

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS DO QUARTZO
NATURAL BRASILEIRO E SUA APLICAÇÃO NA
GEOCRONOLOGIA**

Masao Matsuoka



Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para a obtenção
do título de Livre-Docente.

São Paulo
1992

SBI-IFUSP



305M810T2068

AGRADECIMENTOS

Um encontro de duas ou mais culturas distintas é importante e fundamental não só para o desenvolvimento científico e tecnológico em pesquisas interdisciplinares, mas também para entendimentos culturais e espirituais. Agradeço por ter tido a oportunidade desse encontro na minha segunda pátria, o Brasil.

Recebi, durante a realização deste trabalho, vários incentivos e orientações de muitas pessoas, mas infelizmente não há aqui espaço para agradecer a todas. Agradeço de modo especial a:

- Prof. Dr. Shigueo Watanabe, por ser um condutor, pela oportunidade, por suas opiniões e sugestões durante a realização do trabalho, pelo encorajamento contínuo e pela sua paciência;

- Profa. Dra. Emico Okuno e os demais membros do Grupo de Dosimetria do Instituto de Física da USP, por terem-me orientado e ajudado muito no processo;

- Profa. Dra. Wanda C. Las (atualmente no Instituto de Química da UNESP), Profa. Dra. Linda V. E. Caldas, Profa. Dra. Leticia L. C. Rodrigues, pelo empréstimo do espectrômetro de ressonância de spin eletrônico do IPEN/CNEN-SP;

- Prof. Dr. Toshiyuki Nakajima, do National Institute of Radiological Sciences, Japão, e Prof. Dr. Katsuyuki Inabe, da Kanazawa University, Japão, por ter providenciado toda a conveniência possível e apoio técnico-financeiro durante meu estágio no Japão em 1989;

- Profa. Dra. Marília T. da Cruz pelo incentivo e importantes discussões e sugestões na revisão e correção de português;

- Colegas Elizabeth S. Ribeiro e Carlos G. da Silveira, da Divisão de Instalações Radioativas do IPEN/CNEN-SP, pelo apoio técnico na irradiação de amostras;

- Colega Douglas A. P. Bulla, do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP e, Prof. Dr. Shigehiro Owaki, da Osaka University, Japão, pelas respectivas elaborações da difratometria de raios-X e da análise química;

- Colega Jorge A. Arenas, da Universidad Nacional de San Agustín, Peru, pela indispensável colaboração;

- Prof. Dr. Hiroshi Ohkura, da Okayama University of Science, por ter-me conduzido não só à física do estado sólido, mas também ao seu espírito de tolerância e devoção na realização das pesquisas, durante os períodos de minha graduação e pós-graduação na Osaka City University;

- Colega Marcia Regina Frai pela atenção na revisão e na impressão deste trabalho;

- Todos os colegas da Secretaria do Departamento de Física Nuclear por resolver todos os meus problemas burocráticos e pela amizade;

- FAPESP, CNEN, FINEP e PROJETO BID/USP, pelo apoio financeiro, permitindo a realização do trabalho.

RESUMO

Foram investigados os sinais de termoluminescência (TL) e de ressonância de spin eletrônico (RSE) de grãos de quartzo extraídos de uma formação geológica brasileira. É confirmado que a curva de emissão termoluminescente acima da temperatura ambiente é composta de vários picos de emissão devidos a diferentes grupos de armadilhas, e que o espectro de emissão termoluminescente consiste de três bandas: duas observadas a temperaturas até 400°C e a terceira acima de 400°C. As duas primeiras bandas comportam-se diferentemente com o aumento da dose absorvida no quartzo irradiado pela radiação gama do ^{60}Co : apresentam linearidade e supralinearidade; a terceira varia linearmente com a dose.

A dose acumulada da radiação natural foi avaliada, observando-se o aumento da intensidade da emissão termoluminescente referente à terceira banda com a dose absorvida.

Foram também estudadas à temperatura ambiente a forma e a dependência com a potência da microonda do sinal dos centros E'_1 , usando um espectrômetro de RSE da banda-X. Mostra-se que a forma do sinal depende da dose absorvida, e que o produto dos tempos de relaxações spin-rede e spin-spin cresce com o aumento da dose absorvida até $8,5 \times 10^3$ Gy.

Um estudo de tratamento térmico isocrônico indica uma correlação entre a curva de emissão termoluminescente acima de 370°C e os centros E'_1 . Através dos valores dos parâmetros que caracterizam o decaimento térmico do sinal de RSE dos centros E'_1 , a meia-vida pode ser estimada à temperatura ambiente, permitindo a utilização dessa curva de emissão para datar o material estudado.

ABSTRACT

The thermoluminescence (TL) and electron spin resonance (ESR) signals of quartz grains extracted from a Brazilian geological formation have been investigated. It is confirmed that the TL glow curve observed above room temperature is composed of various glow peaks due to different groups of traps, and that the TL emission spectra consist of three bands: two observed at temperatures up to 400°C and the third above 400°C. The first two bands behave distinctly to the absorbed dose in quartz irradiated by ^{60}Co gamma rays: linearity and supralinearity, and the third presents linearity.

The accumulated dose of natural radiations is estimated by observing the enhancement of the TL emission intensity from the third band with the absorbed dose.

The shape and microwave power dependence of the signal for E'_1 centers have been also studied at room temperature using an X-band ESR spectrometer. It is shown that the signal shape depends on the absorbed dose, and that the product of spin-lattice and spin-spin relaxation times increases with increasing the absorbed dose up to 8.5×10^3 Gy.

An isochronal thermal anneal study indicates a certain correlation between the TL glow curve above 370°C and the E'_1 centers. From the derived values of the thermal annealing parameters for the E'_1 centers, the half-life can be predicted for ambient temperature, and hence this TL glow curve should be stable enough to be used for dating this material.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introdução	1
1-1 Considerações Gerais	1
1-2 Estrutura do Quartzo e Centros de Elétron-Buraco	4
1-3 Resumo dos Trabalhos Realizados e Objetivos do Presente Trabalho	10
(a) Termoluminescência (TL) e Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) no Quartzo	10
(b) Efeito de Irradiação	11
(c) Datação Geológica por TL e RSE	11
(d) Objetivos do Trabalho	13
Capítulo 2. Conceito Básico de Termoluminescência e de Ressonância de Spin Eletrônico	16
2-1 Termoluminescência (TL)	16
(a) Modelo Cinético para Processo de TL	16
(b) Técnicas para Avaliação dos Parâmetros de Armadilhas	19
(1) Várias Taxas de Aquecimento Linear	20
(2) Subida Inicial	20
(3) Decaimento Isotérmico	20
(4) Aquecimento Hiperbólico	21
(5) Técnica "Fractional Glow"	21
2-2 Ressonância de Spin Eletrônico (RSE)	24
(a) RSE e Interação de Spin	24
(b) "Rate Equation" de Spin	25
(c) Probabilidade de Transição	27
(d) Efeito da Saturação	28
(e) Interação Hiperfina	29
Capítulo 3. Método Experimental	33
3-1 Dose Absorvida pelo Quartzo	33
3-2 Aparelho Leitor de Termoluminescência	35
3-3 Controlador de Temperatura	39
(a) Aquecimento Linear e Hiperbólico	39
(b) Aquecimento Fracional	41
3-4 Espectrômetro de Ressonância de Spin Eletrônico	46
3-5 Amostras e seus Tratamentos	49
Capítulo 4. Resultados Experimentais	53
4-1 Resultados Experimentais das Medidas de TL	53
(a) TL Natural	53
(b) Teste da Aplicabilidade do Modelo de Armadilhas Monoenergéticas à TL Natural	53
(1) Várias Taxas de Aquecimento Linear	53
(2) Decaimento Isotérmico	56

(3) Aquecimento Hiperbólico	56
(4) Técnica "Fractional Glow"	61
(c) Efeito do Tratamento Térmico na TL Natural	61
(d) Determinação da Dose Acumulada da Radiação Natural	65
(e) Curva de Emissão Termoluminescente Monocromática	74
4-2 Resultados Experimentais das Medidas de RSE	82
(a) Espectro da Amostra Natural à Temperatura Ambiente e do Nitrogênio Líquido	82
(b) Dependência do Sinal de RSE em Função da Potência da Microonda	89
(c) Efeito de Tratamentos Térmicos	89
(d) Dependência do Sinal de RSE com a Dose Absorvida	96
 Capítulo 5. Discussão	 101
5-1 Descrição dos Centros E'_1	101
(a) Forma do Sinal de RSE	102
(b) Saturação do Sinal com a Potência da Microonda	105
5-2 Curva de Emissão Termoluminescente e Sua Cinética	107
5-3 Espectro da Emissão Termoluminescente	108
5-4 Efeito da Irradiação e Dose Acumulada da Radiação Natural	108
(a) Método de Dose Adicional	108
(b) Método de Dose com Pré-aquecimento	112
5-5 Correlação entre a Emissão Termoluminescente e os Centros de RSE	112
5-6 Estabilidade dos Centros E'_1 e Determinação dos Parâmetros das Armadilhas	113
(a) Modelo Fenomenológico Sugerido por Williams-Watts	113
(b) Modelo Contínuo	116
(c) Cinética de Segunda Ordem	117
 Capítulo 6. Conclusão	 120
Apêndice A.	123
Apêndice B.	124
Apêndice C.	125
Referências	128

Capítulo 1 INTRODUÇÃO

1-1 Considerações Gerais

Um dos objetivos da física é sua aplicação em atividades de interesse do homem. Reciprocamente, essa aplicação tem, freqüentemente, suscitado o desenvolvimento da física. Ao abrir um livro publicado primeiramente em 1940, intitulado "Electronic Processes in Ionic Crystals" escrito por Mott e Gurney^[1], considerado uma das obras pioneiras do estudo de semicondutores, encontra-se um capítulo sobre centros de cor precedendo o de semicondutores. Trata de defeitos intrínsecos e impurezas, cuja presença no cristal modifica suas propriedades.

Desde então, a física de centros de cor, principalmente nos cristais de halogenetos alcalinos, tem registrado um grande avanço, juntamente com o explosivo progresso da pesquisa de semicondutores, combinado com a de transistores. Ela está descrevendo, hoje, os princípios orientadores do estudo dos defeitos pontuais e seus efeitos não só do ponto de vista básico, como da aplicação em tecnologia moderna.

O dióxido de silício, SiO_2 , depois dos halogenetos alcalinos, é o material mais investigado em relação ao processo da excitação eletrônica pela radiação, e os defeitos pontuais subseqüentemente induzidos têm sido estudados intensamente há mais de 30 anos. O interesse contínuo por defeitos pontuais no SiO_2 reflete a importância tecnológica não só nas engenharias eletrônica, óptica, e de comunicação, as quais são representadas por dispositivos "MOS" (metal-óxido-semicondutor)^[2], fibra óptica^[3], oscilador de precisão^[4], etc., mas também na arqueologia e geocronologia.

O processo físico responsável pela produção de defeitos pela radiação ionizante nos cristais de halogenetos alcalinos é entendido hoje da seguinte forma: um exciton formado pela radiação ionizante localiza-se, produzindo nesse processo o que se chama um exciton auto-aprisionado, ou seja, um centro V_K (um elétron mais um íon molecular X_2^- , onde X é um átomo halogênio); a seguir cede sua energia ao íon molecular recém-criado, decompondo-o. O átomo halogênio (buraco aprisionado pela íon halogênio) desloca-se para uma posição intersticial criando um par Frenkel^[5]. O elétron original do exciton é capturado pela vacância aniônica, formando um centro F. Por processos semelhantes, no SiO_2 é também produzido um par Frenkel, um centro E' (um elétron capturado numa vacância de oxigênio) e uma "peroxy linkage" ($=\text{Si-O-O-Si}=\text{}$)^[6].

Em muitos casos, porém, esta produção primária é temporária^[7], podendo haver processos termicamente induzidos que levam à migração dos defeitos primários e à formação de defeitos mais complexos. A observação, portanto, dos defeitos estáveis depende tanto da produção quanto dos processos migratórios. Infelizmente, há ainda questões não

esclarecidas sobre o mecanismo da formação, da estabilização e do decaimento térmico dos defeitos, e suas estruturas eletrônica e iônica.

A termoluminescência (TL) é um dos fenômenos que ocorre em cristais e amorfos e que depende dos defeitos produzidos principalmente pela radiação ionizante. Ela é conhecida há muitos séculos, mas somente em 1663 o primeiro registro científico foi efetuado, quando Robert Boyle apresentou uma comunicação na "Royal Society", em Londres, sobre uma "iluminação estranha" observada no diamante aquecido no escuro^[8]. No fim do século passado, com o advento do gerador de raios-X, a idéia do uso da TL na detecção da radiação tornou-se concreta. Desde então, começaram a se acumular dados e estudos relativos ao fenômeno. O grande progresso, no entanto, tanto na investigação da TL como um fenômeno do estado sólido, associando-o a seus defeitos, como em suas aplicações em dosimetria da radiação e em datações arqueológicas deu-se a partir da década de 50.

Um dos pontos altos, sem dúvida, refere-se ao estudo da TL no cristal de LiF que, por ter uma estrutura cúbica simples, recebeu grande atenção. Em particular, observou-se que a dopagem com átomos de Mg e Ti acentuou enormemente a emissão termoluminescente. A curva de emissão compõe-se de cinco picos proeminentes e outros tanto pequenos, sendo o quinto, em ordem crescente das temperaturas em que aparecem, considerado pico principal pela sua altura (importante em dosimetria, por permitir a detecção de doses baixas) e pela temperatura em que aparece 190-200°C (responsável pela estabilidade na temperatura ambiente, com cerca de 80 anos de meia-vida)^[9]. Há evidências de que os íons Mg^{2+} associados à vacâncias catiônicas, formando dipolos ou aglomerados de ordem superior, dão origem aos centros de TL, enquanto que o Ti funciona como centro de recombinação^[9]. O LiF:Mg, Ti, produzido comercialmente pela Harshaw Chemical Co. com o nome de TLD-100, é amplamente usado no mundo inteiro em rotina de dosimetria da radiação.

Diminutos cristais de quartzo são também material fósforo termoluminescente, necessariamente encontrados em cerâmicas, cuja fabricação envolve, como parte principal, a queima em temperaturas superiores a 500°C. Esse aquecimento "limpa" qualquer TL previamente induzida nesses cristais de quartzo. Por isso, se após esse processo, a cerâmica for submetida apenas à radiação natural proveniente da radioatividade da vizinhança e dos raios cósmicos, a TL re-induzida será, obviamente, proporcional ao tempo t durante o qual se deu essa irradiação; por isso, se for conhecida a taxa anual de dose, será possível determinar o tempo t , ou seja, datar a cerâmica.

Outro fenômeno que está ligado à existência de defeitos em sólidos é a ressonância magnética. Seu estudo iniciou-se em 1945 quando terminou a segunda Guerra mundial. Nessa ocasião, os grupos chefiados por Zavoisky, Bloch, e Purcell e Bloembergen, respectivamente, observaram pela primeira vez a ressonância de spin eletrônico (RES), deduziram as

chamadas equações de Bloch e construíram a teoria quântica de relaxações de spin. Tão importantes foram esses estudos, que em 1952 Bloch e Purcell receberam o Prêmio Nobel na área de Física pelo desenvolvimento do método de ressonância de spin nuclear. A RSE é um método para medições quantitativas e estruturais das configurações eletrônicas e geométricas de centros paramagnéticos em sólidos, permitindo distinguir um tipo específico de centro entre os outros.

Cumpra salientar que a ressonância magnética produziu um impacto não só na física de estado sólido mas também nas áreas de química, biologia, medicina, mineralogia e radiologia, e torna-se um método indispensável de estudo.

Recentemente tem sido desenvolvida a dosimetria por RSE. A intensidade do sinal observado é proporcional ao número de spins ou de centros que possuam elétrons desemparelhados que, por sua vez, dependem da dose de radiação a que o material foi submetido.

Essas duas técnicas podem ser usadas na datação geocronológica, obtendo-se uma idade relacionada com a época em que os cristais se formaram na natureza ou com a derradeira vez em que eles sofreram uma exposição à luz solar, um forte aquecimento e/ou pressão no decorrer do tempo geológico. Visando uma possível datação geocronológica, foram estudadas no presente trabalho algumas propriedades do quartzo natural recolhido do depósito sedimentar brasileiro, a Formação do grupo Bauru que cobre uma área equivalente a quase a metade do Estado de São Paulo.

O quartzo apresenta as seguintes características:

(i) é um dos minerais mais abundantes na natureza e suas propriedades físicas são extremamente estáveis nas condições de pressão e temperatura do ambiente, sendo, por isso, um material ideal para ser usado nas datações arqueológicas e geológicas;

(ii) a natureza e estrutura dos defeitos podem ser estudadas por técnicas de RSE, absorção óptica, condutividade elétrica e outras de fácil acesso em qualquer laboratório;

(iii) é um isolante típico com a propriedade da ligação covalente;

(iv) possui canais relativamente largos ao longo de seu eixo-c, que possibilitam a difusão de impurezas.

A compreensão das propriedades do quartzo facilitará a da sílica sintética e natural, bem como a dos silicatos encontrados na natureza.

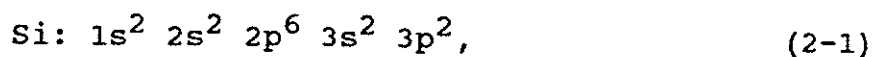
Na próxima seção, serão descritas as estruturas geométrica e eletrônica do quartzo e seus defeitos pontuais. Na 1-3 será apresentado um resumo dos trabalhos realizados por outros autores, em seguida os objetivos do trabalho e, enfim, o conteúdo da presente tese.

1-2 Estrutura do Quartzo e Centros de Elétron-Buraco

A sílica, o dióxido de silício SiO_2 , é um dos minerais mais abundantes na natureza com a forma de cristal e de vidro. Em sílica cristalina, são conhecidas três modificações principais: quartzo, tridimita, e cristobalita. Cada uma possui duas formas: a alfa e a beta^[10].

O material interessante para este trabalho é alfa-quartzo (romboedral, daqui por diante mencionado apenas como quartzo), que é a forma estável termodinamicamente à pressão atmosférica e a temperaturas inferiores a 573°C . Com o incremento da temperatura, é convertido em beta-quartzo (hexagonal) que é estável entre 573 e 867°C . Acima desta região de temperatura, ocorre a conversão para a beta-tridimita (hexagonal) que é estável entre 867 e 1470°C . Acima de 1470°C , a beta-cristobalita (cúbico) está na fase estável até o ponto de fusão em 1723°C . As outras formas de SiO_2 existem metaestavelmente à temperatura ambiente. Durante o estudo detalhado da transição das fases alfa a beta do quartzo, recentemente foi descoberta a fase "incomensurável" (impossível indexar com números inteiros os pontos da figura de difração no espaço da rede recíproca) na proximidade dessa transição^[11].

As configurações eletrônicas dos estados fundamentais dos átomos Si e O são:



Na sílica cristalina, o Si forma um tetraedro SiO_4 cercado por quatro oxigênios, tetraedro esse característico da ligação sp^3 correspondendo às órbitas ψ_{sp^3} hibridizadas (uma combinação linear de órbitas atômicas para 3s e 3p elétrons do átomo Si) propostas por Pauling^[12]:

$$\psi_{sp^3} = f_{3s}(r) + [\pm (x/r) \pm (y/r) \pm (z/r)]f_{3p}(r), \quad (2-3)$$

onde f_{3s} e f_{3p} representam as partes radiais das órbitas atômicas 3s e 3p, respectivamente.

Como um átomo de O é ligado a dois átomos de Si através da sua órbita 2p, os tetraedros ligam-se por meio dos oxigênios nos vértices de tetraedro (ver a figura 1-2.). A ligação Si-O tem caráter descrito como sendo aproximadamente 40% iônico e 60% covalente^[4]; um mesmo tetraedro os quatro átomos de O distam do átomo de Si $1,598\text{Å}$ (dois deles) e $1,616\text{Å}$ (os outros dois)^[4].

Tais fatos produzem na estrutura do quartzo um túnel mostrado na figura 1-1, onde os círculos pequenos são átomos Si e os grandes átomos O. Partículas neutras com um raio menor do que $0,5 \text{Å}$ podem passar facilmente ao longo do túnel; aquelas com o raio entre $0,5$ e $0,8 \text{Å}$ devem seguir um caminho em ziguezague; e as partículas com raios acima de

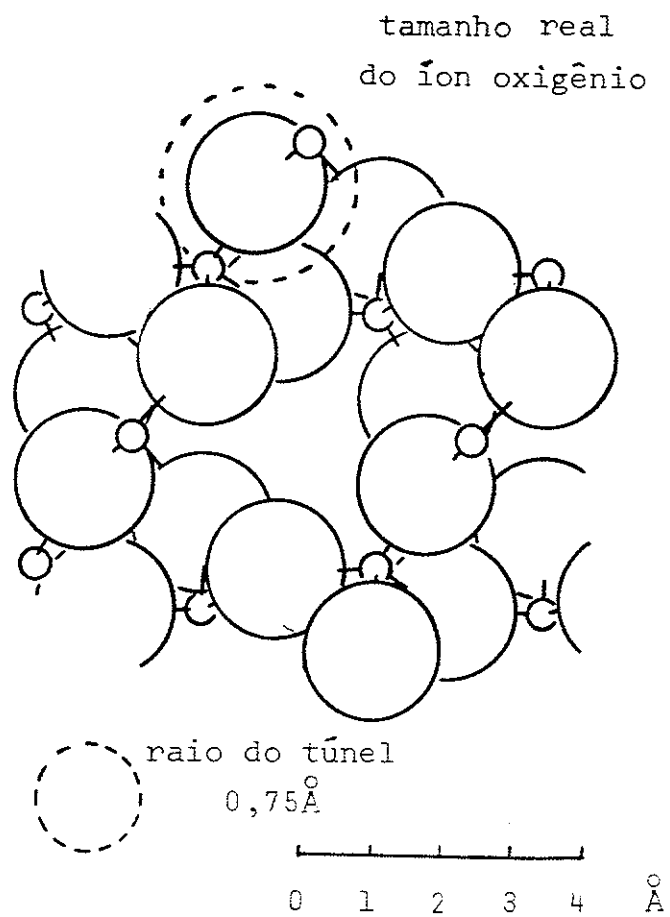


Figura 1-1. Projeção vertical da estrutura do quartzo. O eixo-c é normal ao plano do diagrama. Os círculos pequenos são átomos de Si e os grandes, átomos de O.

1,4 Å, podem ser acomodadas sem distorção significativa da rede^[4].

A largura da banda de energia proibida para o amorfo SiO₂ de 8,9 eV foi medida por fotocondutividade^[13]. Esse valor para o quartzo não está determinado, mas é considerado 0,4 eV maior do que o do amorfo^[14]. Como a largura da banda de energia proibida do quartzo é grande, a maioria dos estudos experimentais sobre a produção de defeitos tem sido feita através da irradiação com elétrons, raios-X e gama.

No SiO₂, mesmo no sintético altamente puro, algumas impurezas, H, Li, Al, Na, Ca, K, Fe, Ge, Mg, etc. geralmente encontram-se como espécies substitucionais ou intersticiais^[4]. Há duas razões para o interesse nos sítios ocupados por impurezas:

- (i) sua posição influi nas perdas elétricas e ópticas;
- (ii) as espécies intersticiais se movem mais rapidamente do que as substitucionais por causa da existência dos túneis.

A presença de impurezas no quartzo geralmente modificam a rede localmente e criam os chamados centros, dos quais distinguem-se os seguintes^[15]:

- Centros de impureza;
 - Centros de elétron (por exemplo, Ge⁴⁺ mais e⁻);
 - Centros de buraco (Al³⁺ mais e⁺);
- Centros de vacância;
 - Centros de elétron (centros E');
 - Centros de buraco (centro O₂³⁻ formado no sítio de oxigênio).

Os centros mais conhecidos e estudados no quartzo são E' (centros associados com vacâncias de oxigênio) e [AlO₄]⁰ (um íon Al³⁺ substitucional com um buraco aprisionado nele), pois são paramagnéticos e observáveis pela técnica de ressonância de spin eletrônico (RSE).

O centro E' tem sido reconhecido como um defeito fundamental induzido pela radiação. Desde a sua primeira observação e caracterização por Weeks^[16], algumas variantes do centro E' têm sido identificados, e são convencionalmente diferenciados pelas subscrições 1, 2, e 4.

Algumas características notáveis do espectro do centro E' são:

- a largura de linha estreita e menor do que 0,01 mT;
- o valor do fator g um pouco menor do que o do elétron livre de 2,0023;
- o tempo de relaxação spin-rede longo, causando o efeito da saturação do sinal com a potência de microonda.

Os estudos com a RSE do quartzo irradiado têm estabelecido que o centro E'₁, o mais simples dos centros E', consiste de um elétron desemparelhado, que é altamente localizado em uma órbita hibridizada sp³ estendida para a vacância de oxigênio. A evidência principal para esta conclusão foi a observação por Silsbee^[17]: uma linha intensa e três pares de linhas de menores intensidades centrados na linha principal acima, representando interações hiperfinas com três ²⁹Si vizinhos (I = 1/2, 4,7% de

abundância). Um dos pares hiperfinos, "forte", tem uma separação de 40,36 mT e os outros, "fracos" de 0,802 e 0,912 mT. Feigl, Fowler, e Yip^[18] propuseram um modelo, mostrado na figura 1-2, em que o Si(1) mantendo a maior parte da densidade de spin é relaxado para a vacância, e o outro Si(2) afasta-se dela. Os eixos únicos da matriz do fator g e da hiperfina "forte" da Hamiltoniana de spin coincidem e são paralelos à direção da ligação curta do Si-O. Os eixos únicos das duas interações hiperfinas "fracas" podem ser associados com as direções específicas da ligação (ver a figura 1-2)^[19]. A banda de absorção óptica atribuída a esse centro encontra-se na região de UV (cerca de 5,7 eV)^[20].

O centro E'_2 consiste de uma vacância de oxigênio com um próton associado e um elétron desemparelhado situado no sítio Si(2), exibindo com uma mesma intensidade duas linhas hiperfinas atribuídas ao próton^[21]. A matriz do tensor g e a da estrutura hiperfina para os centros E'_2 são quase axiais e as direções de seus eixos únicos são colineares à ligação "curta" e "longa", respectivamente.

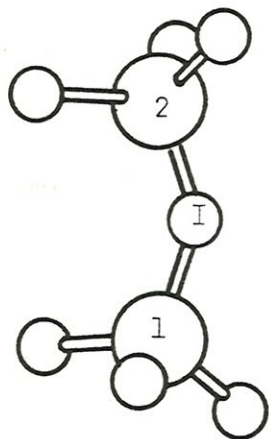
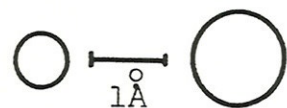
O centro E'_4 é identificado como uma vacância de oxigênio com um íon hidreto (H^-) ligado ao Si(1) e um elétron desemparelhado que passa pelos Si(1) e Si(2) com a maior fração do tempo no segundo^[22]. Ele mostra no espectro de RSE quatro linhas igualmente intensas e separadas, devido a interação hiperfina com o núcleo de hidrogênio sob condições de que as energias hiperfinas e de Zeeman nuclear têm aproximadamente o mesmo valor.

No quartzo não irradiado, o Al situa-se na rede como uma espécie diamagnética substituindo o Si. Do ponto de vista iônico, como o Al é trivalente no sítio +4, há uma tendência geral em realizar a compensação de carga, pela atração de um íon M^+ ($M^+ = H^+, Li^+, Na^+$) que passa através dos túneis próximos. Assim existem centros de Al diferentes, $[AlO_4/M^+]^0$, dependendo do compensador de carga, mas esses centros ainda não têm sido bem caracterizados, devido à utilização de RSE ser impossível e espectros ópticos associados a eles não terem sido encontrados. A irradiação à temperatura ambiente com nêutrons, elétrons, raios-X e gama, conduz ao aparecimento do sinal de RSE do centro $[AlO_4]^0$, observável a baixas temperaturas ($T < 100$ K) e que causa a coloração fumê^[23]. Esse sinal consiste de diversas linhas hiperfinas sobrepostas devido ao spin nuclear ($I = 5/2$) do Al^[24]. É sabido que o centro $[AlO_4]^0$ está relacionado com as bandas A de absorção óptica (A_1 a 2,0 eV e A_2 a 2,6 eV) e a perda dielétrica.

O germânio, como é igual ao Si do ponto de vista da valência, entra na rede substitucionalmente ao Si. Devido a sua alta afinidade eletrônica, torna-se uma armadilha para elétrons^[25].

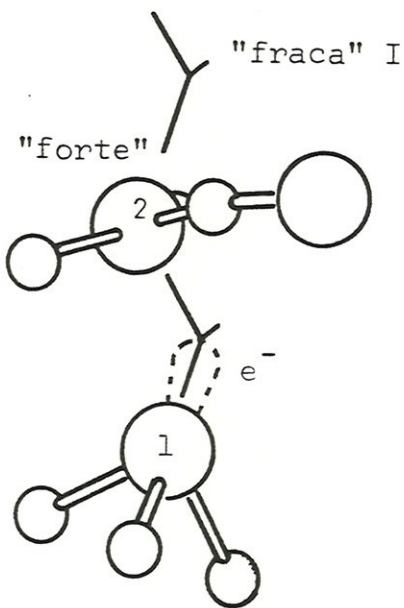
A tabela 1-1 mostra os modelos propostos para os centros acima apresentados, os valores principais do fator g , e as respectivas bandas de absorção óptica.

OXIGÊNIO SILÍCIO



(a)

"fraca" II



(b)

Figura 1-2. Aglomerações atômicas no quartzo, apresentadas como projeções sobre o plano definido por Si(1), O(I), e Si(2). (a) Quartzo normal: salienta-se a existência de duas ligações Si-O não equivalentes: a ligação curta Si(1)-O(I) de 1,598 Å e a longa Si(2)-O(I) de 1,616 Å. (b) Vacância de O⁻ relaxada assimetricamente. Si(1) e Si(2) são relaxados das suas posições normais. Todos os outros átomos estão em suas posições normais. A projeção dos eixos principais do tensor hiperfino do ²⁹Si e a posição mais provável do elétron desemparelhado são mostradas em (b).

Tabela 1-1. Dados para os principais centros paramagnéticos no quartzo.

centro	modelo	valores principais do fator g	absorção óptica associada (eV)
E'1	uma vacância de oxigênio com um elétron desemparelhado localizado na órbita hibridizada sp^3 estendendo para a vacância.	2,00176 2,00049 2,00029	5,7
E'2	uma vacância de oxigênio com um próton associado e um elétron desemparelhado situando-se no sítio Si(2).	2,0022 ($g_{ }$) 2,0006 (g_{\perp})	5,3
E'4	uma vacância de oxigênio com um íon hidreto (H^-) ligado ao Si(1) e um elétron desemparelhado passando nos Si(1) e Si(2).	2,00106	
$[AlO_4]^{\circ}$	um buraco capturado na órbita p não ligada ao oxigênio situado próximo ao Al substitucional.	2,060208 2,008535 2,001948	2,0 e 2,6
$[GeO_4/M^+]^{\circ}$ (centro A)	um elétron desemparelhado situado num átomo Ge substitucional com um íon alcalino intersticial M^+ .	2,0015 1,9999 1,9916 para Li^+	4,5 (proavelmente, 6,0 e 6,5)
$[GeO_4/M^+]^{\circ}$ (centro C)		2,0000 1,9976 1,9961 para Li^+	

1-3 Resumo dos Trabalhos Realizados e Objetivos do Presente Trabalho

Primeiramente serão resumidos os trabalhos experimentais realizados por outros autores sobre:

- (a) termoluminescência (TL) e ressonância de spin eletrônico (RSE) no quartzo;
- (b) efeito de irradiação;
- (c) datação geológica por TL e RSE.

Espera-se mostrar as perspectivas do presente trabalho, esclarecendo os pontos resolvidos e os problemas em relação aos estudos das propriedades dosimétricas do quartzo. A seguir, descrever-se-ão os objetivos do trabalho.

(a) Termoluminescência (TL) e Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) no Quartzo

Um estudo pioneiro e sistemático sobre a TL do quartzo natural foi feito em temperaturas abaixo da ambiente por Medlin^[26]. Ele estudou a influência de 24 elementos como impurezas dopantes do quartzo sintético e, conseguiu correlacionar somente o Ti com o pico de emissão termoluminescente a 165 K.

Ichikawa^[27] estudou as relações entre as impurezas Al, Li e Na adicionadas pela difusão a 1000°C em quartzo natural brasileiro e alguns picos de emissão termoluminescente. Concluiu que os defeitos responsáveis pelos picos de 245 e 280°C são devido à ligação Si-O perturbada na proximidade por Li⁺ e Na⁺, respectivamente, que o pico de 180°C é associado com o centro [AlO₄]^o e o pico de 340-360°C com a vacância de oxigênio.

Alguns autores mencionaram que:

(1) O pico de 180°C está relacionado com o Ge e o de 320°C com o Al^[28];

(2) O pico de 300°C está associado ao Ge^[29].

O grupo de pesquisa de Halliburton^[30] observou, usando as técnicas de RSE e de absorção infravermelha, que os centros [AlO₄/M⁺]^o são convertidos em centros [AlO₄/OH⁻]^o e [AlO₄]^o pela irradiação do quartzo em temperaturas acima de 200 K, e que os centros [AlO₄/OH⁻]^o são convertidos nos centros [AlO₄/M⁺]^o pelo recozimento do cristal acima de 327°C. O mesmo grupo realizou estudos de recozimentos do quartzo em várias temperaturas e comparou os dados obtidos pelas técnicas de RSE, absorção infravermelha, e TL. Concluiu^[31] que os picos de emissão termoluminescente observada na região de 60-130°C estão relacionados com o H, e que aqueles que aparecem entre 200 e 300°C são devidos à recombinação elétron-buraco nos centros [AlO₄]^o. Malik et al.^[32] descreveram praticamente a mesma observação que Halliburton. McKeever^[33] apontou, usando os dados de Malik et al.^[32] e de Durrani^[34], que o aumento na intensidade do pico de emissão termoluminescente com a temperatura de

irradiação é consistente com uma sugestão de que a TL acima da temperatura ambiente está relacionada com os centros $[AlO_4]^{\circ}$.

(b) Efeito de Irradiação

Ichikawa^[27] observou, irradiando o quartzo natural brasileiro com raios gama do ^{60}Co , que:

- com o incremento da dose, o pico de 340-360°C conserva-se a linearidade até $(1-9) \times 10^4$ Gy e que a posição do pico muda de 340 para 360°C;

- a dependência da área da curva de emissão em função da dose apresenta dois pontos de inflexão a 2×10^3 e 1×10^4 Gy, a partir dos quais a área cresce mais rapidamente, sendo isso atribuído à produção de imperfeições por impurezas e defeitos existentes na rede, quando a amostra é submetida à radiação.

David et al.^[35] observaram supralinearidade (aumento da sensibilidade termoluminescente maior do que o linear com a dose) de amostras irradiadas com doses acima de 5×10^2 Gy de raios gama do ^{60}Co e concluíram que doses altas de irradiação (10^3-10^5 Gy) levam à formação de novas armadilhas perto de sítios de impurezas. O relato da observação desse fenômeno e de sua explicação é feito também por outros autores. Todavia, em datação esses fatos complicam a avaliação da dose da radiação natural recebida pelo quartzo natural. Além disso, a sensibilidade termoluminescente do quartzo mostra a tendência de decaimento suave com a taxa de irradiação com raios gama do ^{60}Co superior a 10^3 Gy/h^[36], e varia com a temperatura de irradiação^[37].

É conhecido o fato de que a radiação ionizante não produz diretamente o centro E'_1 ^[38]. O grupo de Halliburton investigou a formação e destruição desse centro e concluiu que ele pode ser formado facilmente nas seguintes condições^[19]:

- presença de íons alcalinos no cristal;
- irradiação a temperaturas acima de 200 K;
- aquecimento do quartzo irradiado até atingir 300°C, e sugeriu uma correlação entre dois centros, E'_1 e $[AlO_4]^{\circ}$.

(c) Datação Geológica por TL e RSE

Logo depois da descoberta da radioatividade por Becquerel em 1896, Rutherford apontou uma possibilidade da datação geológica absoluta baseado na constância surpreendente da velocidade da desintegração radioativa. Desde então, alguns métodos radiométricos de datação usando diversos radioisótopos têm sido desenvolvidos. O método radiométrico mais conhecido é o de ^{14}C desenvolvido em 1946 por Libby que ganhou em 1960 o Prêmio Nobel na área de Química por isso.

É necessário que o "relógio" que mede a idade de um material não dependa de condições como o estado do material, a temperatura, a pressão, às quais ele ficou submetido. Essa

constância acima citada pode ser ideal para ser o "relógio". Porém, foram necessários cerca de 50 anos para que tal método mostrasse sua eficiência na área da geocronologia. Isto significa que foi difícil encontrar um material com uma quantidade suficiente de radioisótopo natural a ser analisado quantitativamente, tendo sido necessário o desenvolvimento de uma nova técnica de análise, chamada de "isotope dilution technique", capaz de detectar quantidades muito pequenas de radioisótopos. Nela são empregados radioisótopos artificiais produzidos por reatores atômicos como padrões. Atualmente os métodos radiométricos de datação ainda encontram dificuldades na datação geológica de materiais mais recentes que 1×10^6 anos.

Em 1953, Daniels et al.^[39] propuseram a TL como uma técnica de datação para rochas e minerais. Uebersfel et al.^[40] detectaram no ano seguinte radicais livres em hulhas. Entretanto, foi constatado que a datação por TL de materiais geológicos antigos é extremamente difícil por uma causa que será mencionada posteriormente. Em um livro editado em 1968 por McDougall^[41] "Thermoluminescence of Geological Materials", Zeller sugeriu uma possibilidade de datação por RSE para materiais geológicos. A idade estimada por ele foi de $(2-4) \times 10^6$ anos para apatitas, enquanto que a evidência geológica indicava uma idade de 30×10^6 anos. Por causa das dificuldades de obter idades significativas de materiais geológicos datados por TL e por RSE, a datação por TL tem sido direcionada para materiais arqueológicos; foi muito estudada nas duas décadas passadas, principalmente no "Laboratory for Research in Archaeology" da Universidade de Oxford. A RSE foi considerada uma técnica subsidiária e foi quase completamente abandonada. Algumas tentativas do uso de RSE para datar quartzo natural foram feitas junto com os estudos de TL por McMorris^[29].

O primeiro estudo da datação geológica por RSE foi feito, em 1975, por Ikeya^[42] para um depósito secundário Quaternário de carbonato encontrado em cavernas japonesas, sendo comparado com o resultado obtido por TL. Desde então, a maioria dos estudos de datações por TL e por RSE tem sido realizada para materiais comparativamente novos^[43,44].

A filosofia básica da datação por TL baseada em defeitos produzidos pela radiação natural no meio ambiente é similar àquela usada em RSE. Na datação por TL uma irradiação artificial adicional é usada como uma "máquina do tempo" para preceder ao futuro, calibrando a intensidade da luz termoluminescente com a irradiação. A mesma maneira está sendo utilizada na datação por RSE. A dose acumulada (DA) é obtida da relação proporcional entre a intensidade do sinal e a dose. Se a intensidade do sinal, I_0 , é aumentada para $I(D)$, pela ação acumulada da dose, essa relação é dada por:

$$I(D)/I_0 = (DA + D)/DA. \quad (3-1)$$

A extrapolação linear da intensidade do sinal (ordenada) até o eixo das abscissas da dose fornece a DA como é mostrada

graficamente na figura 1-3(1). Há um outro método, como mostra a figura 1-3(2), para avaliar a DA a partir de uma curva de calibração secundária obtida de amostras aquecidas a 500C° antes das irradiações subseqüentes em laboratório. O valor da DA corresponde ao valor da D quando $I(D)$ é igual a I_0 . A idade, em ambos os casos, pode ser obtida da DA dividida pela taxa anual da radiação natural. A razão da taxa da dose na irradiação artificial em relação à da radiação natural, no caso da datação, chega a aproximadamente 10^9 . Uma hipótese fundamental portanto na datação é a independência da intensidade TL com a taxa da dose.

Segundo Wintle^[45], os requisitos básicos que possibilitam a datação por TL de materiais geológicos são:

- (i) excelente sensibilidade termoluminescente do material a ser datado;
- (ii) ausência de sinal espúrio;
- (iii) mecanismo para fixar o zero do "relógio", que pode ser sintonizado com o evento geológico a ser datado, como mineralização, recozimento, descoramento mecânico e óptico por movimento geológico e a luz solar, respectivamente;
- (iv) disponibilidade de um pico de emissão termoluminescente estável;
- (v) resposta linear reproduzível desse pico termoluminescente com a dose;
- (vi) avaliação da dose anual do local onde foi encontrado o material.

O insucesso acima referido na datação geológica é atribuído ao item (iv), isto é, a meia-vida curta causaria o decaimento espontâneo, à temperatura ambiente, do pico termoluminescente produzido pela radiação natural. Recentemente Watanabe e Pretti^[46] relataram que a idade geológica da calcita brasileira está fortemente afetada pelo decaimento espontâneo do pico de emissão termoluminescente à temperatura ambiente. O mesmo efeito foi achado para um fóssil brasileiro^[47], e foram cuidadosamente avaliadas, considerando este efeito, idades de depósitos secundários de calcita encontrados numa caverna brasileira por Tatum et al.^[48].

