRINT"0":LOCATE 9,10:PRINT"0.6":LOCATE 13,10:PRINT"0.4":LO
    CATE 17,10:PRINT"0.2": LOCATE 22,13:PRINT"0": LOCATE 22,60:
    PRINT " 750"
310 LOCATE 22,22:PRINT"150":LOCATE 22,32:PRINT"300":LOCATE 22,
    41:PRINT"450":LOCATE 22,51:PRINT"600"
320 LOCATE 23,13:PRINT"ALFAo=";A:LOCATE 23,28:PRINT"BETAO=";B:
    LOCATE 23,43:PRINT"GAMAO=";C:LOCATE 23,57:PRINT"E=";E
330 RETURN
340 '
350 ' Fim da Moldura
360 '
370 ' Inicio do Processamento
380 '
390 CLS: LOCATE 10,37:INPUT "ALFAo = ",A: LOCATE 11,37:INPUT
    "BETAO = ",B:LOCATE 12,37:INPUT "GAMAO = ",C: LOCATE 13,37
    :INPUT "E(A) = ",E
400 Z(0)=0: Z(1)=1#: Z(2)=0:PT=0:PT2=0
410 LOCATE 19,32: PRINT "P R O C E S S A N D O "
420 FOR J=1 TO M%
430 X=Z(0): Y1=Z(1): Y2=Z(2)
440 GOSUB 200: FOR I=1 TO 2: K(I)=H1*F(I): NEXT I
450 X=Z(0)+H1/2: Y1=Z(1)+K(1)/2: Y2=Z(2)+K(2)/2
460 GOSUB 200: FOR I=1 TO 2: L(I)=H1*F(I):NEXT I
470 Y1=Z(1)+L(1)/2: Y2=Z(2)+L(2)/2
480 GOSUB 200: FOR I=1 TO 2: M(I)=H1*F(I):NEXT I
490 X=Z(0)+H1: Y1=Z(1)+M(1): Y2=Z(2)+M(2)
500 GOSUB 200: FOR I=1 TO 2: N(I)=H1*F(I):NEXT I
510 FOR I=1 TO 2: Y(I)= Z(I)+(K(I)+2*L(I)+2*M(I)+N(I))/6#: NEXT
    I:Y(4)=B*PPP*Y(2)*(Y(1)+Y(2))
520 T(J)=X: Y1(J)=Y(4):Y2(J)=Y(2):Y3(J)=Y(1)
530 FOR I=1 TO 2: Z(I)=Y(I): NEXT I: Z(0)=X
540 NEXT J
550 FOR I=2 TO M%
560 IF Y1(I-1)-Y1(I)>0 THEN PT=Y1(I-1)
570 IF PT=0 THEN NEXT I
580 IF PT=0 THEN PT=Y1(M%)
590 FOR I=2 TO M%
600 IF Y2(I-1)-Y2(I)>0 THEN PT2=Y2(I-1)
610 IF PT2=0 THEN NEXT I
620 IF PT2=0 THEN PT2=Y2(M%)
630 '
640 '
650 ' INICIO DO GRAFICO
660 '
670 '
680 BEEP :CLS:SCREEN 2:GOSUB 270:LINE (100,2)-(100+390*T(1)/
    T1,166-164*Y3(1)): FOR I=1 TO M%-1 : LINE (100+390*T(I)/T1,
    166-164*Y3(I))-(100+390*T(I+1)/T1,166-164*Y3(I+1)):NEXT
690 A$=INPUT$(1)
700 BEEP :CLS:SCREEN 2:GOSUB 270:LINE (100,166)-(100+390*T(
    )/T1,166-164*Y2(1)/PT2): FOR I=1 TO M%-1 : LINE (100+390*T(
    )/T1,166-164*Y2(1)/PT2)-(100+390*T(I+1)/T1,166-164*Y2(I+1)
    /PT2):NEXT
710 A$=INPUT$(1)
720 BEEP :CLS:SCREEN 2:GOSUB 270:LINE (100,166)-(100+390*T(
    )/T1,166-164*Y1(1)/PT): FOR I=1 TO M%-1 : LINE (100+390*T(
    )/T1,166-164*Y1(1)/PT)-(100+390*T(I+1)/T1,166-164*Y1(I+1)/
    PT):NEXT

```

```

730 FOR I=1 TO 34: PSET (98+390*W2(I)/T1,167-164*V2(I)): DRAW "X"
    "+VARPTR$(S$):PSET(100+390*W2(I)/T1,168-164*V2(I)):NEXT: A$
    INPUT$(1)
740 LOCATE 25,15: PRINT"Quer entrar com novos parametros? (S/N)"
    ":B$=INPUT$(1): IF B$="n" OR B$="N" THEN 830
750 SCREEN 0: GOTO 390
760 SCREEN 0: END
770 '
780 ' Dados da rampa
790 '
800 DATA .001,.0361,.002,.0723,.003,.1494,.004,.2602,.005,.3855
    ,.006,.5205,.007,.6506,.008,.7518,.009,.848,.010,.906,.011,
    .9590,.012,.9831,.014,1,.015,.9966,.018,.9484,.021,.8723,
    .024,.7855,.027,.6988,.03,.6217,.033,.547,.036,.4819,.039,
    .4241
810 DATA .042,.3759,.045,.3325,.048,.2949,.051,.2627,.054,.2361
    ,.057,.2096,.06,.188,.063,.1653,.066,.147,.069,.1325,.072,
    .1181,.075,.106,.078,.094,.081,.0819,.084,.0708,.087,.0602,
    .09,.053,.093,.0434,.096,.0304,.099,.0289,.102,.0217,.105,
    .0169
820 DATA .108,.0159
830 CLS:BEEP:BEEP:PRINT ."A GUARDE UM INSTANTI
    NH0 ! ! !"