(d) Objetivos do Trabalho

Todavia não conseguem incluir conceitos resultantes da identificação dos defeitos responsáveis pelo fenômeno, porque tal técnica não fornece essa informação. Considera-se assim, que a identificação dos centros através de medidas de RSE poderá produzir uma situação radicalmente nova no que diz respeito ao entendimento da natureza da TL em minerais, possibilitando uma interpretação significativa dos picos de emissão termoluminescente e uma melhor compreensão do fenômeno.

Como já foi visto, é difícil retirar da literatura as informações necessárias para o emprego do quartzo para

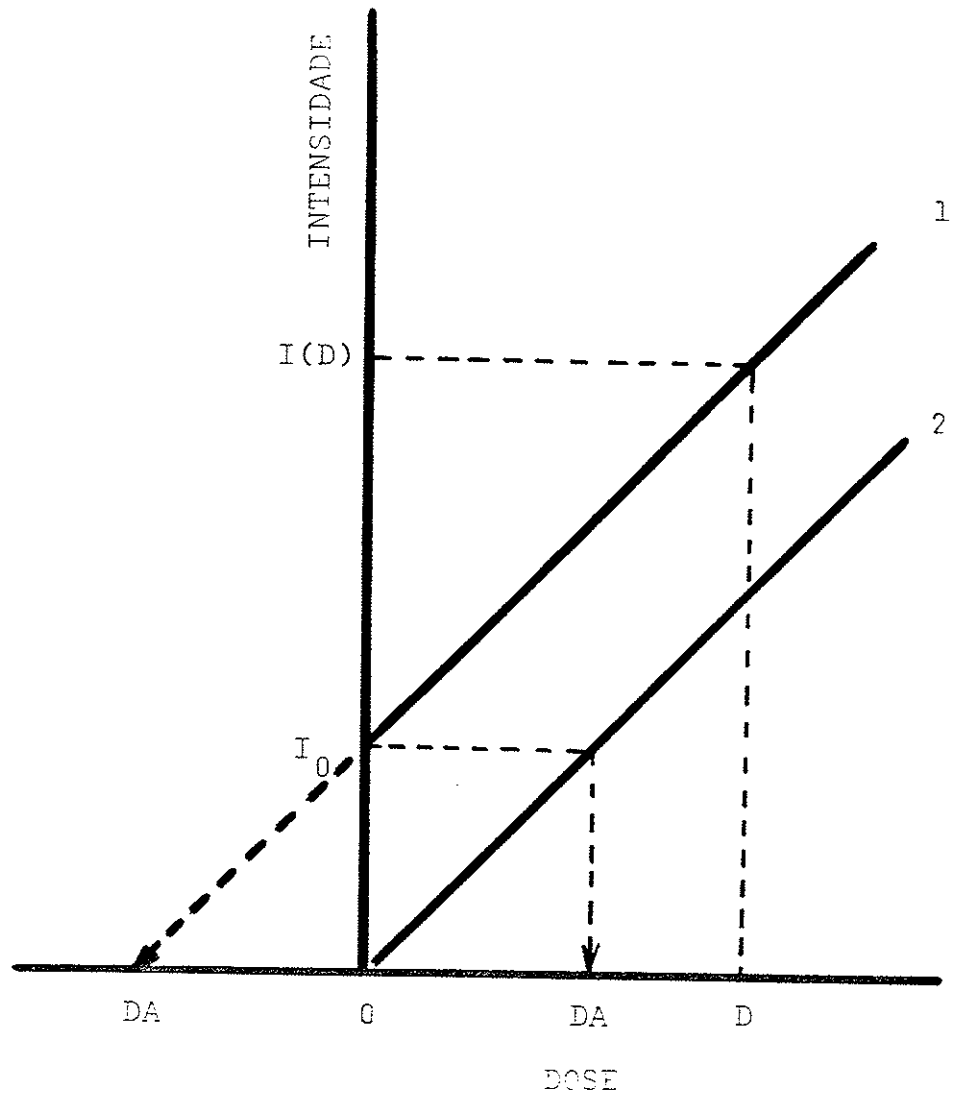


Figura 1-3. Ilustração esquemática de dois métodos (1 e 2) para obter a dose acumulada (DA), utilizando o crescimento linear da intensidade do sinal vs. irradiação artificial.

datação geológica e/ou arqueológica, porque o mesmo sendo um cristal natural possui uma variedade enorme de impurezas. Além disso, os diversos pesquisadores que se dedicaram ao seu estudo empregaram técnicas experimentais diversas que afetam por sua vez a forma da curva de emissão termoluminescente.

No presente trabalho, foram utilizadas duas técnicas; TL e RSE para estudar algumas propriedades do quartzo natural, extraído do depósito sedimentar da Formação do grupo Bauru, cuja origem é suposta ser do período Cretáceo (64 a 140×10^6 anos atrás). Tais propriedades são:

- a resposta dos sinais de TL e de RSE à dose de irradiação;
- o efeito do recozimento nos sinais acima para correlacionar os picos de emissão termoluminescente com os centros de elétron-buraco paramagnéticos;
- a avaliação dos parâmetros que caracterizam os picos termoluminescentes para estimar sua estabilidade.

Ao se fazer o estudo, visava-se aplicá-lo na datação geológica do depósito sedimentar antigo, bem como compreender melhor alguns aspectos do mecanismo envolvido no processo da TL. Apenas alguns trabalhos foram realizados nessa direção [49].

A presente tese consiste de cinco capítulos. No próximo, serão descritos os conceitos básicos da medida de TL e de RSE, e fornecidas as fórmulas úteis para a análise dos dados experimentais. No capítulo 3, apresentar-se-ão os métodos experimentais, descrevendo o controlador de temperatura montado. O capítulo 4 descreverá os resultados experimentais obtidos com as técnicas de TL e RSE. Os resultados obtidos serão discutidos no capítulo 5.

Capítulo 2

CONCEITO BÁSICO DE TERMOLUMINESCÊNCIA E DE RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO

Um dos problemas mais importantes na datação pelo método de TL (ou RSE), é a estabilidade à temperatura ambiente de armadilhas (centros) responsáveis pelo sinal, que foram produzidas e/ou preenchidas pela radiação natural. Por isso, uma determinação precisa dos parâmetros dessas armadilhas (centros) se faz necessária. Serão apresentados na próxima seção cinco técnicas do método de TL, que foram usadas neste trabalho para avaliar os parâmetros acima referidos. Uma breve descrição da RSE, útil para a análise dos espectros obtidos neste trabalho, será também feita na seção seguinte.

2-1 Termoluminescência (TL)

(a) Modelo Cinético para Processo de TL

As impurezas e os defeitos presentes numa rede cristalina podem produzir níveis de energia dentro da banda proibida que se encontra entre a banda de condução (BC) e a de valência (BV). A irradiação com radiação ionizante excita elétrons da BV à BC, deixando buracos na BV. Esses níveis podem passar a ser armadilhas de elétrons ou buracos produzidos pela irradiação. A probabilidade de recombinação direta entre um elétron e um buraco aprisionados nessas armadilhas é considerada ser muito pequena, quando comparada com a de um elétron (buraco) aprisionado ser liberado para a BC (BV) por estimulação térmica.

As descrições teóricas de várias propriedades fundamentais do fenômeno da TL são geralmente tratadas por meio da cinética em que um elétron (buraco) liberado termicamente de uma armadilha recombina-se com um buraco (elétron) em outra armadilha (centro de recombinação). Aqui considerar-se-á um modelo simples constando de uma única espécie de armadilhas de elétrons e uma de centros de recombinação. Este modelo é conhecido como "single trap model"^[50], mostrado na figura 2-1 (daqui em diante, será denominado como o modelo de armadilhas monoenergéticas). A argumentação que será feita abaixo com respeito a esse modelo, conforme a de Bräunlich et al.^[50], é aplicável de modo análogo ao caso de armadilhas de buracos.

As N armadilhas estão ligadas à BC através de dois coeficientes: um coeficiente de liberação térmica de elétrons aprisionados, α , e o outro de recaptura de elétrons livres na BC, β . Os A centros de recombinação são caracterizados pelo coeficiente de recombinação γ . Se forem denominados o número de armadilhas preenchidas com elétrons e o de centros de recombinação ocupados com buracos, respectivamente, por n e f , a condição de neutralidade das cargas totais será dada por:

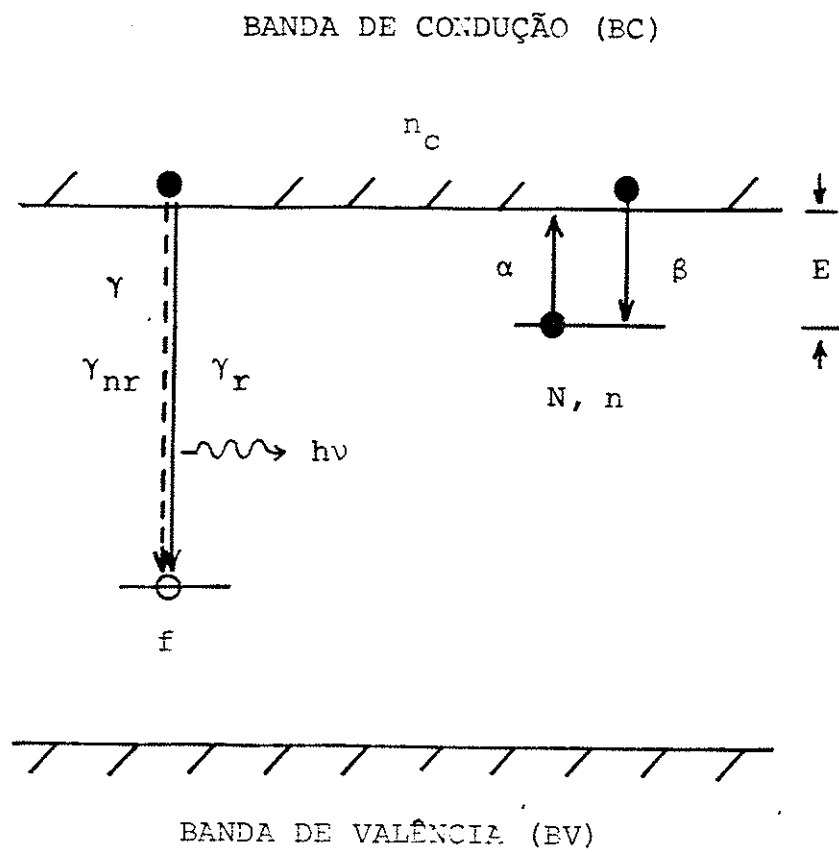


Figura 2-1. Modelo de armadilhas monoenergéticas.

$$f = n_c + n, \quad (1-1)$$

onde n_c é o número de elétrons livres na BC.

As variações de n e n_c em relação ao tempo são:

$$dn/dt = -\alpha n + \beta n_c(N - n), \quad (1-2)$$

$$dn_c/dt = -\gamma f n_c - dn/dt, \quad (1-3)$$

$$\alpha = \langle v_n \rangle \sigma_n N_c \exp(-E/kT), \quad (1-4)$$

$$\beta = \langle v_n \rangle \sigma_n, \quad (1-5)$$

onde $\langle v_n \rangle$ é a velocidade média de elétrons livres; σ_n , a secção de choque para a captura de elétron livre por armadilha; $N_c = (1/4)(2m_c kT/\pi \hbar^2)^{3/2}$, a densidade de estados eletrônicos na BC; E , a energia de armadilha medida a partir do fundo da BC e conhecida como a energia de ativação; k , a constante de Boltzmann; T , a temperatura absoluta.

O coeficiente γ é dado pela soma de dois coeficientes: γ_r (recombinação radiativa) e γ_{nr} (não radiativa). A intensidade da emissão termoluminescente é dada por:

$$I(T) = n_c/\tau_r = \gamma_r n_c f. \quad (1-6)$$

onde τ_r é o tempo de vida no processo de recombinação radiativa. Se a eficiência luminosa, η , for definida pela seguinte equação:

$$\eta = \tau_r^{-1} / (\tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}) = \gamma_r / (\gamma_r + \gamma_{nr}), \quad (1-7)$$

pode-se escrever como:

$$I(T) = \eta \gamma n_c f. \quad (1-8)$$

Supondo que $n_c \ll n$ e $|dn_c/dt| \ll |dn/dt|$, pois trata-se do processo da TL de um material isolante, tem-se imediatamente

$$dn/dt = -\gamma n_c n, \quad (1-9)$$

$$n_c = \alpha n / \{\gamma [(1-R)n + RN]\}, \quad (1-10)$$

$$e \quad I(T) = \eta \gamma n_c n, \quad (1-11)$$

onde $R = \beta/\alpha$ é o coeficiente de recaptura.

É possível resolver a equação (1-9) analiticamente em dois casos especiais: $R = 0$ e 1 . No caso de $R = 0$, que corresponde ao modelo proposto por Randall e Wilkins^[51] desprezando a recaptura de elétrons liberados termicamente, tem-se

$$dn/dt = -\alpha n, \quad (1-12)$$

$$I(T) = \eta n(T_0) s \cdot \exp(-E/kT) \exp[-(s/q) \times \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT']], \quad (1-13)$$

onde $s = \langle v_n \rangle N_c \sigma_n$ é o chamado fator de frequência. Na equação (1-13), é suposto que s é independente da temperatura e que o aquecimento da amostra é linear com coeficiente linear de $dT/dt = q$, onde q é uma constante positiva. A dependência de dn/dt em n conduz à cinética de primeira ordem. Observa-se sempre um pico na emissão termoluminescente, cuja forma é assimétrica; no início a intensidade aumenta gradualmente devido à variação da primeira função exponencial na equação (1-13) com a temperatura, em seguida diminui rapidamente como consequência do aumento do efeito da segunda.

O caso de $R = 1$ significa que a probabilidade de um elétron liberado ser recapturado numa armadilha e a de o mesmo elétron recombinar-se num centro de recombinação são iguais, e é equivalente à hipótese sugerida por Garlick e Gibson [52]. Nesse caso tem-se

$$dn/dt = -\alpha n^2/N, \quad (1-14)$$

$$I(T) = \eta n(T_0)^2 s' \exp(-E/kT) \{1 + n(T_0) (s'/q) \times \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\}^{-2}, \quad (1-15)$$

onde $s' = s/N$. A presença do termo n^2 na derivada de n em relação ao tempo caracteriza a cinética de segunda ordem. Surge um pico aproximadamente simétrico na emissão termoluminescente; a descida da curva de emissão é mais gradual do que a do pico da cinética de primeira ordem, em consequência da existência da recaptura de elétrons livres.

Nota-se que as expressões dadas acima foram obtidas sem levar em consideração quaisquer variações de E e s com a temperatura da amostra.

(b) Técnicas para Avaliação dos Parâmetros de Armadilhas

A discussão anterior concentrou-se numa situação relativamente simples. Em muitos casos, porém, existem diversas espécies de armadilhas e de centros de recombinação que resultam no aparecimento de vários picos compostos na curva de emissão termoluminescente.

Inicialmente, serão descritas quatro técnicas que são baseadas no modelo de armadilhas monoenergéticas e, portanto, aplicáveis para um pico isolado.

Lembra-se que a aplicação dessas técnicas a um pico composto tornar-se-á duvidosa. Uma técnica chamada de "fractional glow", foi desenvolvida por Gobrecht e Hofmann^[53], e mais tarde por Tale^[54] para superar essa dificuldade. Descrever-se-á também esta técnica.

(1) Várias Taxas de Aquecimento Linear

A temperatura do pico, T_m , varia com a taxa de aquecimento linear q , cuja relação é dada, usando a condição de $[dI(T)/dT] = 0$ a $T = T_m$, por^[55]:

$$kT_m^2/qE = (1/s) \exp(E/kT_m), \quad (1-16)$$

no caso da cinética de primeira ordem. O gráfico de $\ln(T_m^2/q)$ versus $(1/T_m)$ para vários valores de q deverá produzir uma reta com a inclinação de (E/k) , neste caso.

(2) Subida Inicial

Uma das vantagens desse método é a de ser independente da ordem da cinética envolvida no processo da TL. Experimentalmente, mede-se a variação da intensidade da emissão devido a um pequeno aquecimento da amostra no início da curva de emissão ($T \ll T_m$). As hipóteses mais importantes desse método são seguintes:

- (i) a variação na concentração de armadilhas preenchidas responsáveis pelo sinal, durante o aquecimento da amostra, é negligenciável;
- (ii) o fator de frequência não varia com a temperatura;
- (iii) não há sobreposição de picos pertencentes a diferentes espécies de armadilhas.

Portanto, a intensidade da emissão é proporcional a $\exp(-E/kT)$ e tem-se

$$d(\ln I)/d(1/kT) = -E. \quad (1-17)$$

(3) Decaimento Isotérmico

A intensidade I da emissão termoluminescente a uma dada temperatura T é uma função do tempo de tratamento térmico t . Supondo a cinética de primeira ordem, essa função é dada por^[56]:

$$I(t) = I(0) \exp[-st \cdot \exp(-E/kT)], \quad (1-18)$$

onde $I(0)$ é o valor inicial de $I(t)$. O gráfico de $\ln I(t)$ em função do tempo será uma reta, cuja inclinação é igual ao valor de $s \cdot \exp(-E/kT)$, que permitirá obter os valores de E e s .

Para a cinética de segunda ordem, tem-se^[57]

$$I(t) = I(0) \{1 + [n(0)s/N]t \cdot \exp(-E/kT)\}^{-2}, \quad (1-19)$$

onde $n(0)$ é o número inicial de armadilhas preenchidas.

(4) Aquecimento Hiperbólico

Nas expressões matemáticas da intensidade da emissão termoluminescente sob um aquecimento linear aparece sempre, como se vê na seção 2-1 (a), uma integral da função $\exp(-E/kT)$ em relação à temperatura. Portanto, utilizando uma maneira de aquecimento tal que $dT/dt = rT^2$; $r =$ constante positiva [ou seja, $d(1/T)/dt = -r$], a análise da curva ficará consideravelmente fácil. A intensidade normalizada da emissão termoluminescente para o pico da cinética de primeira ordem reduz-se a^[58]

$$I/I_m = \exp\{(E/kT_m) - (E/kT)\} - \exp\{[(E/kT_m) - (E/kT)] + 1\}, \quad (1-20)$$

onde I_m é a intensidade do pico. Usando um valor conveniente de I/I_m igual a 0,5, tem as seguintes relações:

$$(E/k) [(1/T_m) - (1/T_1)] = -1,461, \quad (1-21)$$

$$(E/k) [(1/T_m) - (1/T_2)] = 0,985, \quad (1-22)$$

e $s = (rE/k) \exp(E/kT_m), \quad (1-23)$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas correspondentes a $I/I_m = 0,5$ ($T_1 < T_2$).

Para o pico da cinética de segunda ordem, valem^[59]

$$I/I_m = \operatorname{sech}^2 [(E/2kT_m) - (E/2kT)], \quad (1-24)$$

$$(E/k) [(1/T_m) - (1/T_i)] = 1,763a, \quad i = 1, 2 \quad (1-25)$$

e $s = [N/n(T_0)] (rE/k) \exp(E/kT_m), \quad (1-26)$

onde $a = -1, +1$ para $i = 1, 2$, respectivamente.

(5) Técnica "Fractional Glow"

Essa técnica, que utiliza uma pequena oscilação de temperatura sobreposta num aquecimento uniforme da amostra, é uma extensão da técnica de subida inicial. Segundo Gobrecht e Hofmann^[53] e Tale^[54], ela permite determinar o valor de E não só para um pico isolado, mas também para picos compostos. Gobrecht e Hofmann introduziram uma função de distribuição de armadilhas $H_{E,s}$, onde $H_{E,s} dE$ fornece o número de armadilhas por unidade de volume da amostra, com energias de ativação entre E e $E + dE$ e fatores de

frequência entre s e $s + ds$. O número de armadilhas preenchidas nesses intervalos de E e s será descrito pelo produto $xH_{E,s}dEds$, onde x é a fração de armadilhas preenchidas dependente do tempo. No caso da cinética de primeira ordem essa fração, a uma determinada temperatura, decai exponencialmente em função do tempo t : $x = x_0 \exp(-\alpha t)$. A variação de n em função do tempo t pode ser calculada por:

$$dn/dt = -V \int \int \alpha x H_{E,s} dE ds, \quad (1-27)$$

onde V é o volume da amostra. Descreveram assim a intensidade $I(T)$ como sendo:

$$I(T) = \eta Q V \int \int \alpha x H_{E,s} dE ds, \quad (1-28)$$

onde Q é a fração de elétrons liberados termicamente que se recombinam com buracos, enquanto que $(1-Q)$ é a fração de elétrons recapturados.

A hipótese mais importante e essencial dessa técnica é que a concentração de armadilhas é constante durante o aquecimento, isto é, $x = \text{constante}$. Na realidade é impossível satisfazer exatamente essa condição, pois não será observada a emissão quando as armadilhas permanecerem preenchidas. Para verificar se essa condição é satisfeita com uma boa aproximação, Gorbrecht e Hofmann sugeriram um teste consistindo do aquecimento da amostra em alguns degraus e o subsequente esfriamento imediato para a temperatura anterior; a intensidade da emissão ao longo do esfriamento não deve ser apreciavelmente menor do que a durante o aquecimento.

Tale sugeriu uma maneira bem prática de aquecimento mostrada na figura 2-2, e apresentou os cálculos de $\langle E \rangle$ e $\langle s \rangle$ feitos de acordo com as seguintes fórmulas:

$$\langle E_n \rangle = (1/2) (\langle E_{n\uparrow} \rangle + \langle E_{n\downarrow} \rangle), \quad (1-29)$$

$$\langle E_{n\uparrow} \rangle = [kT_{n,1}T_{n,2}/(T_{n,2} - T_{n,1})] \ln(I_{n,2}/I_{n,1}), \quad (1-30)$$

$$\langle E_{n\downarrow} \rangle = [kT_{n,4}T_{n,5}/(T_{n,4} - T_{n,5})] \ln(I_{n,4}/I_{n,5}), \quad (1-31)$$

$$e \langle s_n \rangle = \exp(\langle E_n \rangle / kT_{n,3}) (1/\Delta t)$$

$$x \{ \langle E_n \rangle (T_{n,3} - T_{n-1,3}) / (kT_{n,3}^2) - (I_{n,3} - I_{n-1,3}) / I_{n,3} \}, \quad (1-32)$$

onde $\langle E_{n\uparrow} \rangle$ e $\langle E_{n\downarrow} \rangle$ são os valores de E obtidos ao longo do aquecimento e do esfriamento, respectivamente, do período n de oscilação da temperatura; $T_{n,1}$ a $T_{n,5}$, as temperaturas

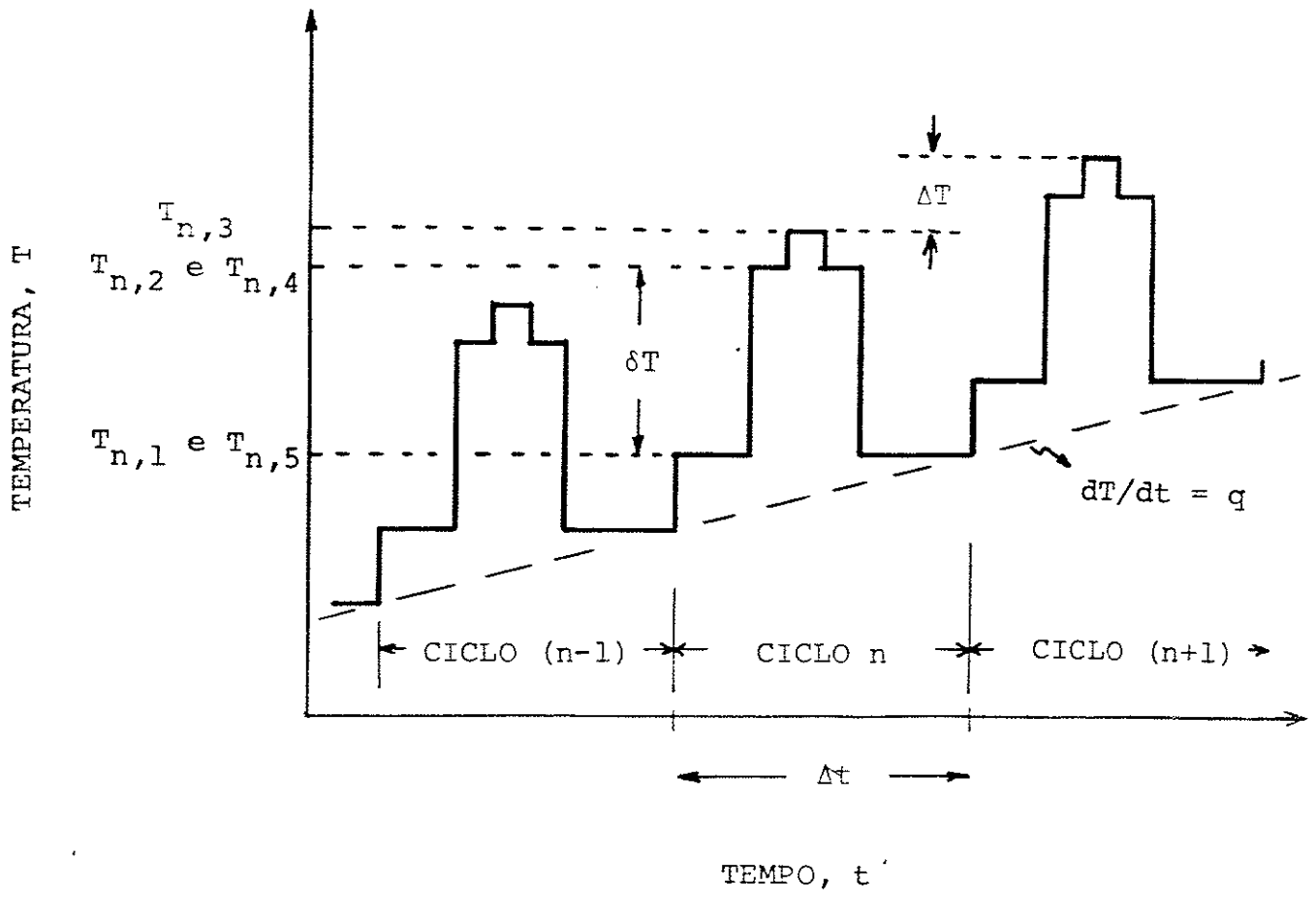


Figura 2-2. Aquecimento na técnica "fractional glow" em função do tempo.

nas diferentes etapas do período n (ver a figura 2-2); $I_{n,1}$ a $I_{n,5}$, as intensidades termoluminescentes correspondentes às $T_{n,1}$ a $T_{n,5}$ respectivamente; Δt , o período da oscilação. A dedução das fórmulas acima é mostrada no Apêndice A.

2-2 Ressonância de Spin Eletrônico (RSE)

Os conceitos básicos da ressonância de spin são discutidos em vários livros^[60,61]. Aqui serão revistos somente os conceitos mais importantes, e apresentadas algumas relações que serão usadas para explicar o sinal.

(a) RSE e Interação de Spin

Na espectroscopia de RSE são medidas, sob um campo magnético H_0 , as transições dipolares magnéticas entre os níveis de spin pertencentes ou a um elétron desemparelhado (spin $S = 1/2$) ou a um sistema contendo alguns elétrons cujo spin total é diferente de zero. Um elétron livre num campo magnético estático tem dois estados de energia que são caracterizados pelo número quântico magnético de spin $m_s = 1/2$. Um campo magnético alternado de onda eletromagnética (frequência ν) H_1 , aplicado na direção perpendicular a H_0 , pode induzir transições entre dois níveis de spin quando a seguinte relação é satisfeita:

$$h\nu = \hbar\omega_0 = g\beta H_0 = \gamma\hbar H_0 \quad (2-1)$$

onde g é o fator de separação espectroscópica simplesmente chamado de fator g , que é igual a 2,0023 para o elétron livre; β , o magneton de Bohr; γ , a razão giromagnética. A frequência para $g = 2$ e $H_0 = 0,3$ T (= 3 kG), está na região de microondas.

Este comportamento pode ser modificado para um elétron desemparelhado num estado ligado de um centro pelas seguintes interações mútuas entre o spin e seu ambiente:

- (i) O acoplamento de spin-órbita causa a divergência no valor do fator g para o elétron livre. No caso de baixa simetria do centro ou do campo cristalino, o fator g depende da orientação relativa ao campo magnético H_0 e, então, pode ser representado pelo tensor g ;
- (ii) A interação do spin eletrônico com o momento magnético nuclear ($I \neq 0$) conduz a uma separação de níveis de energia (interação hiperfina);
- (iii) Interações magnéticas, ou interações de troca, com centros vizinhos podem afetar a forma da linha de absorção;
- (iv) O acoplamento do sistema de spins ao da rede cristalina, que é importante para o fenômeno de ressonância e caracterizado pelo tempo de relaxação spin-rede (tempo de relaxação longitudinal) T_1 , resulta

da modulação da interação (i)-(iii) por vibrações da rede. Junto com a interação (iii), esses constituem o processo para o tempo de relaxação spin-spin (tempo de relaxação transversal) T_2 .

Um estudo da dependência da intensidade do sinal em função da potência da microonda fornece informações sobre as relaxações. Serão descritos, nas seguintes subseções, a "rate equation" de spin $S = 1/2$, a probabilidade de transição, o efeito da saturação, e, enfim, a interação hiperfina.

(b) "Rate Equation" de Spin

Como os principais centros paramagnéticos observados no quartzo são o de E'_1 e de $[AlO_4]^0$ caracterizados pelo spin $S = 1/2$, pode-se pensar num sistema de N spins com $S = 1/2$ onde n_- é o número de spins com o número quântico magnético $m_S = -1/2$; n_+ , o com $m_S = 1/2$, e $N = n_- + n_+$, como mostra a figura 2-3.

Considerem-se duas contribuições na mudança das populações dos níveis de energia, a interação com a rede causando a relaxação e o acoplamento do sistema de spin ao campo magnético alternado. As populações nesses níveis de energia obedecerão à seguinte equação:

$$dn_+/dt = -dn_-/dt = (W_\uparrow + w_\uparrow)n_- - (W_\downarrow + w_\downarrow)n_+, \quad (2-2)$$

onde W_\uparrow é a probabilidade de transição do nível $m_S = -1/2$ ao $m_S = +1/2$ por unidade de tempo, devido à interação com a rede; w_\uparrow , devido ao acoplamento do campo magnético alternado; e W_\downarrow e w_\downarrow , respectivamente, as probabilidades para as transições inversas.

Considerando o sistema num estado estável, tem-se

$$n_+/n_- = (W_\uparrow + w_\uparrow)/(W_\downarrow + w_\downarrow). \quad (2-3)$$

O equilíbrio térmico nas populações ocorre para $w_\uparrow = w_\downarrow = 0$:

$$n_{+,0}/n_{-,0} = W_\uparrow/W_\downarrow = \exp(-g\beta H/kT). \quad (2-4)$$

Define-se a diferença de população, n , como sendo:

$$n = n_- - n_+. \quad (2-5)$$

Pode-se obter a variação de n com o tempo devido às duas interações, usando as equações (2-2) a (2-5):

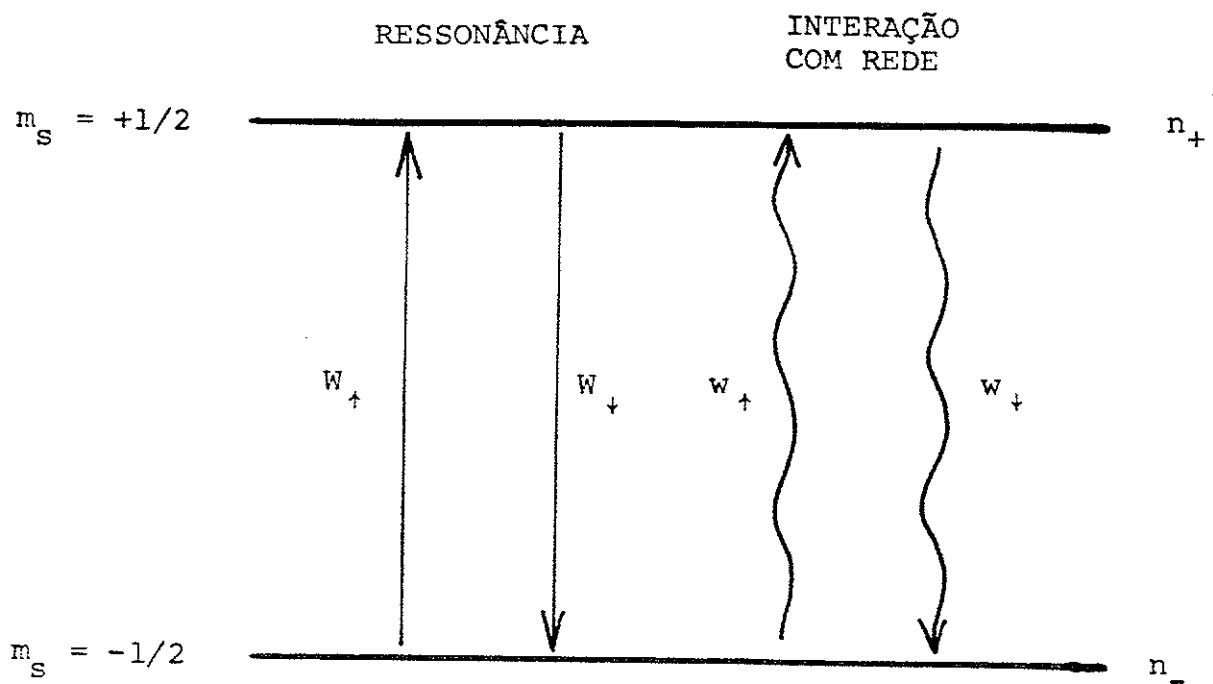


Figura 2-3. Sistema de spins com $S = 1/2$: níveis de energia, populações, e taxas de transições.

$$dn/dt = -(n - n_0)/T_1 - 2nw, \quad (2-6)$$

onde $n_0 = n_{-,0} - n_{+,0} = N(W_{\downarrow} - W_{\uparrow})/(W_{\downarrow} + W_{\uparrow}), \quad (2-7)$

$$1/T_1 = (W_{\downarrow} + W_{\uparrow}), \quad (2-8)$$

e $w = w_{\downarrow} = w_{\uparrow}. \quad (2-9)$

O primeiro termo no lado direito da equação (2-6) significa que n tende a n_0 com a constante de tempo T_1 , através da interação com a rede, e o segundo representa o efeito da interação com o campo magnético alternado.

Na condição de estado estável:

$$dn/dt = 0, \quad (2-10)$$

tem-se

$$n = n_0/(1 + 2wT_1). \quad (2-11)$$

Pode-se ver que n tende a zero para grande valores de w , ocorrendo assim a saturação; o termo $(1 + 2wT_1)^{-1}$ é chamado de fator de saturação.

A potência absorvida pelo sistema de spin, P_A , é

$$P_A = n\hbar\omega. \quad (2-12)$$

Portanto, no estudo do efeito de saturação é essencial calcular a probabilidade de transição w .

(c) Probabilidade de Transição

A descrição pela mecânica quântica de um spin desemparelhado colocado num campo magnético estático H_0 , determina os estados permitidos de energia em termos dos números quânticos m_S , que são os autovalores da componente de spin S_z paralela ao campo H_0 . As energias E_m são dadas por:

$$E_{m_S} = -\gamma\hbar H_0 m_S. \quad (2-13)$$

As autofunções correspondentes da equação de Schrödinger são denotadas por u_{m_S} :

$$\mathcal{H}_0 u_{m_S} = E_{m_S} u_{m_S}, \quad (2-14)$$

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma\hbar H_0 S_z. \quad (2-15)$$

Tem-se por objetivo resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar[d\psi(t)/dt] = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1)\psi(t), \quad (2-16)$$

onde $\mathcal{H}_1 = -\gamma\hbar H_1 \cdot S, \quad (2-17)$

$$H_1 = H_1 i \cos(\omega t) \\ = (H_1 i / 2) [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]. \quad (2-18)$$

\mathcal{H}_1 é a Hamiltoniana perturbada representando a interação entre o spin e o campo magnético alternado H_1 .

O detalhe do cálculo da probabilidade de transição é mostrado no Apêndice B, sendo o resultado obtido o seguinte:

$$w = (\pi\gamma^2 H_1^2 / 8) g(\omega), \quad (2-19)$$

onde $g(\omega)$ é a função densidade de estado.

(d) Efeito da Saturação

O comportamento da saturação do sistema de spins depende marcadamente da natureza do mecanismo de alargamento da linha de RSE. Ver-se-á, no capítulo 4, que a curva de saturação do sinal de RSE dos centro E'_1 em função da potência da microonda não pode ser explicada pela teoria de "linha homogeneamente alargada (LHA)"^[62] nem pela de "linha não-homogeneamente alargada (LNHA)"^[63], ficando entre os dois casos extremos acima citados. Aqui descrever-se-ão essas duas teorias e uma teoria desenvolvida por Castner^[64] para um caso intermediário.

A consequência da LHA é que a energia da microonda absorvida é distribuída para todos os spins e o equilíbrio térmico do sistema de spins será mantido durante a ressonância. Bloembergen, Purcell, e Pound^[65] trataram este caso que é basicamente igual ao que foi mencionado na subseção 2-2 (b).

Mais tarde Portis^[63] examinou a condição de saturação do centro F. Atualmente sua teoria sobre a saturação da LNHA ainda constitui uma base para todas as discussões apesar de ser uma aproximação grosseira. Ele começou com a hipótese de que o sistema de spins poderia ser dividido em numerosos "pacotes de spin"; cada um deles com uma mesma frequência de ressonância própria, cuja largura de linha (LHA) seria dada pela interação dipolo-dipolo, e, não havendo entre eles quase ou totalmente nenhuma interação. A seguir considerou que a LNHA (representada por uma Gaussiana) resulta de uma sobreposição das LHAs (Lorentzianas). Além disso, Portis supôs que a largura da LHA é extremamente estreita comparada com a da LNHA.

Se se abandonar a suposição de Portis a respeito da largura e se adotar um parâmetro a medindo as razões das larguras das LHAs pelas das LNHAS, obtem-se, segundo Castner, curvas de saturação que ficam entre os dois casos extremos.

Os detalhes dos modelos são descritos no Apêndice C. Aqui mostrar-se-ão somente os resultados. O sinal observado num espectrômetro usando o sistema de detecção sensível à fase, V_R , é dado como:

$$V_R \propto X/(1 + X^2), \text{ para a LHA} \quad (2-20)$$

$$V_R \propto X/(1 + X^2)^{1/2}, \text{ para a LNHA} \quad (2-21)$$

$$V_R \propto [X/(1 + X^2)^{1/2}] \exp[a^2(1 + X^2)] \{1 - \Phi(a[1 + X^2]^{1/2})\}, \text{ para o caso de Castner} \quad (2-22)$$

onde $X = (H_1/2)(T_1 T_2)^{1/2}$ e $\Phi(b) = (2/\pi^{1/2}) \int_0^b \exp(-y^2) dy$, a

função de erro de Gauss. Quando o parâmetro a tende a zero, a expressão (2-22) chega à equação (2-21) correspondente ao caso de Portis. Castner afirma que o caso da LHA corresponde a parâmetro a na região entre 1 e 2.

(e) Interação Hiperfina

Uma das características mais importantes do sinal de RSE é a estrutura hiperfina (HF). Centros paramagnéticos dentro do quartzo tendem a mostrar linhas estreitas, pois os núcleos de silício e oxigênio estão predominantemente sem spin ($I = 0$). Apenas os átomos de ^{29}Si com abundância natural de 4,71% e de ^{17}O com 0,037% possuem spins nucleares $I = 1/2$. Sendo assim, os núcleos interessantes neste material são os de ^{29}Si e ^1H ($I = 1/2$), o segundo podendo estar presente como impurezas.

A interação magnética do elétron com núcleos próximos é dada por Slichter^[66]:

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = \sum_{i,j=x,y,z} A_{ij} S_i I_j. \quad (2-23)$$

Como os coeficientes A são simétricos ($A_{ij} = A_{ji}$), pode-se sempre achar seu eixo principal de maneira que A_{ij} seja diagonal $A_i \delta_{ij}$. A interação dar-se-á:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{HF}} &= A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z \\ &= \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \end{aligned} \quad (2-24)$$

onde o tensor \mathbf{A} será dado por:

$$\mathbf{A} = iA_x i + jA_y j + kA_z k. \quad (2-25)$$

Pode-se, então, obter a Hamiltoniana que inclui ambos o elétron e o núcleo:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} - \beta_n \mathbf{H} \cdot \mathbf{g}_n \cdot \mathbf{I} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}, \quad (2-26)$$

onde \mathbf{g} e \mathbf{g}_n são os tensores que acoplam os vetores indicados.

Supondo somente uma pequena anisotropia nas interações Zeeman e HF, os spins serão quantizados muito próximos à direção do \mathbf{H} [67]:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= (\mathbf{H}/H) S_i, \\ \mathbf{I} &= (\mathbf{H}/H) I_i. \end{aligned} \quad (2-27)$$

Portanto tem-se

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}/H) S_i - \beta_n (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g}_n \cdot \mathbf{H}/H) I_i \\ &+ (\mathbf{H} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{H}/H^2) S_i I_i. \end{aligned} \quad (2-28)$$

A equação acima é válida para qualquer simetria. Aqui foi considerada a simetria axial que caracteriza os centros E'_1 no quartzo:

$$\mathbf{H} = H(\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta),$$

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{g}_n = \begin{pmatrix} g_{n\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{n\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{n\parallel} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} B & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & A \end{pmatrix} \quad (2-29)$$

onde θ e ϕ são os ângulos de Euler do campo magnético \mathbf{H} relativos ao eixo principal. A Hamiltoniana, então, torna-se

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= g_a \beta H S_i - g_{na} \beta_n H I_i + a I_i S_i \\ &+ (g_b \beta H S_i - g_{nb} \beta_n H I_i + b I_i S_i) (3\cos^2\theta - 1) \end{aligned} \quad (2-30)$$

$$\text{onde } g_a = (1/3)(g_{\parallel} + 2g_{\perp}), \quad g_b = (1/3)(g_{\parallel} - g_{\perp}),$$

$$g_{na} = (1/3)(g_{n\parallel} + 2g_{n\perp}), \quad g_{nb} = (1/3)(g_{n\parallel} - g_{n\perp}),$$

$$a = (1/3)(A + 2B), \quad b = (1/3)(A - B). \quad (2-31)$$

A expressão resultante para a energia é

$$\begin{aligned} E &= g_a \beta H m_S - g_{na} \beta_n H m_I + a m_S m_I \\ &+ (g_b \beta H m_S - g_{nb} \beta_n H m_I + b m_S m_I) (3\cos^2\theta - 1) \end{aligned} \quad (2-32)$$

A figura 2-4 mostra as transições de ressonância de elétron devido à regra de seleção ($\Delta m_S = 1$ e $\Delta m_I = 0$), no caso em que $S = 1/2$, $I = 1/2$ e a energia Zeeman nuclear é menor do

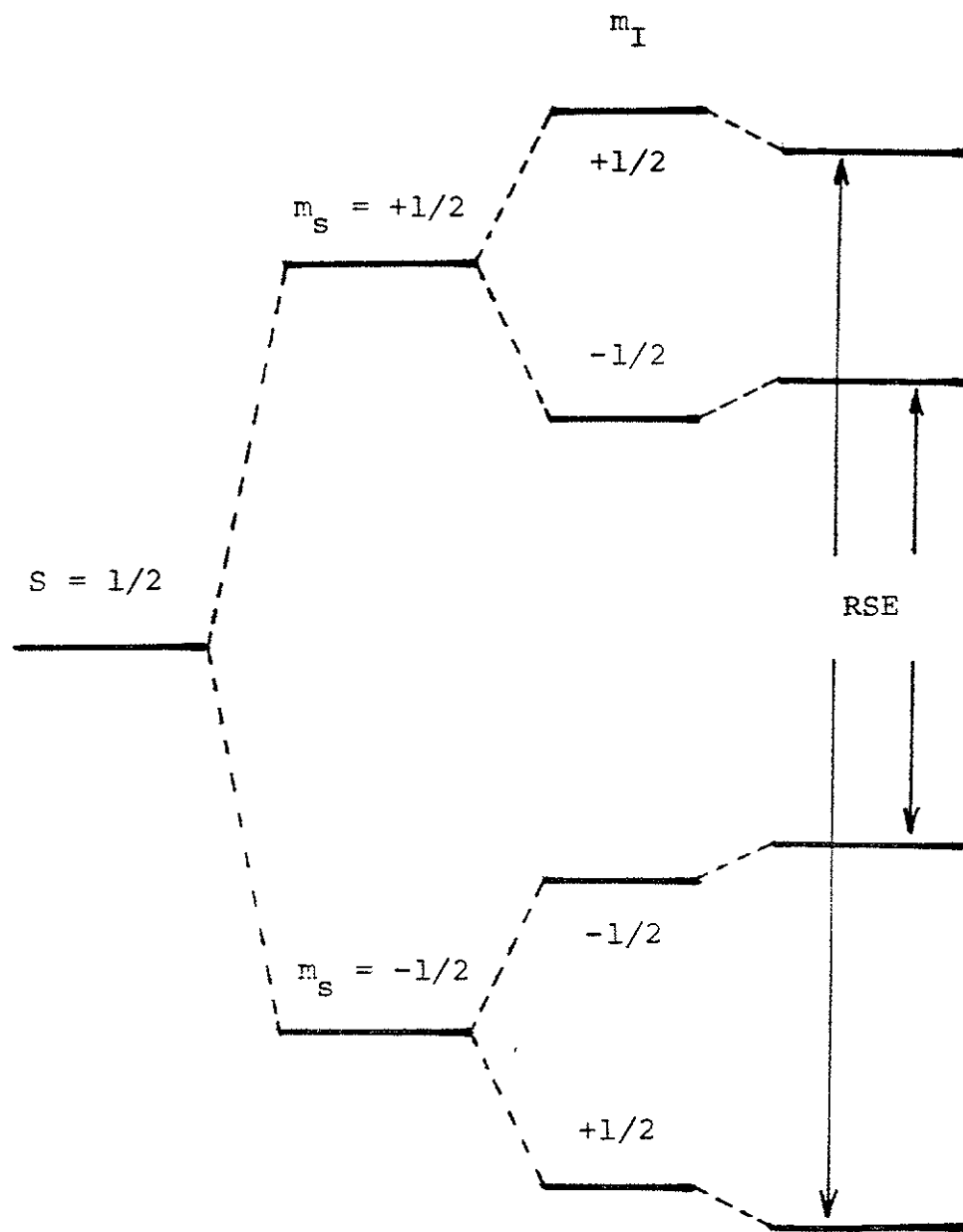


Figura 2-4. Os níveis de energia para um sistema de spins com $S = 1/2$ e $I = 1/2$.

que A_{MS} . Um sistema de spins eletrônicos de $S = 1/2$ interagindo parcialmente com spins nucleares de $I = 1/2$ apresenta, portanto, um sinal de RSE consistindo de uma linha e um par de linhas hiperfinas centrado na primeira.

Essa fórmula é utilizável não só para paramagnetos em monocristais, mas também para os orientados aleatoriamente em líquidos viscosos, em sólidos amorfos e policristais, em grãos e pós. Fica mais difícil extrair informações do sinal do segundo caso do que do primeiro, por causa da resolução pobre usualmente produzida pela distribuição dos paramagnetos.

Na amostra em grãos estudada no presente trabalho todas as orientações são igualmente possíveis e o ângulo θ na equação (2-32) varia aleatoriamente de elétron a elétron. Neste caso o sinal observado será dado pela soma estatística de todas as linhas de RSE individuais dos elétrons orientados aleatoriamente. Representando o termo $(3\cos^2\theta - 1)$ na equação (2-32) por $2x$, o elemento de ângulo sólido $d\Omega$ torna-se

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi = (2/3)^{1/2} f(x) dx d\phi, \quad (2-33)$$

onde $f(x)$ é denominada de função densidade de probabilidade^[74], sendo dada por:

$$\begin{aligned} f(x) &= (1 + 2x)^{-1/2} \quad \text{para } -0,5 \leq x \leq 1,0 \\ f(x) &= 0 \quad \text{fora deste intervalo.} \end{aligned} \quad (2-34)$$

Singularidades dessa função ocorrem a $x = -0,5$ e $1,0$. No caso em que a interação Zeeman é maior do que a HF como no quartzo, os pontos singulares acima correspondem, respectivamente, aos campos magnéticos estáticos de $H_{\perp} = h\nu / g_{\perp}\beta$ e $H_{\parallel} = h\nu / g_{\parallel}\beta$. O sinal observado será dado pela sobreposição das linhas de RSE individuais dos elétrons distribuídos entre H_{\perp} e H_{\parallel} com intensidades proporcionais aos valores da função $f(x)$. Conseqüentemente, o alargamento do sinal de RSE é atribuído à anisotropia do fator g .

Capítulo 3 MÉTODO EXPERIMENTAL

A radiação ionizante ao penetrar na matéria ioniza-a direta ou indiretamente e como consequência vários fenômenos podem vir a ser observados. Para quantificar um campo radioativo várias grandezas e unidades foram definidas pela "International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU)". Neste trabalho serão usadas a dose absorvida e a exposição. Na próxima seção será examinada a relação entre elas para o quartzo.

O controle e a medida precisa da temperatura são condições indispensáveis na medida da TL. Serão descritos o aparelho leitor de TL e seu controlador de temperatura, nas seções 3-2 e 3-2, respectivamente. Em seguida, será apresentado o espectrômetro de RSE (seção 3-4), e no final, a preparação da amostra (seção 3-5).

3-1 Dose Absorvida pelo Quartzo

A ICRU tem definido a dose absorvida D por:

$$D = dE/dm, \quad (1-1)$$

onde dE é a energia média cedida pela radiação ionizante à massa dm do material. A unidade especial chamada rad foi introduzida para esta quantidade em 1953, e recentemente, uma nova unidade chamada gray (Gy) foi definida a fim de obedecer ao sistema internacional de unidades (SI):

$$\begin{aligned} 1 \text{ rad} &= 100 \text{ erg/g}, \\ 1 \text{ Gy} &= 1 \text{ J/kg} = 10^2 \text{ rad}. \end{aligned} \quad (1-2)$$

Neste trabalho serão usadas as duas unidades mas com ênfase a segunda.

A grandeza chamada exposição X é definida por:

$$X = dQ/dm, \quad (1-3)$$

onde dQ é o valor total da carga elétrica de íons de um sinal produzidos no ar quando todos os elétrons, produzidos pelos fótons num elemento de ar de massa dm , são completamente freados no ar. Portanto, exposição é uma medida da capacidade da radiação de ionizar o ar, e é medida em C/kg (sua unidade especial é roentgen R) definida como

$$\begin{aligned} 1 \text{ R} &= 2,58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}, \\ \text{ou } 1 \text{ C/kg} &= 3876 \text{ R}. \end{aligned} \quad (1-4)$$

O método de calorimetria é o único capaz de medir a dose absorvida, mas ainda não tem sido plenamente adotado por laboratórios de padronização. Por isso, a maioria das

medidas da dose absorvida baseia-se numa medida de exposição e na teoria de Bragg-Gray^[69].

A teoria de Bragg-Gray supõe uma cavidade geralmente preenchida por um gás localizada no interior de um material sólido, que obedeça as seguintes condições:

1) seja suficientemente pequena de forma a não alterar o espectro dos elétrons produzidos pelos fótons no meio sólido;

2) não se observe interações de fótons no interior da mesma;

3) esteja localizada numa região de equilíbrio eletrônico, embora esta condição não seja essencial.

Postula também que a energia perdida pelos elétrons num ponto do meio sólido e/ou gasoso é absorvida nesse ponto (ou seja despreza a formação de raios delta).

A dose absorvida no gás D_g , será então expressa por:

$$D_g = W_g J_g, \quad (1-5)$$

onde W_g é a energia média perdida pelos elétrons para a criação de um par de íons do gás, valendo 33,85 J/C para o ar; J_g é o número de pares de íons por unidade de massa do gás. Usando as equações (1-4) e (1-5) a dose absorvida no ar D_a em unidade de Gy está relacionada com a exposição X em unidade de roentogen pela seguinte equação:

$$D_a(\text{Gy}) = 8,73 \times 10^{-3} X(\text{R}). \quad (1-6)$$

A teoria relaciona a dose no meio sólido D_m com a dose no gás D_g , pela expressão^[70]:

$$D_m/D_g = (S/\rho)_m / (S/\rho)_g, \quad (1-7)$$

onde $(S/\rho)_m$ e $(S/\rho)_g$ são respectivamente os poderes massivos de freiamento dos elétrons no meio e no gás, isto é as energias médias perdidas pelos elétrons por unidade de comprimento da trajetórias dos mesmos no meio e no gás divididas pelas respectivas densidades.

Quando a cavidade torna-se grande, ou seja deixa de obedecer as condições de Bragg-Gray, a relação entre as doses absorvidas no meio e no gás deve ser modificada para

$$D_m/D_g = k_c (\mu_{en}/\rho)_m / (\mu_{em}/\rho)_g \quad (1-8)$$

onde $(\mu_{em}/\rho)_m$ e $(\mu_{em}/\rho)_g$ são respectivamente os coeficientes massivos de absorção de energia do meio e do gás e k_c é um fator de correção devido à perturbação do espectro dos elétrons produzidos no meio causada pela presença da cavidade.

As amostras envolvidas em folhas de papel e plástico de 0,1 mm de espessura cada uma foram colocadas entre duas placas de lucite de 0,5 cm de espessura e posicionadas onde as taxas de exposição foram determinadas pelas câmaras de ionização. Analisando as condições de irradiação, chegou-se

a conclusão de que a dose absorvida no quartzo D_q pode ser calculada pela expressão:

$$D_q(\text{Gy}) = 8,73 \times 10^{-3} [(\mu_{\text{em}}/\rho)_q / (\mu_{\text{em}}/\rho)] X(R) \quad (1-9)$$
$$= fX(R),$$

onde f é chamado de coeficiente de transformação, sendo sua dependência energética para o quartzo mostrada na figura 3-1. Nota-se que levando em conta: a presença entre as duas placas de lucite além da amostra do ar e das folhas de papel e plástico e o erro do fator de calibração da câmara de ionização (2%), considerou-se que os valores de dose absorvida possuem erro de 8%.

3-2 Aparelho Leitor de Termoluminescência

Neste trabalho foram usados dois aparelhos leitores de TL; um montado no Laboratório de Dosimetria da USP e, o outro na Kanazawa University, Japão, este para observar exclusivamente a curva de emissão termoluminescente monocromática.

O esquema do primeiro aparelho leitor de TL é mostrado na figura 3-2. Uma lâmina de platina de espessura de 0,1 mm, sendo alimentada por um controlador da temperatura, aquece-se pelo efeito Joule, sendo a temperatura da lâmina na qual a amostra é colocada, monitorada por um termopar (tipo K; chromel alumel) soldado eletricamente num lado da lâmina. O controlador de temperatura compara a tensão do termopar amplificada com a do gerador, e utiliza essa diferença como o sinal de erro que controla a tensão aplicada à lâmina. A tensão do gerador é proporcional à temperatura da lâmina em consequência da relação linear bem aproximada entre a tensão do termopar e a temperatura de 0 a 500°C.

A luz termoluminescente emitida da amostra durante o aquecimento é dirigida para um tubo fotomultiplicador PM (EMI 9789B). É também utilizado um filtro óptico (Corning 5-58 ou 4-70), que fica entre a amostra e o PM, para eliminar a radiação do corpo negro. A corrente elétrica de saída do PM transformada em tensão por um conversor é registrada através de um registrador (ECB RB102).

O esquema do segundo aparelho, utilizando o sistema de detecção óptica de "lock-in", é mostrado na figura 3-3. Foram inseridos, entre a amostra colocada numa placa de níquel como um aquecedor e o PM (Hamamatsu R446):

- um "optical chopper" com uma frequência de 220 Hz;
- um filtro óptico de quartzo;
- um dos filtros de interferência descritos na tabela abaixo:

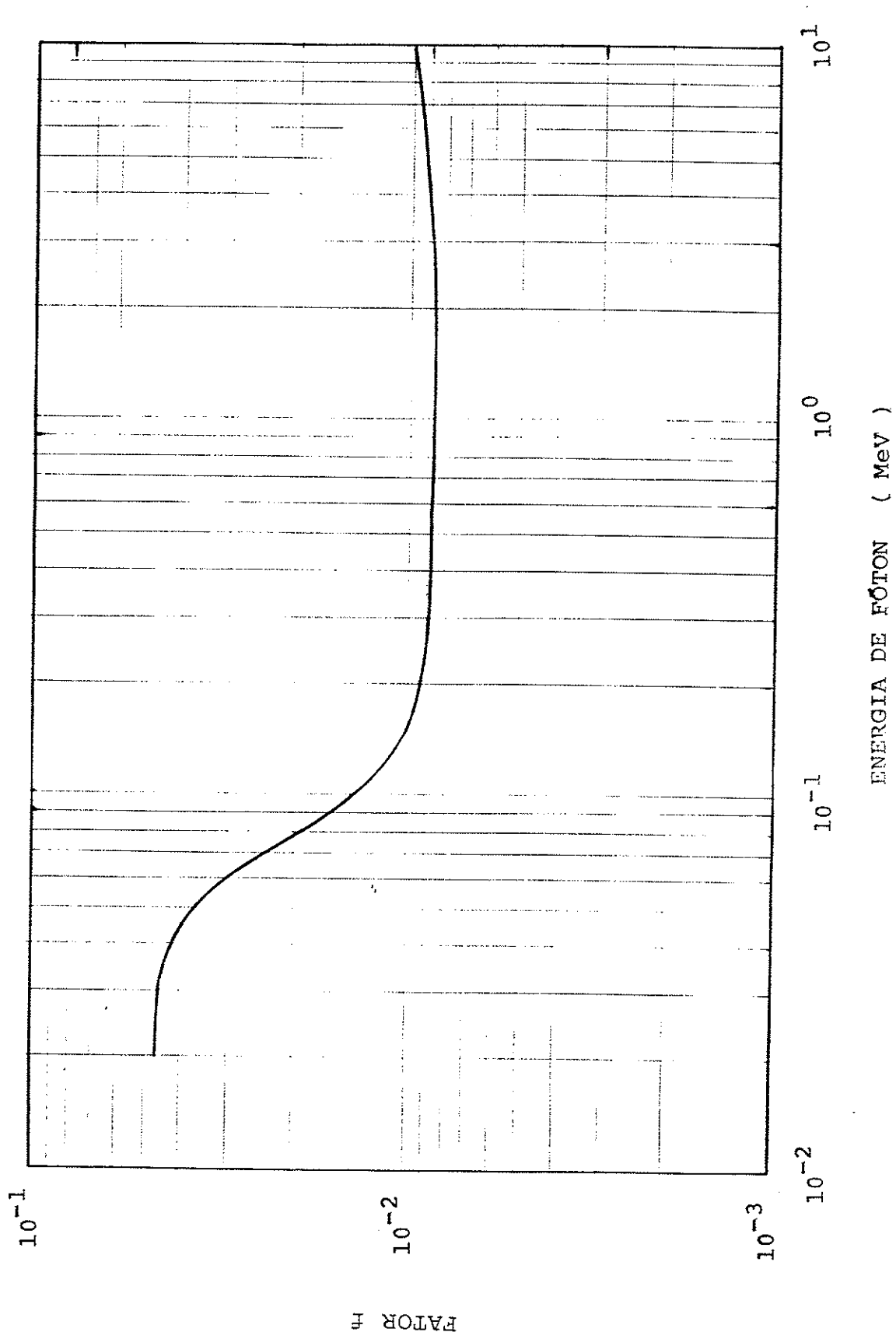


Figura 3-1. Dependência da energia de fóton no fator de transformação f.

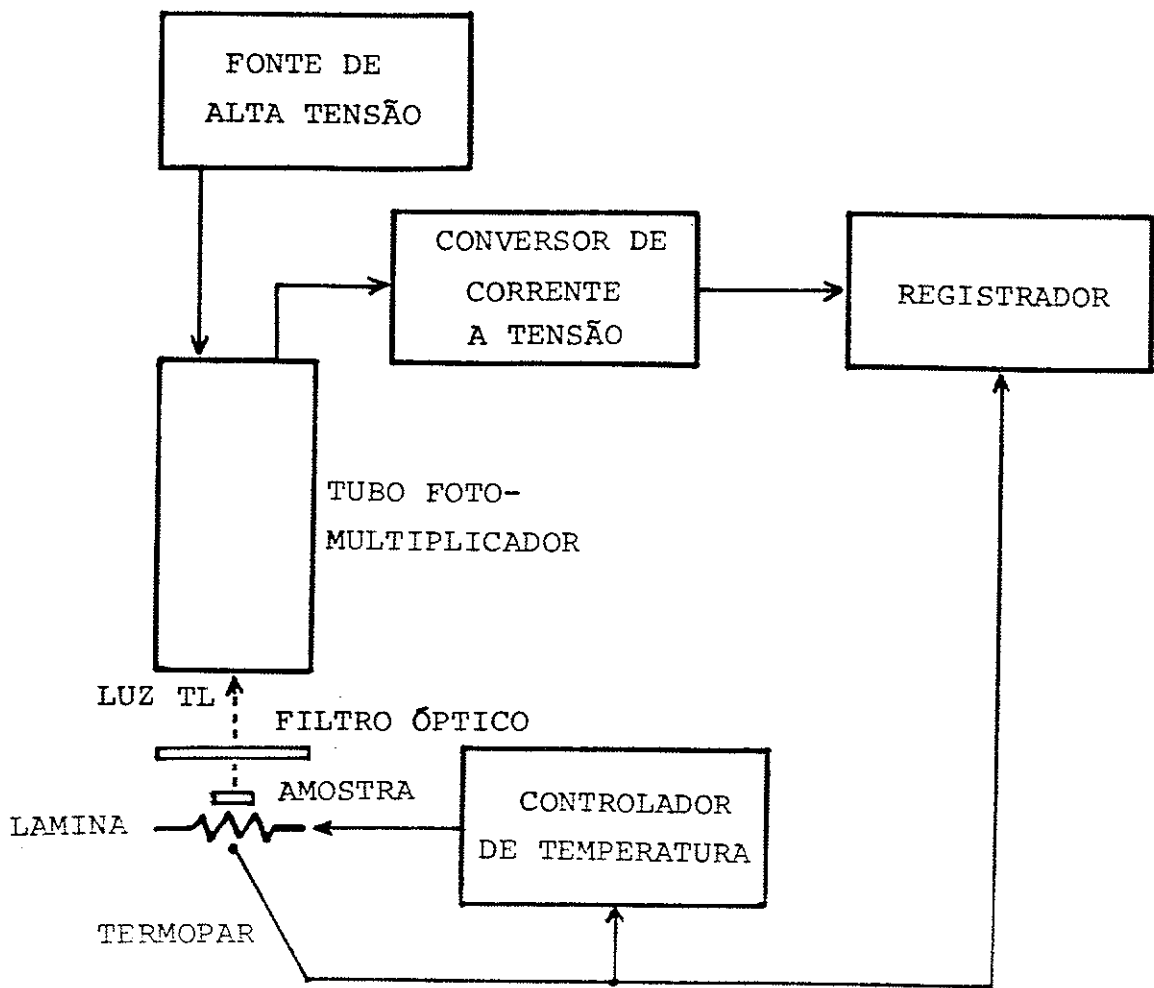


Figura 3-2. Aparelho leitor de TL.

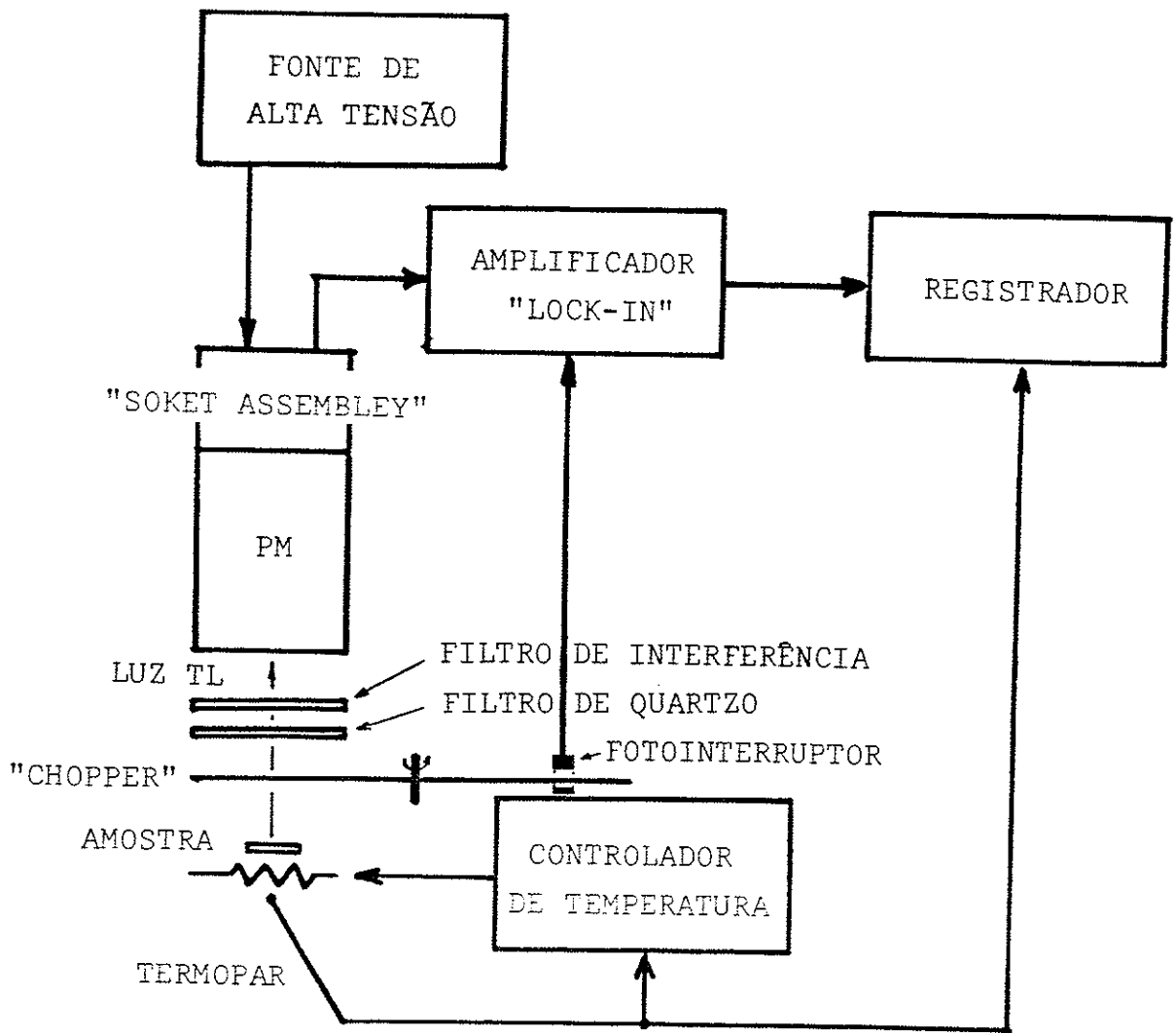


Figura 3-3. Aparelho leitor de TL com sistema de detecção óptica "lock-in".

comprimento de onda do pico (nm)	transmitância máxima (%)	largura de banda à metade da transmitância máxima (nm)
360	43	10,8
380	26	8,6
405	45	9,9
450	30	6,8
515	40	7,9
577	38	9,7
600	38	10,7
620	32	9,0

A tensão de saída do pré-amplificador (Hamamatsu "socket assembly", C1556-01, com o coeficiente de conversão de $0,3 \text{ V}/10^{-6} \text{ A}$) é conduzida a um amplificador "lock-in" (NF, LI-574A, com a sensibilidade máxima de 10 nV). O controlador de temperatura do aparelho é descrito na referência^[71]. Os dados obtidos foram corrigidos para variações na resposta do sistema de detecção óptica (figura 3-4).

3-3 Controlador de Temperatura

Foi desenvolvido e montado, no Laboratório de Dosimetria, como parte deste trabalho, um controlador de temperatura contendo três programas de aquecimento: o linear, o hiperbólico e o fracional para facilitar a análise da curva de emissão termoluminescente.

(a) Aquecimento Linear e Hiperbólico

No aquecimento linear a variação da temperatura T em relação ao tempo t é:

$$dT/dt = q, \quad (3-1)$$

onde q é uma constante positiva. Um circuito integrador tem sido usado na maioria dos aparelhos leitores de TL convencionais como um gerador de tensão de rampa. A operação deste circuito é dada pela seguinte equação:

$$dV/dt = u/(RC), \quad (3-2)$$

onde V é a tensão de saída do circuito; u , a tensão constante de entrada; RC , um produto da resistência R e da capacitância C , chamado de constante de tempo. Como foi mencionado na seção 3-2, a temperatura T é proporcional à tensão do gerador V , então a constante q na equação (3-1) é determinada por u e RC .

Na forma de aquecimento hiperbólico, a temperatura T e o tempo t obedecem a seguinte relação:

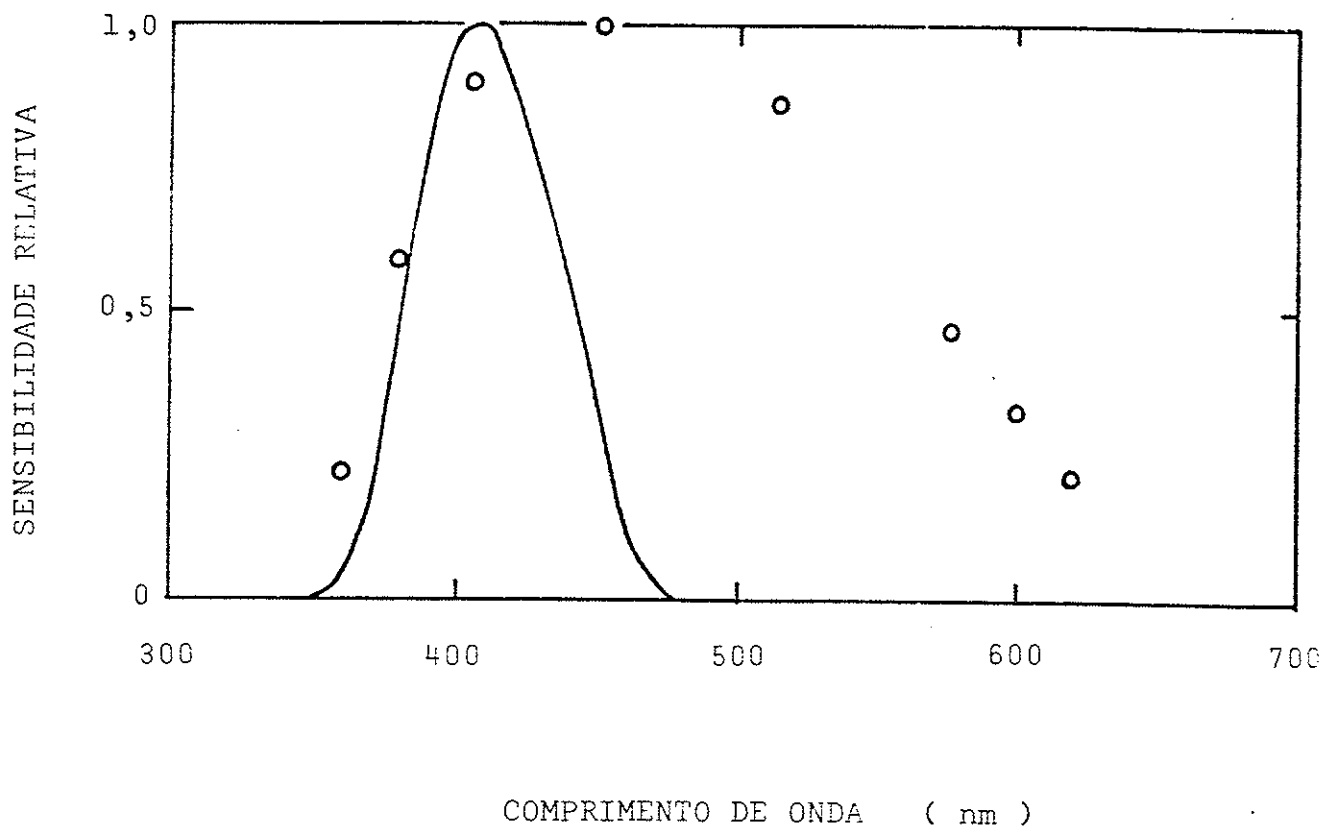


Figura 3-4. Sensibilidade relativa do sistema de detecção óptica: curva cheia, Corning 5-58 + EMI 9789B; círculos, filtro de quartzo + filtro de interferência + R446.

$$dT/dt = rT^2, \quad (3-3)$$

onde r é uma constante positiva e T obrigatoriamente a temperatura absoluta. Usando essa equação e a proporcionalidade entre T e V , tem-se

$$dV/dt = rV^2. \quad (3-4)$$

Ter-se-á então, um aquecimento hiperbólico, se se produzir um circuito onde as duas tensões u e V se relacionem pela equação:

$$u = aRCV^2, \quad (3-5)$$

onde a é uma constante.

Essas duas maneiras de aquecimento podem ser realizadas, segundo Stammer^[58], com o circuito integrador mostrado na figura 3-5. Para realizar o aquecimento hiperbólico, o integrador contém um circuito de realimentação composto por:

i) um quadrador consistindo de um amplificador logarítmico com ganho dois (a tensão de saída é V_1): $V_1 = 2 \ln V = \ln V^2$;

ii) um amplificador exponencial (a tensão de saída é V_2): $V_2 = u = \exp(V_1) = V^2$.

O controlador de temperatura consta de quatro partes:

- um amplificador de instrumentação para a tensão do termopar (TL 082 e LM308);

- um circuito integrador (CA3140) e um quadrador (LM741 e BC548) que produzem as tensões V e V^2 , respectivamente;

- um comparador que detecta a diferença entre a tensão do termopar amplificada e a tensão V ;

- um circuito de controle da tensão AC alimentadora do aquecedor (UJT; 2N2646 e, TRIAC; TIC216D).

As figuras 3-6 e 3-7 mostram respectivamente as características do aquecimento linear (o desvio da temperatura medida em relação à esperada pela relação linear) e do hiperbólico (o inverso da temperatura absoluta versus tempo).

(b) Aquecimento Fracional

Este aquecimento consiste de uma pequena oscilação de temperatura sobreposta a um aquecimento linear, como mostra a figura 2-2, do Capítulo 2. Para realizá-lo, o circuito integrador e o de sua realimentação pertencentes ao controlador de temperatura acima descrito, foram substituídos pelos seguintes geradores de tensão:

- um oscilador e um conversor digital-analógico de 8-bits (figura 3-8) para produzir uma onda quadrada com um período de 7,5 s;

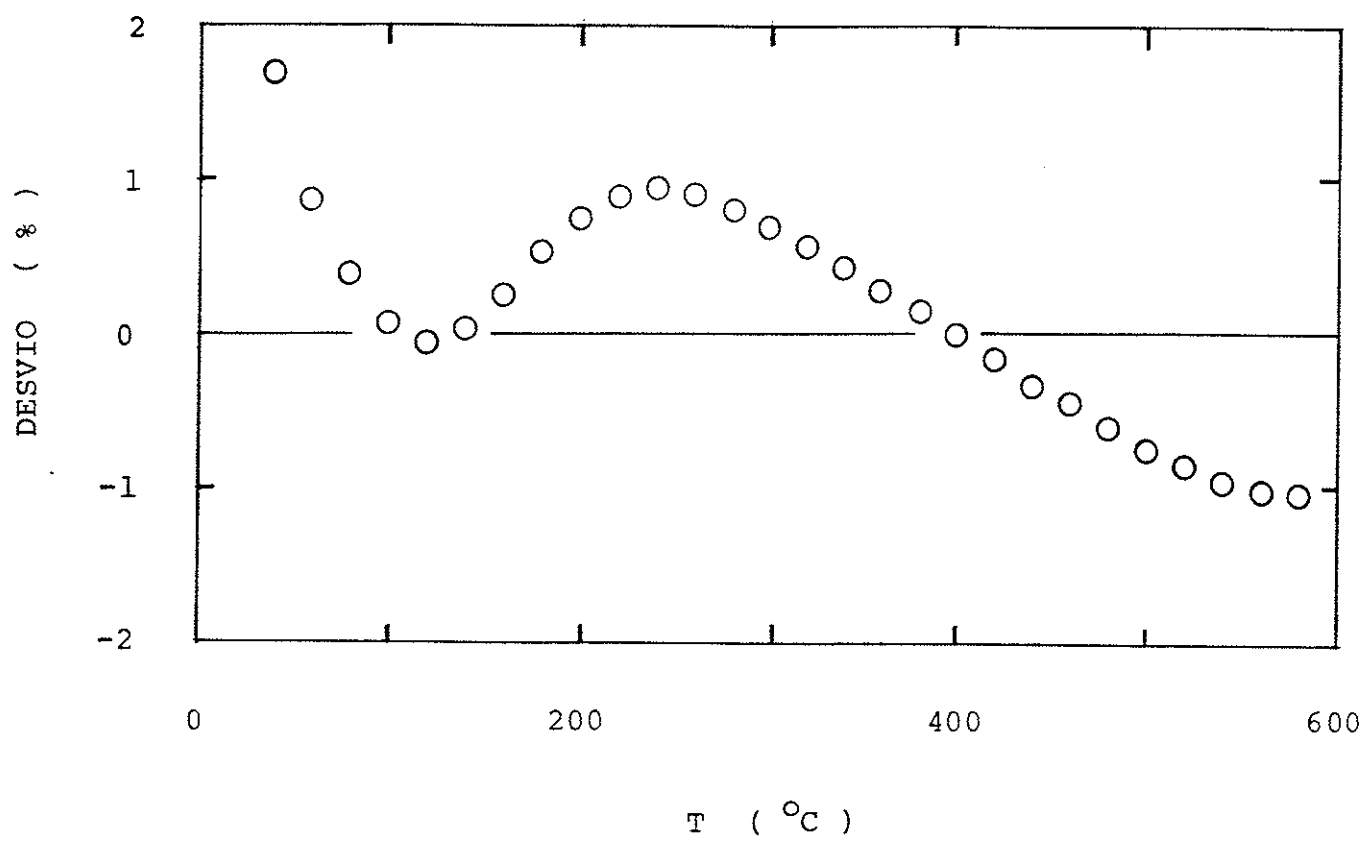


Figura 3-6. Desvio da curva de aquecimento em função da temperatura.

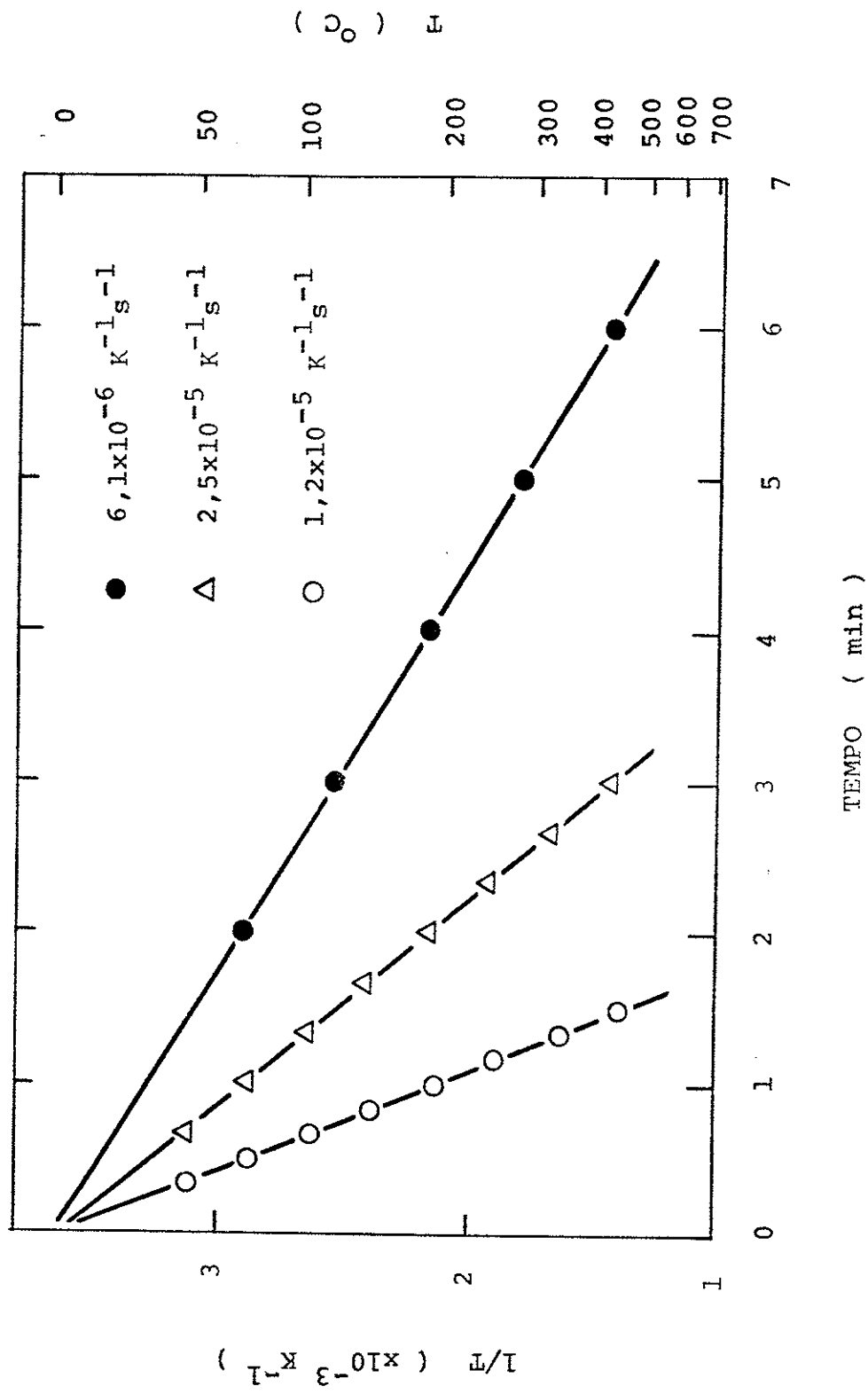


Figura 3-7. Gráfico do inverso da temperatura absoluta versus tempo.