840 '
850 ' Rotina de busca
860 '
870 MAX=0:IND=1:IMAX=0:EPS=.0001
880 FOR I=1 TO 34
890 FOR J=IND TO M%
900 IF ABS(T(J)-W2(I))<=EPS THEN TEL(I)=T(J):AMP(I)=Y1(J):IND=J
    :J=2001
910 NEXT:NEXT
920 '
930 'Busca do maximo em n*
940 '
950 BIG=0 .
960 FOR I=1 TO M
970 IF Y2(I)>BIG THEN BIG=Y2(I):IBIG=I
980 NEXT
990 '
1000
1010 ' Busca do maximo
1020 '
1030 '
1040 FOR I=1 TO M%
1050 IF Y1(I)>MAX THEN MAX=Y1(I):IMAX=I
1060 NEXT
1070 '
1080
1090 TOT=0:G=33/(M%-1):SCREEN 0:CLS:PRINT "Deseja imprimir ta
    bela de comparacao (S/N) ?":A$=INPUT$(1):IF A$="S" OR A$=
    "s" THEN 1110
1100 GOTO 760
1110 PRINT:PRINT "[T] - TELA":PRINT:PRINT "[I] - IMPRESSORA":PRINT
    :PRINT "[D] - DISCO"
1120 LOCATE 9,1:PRINT">>>>Opcao":O$=INPUT$(1):LOCATE 9,12:PRINT
    O$
1130 IF O$="I" OR O$="i" THEN 1320 ELSE IF O$="T" OR O$="t" TH
    EN 1140 ELSE IF O$="D" OR O$="d" THEN 1510 ELSE 1120
1140 PRINT:PRINT "TABELA DE VALORES EXPERIMENTAIS E TEORICOS":FO
    R R%=1 TO 2000:NEXT

```

```

1150 FOR I=1 TO 34
1160 D=AMP(I)/PT-V2(I):TOT=TOT+D*D
1170 PRINT 10000*W2(I);:PRINT TAB(10)
1180 PRINT USING "#.#####";V2(I);:PRINT TAB(20)
1190 PRINT USING "#.#####";AMP(I)/PT;:PRINT TAB(30)
1200 PRINT USING "#.#####^~~~~";D;:PRINT TAB(45);
1210 XPRINT USING "#.#####^~~~~";D*D
1220 NEXT
1230 PRINT:PRINT"Desvio Quadratico Total:";
1240 PRINT USING "#.#####^~~~~";(SQR(TOT))/34
1250 PRINT:PRINT"Amplitude TL experimental maxima:";V2(13)
1260 PRINT"Tempo experimental do maximo:";W2(13)*10000
1270 PRINT"Amplitude TL calculada maxima:";MAX/PT
1280 PRINT"Tempo calculado do maximo:";T(IMAX)*10000
1290 PRINT"Amplitude maxima de n*:";BIG/PT2
1300 PRINT"Tempo do maximo de n*:";T(IBIG)*10000
1310 PRINT:PRINT"ESPERANDO...":A$=INPUT$(1):GOTO 1090
1320 PRINT:PRINT"Preparar Impressora e <CR>":A$=INPUT$(1):PRINT
:PRINT" I M P R I M I N D O . . . "
1330 LPRINT"TABLEA DE VALORES EXPERIMENTAIS E TEO";CHR$(8);"'RI
COS":LPRINT"Tempo";:LPRINT TAB(10);"Exp.";TAB(20);"Teo";CH
R$(8);"'rico";TAB(30);"Desvio";TAB(45);"Desvio Quadra";CHR
$(8);"'tico"
1340 TOT=0:FOR I=1 TO 34
1350 D=AMP(I)/PT-V2(I):TOT=TOT+D*D
1360 LPRINT 10000*W2(I);:LPRINT TAB(10);
1370 LPRINT USING "#.#####";V2(I);:LPRINT TAB(20)
1380 LPRINT USING "#.#####";AMP(I)/PT;:LPRINT TAB(30);
1390 LPRINT USING "#.#####^~~~~";D;:LPRINT TAB(45);