2 AO PONTO B DA FIG. 3-9

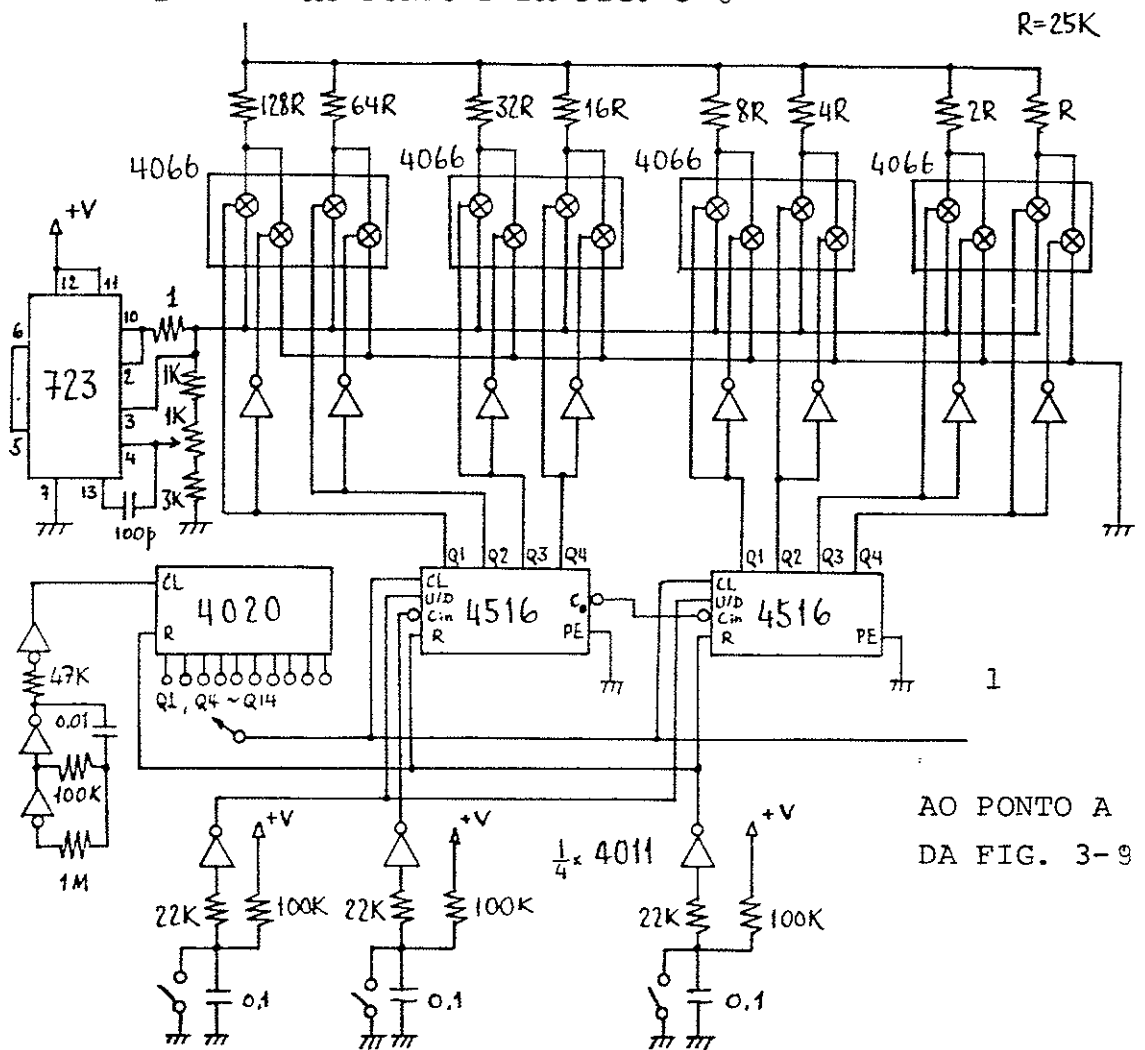


Figura 3-8. Oscilador e conversor DA de 8-bits.

- uma "onda de escada" com o mesmo período;
- um gerador de quatro ondas quadradas, as quais são produzidas com quatro osciladores monoestáveis, sintonizados com a onda de escada, e seu somador (figura 3-9).

A tensão de saída do somador no ponto 7 da figura 3-9 (a forma de onda é mostrada na curva 7 da figura 3-10) é então comparada com a do termopar amplificada pelo amplificador de instrumentação para interferir no circuito de controle da tensão AC alimentadora do aquecedor. Esse aquecimento tem as seguintes características (ver na figura 2-2): $\Delta T = 4,8^{\circ}\text{C}$; $\delta T = 22,5^{\circ}\text{C}$.

3-4 Espectrômetro de Ressonância de Spin Eletrônico

Todas as medidas de RSR foram feitas na banda X e com uma modulação de campo magnético de 100 kHz, à temperatura ambiente e na do nitrogênio líquido no espectrômetro de RSE (Japan Electron Optics Laboratory Co. Ltd, Modelo JES-ME-3X) pertencente ao Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN/CNEN-SP) e/ou no (o mesmo fabricante, Modelo RE2X) do National Institute of Radiological Sciences (NIRS), Chiba, Japão. As especificações principais dos espectrômetros são as seguintes:

	JES-ME-3X	RE2X
SENSIBILIDADE	1×10^{10} spins/ 10^{-4} T	5×10^{10} spins/ 10^{-4} T
FONTE DE MICROONDA	klystron	diodo Gunn
ESTABILIDADE DE FREQUÊNCIA.	1×10^{-6}	1×10^{-6}
MANEIRA DE DETECÇÃO	homodina com diodo	idem
MODO DE CAVIDADE	TE ₀₁₁ cilíndrica	idem
ESTABILIDADE DO ÍMÃ	1×10^{-6}	1×10^{-6}
HOMOGENEIDADE DO ÍMÃ		1×10^{-5} (330 mT)

A amostra de 100 mg foi colocada no fundo de um tubo de quartzo (diâmetros interno e externo de 4 e 5 mm, respectivamente), padronizado e fabricado pela JEOL, para as medidas à temperatura ambiente. Esse tubo foi colocado dentro da cavidade onde a componente de campo magnético da microonda é máxima.

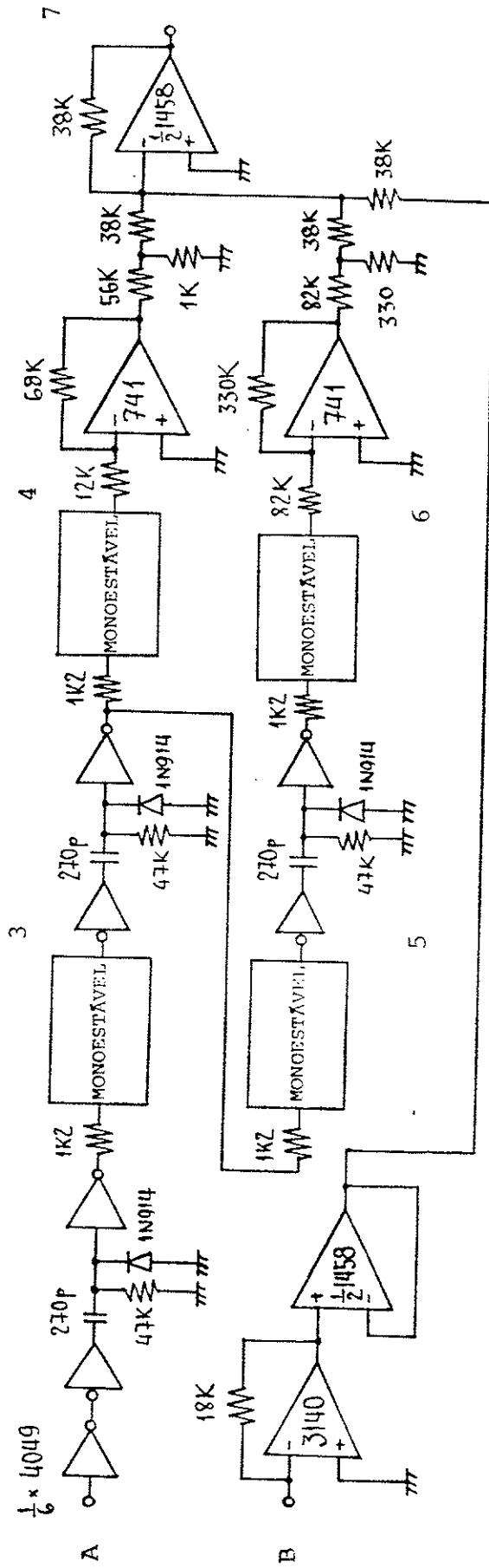


Figura 3-9. Gerador de quatro ondas quadradas e somador.

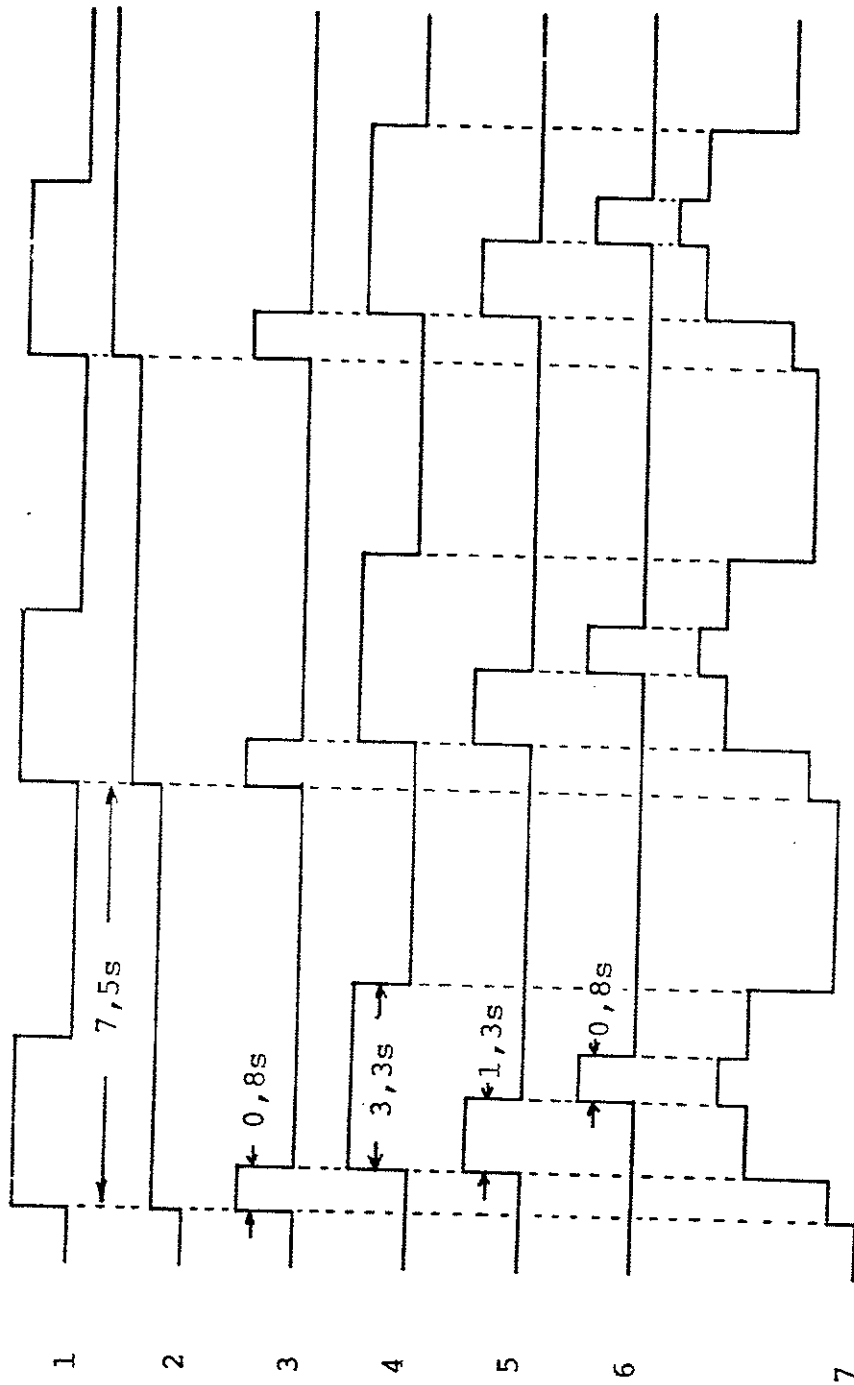


Figura 3-10. Formas de onda: a curva 7 é a soma das 2, 4 e 6, cujas alturas são ajustáveis.

Para as medidas à temperatura do nitrogênio líquido, o tubo acima citado foi inserido dentro de um "Dewar" de nitrogênio líquido que foi colocado na cavidade da microonda. Neste caso, foi necessário circular nitrogênio seco gasoso dentro da cavidade para evitar a condensação do vapor de água.

A calibração do campo magnético estático foi feita com dois padrões: DPPH ($g = 2,0037$), e Mn^{2+} ($S = 5/2$, $g = 1,981$) em MgO.

3-5 Amostras e Seus Tratamentos

Materiais de depósitos, ou seja torrões de terra arredondados com dimensões máximas de ≈ 10 a ≈ 20 cm, usados neste trabalho, foram cedidos por Pretti e Watanabe. Segundo eles^[72], esses materiais foram coletados em um corte transversal da estrada na Rodovia SP-501 ligando as cidades de Presidente Prudente e Alfredo Marcondes, onde se encontra a Formação Adamantina pertencente ao Grupo Bauru.

Após o esmagamento do material, foi recolhida parte interna do material para evitar o uso da camada superficial que tivesse sido exposta à luz solar. Essa parte recolhida foi lavada com água, sendo peneirada a fim de selecionar grãos acima de $75 \mu m$.

Os grãos recolhidos acima foram submetidos, com cuidado de evitar a exposição à luz UV, a uma série de tratamentos:

1) imersão numa solução de ácido clorídrico à temperatura ambiente durante 24 horas, para retirar materiais carbonatados;

2) lavagem com água destilada, depois com acetona, e secagem;

3) imersão numa solução de ácido fluorídrico de 50% em volume durante 15 minutos à temperatura ambiente, solução essa que reagindo mais ativamente com os feldspatos os dissolve e que ao atacar os grãos de quartzo retira dos mesmos sua camada superficial. Supôs-se como fez Aitken^[73] que com isso retirar-se-iam do quartzo a maior concentração das impurezas que nele tivessem sido difundidas ao longo de sua história geológica.

4) lavagem com água destilada e acetona, e secagem.

Os grãos acima tratados foram selecionados conforme o tamanho; grãos de 177 a $250 \mu m$ de diâmetro foram usados para a medida de TL; os de 250 a $500 \mu m$ para a de ESR.

Amostras submetidas a esses tratamentos receberam o nome de "amostra natural". Tais amostras foram usadas para determinar os parâmetros das armadilhas (centros) responsáveis pelo sinal de TL (RSE) e correlacioná-los entre si, conforme descrito no capítulo 4.

Exames por meio da difratometria de pó de raios-X feitos no Instituto de Física da USP revelaram a existência de somente quartzo cristalino na amostra. Um exemplo da medida é mostrado na figura 3-11.

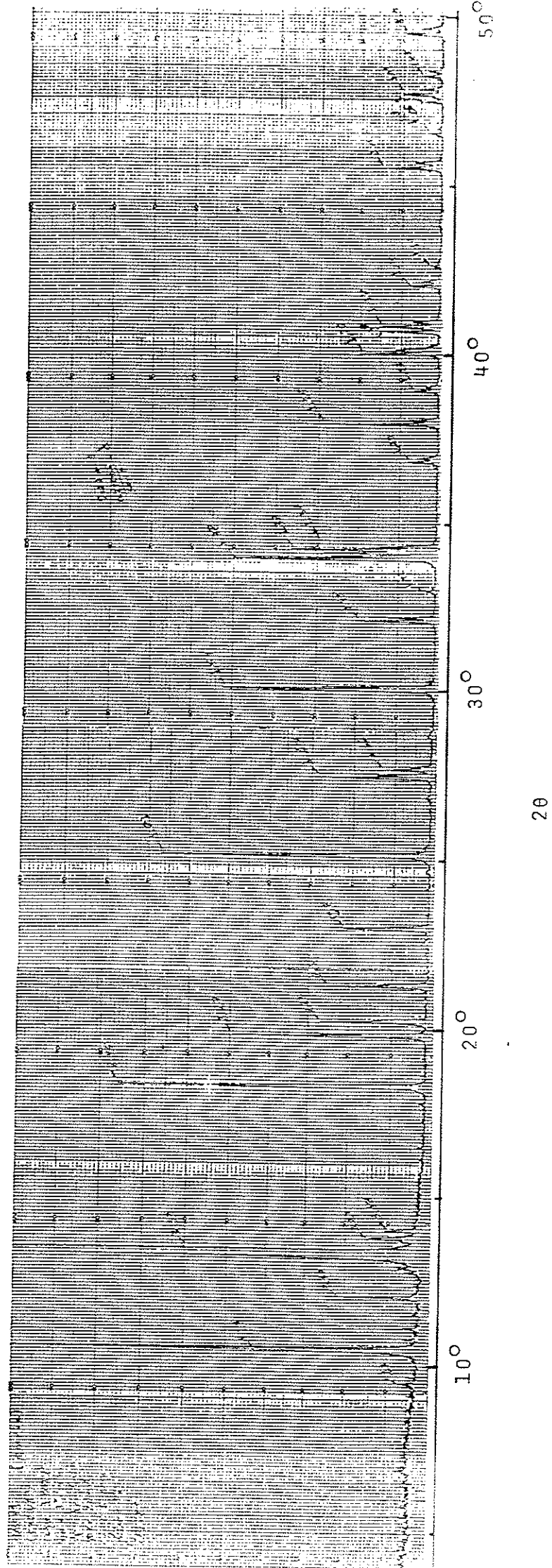


Figura 3-11. Registro da difração de raios-X da amostra obtido no difratômetro, onde θ é o ângulo de Bragg.

(1000 11700) 07077500001

Análises químicas qualitativas e quantitativas foram realizadas no Laboratório de Análise da Kobe Steel Co., Ltd., Japão, usando as seguintes técnicas:

- Análise de emissão espectroquímica;
- Espectroscopia de massa;
- Análise de absorção atômica;
- Fotometria de não chama por absorção atômica.

O resultado das análises é mostrado na tabela 3-1. Nota-se a existência das impurezas típicas no quartzo tais como Al, Na, Fe, e Ca. As concentrações encontradas são comparáveis às de outras amostras naturais, como mostra Brice^[4]. Infelizmente, as técnicas empregadas não eram adequadas à detecção de H, Li e Ge, elementos que também são comumente encontrados no quartzo.

Para se obter a dose acumulada da radiação natural durante o período geológico foram empregadas amostras naturais e amostras naturais recozidas a 510°C durante 10 min (amostras pré-aquecidas) para retirar toda a curva de emissão termoluminescente observada na amostra natural.

Todos recozimentos foram executados na atmosfera ambiente em fornos elétricos com controladores de temperatura. Após o forno ter atingido a temperatura desejada, as amostras, embrulhadas em papel de alumínio, foram colocadas no seu interior onde permaneceram durante o tempo desejado. Ao serem retiradas foram resfriadas rapidamente sobre uma placa de cobre.

As irradiações das amostras foram realizadas no Brasil com uma fonte de ⁶⁰Co com taxas de exposição de $1,79 \times 10^4$ a $1,43 \times 10^5$ R/h pertencente ao Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares e no Japão também com uma fonte de ⁶⁰Co com taxa de exposição de $2,22 \times 10^5$ R/h instalada no National Institute of Radological Sciences. Tomou-se o cuidado de envolver as amostras primeiramente com uma folha de papel vegetal e depois uma folha plástica preta, e colocá-las entre chapas de lucite de 0,5 cm de espessura.

Tabela 3-1. Impurezas no quartzo.

impureza	concentração no presente quartzo	concentração típica em quartzos naturais ^[4]
H		200 - 1200
Li		200 - 2000
Be	< 1	
Na	630	100 - 300
Mg	95	50 - 200
Al	1800	1000 - 4000
K		< 1
Ca	140	30 - 100
Ti	9	
Fe	86	100 - 900
Cu	< 5	
Ge		100 - 900
Sr	< 0,1	
Ba	40	
Pb	< 10	

Capítulo 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nas seções 4-1 e 4-2, são apresentados os resultados das medidas de TL e de RSE respectivamente.

4-1 Resultados Experimentais das Medidas de TL

Foram executadas as seguintes medidas:

- (a) Curva de emissão termoluminescente da "amostra natural" (daqui em diante, essa curva de emissão será denominada "TL natural");
- (b) Teste da aplicabilidade do modelo de armadilhas monoenergéticas à TL natural com as seguintes técnicas;
 - (1) Várias taxas de aquecimento linear;
 - (2) Decaimento isotérmico;
 - (3) Aquecimento hiperbólico;
 - (4) "Fractional glow";
- (c) Efeito do tratamento térmico na TL natural
- (d) Determinação da dose acumulada da radiação natural;
- (e) Curva de emissão termoluminescente monocromática.

(a) TL Natural

A curva (a) na figura 4-1 mostra um exemplo da TL natural típica observada à taxa de aquecimento linear de $2,8^{\circ}\text{C/s}$. Pode-se observar nela que só um pico distinto aparece à temperatura de 295°C , com a presença de uma cauda na região de altas temperaturas. O pico possui uma forma simétrica que é parecida com a da cinética de segunda ordem referente ao processo da TL. Tal fato sugeriu o estudo mais detalhado descrito na subseção (b).

(b) Teste da Aplicabilidade do Modelo de Armadilhas Monoenergéticas à TL Natural

(1) Várias Taxas de Aquecimento Linear

Esta técnica tem sido aplicada exclusivamente a um pico de emissão com a cinética de primeira ordem. Utiliza o fato da temperatura do pico T_m variar com a taxa de aquecimento linear q de acordo com a expressão (1-16): $kT_m^2/qE = (1/s)\exp(E/kT_m)$, conforme descrito no capítulo 2.

A figura 4-2 mostra a dependência de $\log(T_m^2/q)$ em relação ao inverso de T_m . Foram obtidos o valor da energia de ativação E , igual a $0,99\text{ eV}$ e o do fator de frequência s , $3,3 \times 10^7\text{ s}^{-1}$, através do ajuste dos dados com a equação acima.

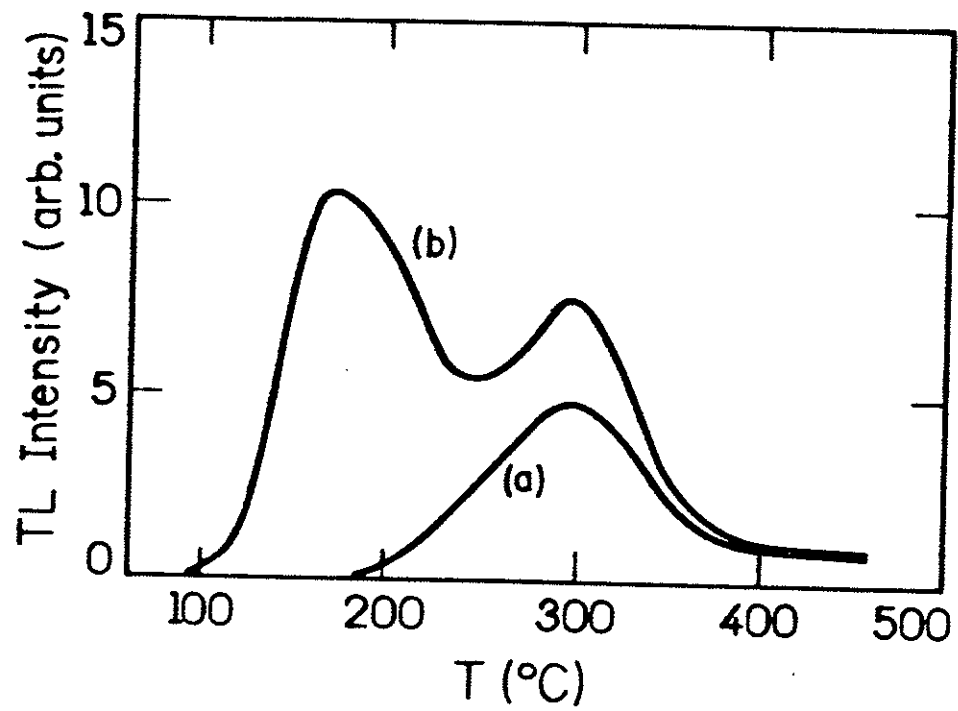


Figura 4-1. Curvas de emissão termoluminescente: (a), amostra natural; (b), amostra natural submetida à radiação gama com a dose de $8,7 \times 10^2$ Gy.

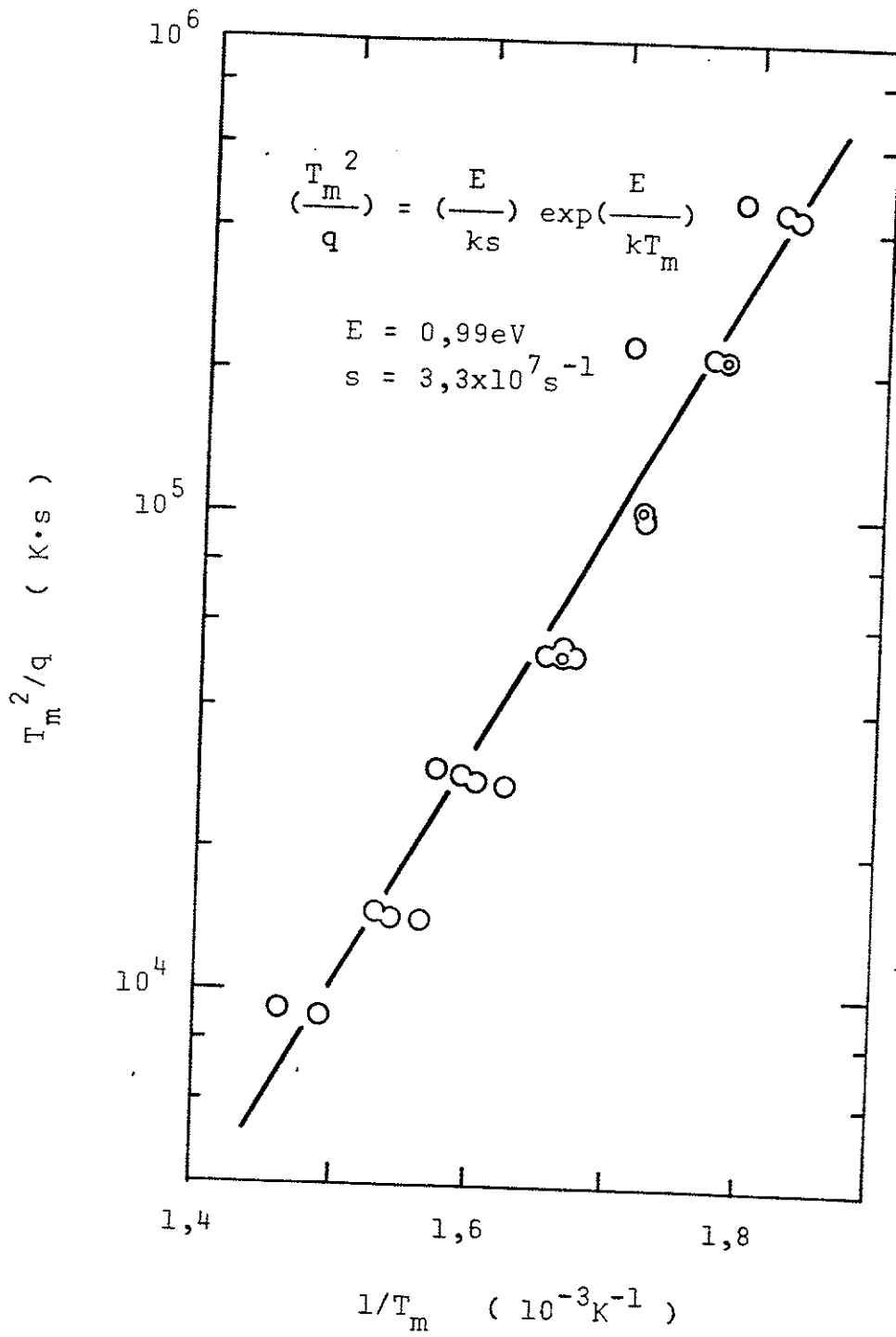


Figura 4-2. Gráfico de T_m/q em função de $1/T_m$, pela técnica de várias taxas de aquecimento linear.

(2) Decaimento Isotérmico

A intensidade da emissão termoluminescente da amostra mantida a uma determinada temperatura T decai em função do tempo t . Como se vê na figura 4-3, a intensidade observada com o decorrer do tempo $I(t)$ (círculos) mostra alguma curvatura. Supondo a cinética de primeira ordem, esses dados podem ser ajustados pela soma de duas funções exponenciais (linhas retas) dadas pela equação (1-18) do capítulo 2: $I(t) = I(0)\exp[-st(-E/kT)]$. O inverso da constante de decaimento para cada função é plotado em função do inverso da temperatura absoluta, sendo mostrado na figura 4-4. Como mostra a figura, o decaimento na região da temperatura entre 180 e 370°C pode ser descrito pelas duas funções exponenciais caracterizadas pelos seguintes pares de parâmetros; $E = 0,39$ eV e $s = 2,7 \times 10^2$ s⁻¹; $E = 0,44$ eV e $s = 1,1 \times 10^2$ s⁻¹.

Foram analisados também os decaimentos observados nas temperaturas de 180, 221 e 261°C, baseando-se na hipótese da cinética de segunda ordem. A figura 4-5 apresenta as relações entre $[I(0)/I(t)]^{1/2}$ e t , dadas pela equação (1-19) do capítulo 2: $I(t) = I(0)\{1 + [n(0)st/N]\exp(-E/kT)\}^{-2}$. Todavia, como a figura mostra claramente, os dados obtidos não fornecem as relações lineares esperadas. Isto revela que o pico de emissão não pertence a essa cinética na região de temperatura em questão.

(3) Aquecimento Hiperbólico

Os valores de E e s obtidos das análises acima deveriam ser consistentes, se o pico de emissão fosse descrito pela cinética de primeira ordem. Há uma grande discrepância entre eles e falta também uma informação definitiva sobre a ordem da cinética. Por isso, foi usada esta técnica que determina a cinética do processo da TL dentro do modelo de armadilhas monoenergéticas.

Todos os picos de emissão termoluminescente observados nessa técnica possuem as meias larguras à metade da altura aproximadamente iguais, favorecendo a hipótese da cinética de segunda ordem [ver a equação (1-25) do capítulo 2]. A figura 4-6 mostra os valores de E em função da constante de aquecimento hiperbólico r , os quais são obtidos pela análise das curvas de emissão usando as equações (1-21) e (1-22), e (1-25) do capítulo 2, respectivamente, para as cinéticas de primeira e de segunda ordem. Notou-se que os valores de E obtidos pelas respectivas equações (1-21) e (1-22) no caso da cinética de primeira ordem são incoerentes; os pontos mostrados na figura para esta ordem da cinética significam apenas as médias aritméticas desses valores. Na figura pode-se observar uma tendência de crescimento do valor de E tanto para a cinética de primeira ordem quanto para a de segunda ordem, contrariando as teorias que postulam a independência de E da constante r .

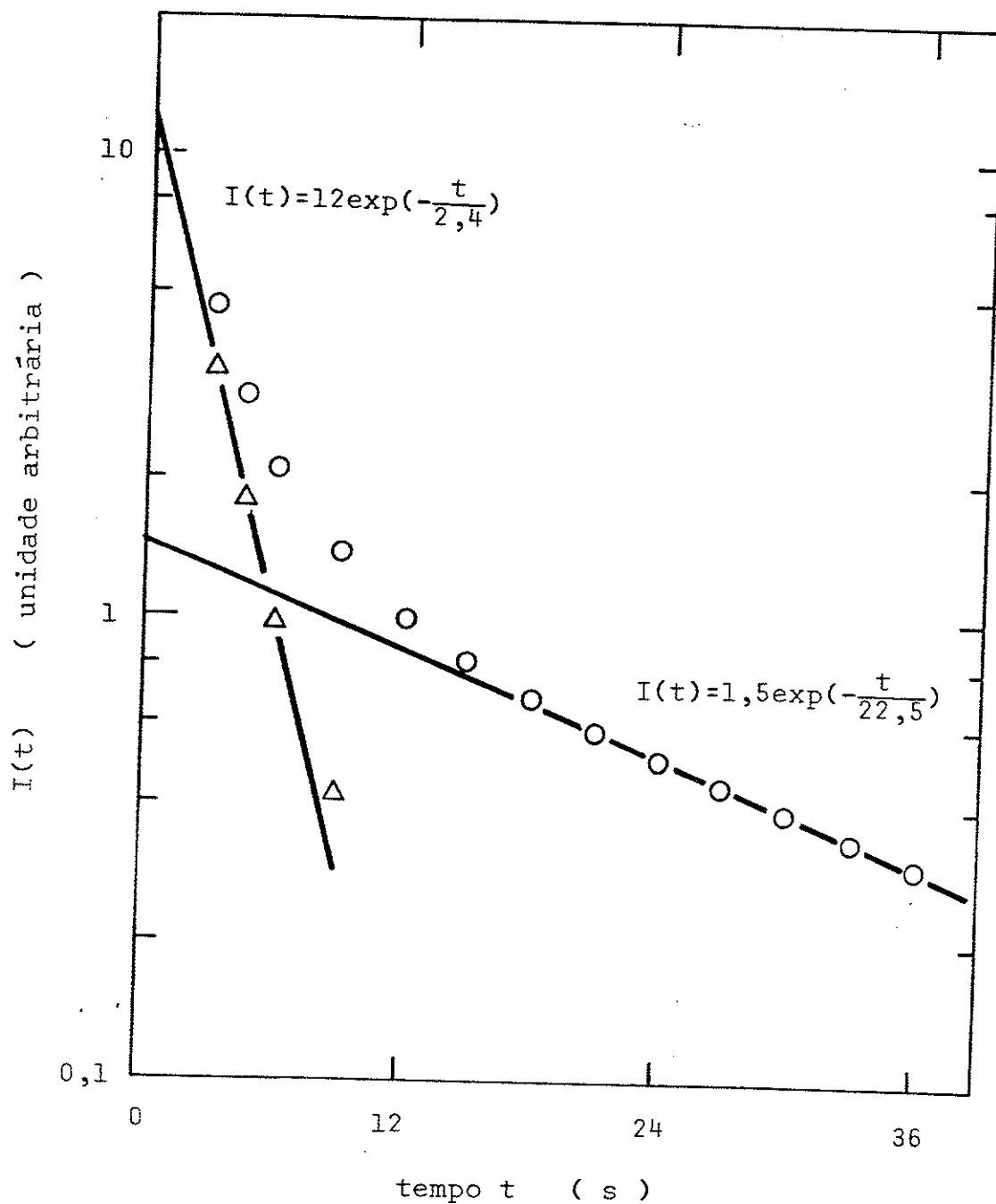


Figura 4-3. Dependência da intensidade da emissão termoluminescente em função do tempo t : os círculos são os pontos experimentais.

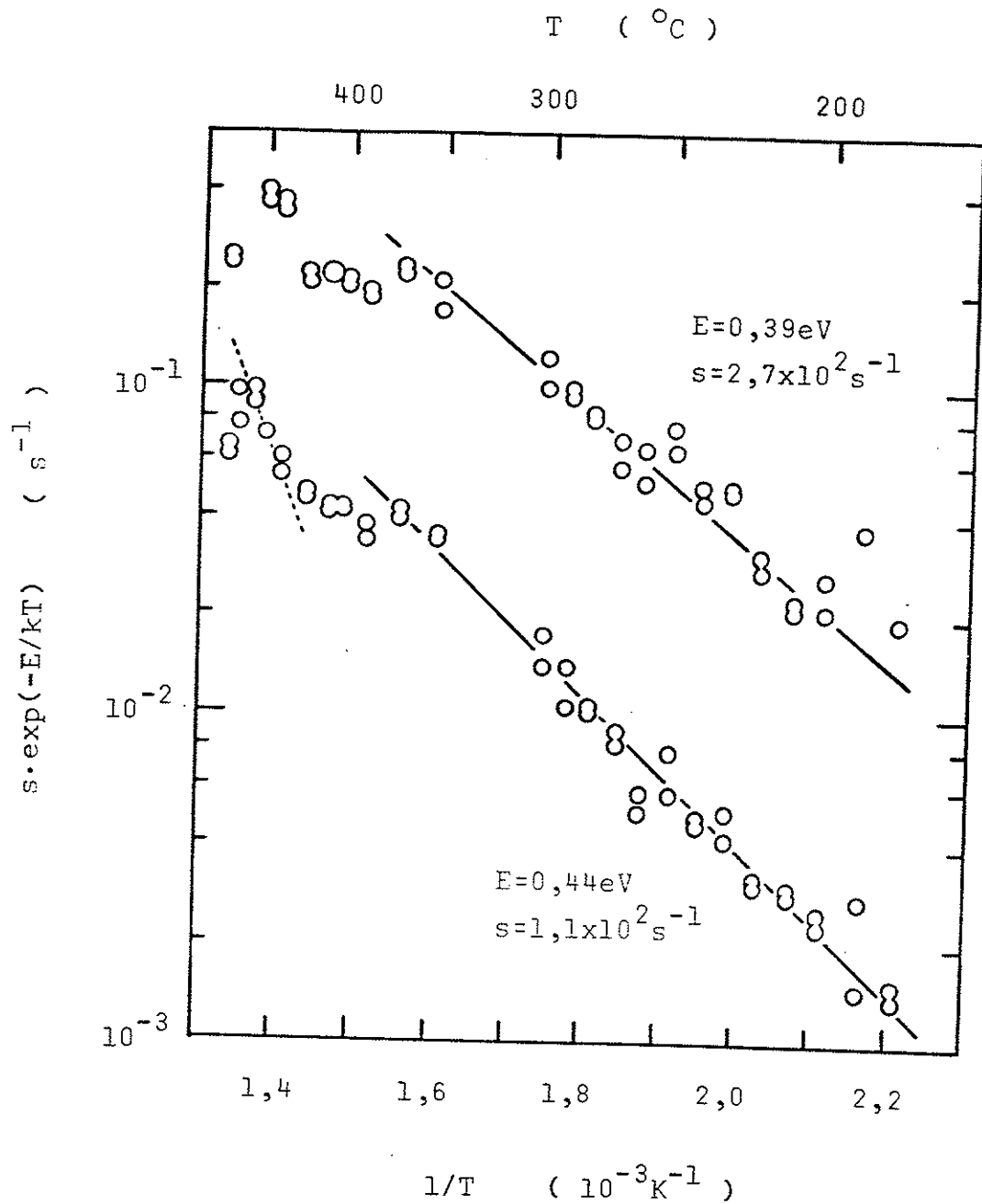


Figura 4-4. Gráfico de $s \cdot \exp(-E/kT)$ em função de $1/T$, pela técnica do decaimento isotérmico, seguindo a hipótese da cinética de primeira ordem.

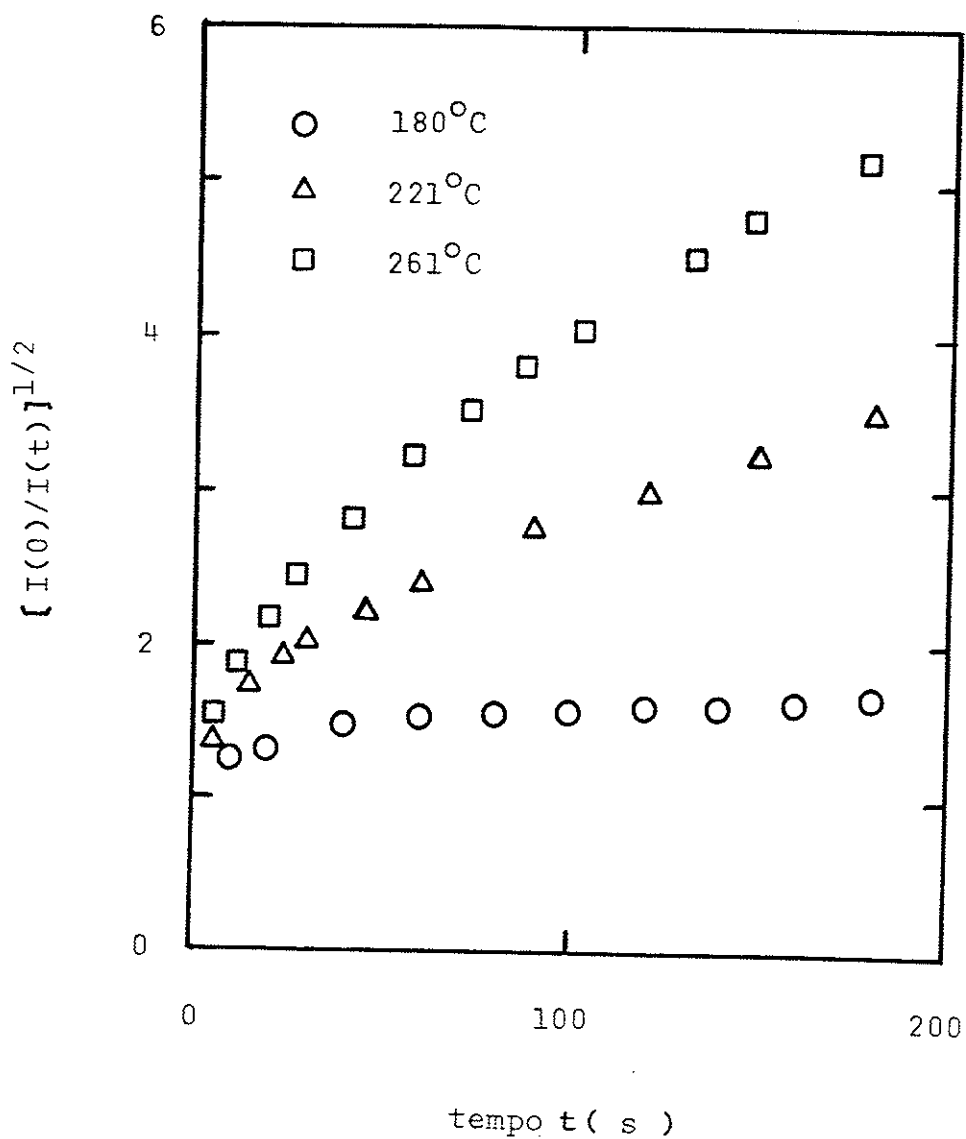


Figura 4-5. Gráfico de $[I(0)/I(t)]^{1/2}$ em relação ao tempo, pela técnica de decaimento isotérmico, seguindo a hipótese de segunda ordem.