1400 LPRINT USING "#.#####^~~~~";D*D
1410 NEXT
1420 LPRINT:LPRINT"Desvio Quadra";CHR$(8);"'tico Total:";
1430 LPRINT USING "#.#####^~~~~";(SQR(TOT))/34
1440 LPRINT:LPRINT"Amplitude TL experimental ma";CHR$(8);"'xima
":;V2(13)1450 LPRINT"Tempo experimental do ma";CHR$(8);"'ximo
":;W2(13)*10000
1460 LPRINT"Amplitude TL calculada ma";CHR$(8);"'xima:";MAX/PT
1470 LPRINT"Tempo calculado do ma";CHR$(8);"'ximo:";T(IMAX)*100
00
1480 LPRINT"Amplitude ma";CHR$(8);"'xima de n*:";BIG/PT2
1490 LPRINT"Tempo do ma";CHR$(8);"'ximo de n*:";T(IBIG)*10000
1500 GOTO 1090
1510 CLS:INPUT"Nome do arquivo:",N$
1520 OPEN N$ FOR OUTPUT AS #1
1530 PRINT"Gravando..."
1540 FOR I=1 TO 34
1550 D=AMP(I)/PT-V2(I):TOT=TOT+D*D
1560 PRINT#1,USING "#.#####";V2(I)
1570 PRINT#1,USING "#.#####";AMP(I)/PT
1580 PRINT#1,USING "#.#####^~~~~";D
1590 PRINT#1,USING "#.#####^~~~~";D*D
1600 NEXT
1610 CLOSE#1
1620 PRINT:PRINT"O arquivo ";N$;" foi gravado na seguinte seque
ncia:"
1630 PRINT:PRINT"TEMPERATURA"
1640 PRINT"AMPLITUDE"
1650 PRINT"DESVIO"
1660 PRINT"DESVIO QUADRATICO":A$=INPUT$(1)
1670 PRINT:PRINT"E S P E R A N D O . . .":A$=INPUT$(1)
1680 GOTO 1090

```

REFERÉNCIAS

- 1 - W. M. Pontuschka - Tese de Doutoramento, IFUSP - Univ. de São Paulo, (1979).
- 2 - W. M. Pontuschka, S. Isotani, A. Picini and N. V. Vugman - J. Am. Ceram. Soc., Vol 65, no. 10, octuber (1982).
- 3 - W. M. Pontuschka, S. Isotani e A. Picini - J. Am. Ceram. Soc., 70,[1], 59-64, (1987).
- 4 - W. W. Furtado - Dissertação de Mestrado, IFUSP - Univ. de São Paulo, (1986).
- 5 - J. C. Chaves Jr. - Dissertação de Mestrado, IFUSP - Univ. de São Paulo, (1987).
- 6 - R. Antonini - Dissertação de Mestrado, IFUSP - Univ. de São Paulo, (1987).
- 7 - B. E. Warren - J. Appl. Phys. 8, 645 (1937).
- 8 - W. H. Zachariesen - J. Am. Soc., 54, 3841 (1932).
- 9 - J. Krogh-Moe, Arbiv For Remy, 14,(39), 439 (1959), 439 (1959); Phys. Chem. Glasses 3 (4), 101 (1962); Acta Cryst. 18, 77 (1965); Acta Chemica Scandinavia 18, 2055 (1964); J. Non-Cryst. Solids 1, 269; Phys. Chem. of Glasses 6 (2), 46 (1965).
- 10 - P. Beekenkamp - Philips Reports Suppl., no. 4 (1966).
- 11 - T. Abe - J. Am. Ceram. Soc. 35, 284 (1952).
- 12 - A. R. Cooper - Phys. Chem. Glasses 19, 60 (1978).
- 13 - D. L. Griscom, T. C. Taylor, D. A. Ware e P. J. Bray - J. Chem. Phys., 48, 5158 (1968).
- 14 - E. J. Friebel and D. L. Griscom - Treatise on Materials Science and Technology, Vol.17, Glass II, ed.M. Tomogawa and R. H. Doremus, Academic Press, New York, (1979).

- 15 - Castner Jr., G. S. Newell, W. C. Holton and C. P. Slicher - J. Chem. Phys., 32, 668 (1960).
- 16 - K. L. Yip and W. B. Fowler - Phys. Rev. B, 10, 139 (1974).
- 17 - K. L. Yip and W. B. Fowler - Phys. Rev. B, 10, 1400 (1974).
- 18 - D. L. Griscom, E. J. Friebel and G. H. Sigel Jr., Sol. State Com. 15, 479 (1974).
- 19 - G. Vignaud, R. Berger, M. Haddad and A. Levasseur - J. Non Cryst. Sol., 86, 6 (1986).
- 20 - J. P. Vigouroux, J. P. Duraud, A. Le Moel and C. Le Gressus - J. Appl. Phys., 57, 5139 (1985).
- 21 - D. L. Griscom - J. Chem. Phys. 55, 1113 (1971).
- 22 - G. P. Muzzo - Fisicoquímica, Univ. Fed. Peru (1978).
- 23 - J. G. Calvert e J. N. Pitts Jr. - Photochemistry, John Wiley e Sons Inc., N. York (1966).
- 24 - F. Daniels - Chemical Kinetics, Cornell University Press, Ithaca, N. York (1938).
- 25 - E. S. Amis - Kinetics of Chemical Changes in Solutions, The Macmillan Co., N. York (1949).
- 26 - J. M. Ziman - Principles of the Theory of Solids, Cambridge Univ. Press (1964).
- 27 - B. C. Cavenett - Magneto-optical Investigations of Recombination Radiation in Inorganic Crystals, in Luminescence Spectroscopy, edited by M. D. Lumb, Academic Press, London, (1978).
- 28 - A. Rose, Phys Rev 92, no. 2, 322-333 (1965).
- 29 - R. K. Bull, A. R. E. Harwell, The Creation and Filling of Thermoluminescence Traps During Irradiation, Radiation Protection Dosimetry, 14, 459-463 Nuclear Technology Publis.
- 30 - J. T. Randall e M. H. F. Wilkins - Proc. Royal Soc., A184, 366 (1945).

- 31 - D. Curie - Luminescence in Crystal, John Wiley, Mothuen, N. York (1963).
- 32 - J. T. Randall e M. H. F. Wilkins - Proc. Royal Soc., A184, 347 (1945).
- 33 - F. E. Williams e H. Eyring - J. Phys., 15, 289 (1947).
- 34 - G. F. J. Garlick e A. F. Gibson - Proc. Royal Soc., A184, 416 (1948).
- 35 - G. F. J. Garlick e A. F. Gibson - Proc. Royal Soc., A60, 574 (1984).
- 36 - F. E. Williams - J. Opt. Soc. Am., 39, 648 (1949).
- 37 - D. Curie - Ann. de Phys., 7, 749 (1952).
- 38 - W. M. Pontuschka, W. N. Carlos, P. C. Taylor e R. H. Griffith - Phys. Rev. B, 25, 4362 (1982).
- 39 - K. Yukimitu - Dissertação de Mestrado, IFUSP - Univ. de São Paulo, (1985).
- 40 - J. F. Lima - Dissertação de Mestrado, IFUSP - Univ. de São Paulo, (1987).
- 41 - A. Bishay, C. Quadros e A. Picini - Tenth International Congress on Glass, 5, 38, Kyoto, Japan (1978).
- 42 - A. Bishay, C. Quadros and A. Piccini, Phys Chem Glasses 15, 109 (1974).
- 43 - Handbook of Chemistry and Physics - 55th edition, pg E-106, CRC Press, Cleveland, Ohio (1974-1975).
- 44 - A. T. Fujii e S. Isotani - Revista Semina, 12(3), 269-272 (1982).
- 45 - P. Bräunlich e A. Scharmann - Zeitschrift für Physik, 177, 320-336 (1964).
- 46 - W. E. Milne - Numerical Solution of Differential Equations, Dover Publications, Inc., New York (1970).

- 47 - L. Brand - Differential and Difference Equations, John Wiley and Sons (1966).
- 48 - W. E. Boyce and R. C. Di Prima - Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems, John Wiley and Sons Inc., N. York (1977).
- 49 - M. Sadosky - Cálculo numérico e gráfico, Ed. Interciências, Rio de Janeiro (1980).
- 50 - F. W. Sears - The Kinetic Theory of Gases and Statistical Mechanics, 223-245 (1963).