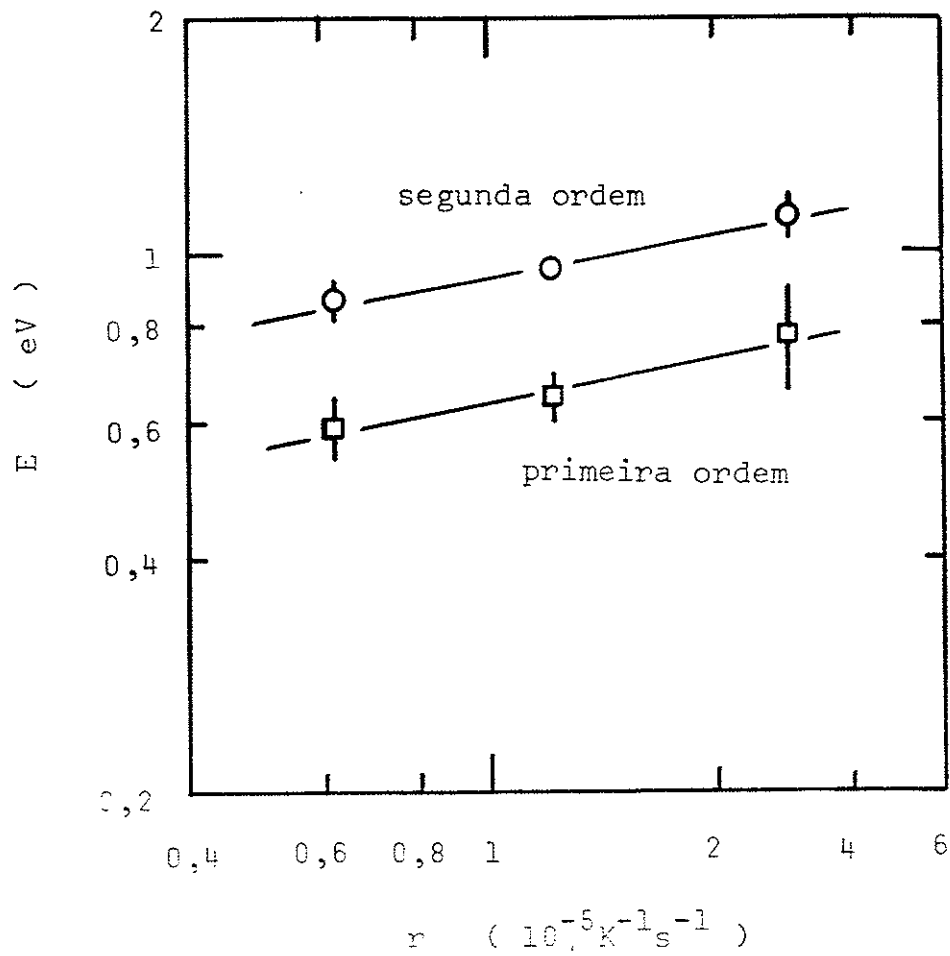


Figura 4-6. Gráfico de E em função da constante de aquecimento hiperbólico r.

Diante destes resultados, pode-se concluir que a cinética do pico de emissão em questão não pertence a primeira nem a segunda ordem do modelo de armadilhas monoenergéticas.

Por último, tentar-se-á aplicar a técnica "fractional glow" a esse pico.

(4) Técnica "Fractional Glow"

A figura 4-7 mostra um exemplo da curva de emissão termoluminescente obtida com esta técnica: a curva (a) apresenta a da emissão termoluminescente; a curva (b), a da temperatura, em função do tempo. Como se vê na figura, o aquecimento da amostra consiste de dezenas de conjuntos consecutivos de aquecimento e subsequente esfriamento.

A hipótese mais importante dessa técnica é a constância da concentração de armadilhas, como foi mencionada no capítulo 2. Para verificar se essa hipótese é satisfeita com uma boa aproximação, Gorbrecht e Hofmann^[53] sugeriram um teste consistindo de um aquecimento da amostra em alguns graus e o subsequente esfriamento imediato para a temperatura anterior; a intensidade da emissão durante o esfriamento não deve ser apreciavelmente menor do que a durante o aquecimento. A razão da primeira pela segunda no presente trabalho foi de $(0,93 \pm 0,06)$. Infelizmente não se conhece um critério para avaliar esse valor.

A figura 4-8 apresenta os parâmetros obtidos através das equações (1-29) a (1-32) do capítulo 2, em função da temperatura de observação. O valor de E cresce com o aumento da temperatura e, fica constante e igual a $(1,82 \pm 0,04)$ eV acima de 320°C . O valor de s foi calculado com a hipótese da cinética de primeira ordem, mostrando seu valor máximo em torno de 320°C .

Estes resultados sugerem que a curva de emissão termoluminescente é composta de uma série de picos de emissão, correspondendo cada um a um tipo de armadilha. Tal fato reforça as conclusões já tiradas nos outros itens desta subseção de que o modelo de armadilhas monoenergéticas não é aplicável a este tipo de emissão termoluminescente.

(c) Efeito do Tratamento Térmico na TL Natural

A figura 4-9 mostra as curvas de emissão termoluminescente da amostra natural durante uma série de recozimentos sucessivos de 10 min cada um efetuados em temperaturas progressivamente crescentes e elevadas (recozimento isocrônico). A posição do pico de cada curva observada depois de recozimento progressivo muda para a região de temperatura mais alta, mas fica difícil identificá-lo acima da temperatura de recozimento de cerca de 300°C . Este fato exhibe mais uma prova de que a curva de emissão é uma consequência da sobreposição de vários picos

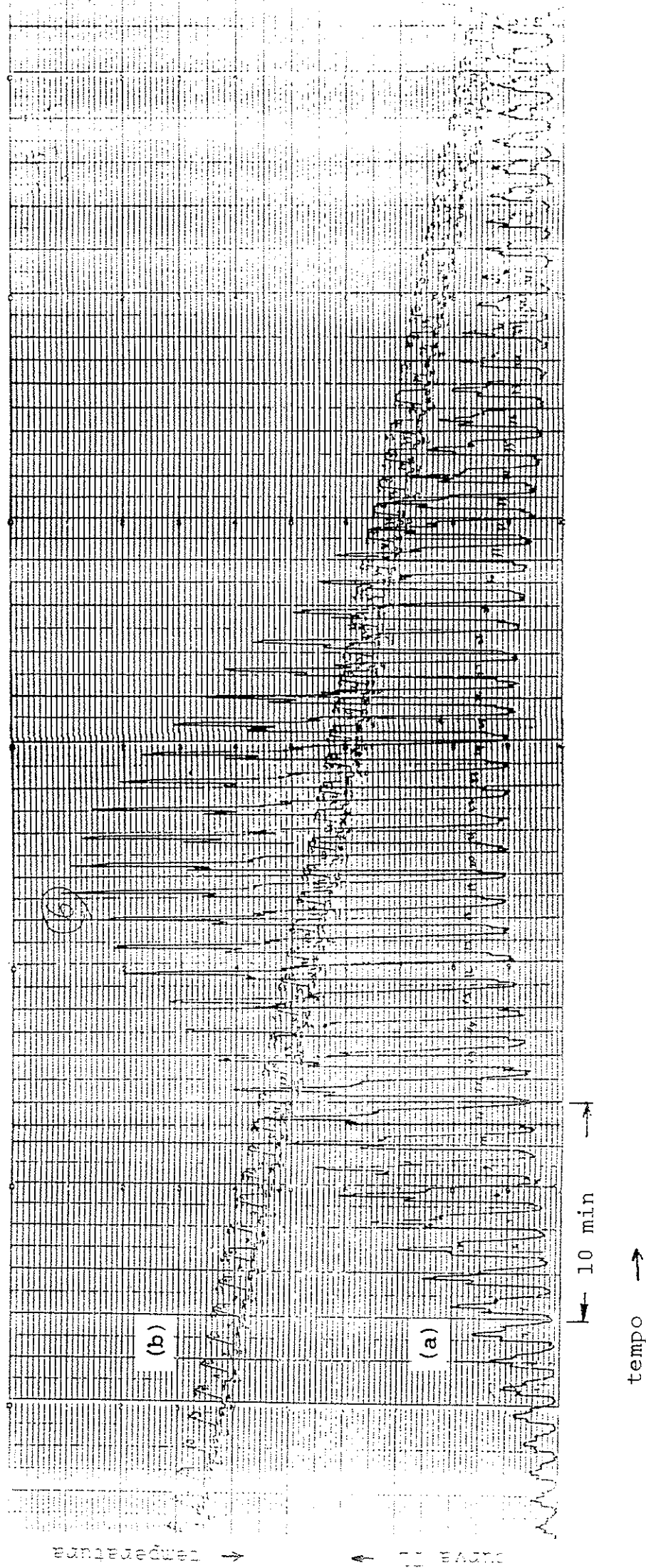


Figura 4-7. Curva de emissão termoluminescente obtida pela técnica "fractional glow" da amostra natural.

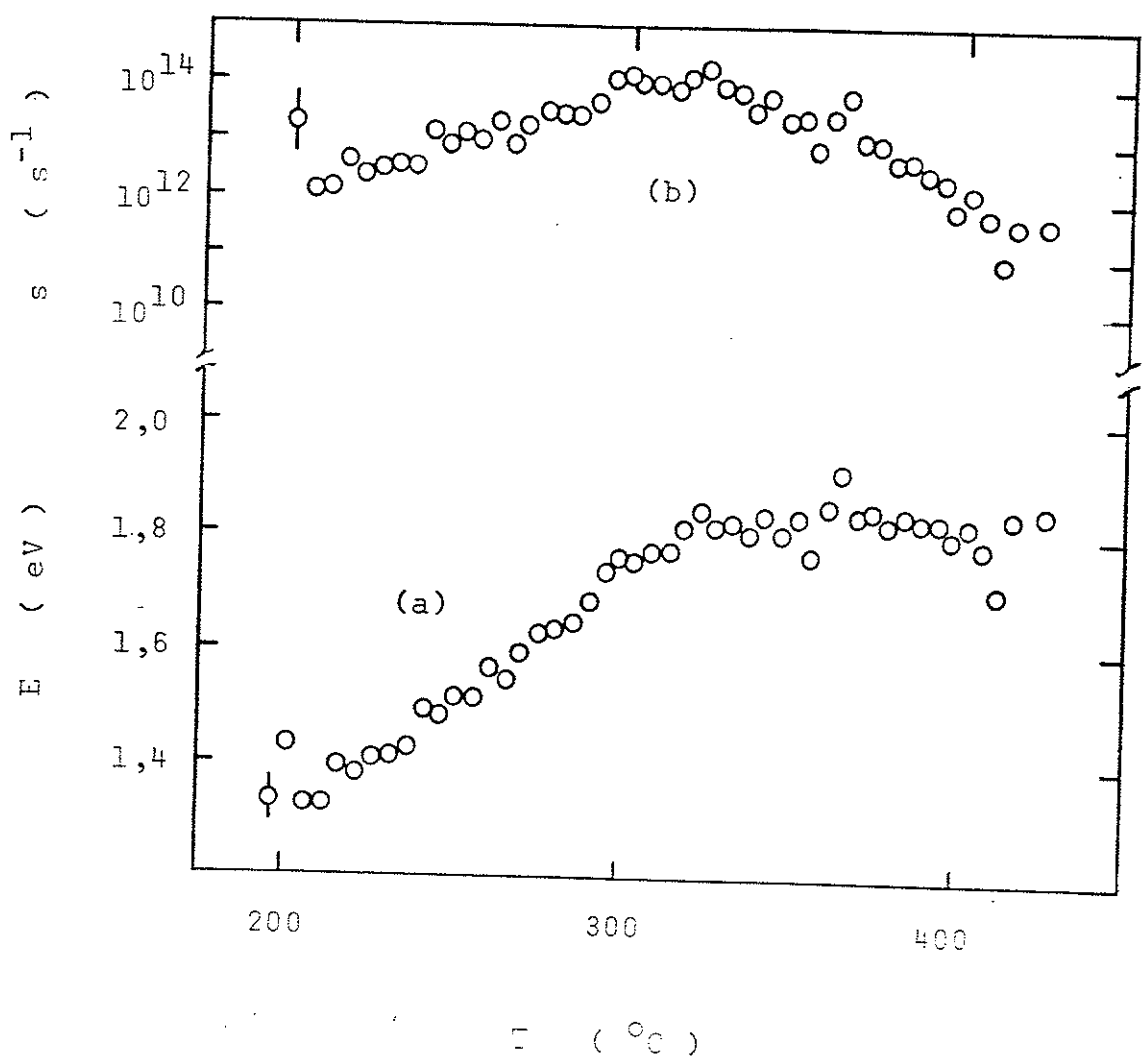


Figura 4-8. Resultados de: (a), energias de ativação E ; (b), fatores de frequência s .

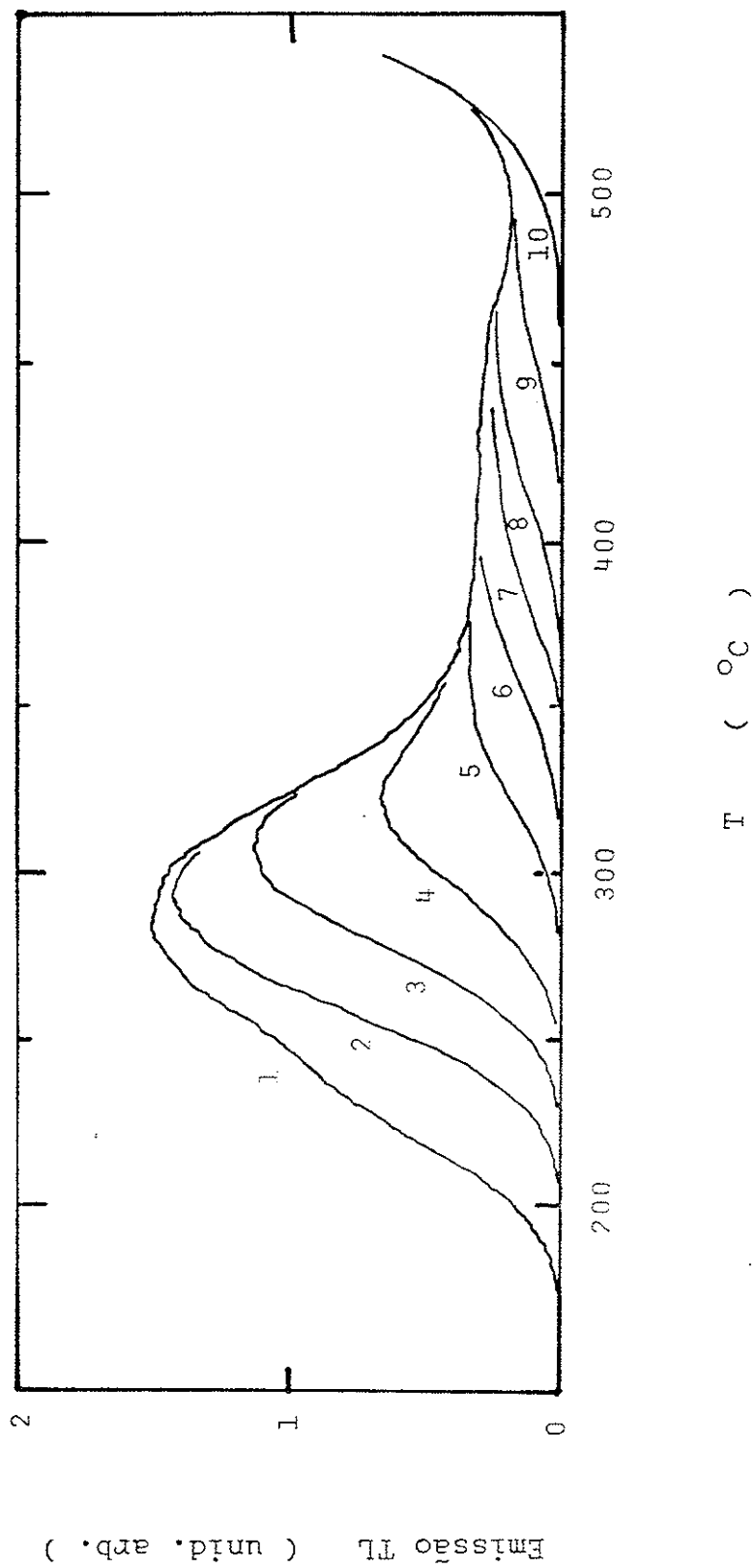


Figura 4-9. Efeito do recozimento isocrônico por 10 minutos na curva de emissão termoluminescente: (1), amostra natural; (2) a (9), amostras naturais recozidas a 227, 247, 271, 298, 322, 346, 372 e 415°C, respectivamente; (10), a radiação do corpo negro.

de emissão termoluminescente. Na subseção (c) da próxima seção tentar-se-á a correlacionar esse comportamento com os dos sinais de RSE para melhor compreendê-los.

(d) Determinação da Dose Acumulada da Radiação Natural

A avaliação da dose acumulada (DA) é um dos fatores mais importantes na datação pelos métodos da TL e da RSE. Foram usadas duas amostras, "amostra natural" e "amostra pré-aquecida", assim designadas na seção 3-5 do capítulo 3, para obter as DAs. Como mostra a figura 1-3, são conhecidos dois métodos para tal determinação:

- a DA é obtida através da posição de intersecção da curva de crescimento da intensidade do sinal da "amostra natural" submetida à radiação gama do ^{60}Co , com o eixo das abscissas da dose absorvida (método de dose adicional);

- a DA é igual à dose absorvida de radiação gama do ^{60}Co com que a intensidade do sinal observada na "amostra pré-aquecida" pode recuperar a da "amostra natural" (método de dose com pré-aquecimento).

Resultado Obtido pelo Método de Dose Adicional

A curva (b) na figura 4-1 apresenta a da emissão termoluminescente da amostra natural submetida à radiação gama com a dose absorvida de $8,7 \times 10^2$ Gy. Nela aparecem dois novos picos a 170 e 200°C que influem na leitura da TL natural na região de baixas temperaturas ($T < T_m$). Foi analisada a dependência da intensidade da emissão termoluminescente em determinadas temperaturas de observação com a dose absorvida.

As figuras 4-10 a 4-16 mostram como exemplos as variações das intensidades da emissão termoluminescente (círculos) observadas a 170, 250, 295, 335, 369, 377, e 470°C, em função da dose absorvida até 10^4 Gy. Nota-se que as intensidades da emissão termoluminescente a 170 e 470°C crescem linearmente (linha cheia) com a dose absorvida e as demais apresentam um comportamento linear apenas até 1×10^3 Gy, e depois disso são supralineares. Observa-se também que a taxa de crescimento da supralinearidade (diferença entre a intensidade da emissão termoluminescente observada e aquela que corresponderia a um crescimento linear) varia com a temperatura de observação, mas é linear com a dose absorvida para todas as curvas (linhas tracejadas). Este fato sugere que doses absorvidas acima de 1×10^3 Gy produzem uma mudança na estrutura das armadilhas e/ou a formação de novas. Ver-se-á isso em mais detalhe na próxima subseção. Como valor da DA adotar-se-á o da dose encontrada pela extrapolação da linha cheia, que está associada com o crescimento da TL natural, com o eixo da dose absorvida.

A figura 4-17 mostra a dependência da DA (círculos) obtida em função da temperatura de observação; a DA cresce conforme o aumento desta temperatura e permanece constante depois que atinge o valor máximo de $1,4 \times 10^4$ Gy a 400°C,

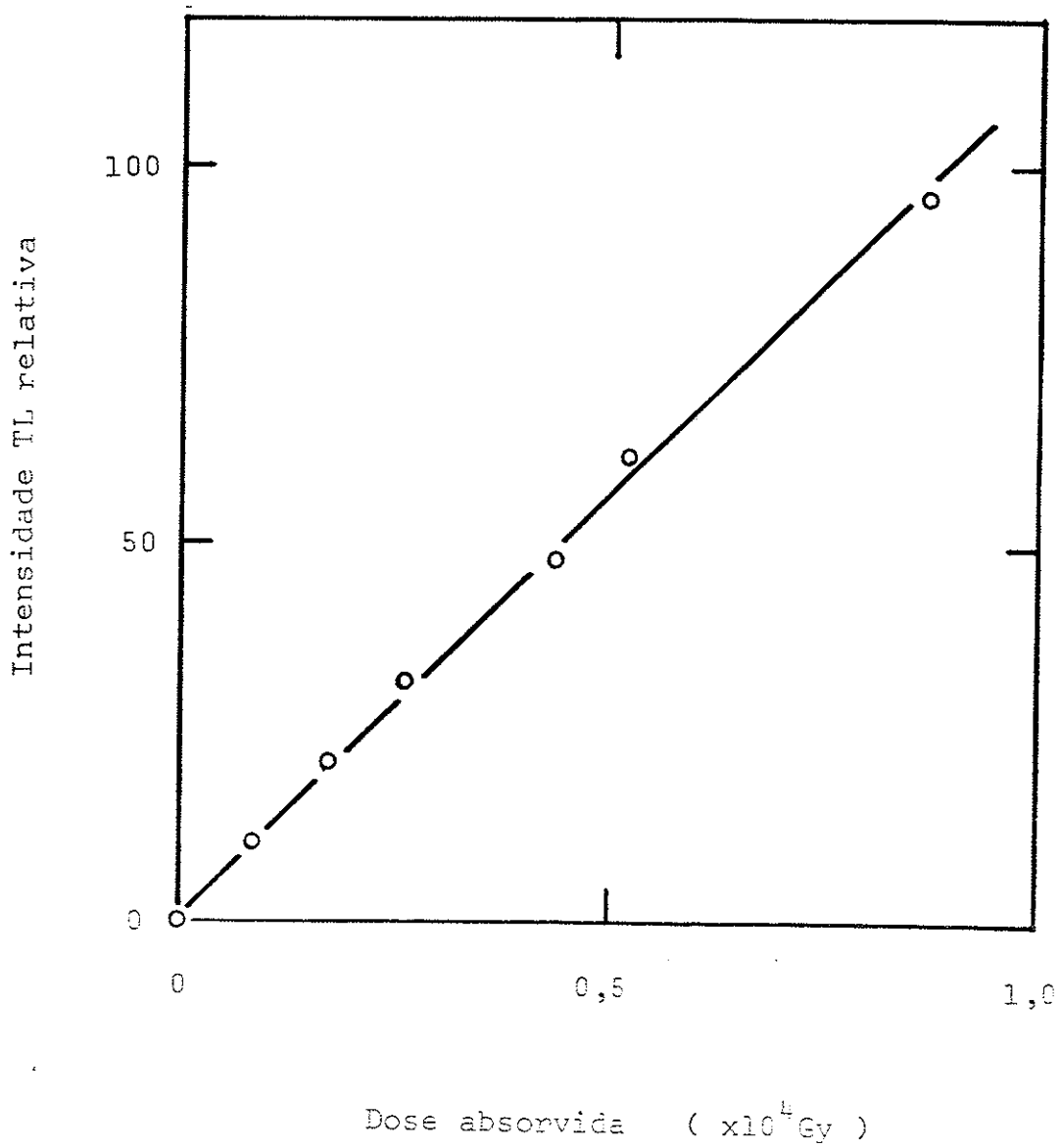


Figura 4-10. Resposta da intensidade da emissão termoluminescente a 170°C em função da dose absorvida.

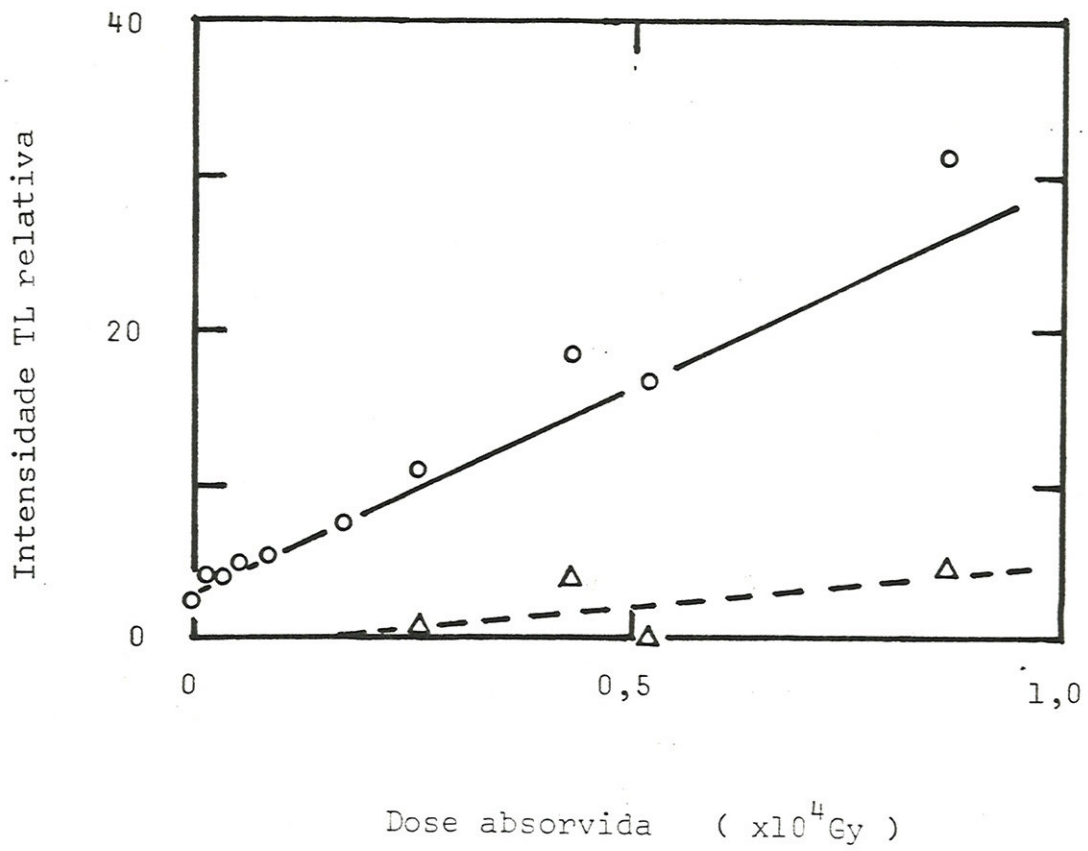


Figura 4-11. Resposta da intensidade da emissão termoluminescente a 250°C em função da dose absorvida.

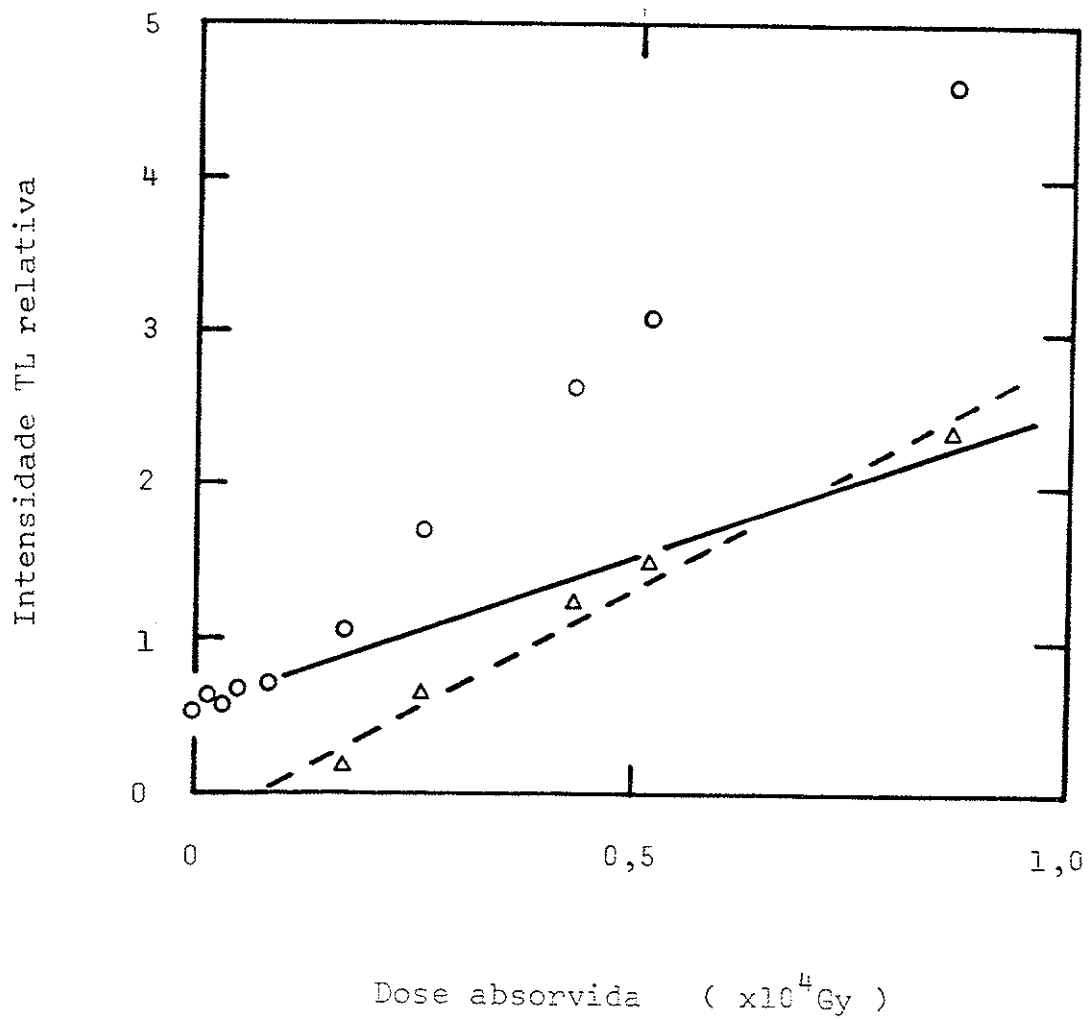


Figura 4-12. Resposta da intensidade da emissão termoluminescente a 295°C em função da dose absorvida.

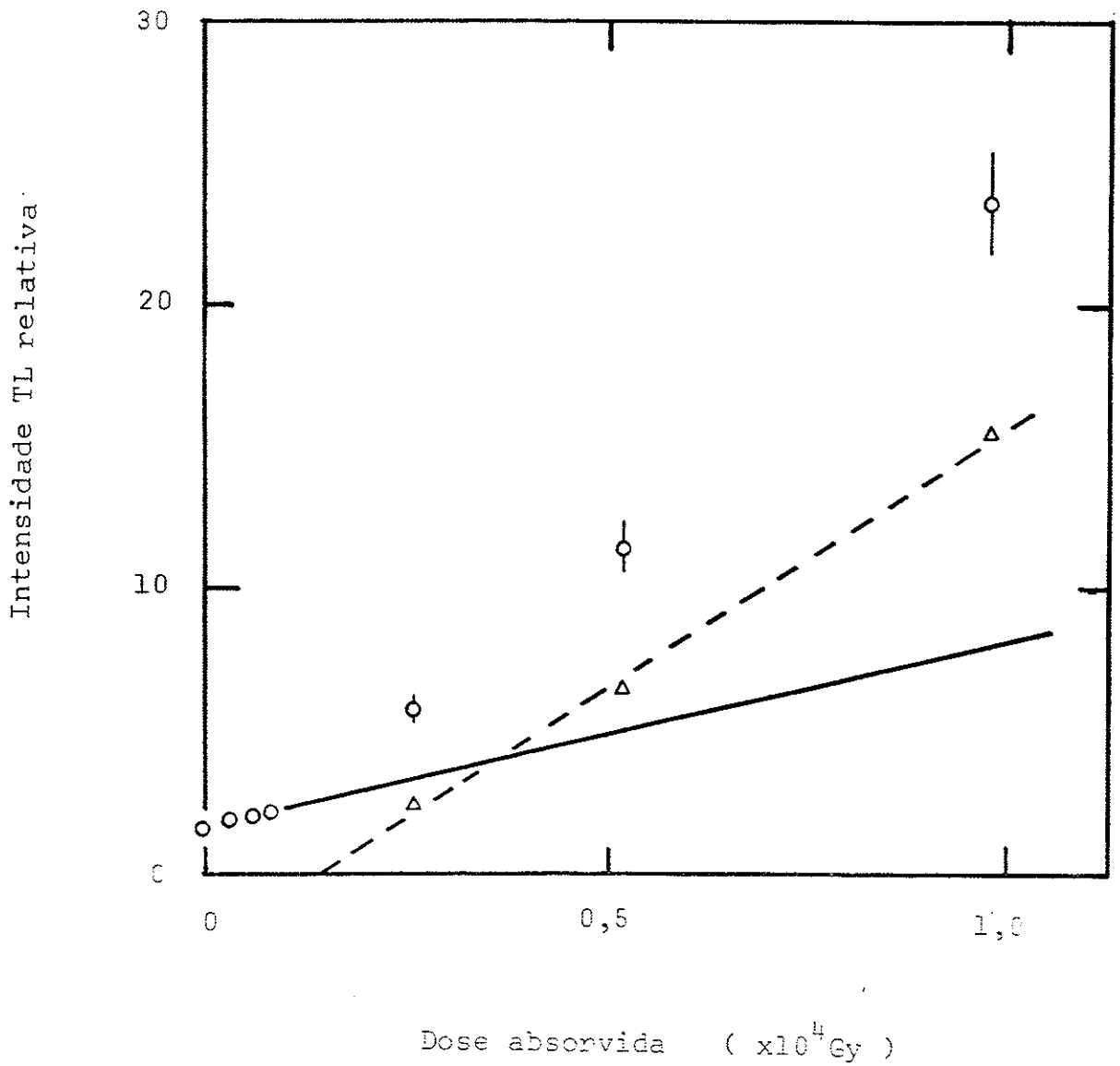


Figura 4-13. Resposta da intensidade da emissão termoluminescente a 335°C em função da dose absorvida.

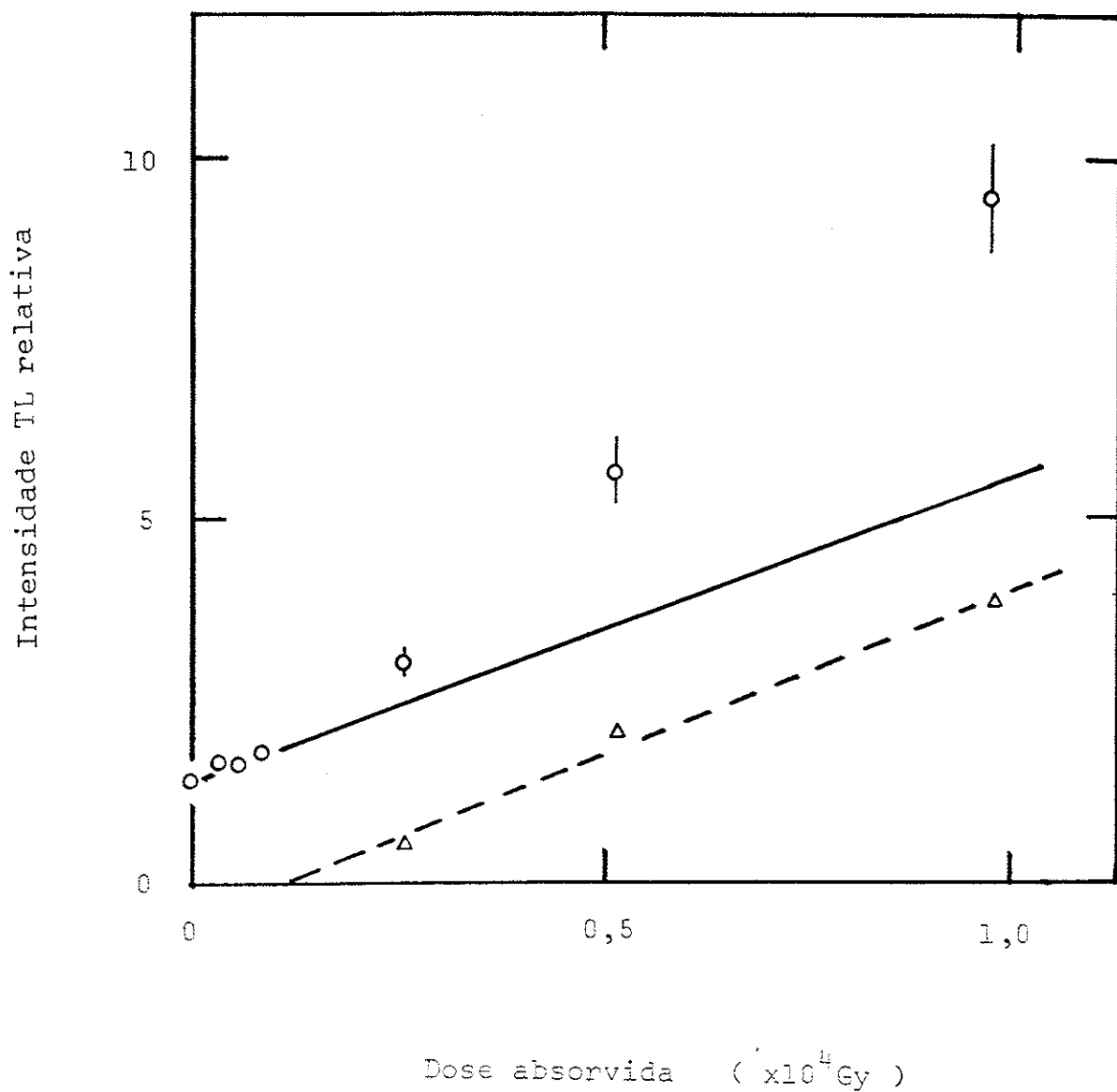


Figura 4-14. Resposta da intensidade da emissão termoluminescente a 369°C em função da dose absorvida.

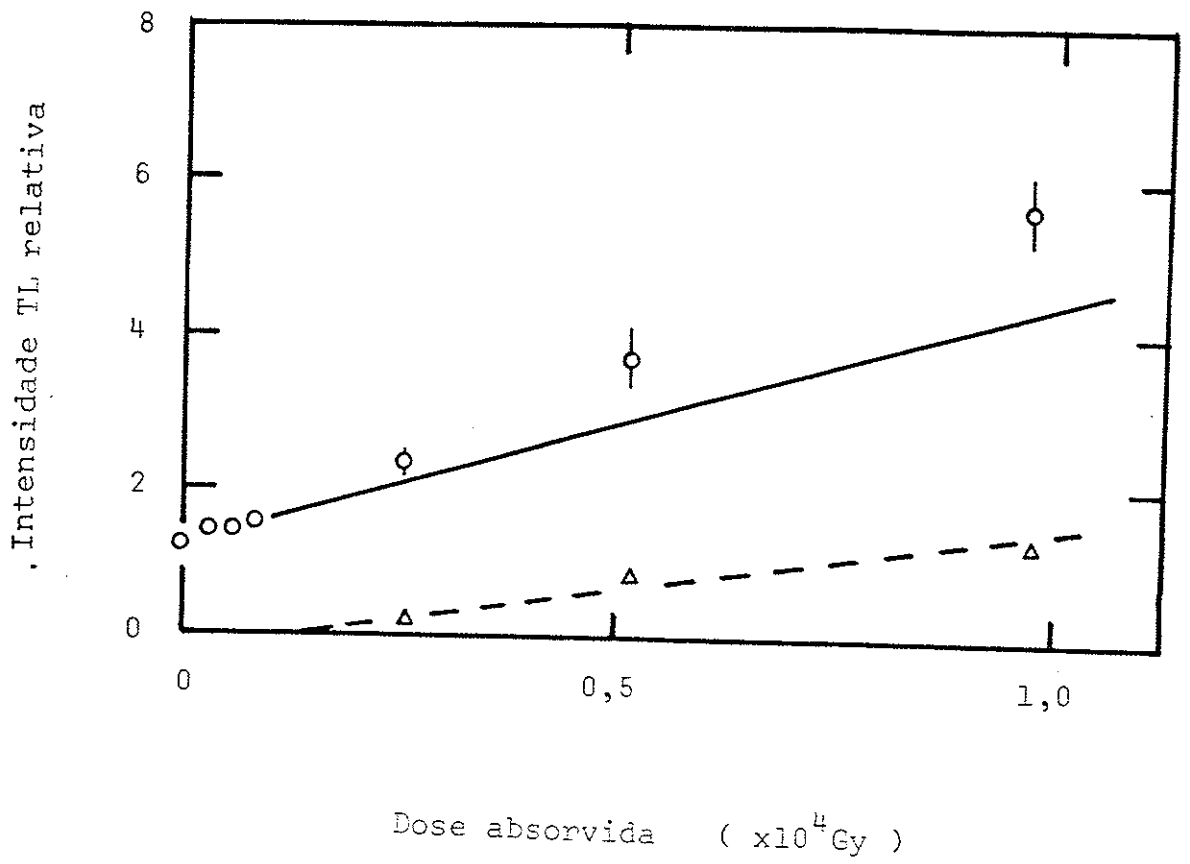


Figura 4-15. Resposta da intensidade da emissão termoluminescente a 377°C em função da dose absorvida.

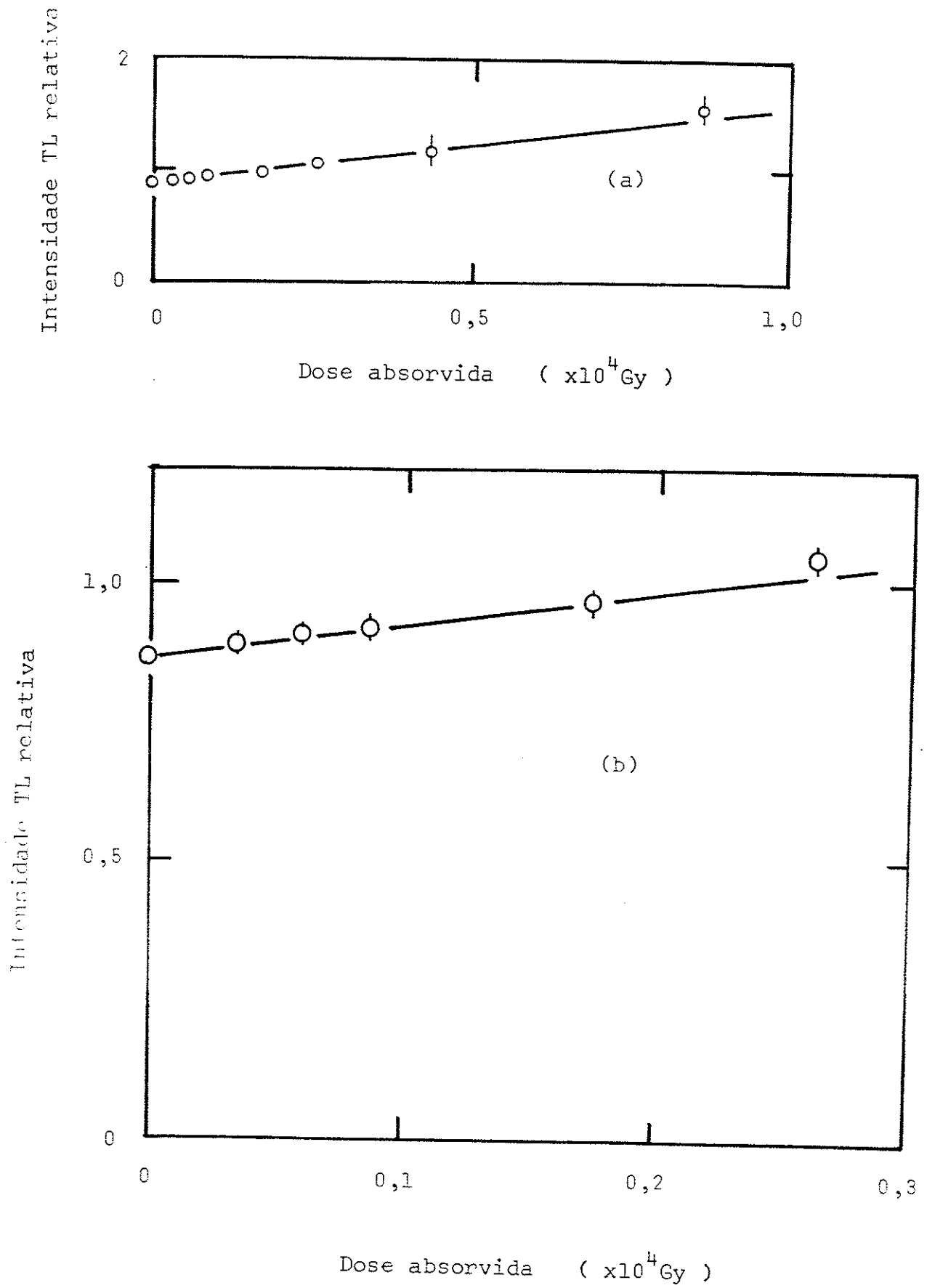


Figura 4-16. (a), resposta de intensidade da emissão termoluminescente a 470°C em função da dose absorvida e (b), sua ampliação.

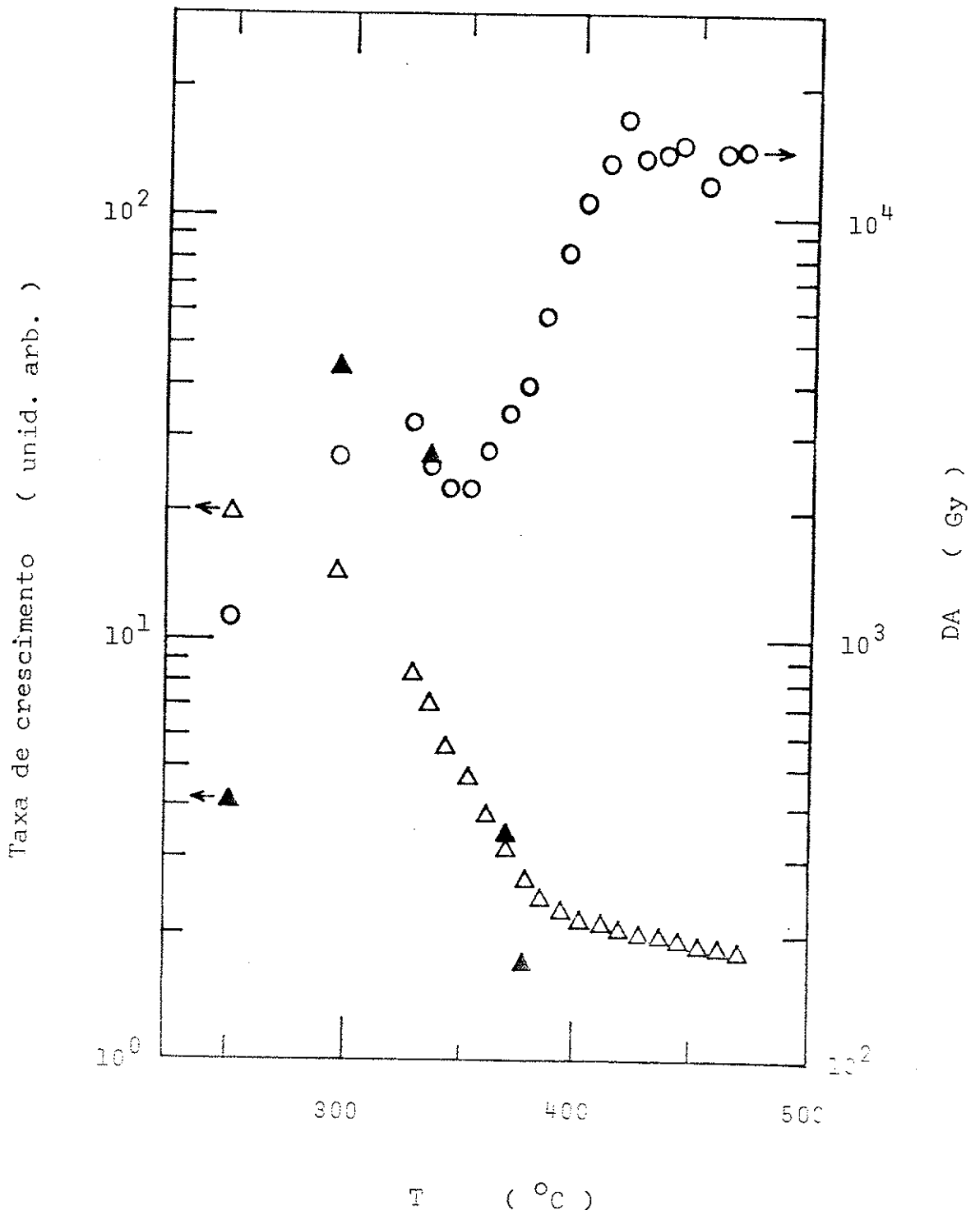


Figura 4-17. Dose acumulada (círculos) e taxas de crescimento da intensidade da emissão termoluminescente (triângulos) em função da temperatura.

mostrando um patamar. Este procedimento é equivalente ao "plateau test" proposto por Aitken^[43]. Segundo ele, um "good plateau" tem sido usado para mostrar a aplicabilidade da cinética simples para a análise da curva de emissão termoluminescente, afastando o desvanecimento anômalo.

Essas taxas de crescimento da intensidade da emissão termoluminescente suposta linear (triângulos vazios) e da supralinearidade (triângulos cheios) com a dose absorvida representadas pelas linhas cheia e tracejada nas figuras 4-10 a 4-16 estão também plotadas na figura 4-17. A primeira (crescimento-1) decresce rapidamente com o incremento da temperatura e após 400°C diminui mais lentamente, sendo este comportamento coerente com o teste proposto por Aitken, o que implica que as armadilhas responsáveis pela emissão termoluminescente acima de 400°C são de uma mesma espécie. A segunda (crescimento-2) possui um pico a aproximadamente 315°C. Cumpre lembrar que quando se irradiou a amostra natural com doses acima de 3×10^3 Gy, o pico de 295°C deslocou-se para 315°C, sugerindo uma mudança na estrutura das armadilhas e/ou criação de novas.

Resultado Obtido pelo Método de Dose com Pré-aquecimento

A figura 4-18 mostra as curvas da emissão termoluminescente obtidas com taxa de aquecimento linear de 2,8°C/s para as amostras pré-aquecidas submetidas à radiação gama com as doses de $1,2 \times 10^3$ (curva (b)) e $9,0 \times 10^3$ Gy (curva (c)) junto com a da TL natural (curva (a)).

As variações das intensidades da emissão termoluminescente observadas a 391, 427, 450 e 474°C em função da dose absorvida são apresentadas na figura 4-19; a intensidade da emissão observada acima de 450°C é constante na região de doses absorvidas entre 4×10^2 e 1×10^3 Gy e aumenta depois disso, sendo saturada acima de 1×10^4 Gy. Esse comportamento é completamente diferente do observado no método anterior, sugerindo mudança brusca da amostra natural pelo recozimento a 510°C durante 10 minutos.

As intensidades da emissão termoluminescente da amostra natural observadas às respectivas temperaturas são mostradas na mesma figura, indicando o aumento da sensibilidade termoluminescente da amostra até pelo menos 450°C. O valor da DA obtido a partir da curva observada a 474°C da figura 4-19 é de $2,5 \times 10^3$ Gy.

(e) Curva de Emissão Termoluminescente Monocromática

Foram medidas as curvas de emissão termoluminescente monocromática para a amostra natural e para as submetidas à radiação gama com as doses absorvidas adicionais de $2,1 \times 10^3$, $4,2 \times 10^3$ e $6,3 \times 10^3$ Gy. As figuras 4-20 e 4-21 apresentam essas curvas observadas à taxa de aquecimento de 3,2°C/s respectivamente na amostra natural e na irradiada com a dose de $2,1 \times 10^3$ Gy (a parte da curva inferior a temperatura de

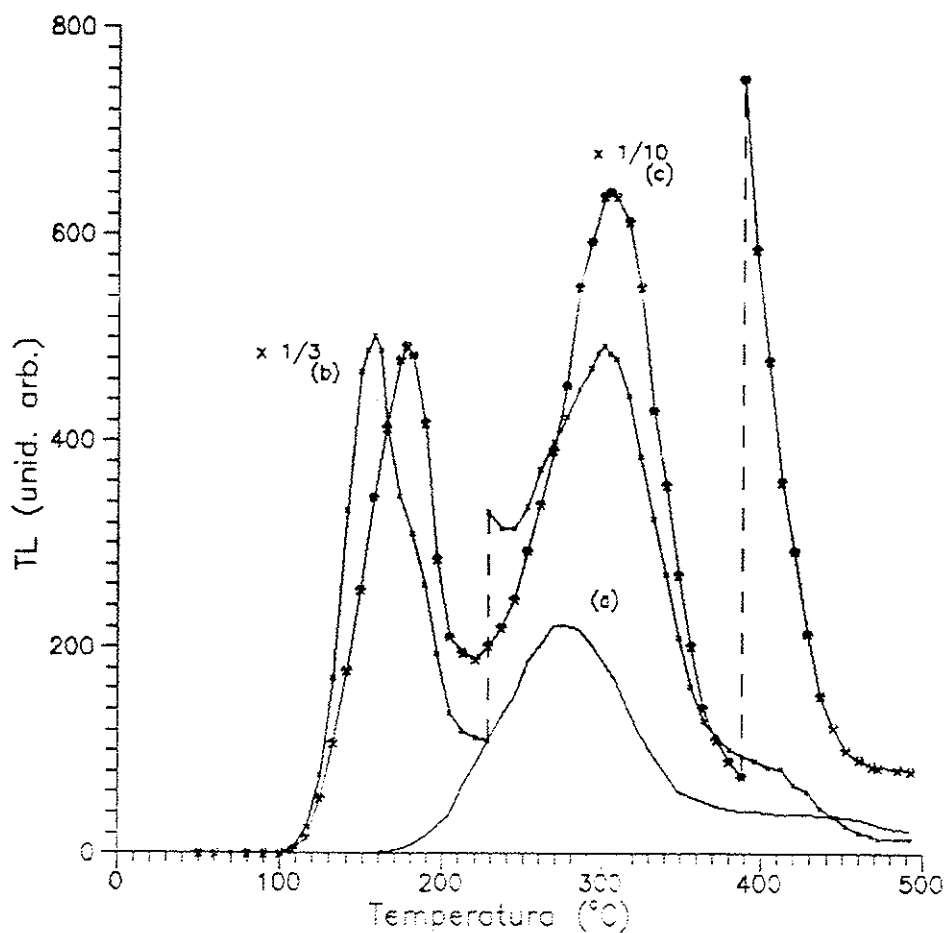


Figura 4-18. Curvas de emissão termoluminescente de: (a), amostra natural; (b) e (c), amostras pré-aquecidas submetidas à radiação gama com as doses de $1,2 \times 10^3$ e $9,0 \times 10^3$ Gy, respectivamente.

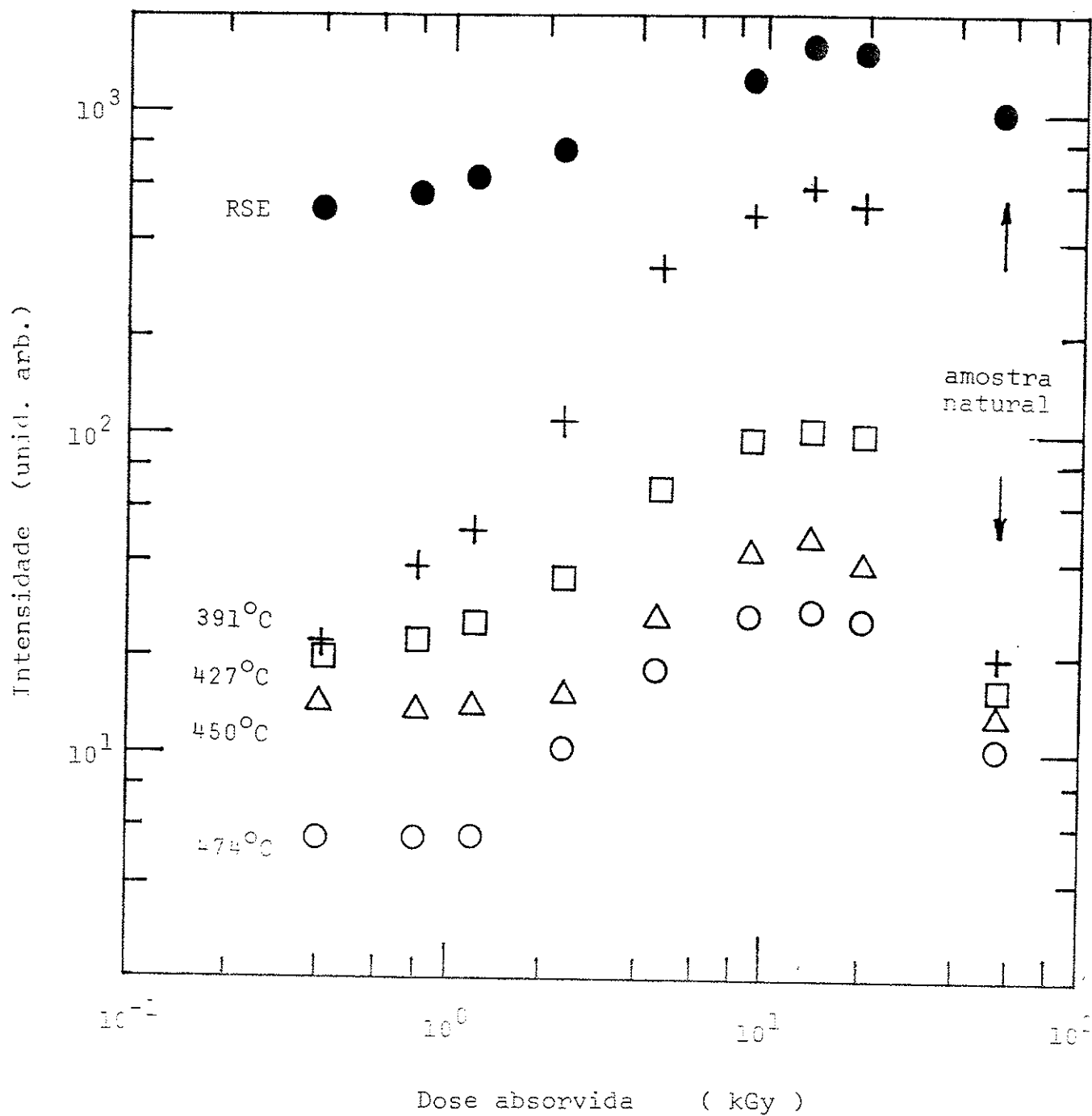


Figura 4-19. Variações da intensidade da emissão termoluminescente observadas a 391, 427, 450 e 474°C da amostra pré-aquecida, em função da dose absorvida.

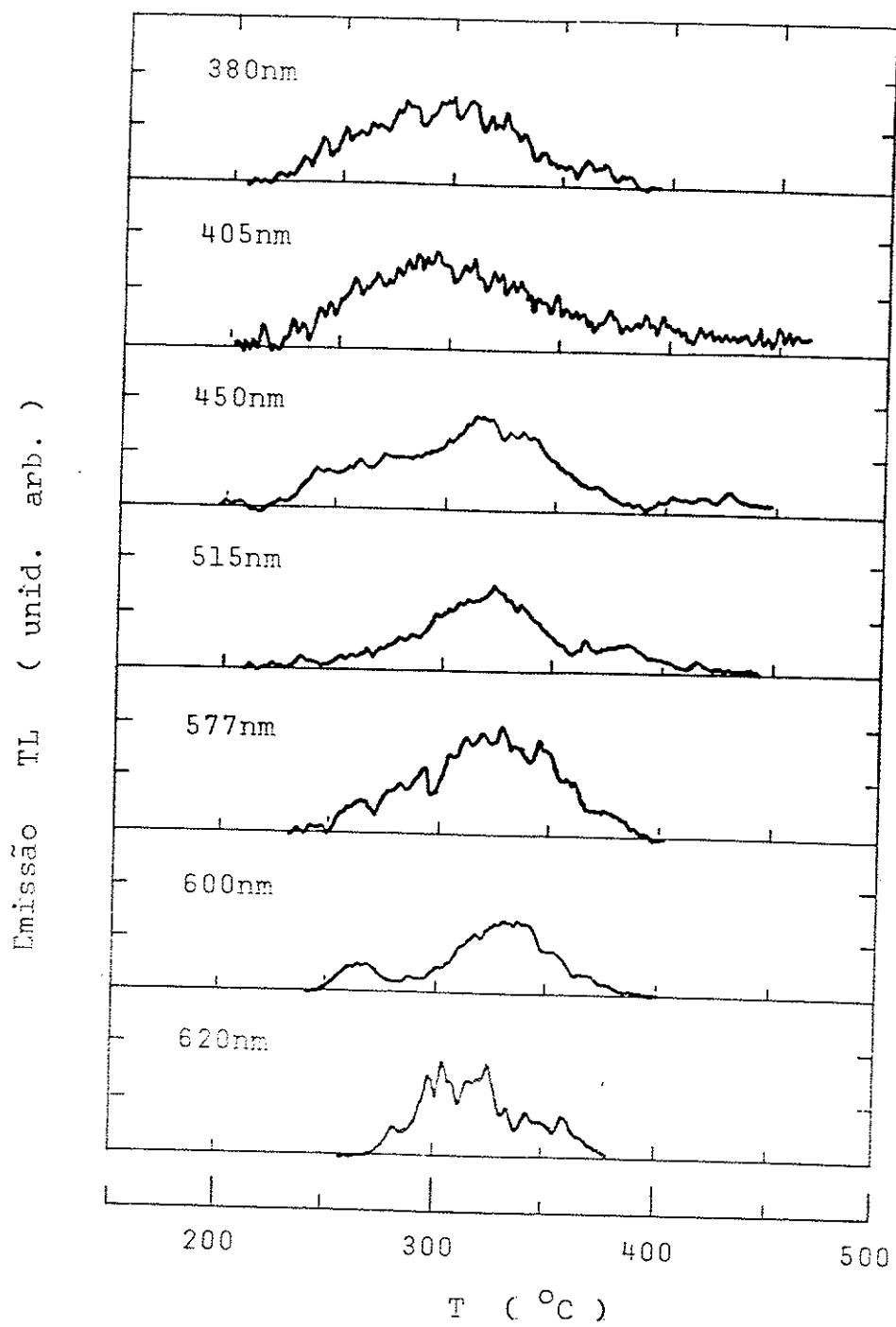


Figura 4-20. Curvas de emissão termoluminescente monocromática (normalizadas para a resposta do sistema óptico) da amostra natural.

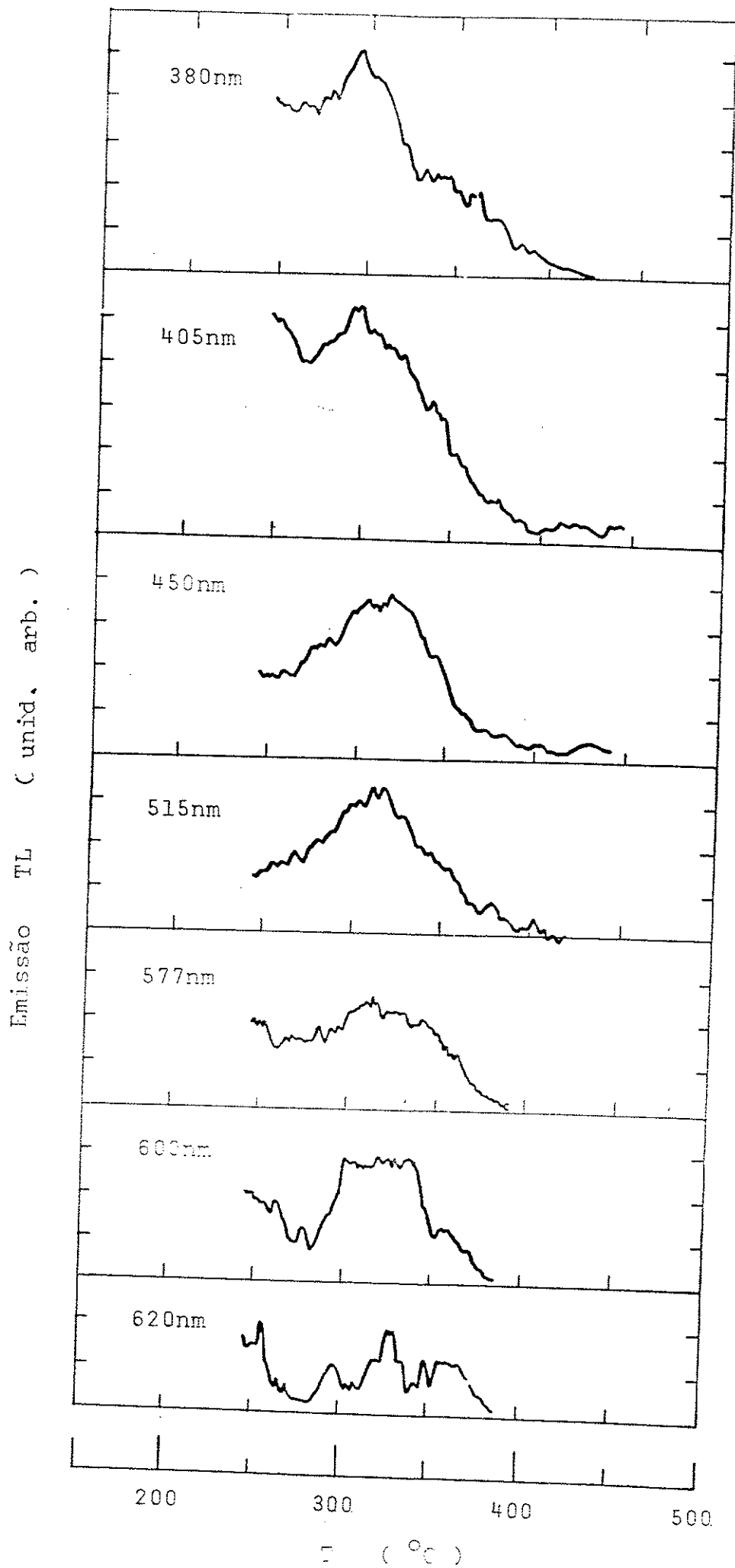


Figura 4-21. Curvas de emissão termoluminescente monocromática da amostra natural submetida à radiação gama com a dose de $2,1 \times 10^3$ Gy.

250°C foi omitida). Todas foram corrigidas pelas transmitâncias dos respectivos filtros de interferência a 360, 380, 405, 450, 515, 577, 600 e 620 nm, e pela variação da sensibilidade do tubo fotomultiplicador. Nota-se que nenhum sinal acima de 250°C observado a 360 nm foi registrado para a amostra natural e para as irradiadas.

Observa-se nessas figuras que até 400°C há duas bandas distintas tanto na amostra natural como na irradiada: uma está na região de 380 e 405 nm (banda-1), mostrando o pico de emissão a 300°C e a outra na região de 450 a 620 nm (banda-2) com o pico a 320°C. As temperaturas do pico de emissão das respectivas bandas coincidem com aquelas mencionadas na subseção anterior: uma de 295°C para a amostra natural e a outra de 315°C para amostras irradiadas com doses absorvidas acima de 3×10^3 Gy. A diferença de 5°C nas temperaturas de pico correspondentes pode ser atribuída à diferença nas taxas de aquecimento linear adotadas (2,8°C/s e 3,2°C/s).

Um dos aspectos interessantes do presente trabalho é que a emissão termoluminescente acima de 400°C tanto na amostra natural quanto nas irradiadas foi observada somente a 405 e 450nm. Lembre-se que a luz nessa região de energia luminosa é detectada perfeitamente com o aparelho leitor da TL utilizado nas demais experiências relatadas neste trabalho.

Os espectros da emissão termoluminescente às temperaturas de 295, 343 e 391°C foram construídos a partir dessa medida, sendo mostrados na figura 4-22 para a amostra natural (círculos vazios) e para as irradiadas com as doses de $2,1 \times 10^3$ (círculos cheios), $4,2 \times 10^3$ (triângulos) e $6,3 \times 10^3$ Gy (quadrados). Observa-se na figura uma banda larga igual ao resultado relatado por Jani et al. [31]. Entretanto, é importante notar neste trabalho que as componentes de 450, 515 e 577 nm do espectro da emissão mostram supralinearidade, enquanto que as demais apresentam linearidade; e como consequência a amostra natural sofreu evidentemente mudança no espectro da emissão termoluminescente pela irradiação. Cumpre lembrar que os valores da DA obtidos usando as componentes do espectro de emissão de 380 e 600 nm são coerentes com os encontrados na figura 4-17.

Como já foi dito acima, o aparelho leitor da TL usado nas demais medidas detecta somente as componentes do espectro de emissão até 450 nm (ver a figura 3-4 do capítulo 3). Tal fato e a observação da mudança no espectro de emissão pela irradiação acima mencionada motivaram um estudo da dependência da área do espectro de emissão com a dose absorvida, para verificar a supralinearidade. Aproximando grosseiramente a área do espectro de emissão num intervalo de duas componentes mais próximas a um trapézio, a área do espectro de emissão foi calculada através da soma de todas as áreas dos trapézios. A figura 4-23 apresenta esse resultado, tendo as amostras mostrado evidente supralinearidade.

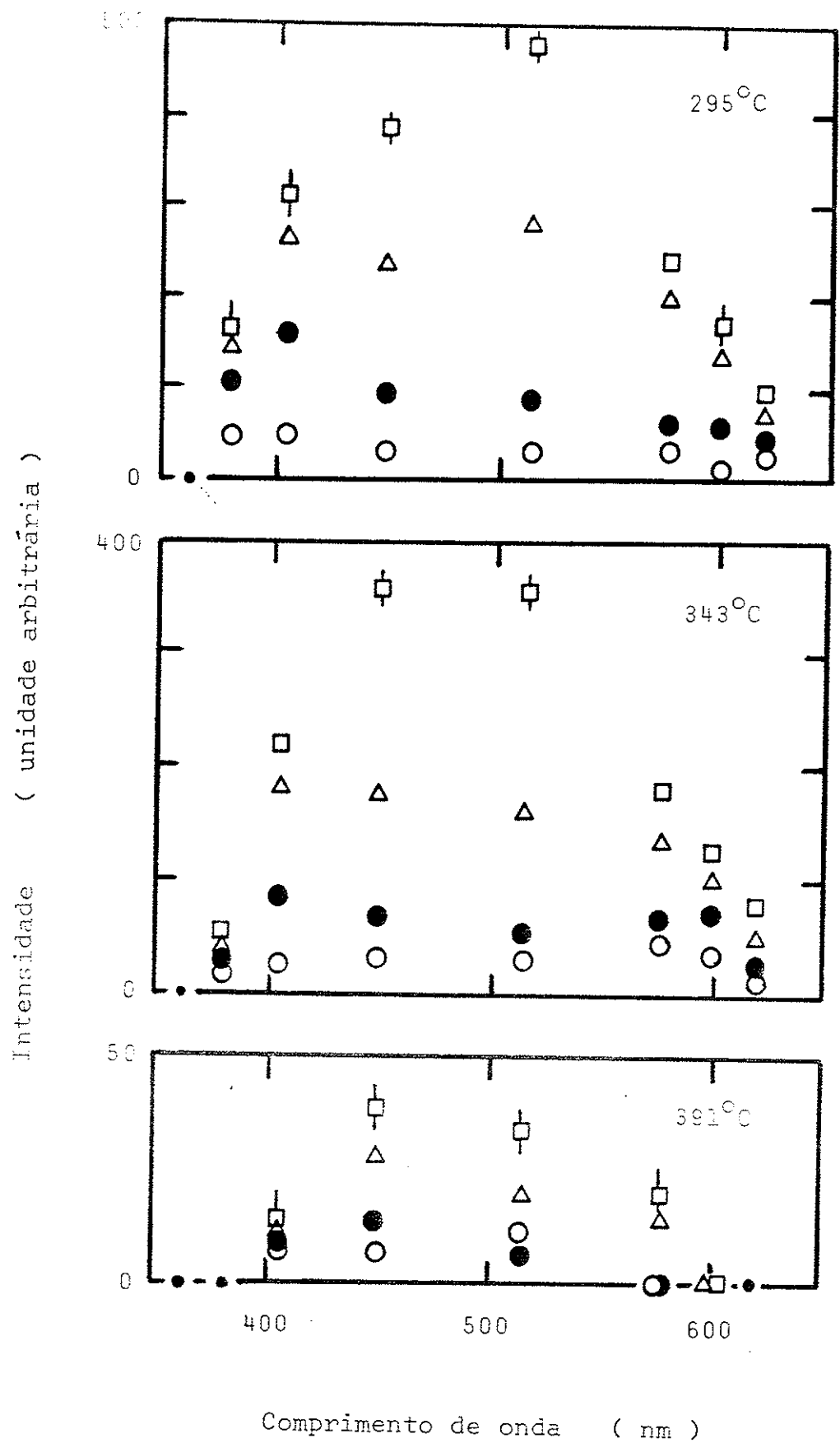


Figura 4-22. Espectros da emissão termoluminescente observados a 295, 343 e 391°C; ○, ●, △ e □ representam respectivamente a amostra natural, as submetidas à radiação gama com as doses de $2,1 \times 10^3$, $4,2 \times 10^3$ e $6,3 \times 10^3$ Gy.

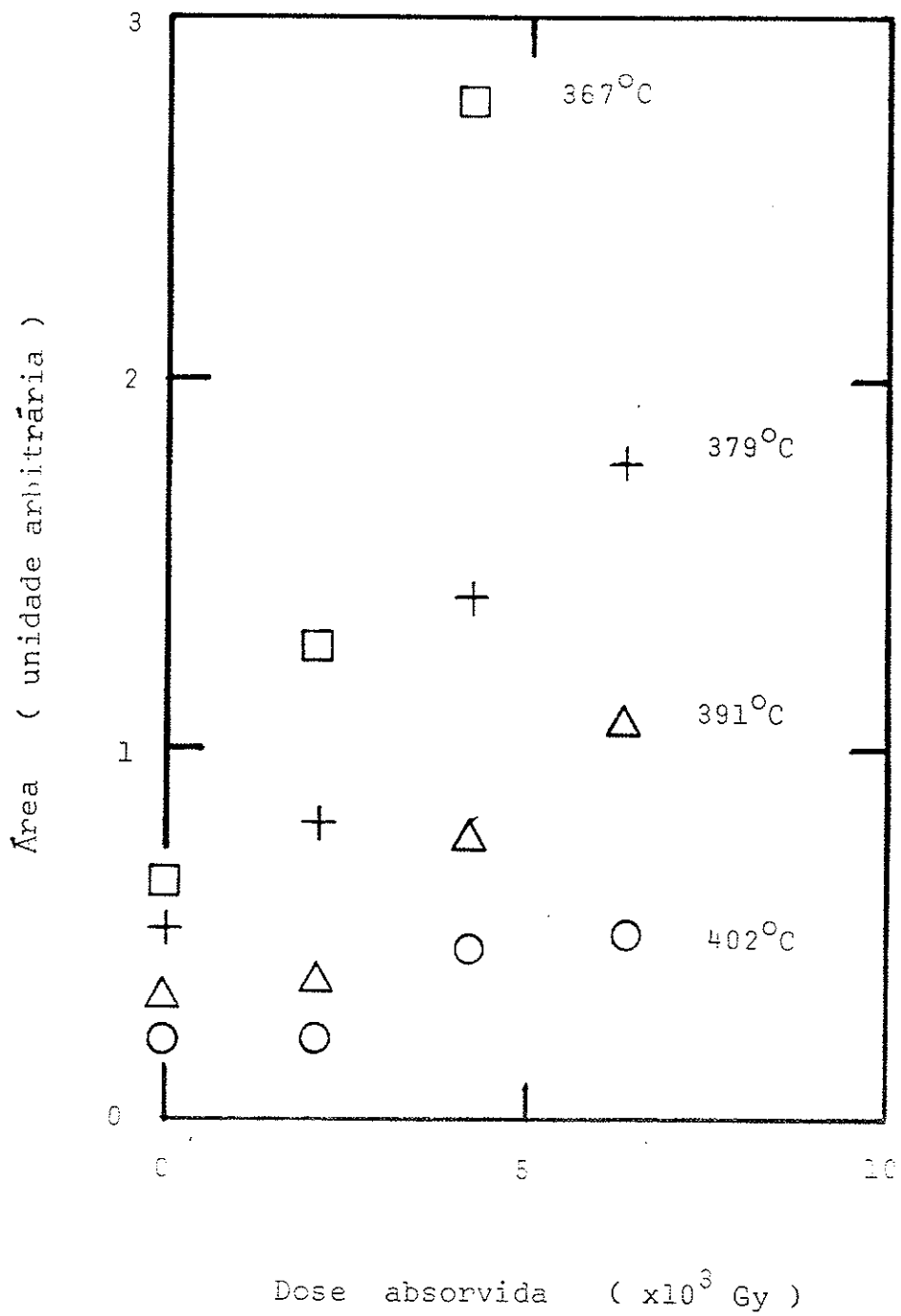


Figura 4-23. Áreas do espectro da emissão termoluminescente observadas a 367, 379, 391 e 402 $^{\circ}\text{C}$ para as amostras descritas na figura 4-22 em função da dose absorvida.

4-2 Resultados Experimentais das Medidas de RSE

Realizaram-se as seguintes medidas de RSE:

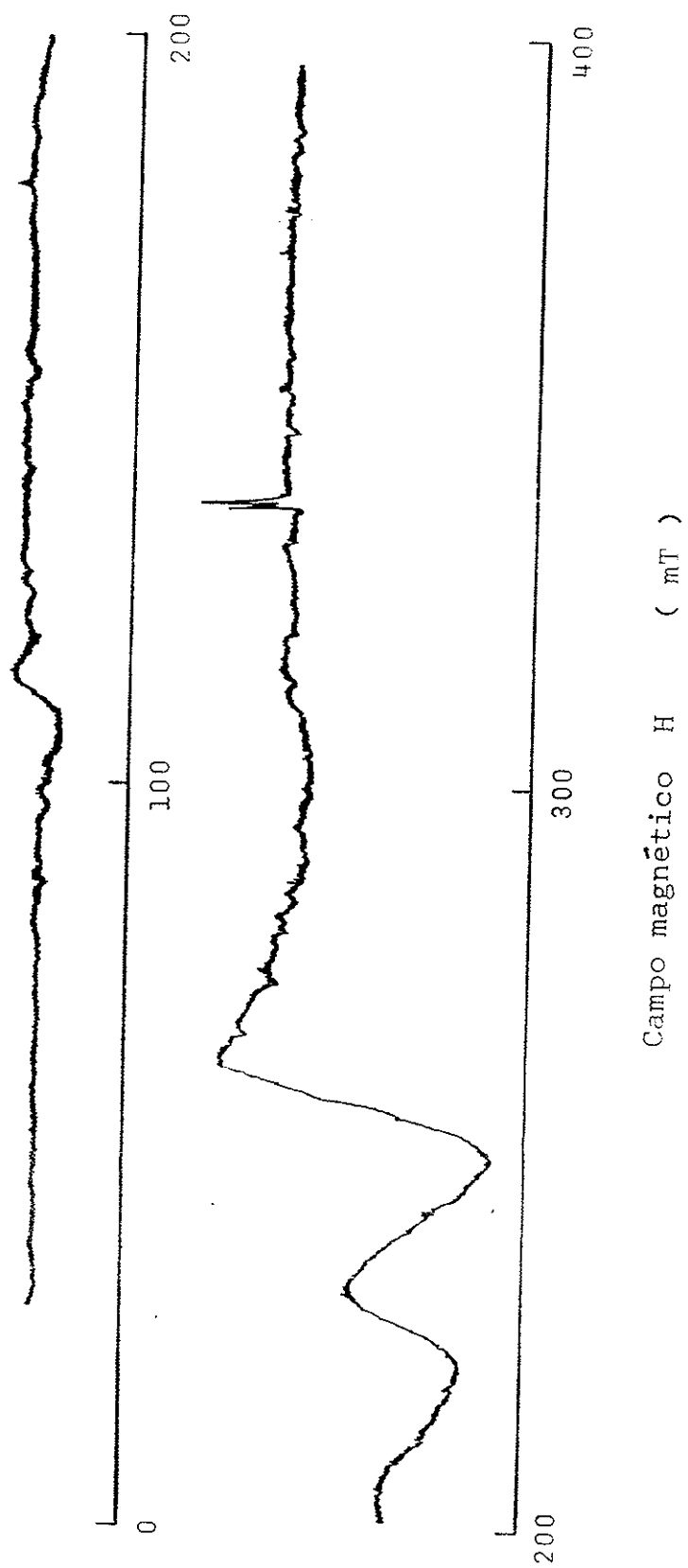
- (a) espectro da amostra natural à temperatura ambiente e na do nitrogênio líquido;
- (b) dependência do sinal de RSE em função da potência da microonda;
- (c) efeito de tratamentos térmicos;
- (d) dependência do sinal de RSE com a dose absorvida;

(a) Espectro da Amostra Natural à Temperatura Ambiente e do Nitrogênio Líquido

A figura 4-24 mostra um exemplo típico do espectro de RSE da amostra natural observado à temperatura ambiente, na região do campo magnético de 30 a 400 mT, com largura de modulação de 0,5 mT. Ele apresenta cinco sinais de RSE distintos; um com largura pico-a-pico de 7 mT no campo magnético de 110 mT, dois largos e compostos na região entre 200 e 290 mT, e dois estreitos na proximidade de 340 mT.

Os três primeiros sinais mostram forte dependência angular além de serem bastante complexos, sendo por isso considerados como se fossem originados em íons Fe, inerentemente paramagnéticos. A impossibilidade experimental de manter uma mesma posição de cada grão do quartzo em relação ao campo magnético impediu a observação desses sinais durante uma série de medidas da dependência da temperatura, da dose, e do efeito de tratamento térmico. Por outro lado, os últimos dois sinais estreitos não apresentam tal dependência e possuem um valor do fator $g = 2,00$ aproximadamente igual ao do elétron livre $g_0 = 2,0023$. Este fato sugere que o responsável por esses sinais sejam centros paramagnéticos de elétrons desemparelhados ou buracos, podendo ser facilmente induzidos através da excitação eletrônica pela radiação ionizante. Por causa disso nossa atenção concentrar-se-á nesses sinais de RSE.

A figura 4-25 mostra dois sinais da amostra natural observados à temperatura ambiente, na região do campo magnético de 340 mT com frequência da microonda de 9,461 GHz e largura de modulação 0,05 mT. O sinal (a) nessa figura foi medido com a potência da microonda relativa de 1 mW e o sinal (b), com a de 0,1 mW. Como se vê na figura, as duas linhas distintas observadas nesses sinais apresentam-se saturadas com a potência da microonda de 1 mW. Os valores encontrados do fator g foram 2,001 e 2,002, coincidindo com os do centro E'_1 (valores principais do fator g iguais a 2,00176, 2,00049 e 2,00029) ou do centro E'_2 ($g = 2,0022$ e 2,0006). Por outro lado, a origem do sinal de fundo situado entre $g = 2,000$ e 2,010 pode ser considerada como sendo o centro de buraco associado com o oxigênio, ou seja, o "OHC (oxygen-associated trapped-hole center)". Weeks^[16] foi o primeiro a observar um sinal largo de RSE, cujo pico ficava perto de $g = 2,009$ com uma cauda longa. Mais tarde Griscom



Campo magnético H (mT)

Figura 4-24. Espectro de RSE da amostra natural obtido à temperatura ambiente.

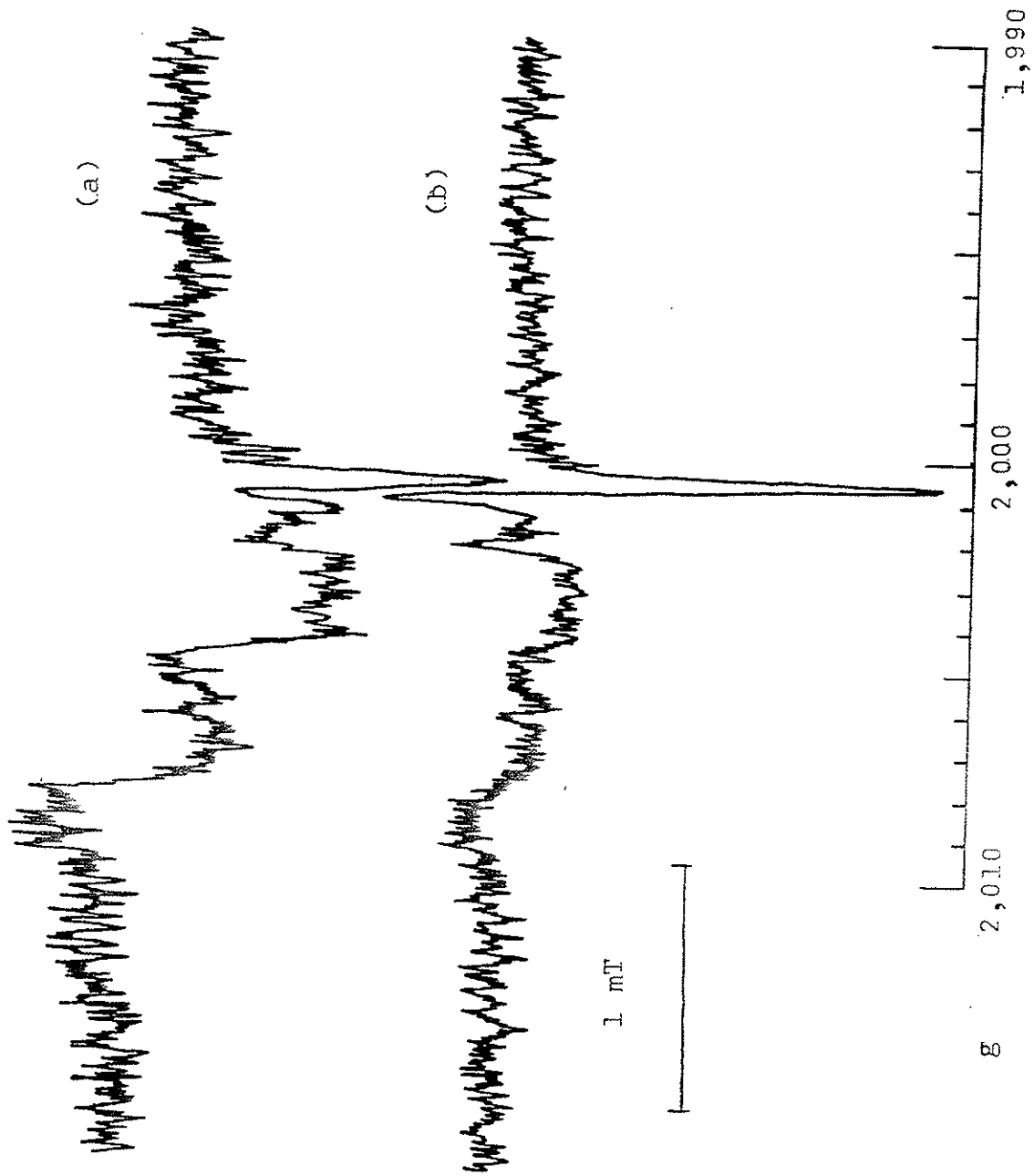


Figura 4-25. Sinais de RSE da amostra natural obtidos: (a), com a potência de microonda de 1 mW; (b), com a de 0,1 mW. Com largura de modulação de 0,05 mT.

et al.[74] caracterizaram esse centro como sendo o referido "OHC".

Para conhecer com detalhes as linhas em questão e identificá-las, foram reduzidas a potência da microonda de 0,1 mW para 0,01 mW e a largura da modulação de 0,05 mT para 0,01 mT. A figura 4-26 apresenta o resultado (curva (a)), e sua integral calculada em relação ao campo magnético (curva (b)). Vêem-se três linhas distintas nesse sinal. Nota-se que:

- 1) os centros E'_2 são removidos por aquecimento a 150°C [75], enquanto que essas linhas são estáveis até 200°C e, depois, crescem com o aumento da temperatura até 300°C (ver a figura 4-31);
- 2) observam-se duas linhas satélites dessas linhas separadas em 0,84 mT (ver a figura 4-30). Segundo Jani et al.[19], os centros E'_1 no quartzo cristalino apresentam dois pares de linhas fracas, que cercam as linhas principais dos centros, devido à interação hiperfina com as separações de 0,802 e 0,912 mT. O valor da separação encontrado neste trabalho é comparável com os dois relatados acima;
- 3) os valores principais do fator g dos centros E' explicam as separações das três linhas observadas e ainda ajustam quantitativamente a curva integrada na figura 4-26, se for suposto que todas as orientações de cristais em relação ao campo magnético são igualmente prováveis. Tais fatos levam a concluir-se que as três linhas observadas são procedentes dos centros E'_1 .

Embora seja discutido em detalhe no próximo capítulo o ajuste da curva integral relacionado com o item 3) acima, será apresentado aqui somente o resultado. A curva pontilhada na figura 4-27 representa a equação (2-34) do capítulo 2 e, a cheia é dada pela convolução da Gaussiana com a largura H_G igual a 0,026 mT. Nota-se que esta última ajusta melhor o sinal.

A seguir, ver-se-á o sinal de RSE da amostra natural observado a 77 K (temperatura do nitrogênio líquido). A figura 4-28 mostra esse sinal junto com o dos centros E'_1 registrado à temperatura ambiente na mesma região de campo magnético para comparação. Pode-se atribuir esse sinal ao centro $[\text{AlO}_4]^\circ$ pelas seguintes razões:

(i) os valores do fator g obtidos coincidem com os deste centro (2,061, 2,009, e 2,002), sendo a complexidade do sinal devido à interação hiperfina com o spin nuclear de ^{27}Al ($I = 5/2$) e à interação Zeeman nuclear do mesmo;

(ii) o sinal foi observado somente à temperatura de 77 K, fato este consistente com observações de que os centros $[\text{AlO}_4]^\circ$ são visíveis a temperaturas inferiores a 100 K [24]. O sinal dos centros E'_1 , por outro lado, desaparece a essa temperatura.

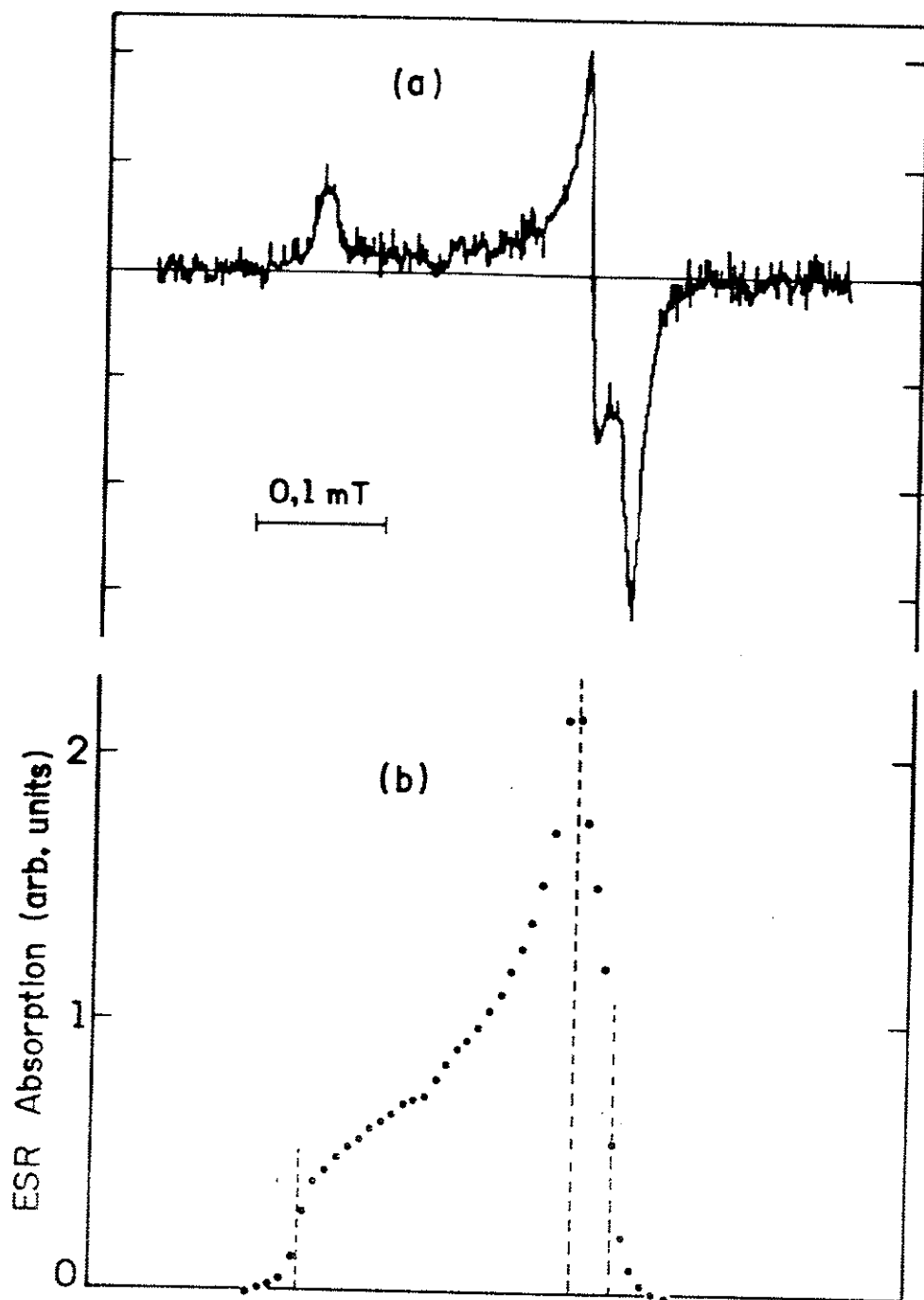


Figura 4-26. (a) Sinal de RSE da amostra natural obtido com largura de modulação de 0,01 mT e potência da microonda de 0,01 mW. (b) Integral do sinal acima em relação ao campo magnético.

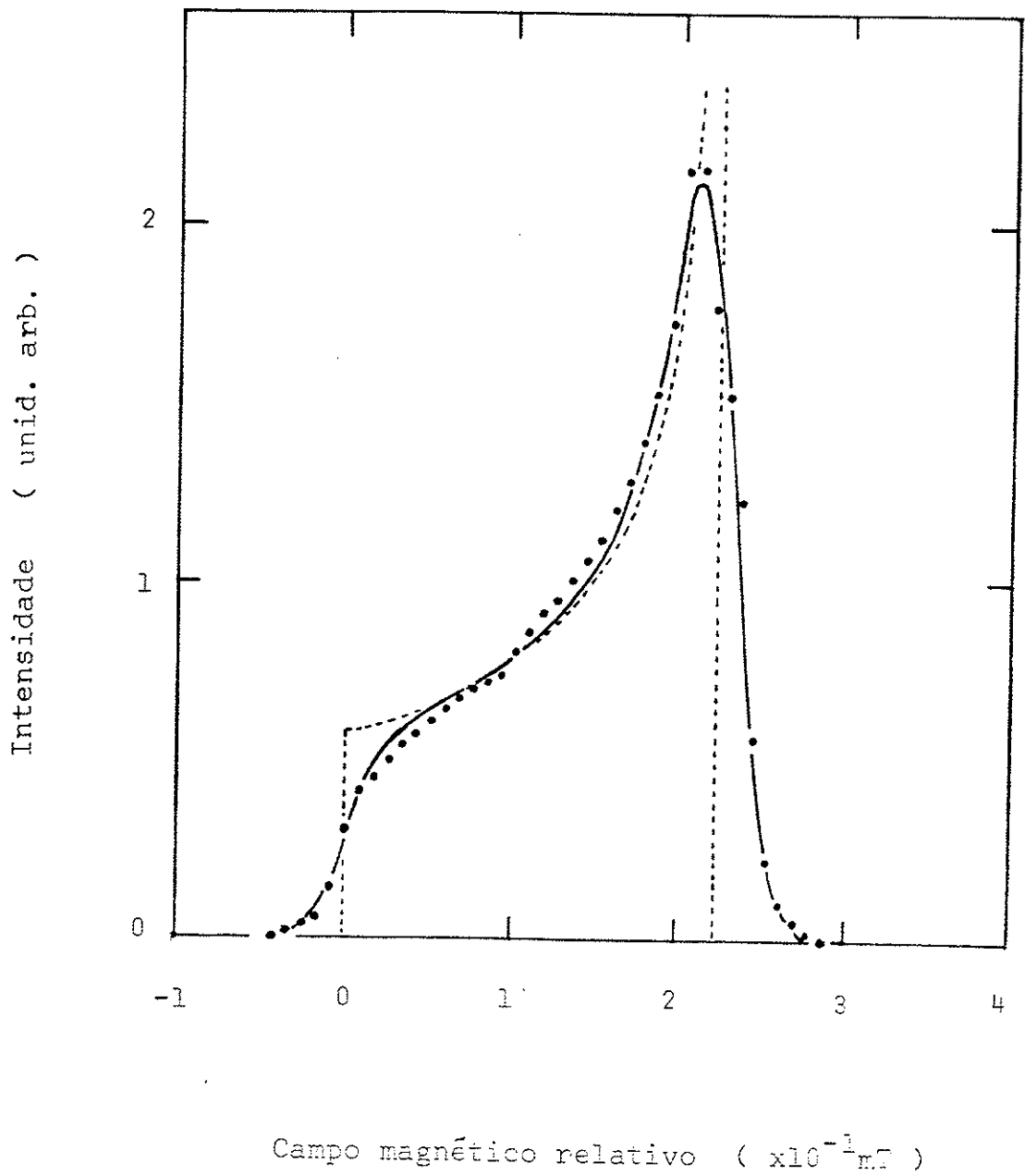


Figura 4-27. Pontos representam o sinal integrado obtido da figura anterior; curva pontilhada, a função densidade de probabilidade; cheia, a convolução da função acima e da Gaussiana com largura $\Delta w_G = 0,026 \text{ mT}$.

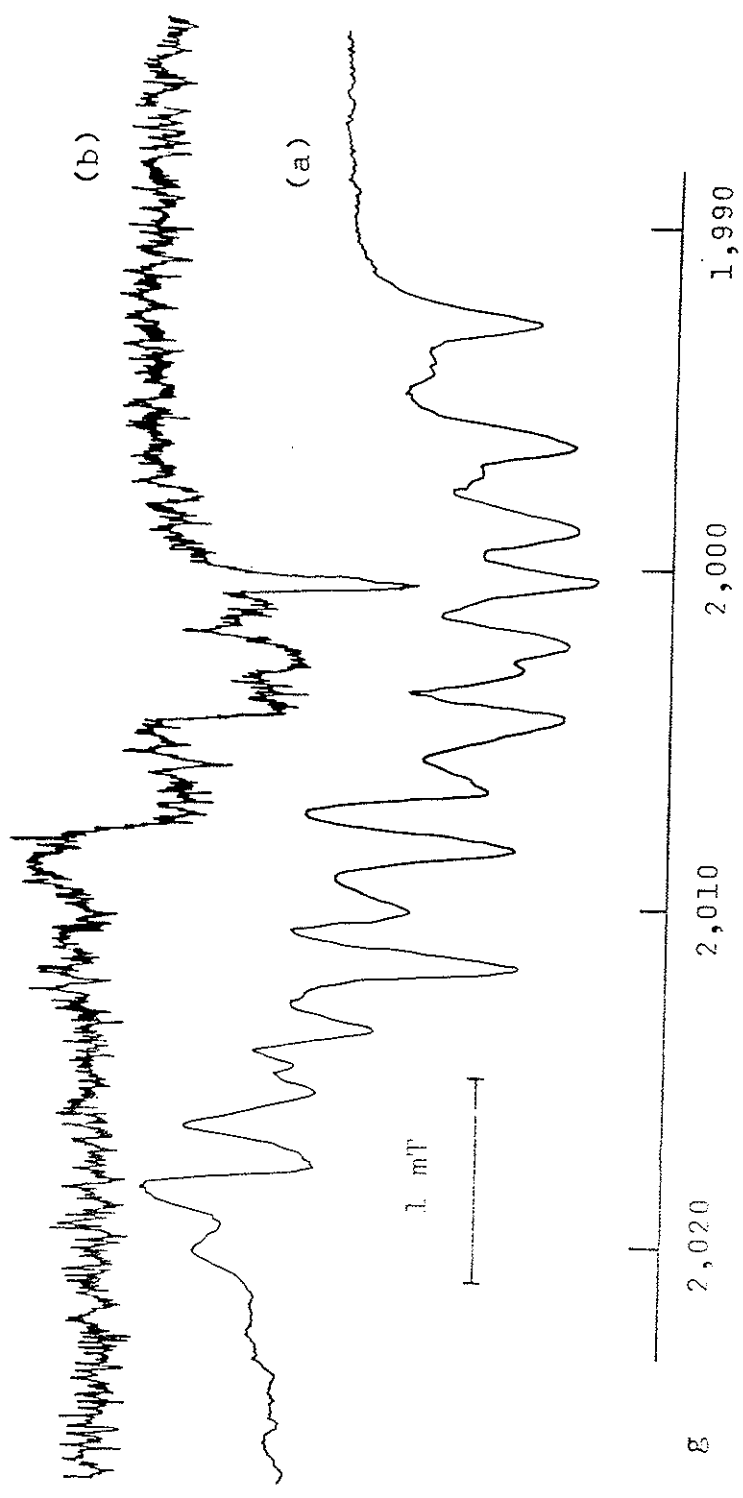


Figura 4-28. (a) Sinal de RSE dos centros $[AlO_4]^\ominus$ observado a 77 K e (b), o dos centros E'_1 à temperatura a ambiente.

(b) Dependência do Sinal de RSE em Função da Potência da Microonda

Como já foi visto na figura 4-26, o sinal dos centros E'_1 da amostra natural sofre a saturação com a potência da microonda. Para obter informações sobre os tempos de relaxação T_1 e T_2 , examinou-se o comportamento dessa saturação nas seguintes amostras:

- amostra natural;
- amostra natural submetida a uma série de recozimentos isocrônicos durante 10 minutos a temperaturas progressivamente mais altas;
- amostras naturais submetidas à radiação gama com as doses absorvidas de $4,2 \times 10^3$, $8,5 \times 10^3$ Gy.

A intensidade do sinal dos centros E'_1 foi tomada como a amplitude pico-a-pico do sinal das duas linhas sobrepostas mais intensas correspondendo supostamente a $g = 2,00029$ e $2,00049$. Note-se que existe uma correlação entre essa amplitude, a altura da curva integrada e a área do sinal em relação ao campo magnético (coeficiente de correlação de $\approx 0,995$)

A figura 4-29 mostra três exemplos da curva da intensidade do sinal de RSE em função da potência da microonda para: (a), a amostra natural; (b) e (c), as irradiadas com as respectivas doses absorvidas de $4,2 \times 10^3$ e $8,5 \times 10^3$ Gy. Tentou-se ajustar essas curvas, usando a equação (2-22) do capítulo 2 (curvas cheias); o parâmetro a , definido nessa equação como sendo a razão da largura do pacote de spin pela do sinal em observação, é igual a 0,2 para a curva (a) e 0,1 para as demais curvas. É importante notar que o recozimento isocrônico em si não afeta a forma da curva observada na amostra natural, apenas desloca-a verticalmente na figura.

Diante desses resultados, pode-se estimar qualitativamente, baseado no argumento de Castner, que:

- (i) o valor do produto de T_1 e T_2 dobra com a dose de $8,5 \times 10^3$ Gy, se comparado com o da amostra natural;
- (ii) o recozimento isocrônico até 459°C não altera esse valor nem o do parâmetro a .

Foi verificado também que os sinais dos "OHC" e dos centro $[\text{AlO}_4]^\circ$ crescem com a raiz quadrada da potência da microonda, não apresentando saturação dentro da faixa de potência da microonda empregada.

(c) Efeito de Tratamentos Térmicos

Serão apresentados os resultados obtidos com respeito aos centros E'_1 e $[\text{AlO}_4]^\circ$ da amostra natural submetida a dois tipos de tratamento térmico:

- (I) recozimentos isocrônicos durante 10 minutos a temperaturas progressivamente mais altas;
- (II) recozimentos isotérmicos.

A figura 4-30 mostra dois sinais de RSE dos centros E'_1 da amostra submetida ao tratamento (II) a 358°C por 10

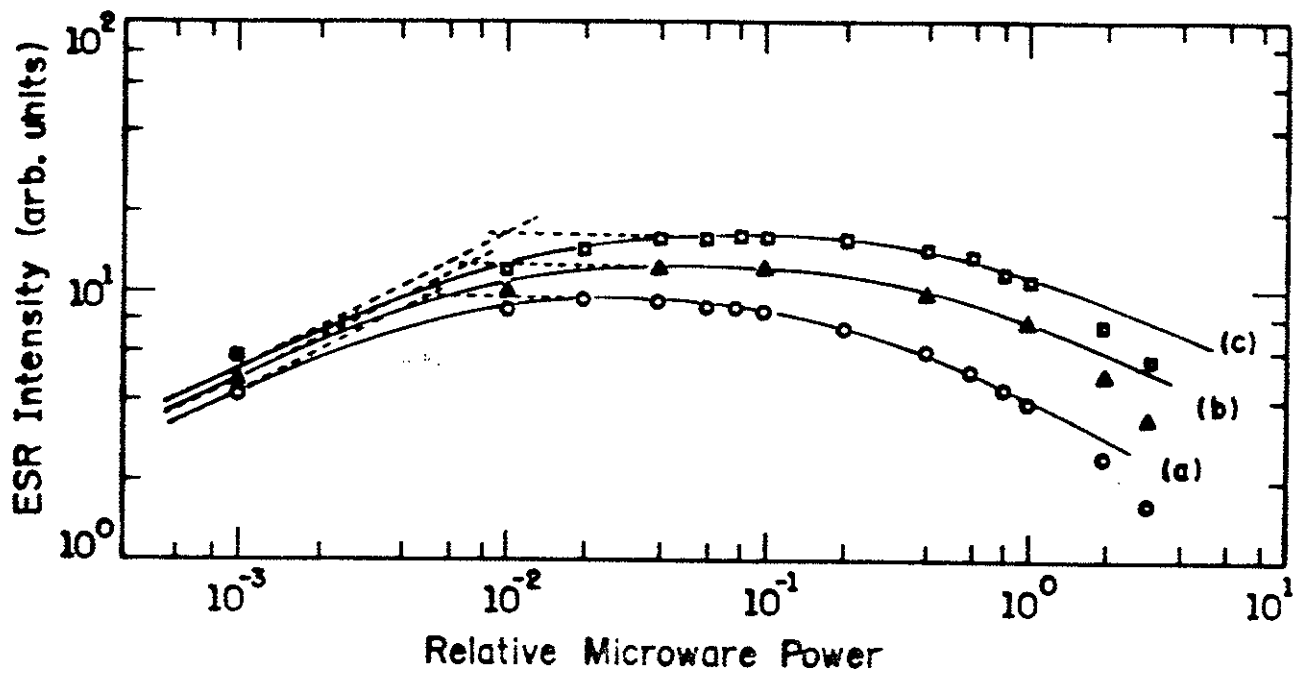


Figura 4-29. Curvas de saturação do sinal de RSE dos centros E'_1 com a potência da microonda para: (a), a amostra natural; (b) e (c), as submetidas à radiação gama com as doses de $4,2 \times 10^3$ e $8,5 \times 10^3$ Gy.

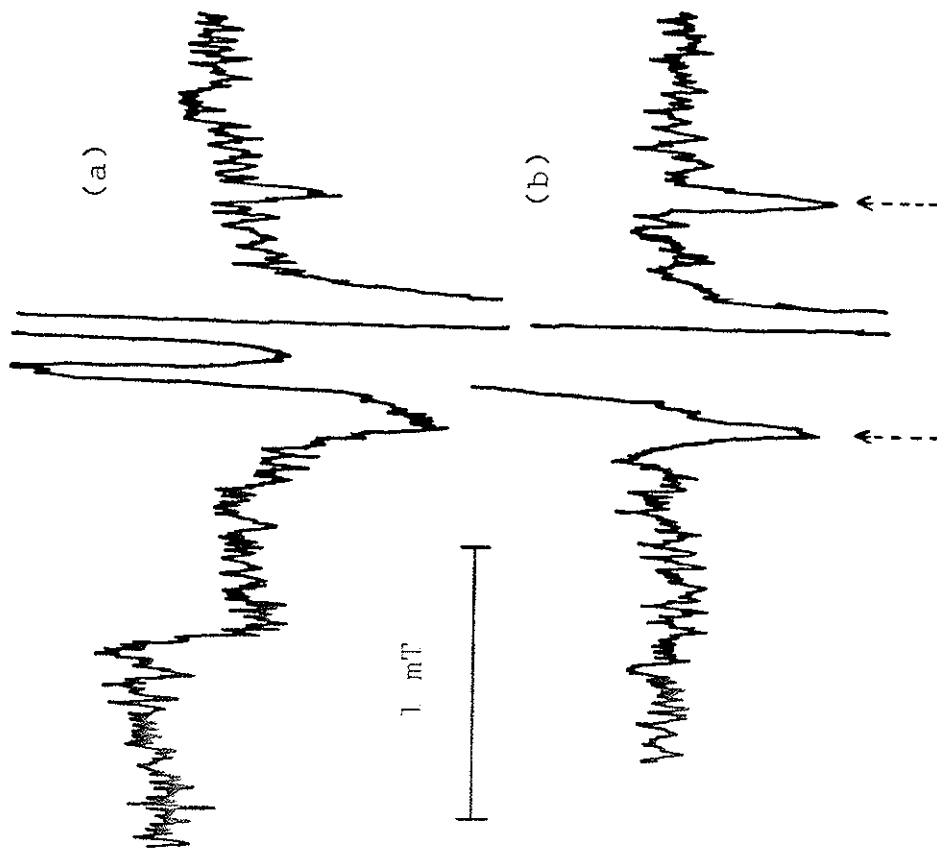


Figura 4-30. Sinais de RSE dos centros E'_{11} da amostra natural recozida a 358°C por 10 min: (a), observado com a potência de microonda de 1 mW; (b), com a de 0,01 mW. A largura de modulação foi de 0,05 mT.

minutos: a curva (a) foi registrada com a potência da microonda de 1 mW e, a (b), com a de 0,01 mW. Observam-se claramente nela duas linhas satélites dos centros E'_1 separadas de 0,84 mT, as quais já foram citadas na subseção (a) desta seção.

A figura 4-31 indica o comportamento da estabilidade térmica do sinal de RSE dos centros E'_1 (círculos vazios) e dos $[AlO_4]^\circ$ (círculos cheios) da amostra natural submetida ao tratamento (I), junto com a área da curva de emissão termoluminescente residual (quadrados) que foi calculada usando a figura 4-9. Nota-se na figura que:

- o sinal de RSE dos centros $[AlO_4]^\circ$ e a área da curva de emissão residual decaem na região de 230 a 370°C do mesmo modo. Este fato é consistente com a afirmação feita por Jani et al. [19] de que esses centros estão relacionados com a emissão termoluminescente na região de 300°C, embora haja uma discrepância entre as temperaturas em que começam os decaimentos;

- o tratamento (I) produz os centros E'_1 que podem ser associados no processo da TL até 320°C; um resultado experimental similar a este foi obtido por Jani et al. [19];

- um dos aspectos importantes nessa investigação é a coincidência entre as taxas de redução do sinal dos centros E'_1 e da área da curva de emissão na região de temperatura acima de 400°C. Este fato implica numa certa relação entre os centros E'_1 e as armadilhas responsáveis pela emissão termoluminescente nesta região de temperatura. Lembre-se que a luz termoluminescente nessa região de temperatura foi detectada completamente pelo aparelho leitor da TL.

Infelizmente não foi conseguida a medida do sinal de RSE dos centros $[AlO_4]^\circ$ nesta região de temperatura por causa de baixa razão sinal-ruído, como se vê na figura 4-32.

Foi feito um estudo do comportamento do sinal de RSE dos centros E'_1 da amostra natural submetida ao tratamento (II), para avaliar os parâmetros das armadilhas responsáveis pela curva de emissão termoluminescente acima de 400°C que pode ser usada para datação. Tal estudo foi sugerido pela dificuldade de caracterizar a curva de emissão termoluminescente nessa região de temperatura e pela correlação observada entre essa curva e o sinal de RSE dos centros E'_1 (figura 4-31).

Amostras naturais foram submetidas ao tratamento (II) em 357, 382, 409, 433, e 459°C, respectivamente. Este procedimento é equivalente à técnica de decaimento isotérmico na medida da TL. Os resultados são mostrados na figura 4-33. É claro dessa figura que o decaimento do sinal dos centros E'_1 observado a cada temperatura em função do tempo de tratamento não poderá ser explicado por um modelo simples, correspondendo à cinética de primeira ordem (decaimento exponencial). Um estudo mais detalhado será descrito no próximo capítulo, onde serão usados três modelos:

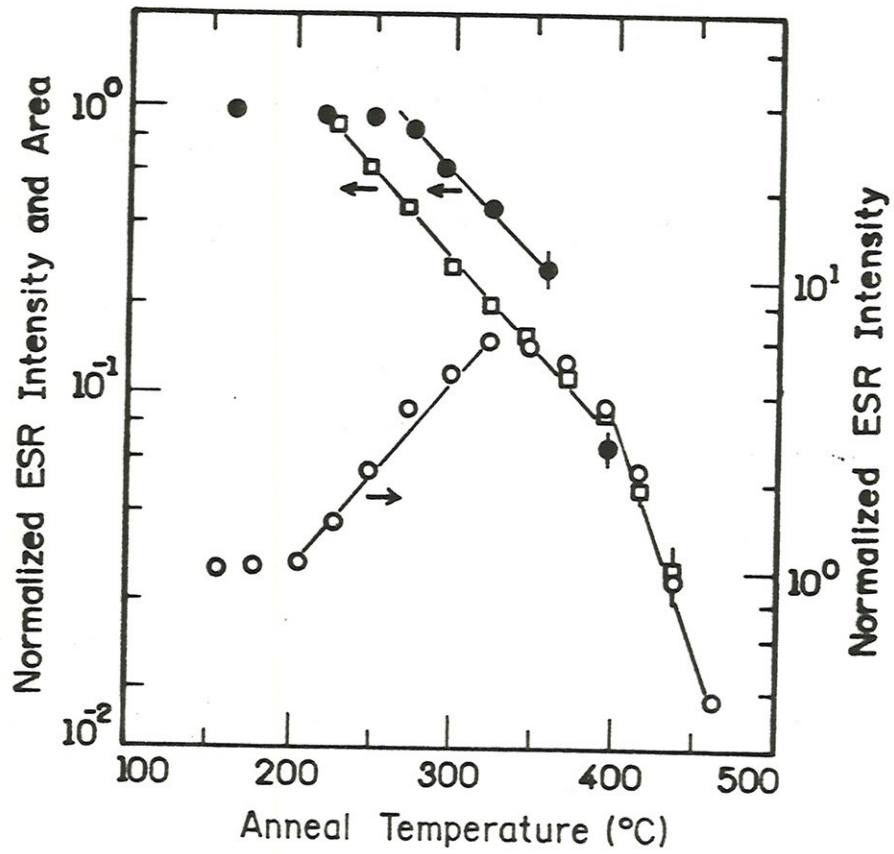


Figura 4-31. Efeito do recozimento isocrônico: centros E'_1 , círculos vazios; centros $[AlO_4]^0$, círculos cheios; área da curva de emissão termoluminescente, quadrados.

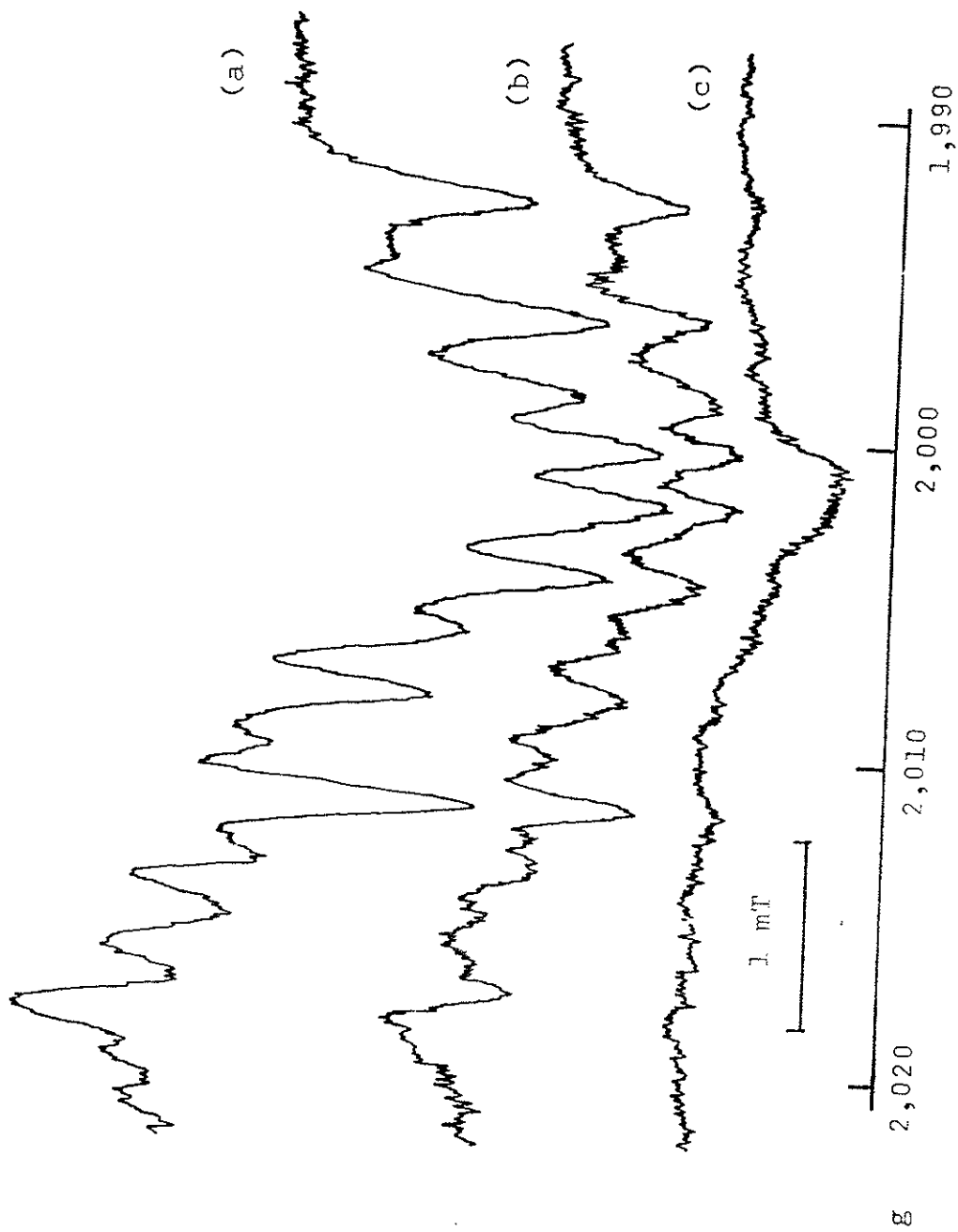


Figura 4-32. Sinais de RSE dos centros $[\text{AlO}_4]^\circ$: (a) - (c) são de amostra natural submetida ao recozimento isocrônico a 219, 324, e 396°C, respectivamente.

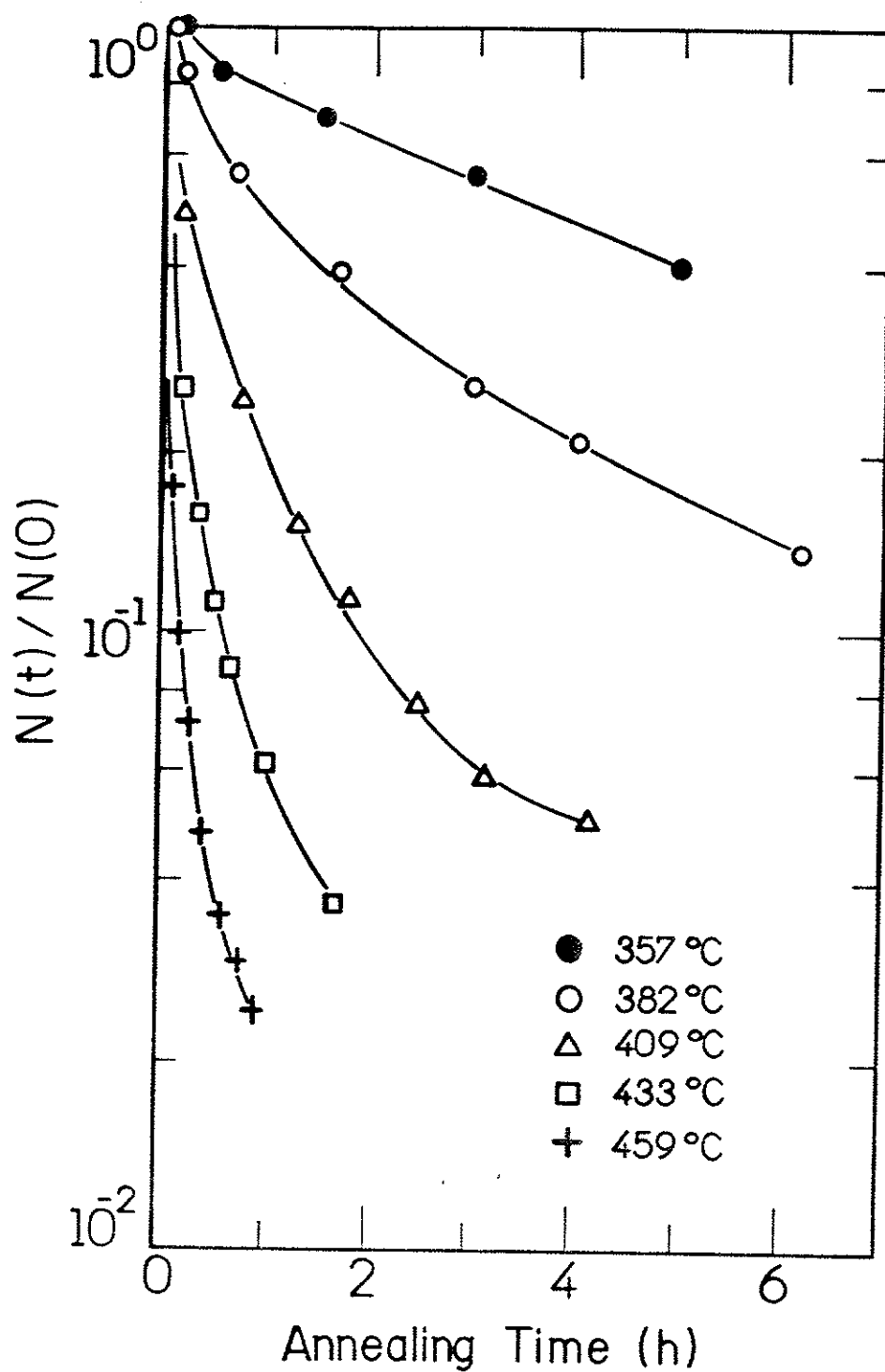


Figura 4-33. Decaimento isotérmico do sinal de RSE dos centros E'_1 em função da temperatura de recozimento.

- o modelo fenomenológico sugerido por Williams-Watt [76];

- o modelo contínuo, baseado na distribuição de energias de ativação e na cinética de primeira ordem, proposto por Watanabe e Morato [77];

- a cinética de segunda ordem, para tentar explicar esses resultados.

(d) Dependência do Sinal de RSE com a Dose Absorvida

Método de Dose Adicional

A figura 3-34 mostra quatro sinais de RSE dos centros E'_1 observados à temperatura ambiente com largura de modulação de 0,05 mT e potência da microonda de 0,1 mW: (a), a amostra natural; (b)-(d), as amostras naturais submetidas à radiação com doses adicionais de $2,1 \times 10^3$, $4,2 \times 10^3$ e $8,5 \times 10^3$ Gy respectivamente. Como pode ser visto na figura, observam-se duas linhas distintas correspondendo a $g = 2,00176$ e, $2,00049$ e $2,00029$ caracterizados pelos centros E'_1 . A figura 4-35 exibe as curvas integradas normalizadas, obtidas da figura 4-34. Com o aumento da dose absorvida, fica ambígua a linha correspondente a $g = 2,00176$.

A figura 4-36 apresenta a dependência da área da curva integrada do sinal de RSE dos centros E'_1 em função da dose absorvida; a área apresenta uma ligeira diminuição até 7×10^2 Gy e depois começa a crescer linearmente com o aumento da dose absorvida. Por outro lado, como se vê na figura 4-37, o sinal de RSE dos centros $[AlO_4]^\circ$ não mostra dependência da dose, contrariamente ao resultado relatado por Halliburton et al. [30] que observaram um crescimento desses centros com a dose absorvida.

Método de Dose com Pré-aquecimento

O sinal de RSE dos centros E'_1 de amostras naturais pré-aquecidas submetidas à radiação gama apresentou um comportamento extremamente diferente do que o observado no método anterior acima mencionado (figura 4-36). A figura 4-19 mostra a dependência da intensidade pico-a-pico do sinal de RSE dos centros E'_1 correspondente a $g = 2,00049$ e $2,00029$ (círculos cheios) em função da dose absorvida, sendo bastante semelhante ao do caso da TL medida acima de $450^\circ C$ usando o mesmo método. Este fato sugere que aconteceu alguma mudança na rede cristalina afetando a distribuição e/ou a estrutura dos defeitos após o recozimento a $510^\circ C$ durante 10 minutos.

O valor da DA obtido a partir da figura 4-19 é de 5×10^3 Gy. Cumpre salientar que as formas dos sinais de RSE dos centros E'_1 observadas são parecidas com as medidas quando se aplicar o método de dose adicional com a linha ambígua correspondendo a $g = 2,00176$.

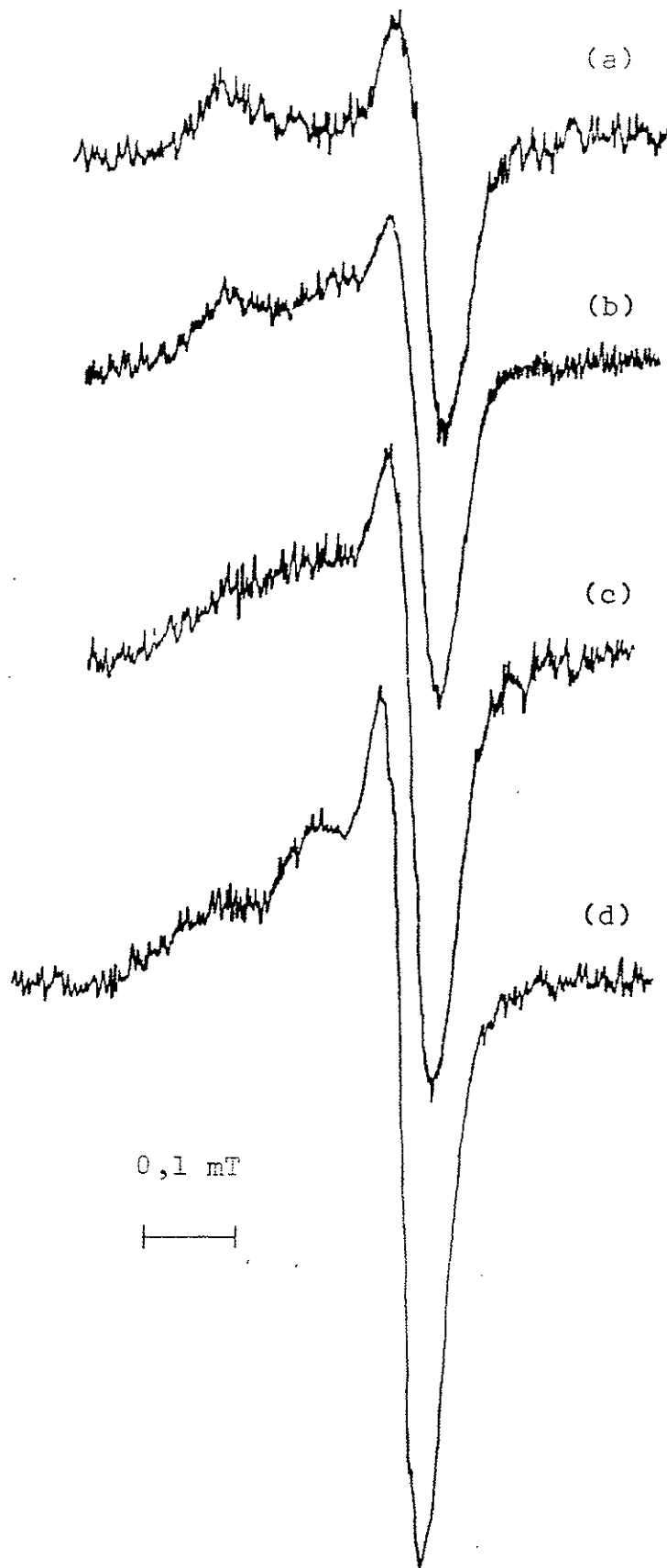


Figura 4-34. Sinais de RSE dos centros E'_1 para: (a), amostra natural; (b) - (d), amostras naturais submetidas à radiação gama com as respectivas doses de $2,1 \times 10^3$, $4,2 \times 10^3$ e $8,5 \times 10^3$ Gy.

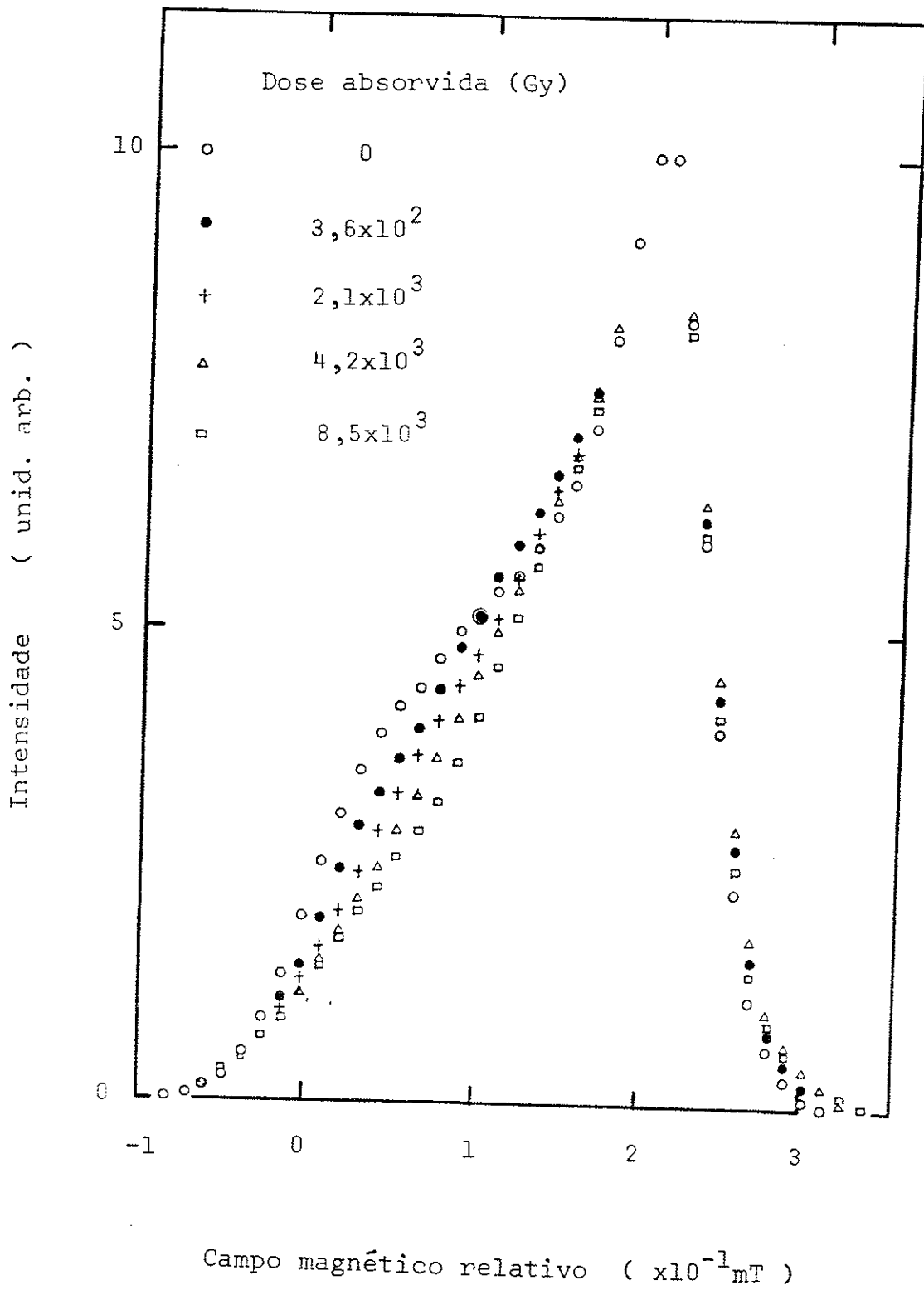


Figura 4-35. Variação na forma do sinal de RSE dos centros E'_1 .

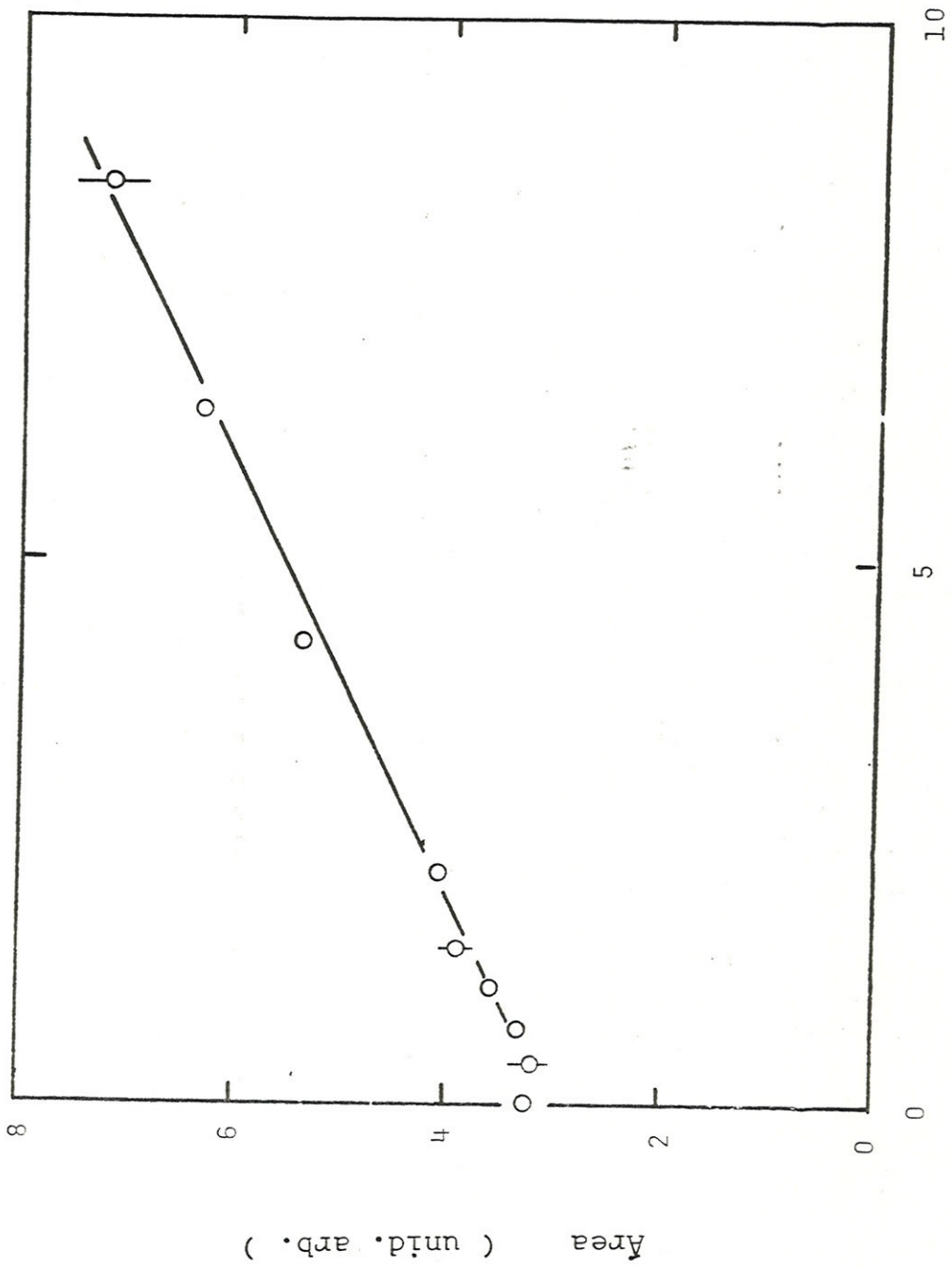


Figura 4-36. Área sob a curva do sinal de RSE dos centros E'1 da amostra natural, submetida à radiação gama.

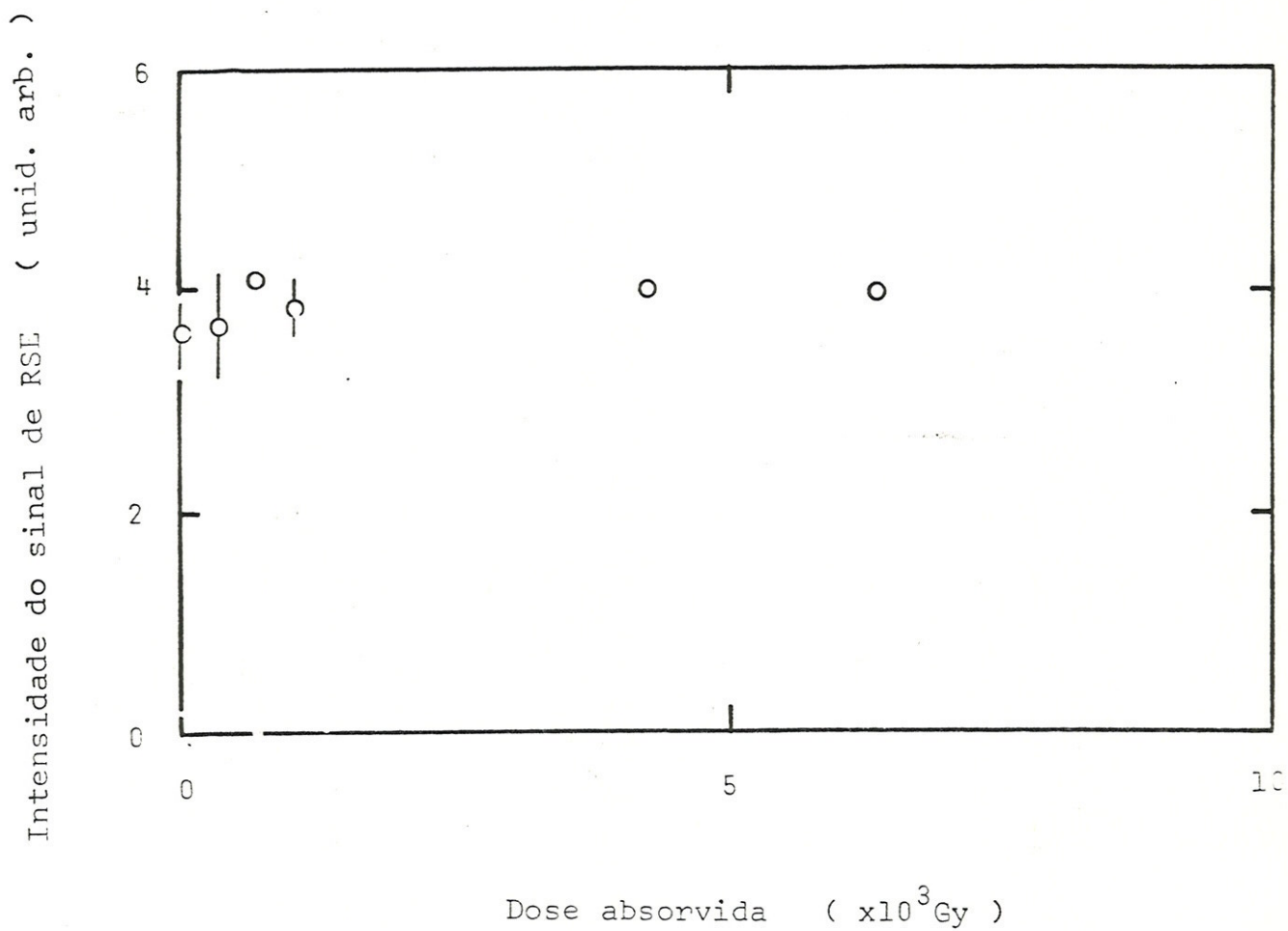


Figura 4-37. Intensidade do sinal de RSE dos centros $[AlO_4]^\ominus$ vs. dose absorvida.



Capítulo 5

DISCUSSÃO

Foram apresentados, no capítulo anterior, vários resultados interessantes relativos às propriedades dosimétricas e ao processo de produção e destruição de alguns centros responsáveis pelas mesmas no quartzo. Resumindo-os:

1. a descrição dos centros E'_1 a partir de suas propriedades do sinal de RSE:
 - (a) a forma do sinal de RSE;
 - (b) a saturação do sinal de RSE com a potência da microonda;
2. a curva de emissão termoluminescente e sua cinética;
3. o espectro da emissão termoluminescente;
4. o efeito da irradiação e a dose acumulada da radiação natural medida pelo:
 - (a) método de dose adicional;
 - (b) método de dose com pré-aquecimento;
5. a correlação entre a emissão termoluminescente e os centros de RSE;
6. o estudo da estabilidade dos centros E'_1 e a determinação dos parâmetros das armadilhas usando:
 - (a) o modelo fenomenológico sugerido por Williams-Watts;
 - (b) o modelo contínuo;
 - (c) a cinética de segunda ordem.

Neste capítulo, a discussão dos itens acima citados será aprofundada.

5-1 Descrição dos Centros E'_1

Concluiu-se que o sinal de RSE observado à temperatura ambiente na região de campo magnético correspondendo a $2,000 < g < 2,002$ é devido aos centros E'_1 pelas seguintes razões:

- os valores do fator g observados são muito próximos daqueles relatados por Silsbee^[17];
- a observação de um par de linhas satélites (figura 4-30 do capítulo 4), foi atribuída à interação hiperfina^[17,19] entre o spin eletrônico de um elétron aprisionado numa vacância de oxigênio e o spin nuclear de ^{17}O na vizinhança;
- o desaparecimento do sinal à temperatura do nitrogênio líquido, coincidiu com o fato experimental do tempo de relaxação spin-rede T_1 ficar longo para baixas temperaturas^[75], dificultando sua observação.

Nas próximas subseções serão discutidos os fatos experimentais quanto a:

(a) a forma do sinal de RSE;
 (b) a saturação do sinal de RSE com a potência da microonda,
 observados quando a amostra natural ou a pré-aquecida foi submetida à radiação gama no laboratório.

(a) Forma do Sinal de RSE

A forma do sinal de RSE desses centros da amostra natural apresenta uma característica usualmente observada em amostras policristalinas e em pó. Tais formas do sinal de RSE são observadas também na sílica amorfa^[74]. Como já foi mencionado na seção 2-2 (e) do capítulo 2, o sinal observado na simetria axial F pode ser calculado pela convolução da linha individual I e da função densidade de probabilidade f dada pela equação (2-34) do mesmo capítulo. Como simplificação, considerou-se aqui uma função Lorentziana ou Gaussiana como a forma da linha individual.

Ajuste da Forma do Sinal de RSE da Amostra Natural

No caso da Lorentziana, Searl et al.^[78] supuseram a seguinte função:

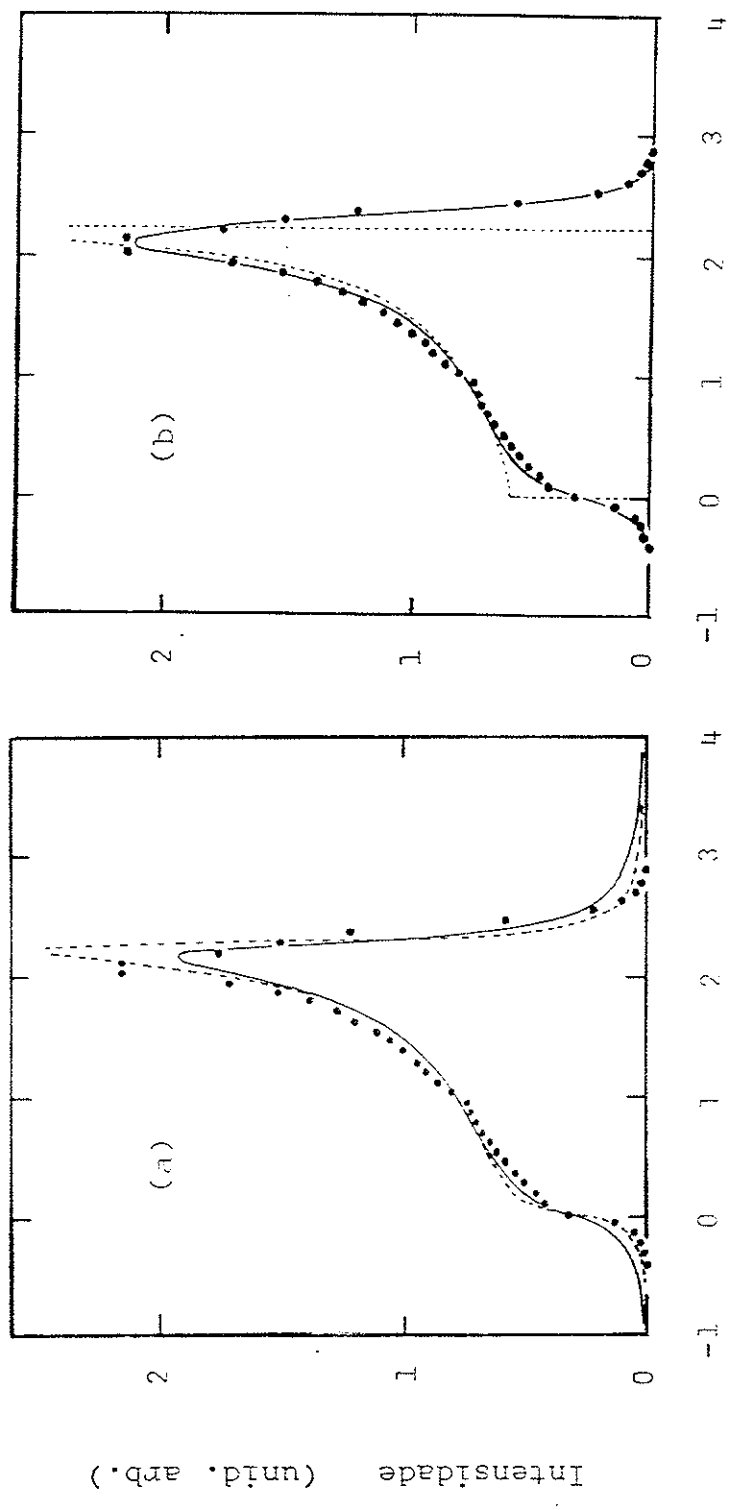
$$I = 4\pi AK/[1 + \pi^2 K^2(x - c)^2], \quad (1-1)$$

onde A é proporcional ao número total de spins, $K = 2/\pi\Delta x$, Δx , largura da linha medida em inverso do valor g, $x = \beta H/h\nu$ e $c = 1/g$. c varia com θ de acordo com a equação $c = (c_{\perp} - c_{\parallel})\cos^2\theta + c_{\parallel}$. Eles integraram I sobre todos os valores de θ e obtiveram o seguinte resultado:

$$\begin{aligned} F &= \int_0^{\pi/2} 8\pi AK \sin\theta d\theta / [1 + \pi^2 K^2(x - c)^2] \\ &= \int_{c_{\parallel}}^{c_{\perp}} 8\pi AK \sin\theta (d\theta/dc) dc / [1 + \pi^2 K^2(x - c)^2] \\ &= (A/ps) \{ a\pi/2 + \text{atan}^{-1}[(p^2 - s)/2bp] \} \\ &\quad + (b/2) \ln[(p^2 + 2ap + s)/(p^2 - 2ap + s)], \quad (1-2) \end{aligned}$$

onde $y = x - c$, $d = 1/\pi K$, $s = (y^2 + d^2)^{1/2}$, $p = |c_{\perp} - c_{\parallel}|^{1/2}$, $a = [(s/2) \pm (y/2)]^{1/2}$, $b = [(s/2) \mp (y/2)]^{1/2}$ onde o sinal superior mantém-se para com $c > c_{\parallel}$ e o inferior para $c_{\parallel} < c_{\perp}$.

No presente trabalho foram adotados $g_{\perp} = 2,0018$ e $g_{\parallel} = 2,0004$ ($c_{\perp} < c_{\parallel}$). A figura 5-1 (a) apresenta dois ajustes calculados usando a equação (1-2): a linha pontilhada, para a largura da linha individual de $\Delta w_L = 0,013$ mT; a linha



Campo magnético relativo ($\times 10^{-1}$ mT)

Figura 5-1. Ajustes do sinal de RSE dos centros E'_{11} pela convolução da função densidade de probabilidade e da linha individual: (a), Lorentziana e (b), Gaussiana. Linhas pontilhada e cheia em (a) são para as larguras da linha individual $\Delta\omega_L$ igual a 0,013 e 0,026 mT, respectivamente. Linha cheia em (b) é para a largura $\Delta\omega_G = 0,026$ mT. Os pontos em (a) e (b) representam o sinal de RSE observado e linha pontilhada em (b), a função densidade de probabilidade.

cheia, para $\Delta w_L = 0,026$ mT, e os pontos são os experimentais.

No caso da função Gaussiana Hughes e Rowland^[79] calcularam a convolução da função de forma f e da linha individual I :

$$\begin{aligned} I(x, y) &= (1/\Delta w_G \pi^{1/2}) \exp[-(y - x)^2 / (\Delta w_G)^2], \\ f(x) &= (1 + 2x)^{-1/2}, \\ F(y) &= \int_{-0,5}^{+1,0} I f dx. \end{aligned} \tag{1-3}$$

Eles usaram a regra de Simpson para calcular a integral acima sendo seus resultados tabelados em função de Δw_G e y . A figura 5-1(b) indica o melhor ajuste (curva cheia) com a largura da linha individual de $\Delta w_G = 0,026$ mT, junto com a função densidade de probabilidade f (pontilhada).

Comparando os dois casos mostrados na figura 5-1, concluiu-se que a função Gaussiana como a forma da linha individual fornece o melhor ajuste. Entretanto, o valor encontrado da largura da linha individual neste caso é maior do que aquele obtido no quartzo puro sintético (aproximadamente 0,01 mT). Causas possíveis desse alargamento podem ser variações espaciais no ambiente e/ou modificações na estrutura dos centros por imperfeições cristalinas ou impurezas. Lembre-se que a largura da linha individual dos centros E' observada na sílica amorfa é de em torno de 0,02 mT^[74] comparável com o valor obtido neste trabalho.

Mudança na Forma do Sinal de RSE

Como foi mencionado na subseção 4-2 (d) do capítulo 4, o sinal de RSE dos centros E'_1 da amostra natural mudou notavelmente sua forma, ou seja, a ambigüidade da linha correspondente a $g = 2,00176$, quando:

- a amostra natural foi submetida à radiação gama com doses absorvidas acima de $\approx 3 \times 10^3$ Gy (figuras 4-34 e 4-35);
- a amostra pré-aquecida foi submetida à radiação gama, sendo impossível ajustá-la com as expressões acima usadas.

Tais fatos são considerados como devido ao aparecimento de características do quartzo natural não individual mas geral, conclusão essa chegada pela discussões privadas com um pesquisador participante no "Third International Symposium on ESR Dosimetry and Applications", Gaithersburg, USA, 1991. Como explicação dessa mudança, não se pode descartar uma hipótese de centros E'_1 modificados serem formados.

(b) Saturação do Sinal com a Potência da Microonda

Acredita-se no quartzo sintético puro que:

- o sinal de RSE dos centros E'_1 é inhomogêneo^[75], fato esse confirmado pelo surgimento de um buraco no sinal devido à excitação seletiva pela microonda;

- o tempo de relaxação spin-rede T_1 dos centros E'_1 , estendendo-se sobre seis ordens de magnitude na região de temperatura de 1,3 a 250 K, é interpretado em termos de "cross relaxation", processos diretos, e processos de Raman^[75]. O valor desse T_1 à temperatura ambiente é de 2×10^{-4} s^[80], gerando a ocorrência de saturação do sinal de RSE dos centros E'_1 a baixos níveis da potência da microonda^[75];

- o tempo de relaxação spin-spin T_2 dos centros E'_1 é constante e igual a 4×10^{-5} s, independentemente das temperaturas de 4,2, 77 e 300 K^[80].

Informações sobre a inhomogenidade do sinal de RSE e os tempos de relaxação T_1 e T_2 para os centros E'_1 podem ser obtidas por um estudo da saturação do sinal em função da potência da microonda incidente na amostra. Exemplos típicos da curva de saturação medida à temperatura ambiente são mostrados na figura 5-2 para: (a), a amostra natural; (b) e (c), as submetidas à radiação gama com as respectivas doses absorvidas de $4,2 \times 10^3$ e $8,5 \times 10^3$ Gy.

Observa-se claramente da figura que:

- nenhuma curva reproduz a esperada para o alargamento inhomogêneo (curva pontilhada) nem homogêneo (tracejada);

- a irradiação desloca a curva de saturação para a região de altas potências da microonda, variando a intensidade do sinal;

- o recozimento em si causa somente o deslocamento dessa curva na direção do eixo da intensidade.

Como foi mencionado na seção 2-2 (d) do capítulo 2, Castner^[64] mostrou a forma teórica geral para a intensidade do sinal de RSE V_R em função do campo magnético da microonda H_1 , representada pela equação (2-22) do capítulo 2:

$$V_R \propto [X/(1 - X^2)^{1/2}] \exp[a^2(1 + X^2)] \times \{1 - \phi(a[1 + X^2]^{1/2})\}, \quad (1-4)$$

$$\phi(b) = (2/\pi^{1/2}) \int_0^b \exp(-y^2) dy$$

onde $X = (H_1/2)(T_1 T_2)^{1/2}$ e a é a razão da largura do pacote de spin pela do sinal observado.

As três curvas na figura foram ajustadas usando essa expressão e as tabelas de funções dadas por Jahnke e Emde^[84]; os valores encontrados do parâmetro a foram 0,2 para a curva (a) e 0,1 para as demais. Segundo Castner, o valor do produto de T_1 e T_2 pode ser determinado com o seguinte procedimento:

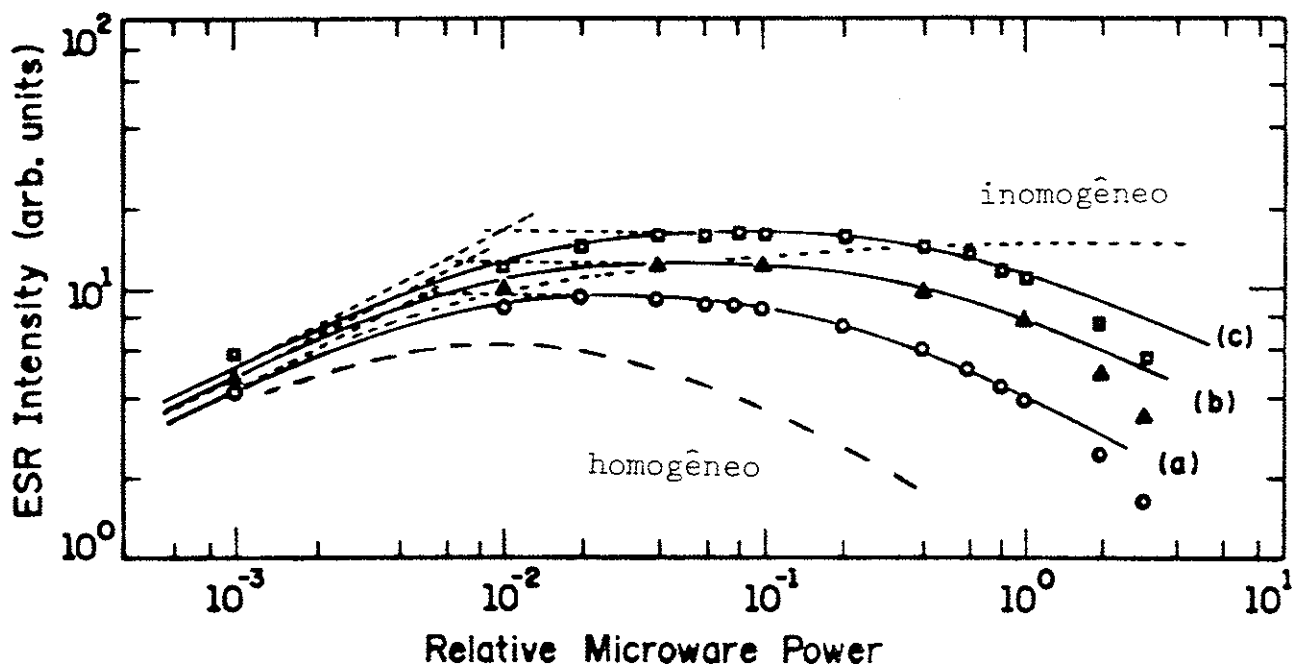


Figura 5-2. Ajustes das curvas de saturação para: (a), a amostra natural; (b) e (c), as irradiadas com doses absorvidas adicionais de $4,2 \times 10^3$ e $8,5 \times 10^3$ Gy, respectivamente. São mostradas também as curvas de saturação para os alargamentos inogêneo e homogêneo ajustadas na curva (a).

1) determinar o ponto de intersecção da linha de crescimento do sinal abaixo da saturação com a linha horizontal tangente ao máximo da curva de saturação (essas duas linhas são mostradas para cada curva na figura);

2) achar o valor da intensidade do campo magnético H_1 referente à microonda, correspondendo ao ponto de intersecção acima;

3) calcular o valor do produto de T_1 e T_2 , usando o valor de H_1 obtido acima e a relação mantida no ponto de intersecção; $\gamma^2 H_1 T_1 T_2 = 1$.

Portanto, é indispensável a determinação de H_1 na posição da amostra dentro da cavidade para a discussão quantitativa sobre os tempos de relaxação. A intensidade de H_1 pode ser calculada utilizando além da potência da microonda incidente, o valor Q e o volume da cavidade, o coeficiente de reflexão da potência da microonda na cavidade e a frequência da microonda. Infelizmente, não há condições no momento para se medir a maior parte dessas quantidades.

Todavia, pode-se estimar qualitativamente a partir da figura que:

i) o valor do produto de T_1 e T_2 quase dobra pela irradiação da amostra natural com a dose absorvida de $8,5 \times 10^3$ Gy;

ii) o recozimento não afeta esse valor.

O fato relativo ao item i) não pode ser explicado apenas pelo fato dos tempos de relaxação T_1 e T_2 para os centros E'_1 do quartzo se manterem constantes como mencionado no início dessa subseção. Entretanto, tal fato possui importância na datação por RSE usando os centros E'_1 , pois significa que a potência da microonda influi na intensidade do sinal que é função da dose absorvida.

5-2 Curva de Emissão Termoluminescente e Sua Cinética

A amostra natural apresenta um pico distinto a 295°C (à taxa de aquecimento linear de $2,8^\circ\text{C/s}$) na curva de emissão termoluminescente com uma cauda na região de altas temperaturas (figura 4-1 do capítulo 4). Este pico é inexplicável pelas cinéticas de primeira e de segunda ordens dentro do modelo de armadilhas monoenergéticas, pois os resultados obtidos através das seguintes técnicas [referidas na seção 4-1 (b) do capítulo 4]:

- várias taxas de aquecimento linear;
- decaimento isotérmico;
- aquecimento hiperbólico,

não obedecem as equações características dessas cinéticas. Este fato e o resultado experimental do efeito do recozimento isocrônico na TL natural [referido na seção 4-1 (c) e na figura 4-9 do capítulo 4] levaram a conclusão de que tal curva é uma consequência da sobreposição de vários picos de emissão.

O valor de E obtido com a técnica "fractional glow", que é aplicável nesse caso, em função da temperatura na curva de emissão onde a observação foi feita apresenta um

crescimento a partir de $E = 1,3$ eV com o aumento da temperatura, ficando constante e igual a $(1,82 \pm 0,04)$ eV na região de temperaturas superiores a 320°C (figura 4-8 do capítulo 4).

5-3 Espectro da Emissão Termoluminescente

O espectro da emissão termoluminescente entre 250 e 400°C tanto da amostra natural quanto das irradiadas consiste, pelo menos, de duas bandas (figuras 4-20 e 4-21) representadas pelas:

- componentes da emissão de 380 e 405 nm que desaparecem a 400°C (à taxa de aquecimento linear de $3,2^{\circ}\text{C}$), mostrando um pico em 300°C (banda-1);

- componentes de 515 , 577 , 600 e 620 nm que extinguem-se também a 400°C , com um pico em 320°C (banda-2).

É interessante lembrar que a emissão termoluminescente acima de 400°C aparece apenas nas curvas de emissão monocromáticas de 405 e 455 nm (figuras 4-20 e 4-21) para todas as amostras e que o sistema óptico pertencente ao aparelho leitor da TL utilizado nas demais medidas detecta a luz nessa faixa de comprimento de onda (figura 3-4 do capítulo 3).

Ver-se-á na próxima seção que essas duas bandas revelam comportamentos distintos quando a amostra natural é submetida à radiação gama do ^{60}Co .

5-4 Efeito da Irradiação e Dose Acumulada da Radiação Natural

(a) Método de Dose Adicional

Sinal de RSE

Foram observadas duas etapas na variação da intensidade do sinal de RSE dos centros E'_1 em função da dose absorvida, conforme pode ser visto na figura 5-3; a primeira na região da dose absorvida até 1×10^3 Gy é caracterizada por um ligeiro decréscimo e depois a recuperação para a intensidade inicial, e a segunda por um crescimento linear acima dessa dose absorvida.

É sabido que irradiação com raios-X ou gama em si não produz diretamente os centros E'_1 no quartzo sintético puro e que o aquecimento posterior desse quartzo irradiado até 300°C induz o aparecimento dos centros. Halliburton et al. [19] introduziram a idéia da existência de um precursor do centro, cuja substância física ainda não é conhecida, para explicar este fenômeno. No presente trabalho supõe-se que a formação dos centros E'_1 a partir dos precursores durante a irradiação com raios gama à temperatura ambiente é estabilizada pela rede cristalina da amostra.

Por outro lado, Mitchell et al. [82] analisaram a curva de formação dos centros F em KCl por raios-X. Segundo eles, vacâncias aniônicas produzidas pela irradiação à temperatura

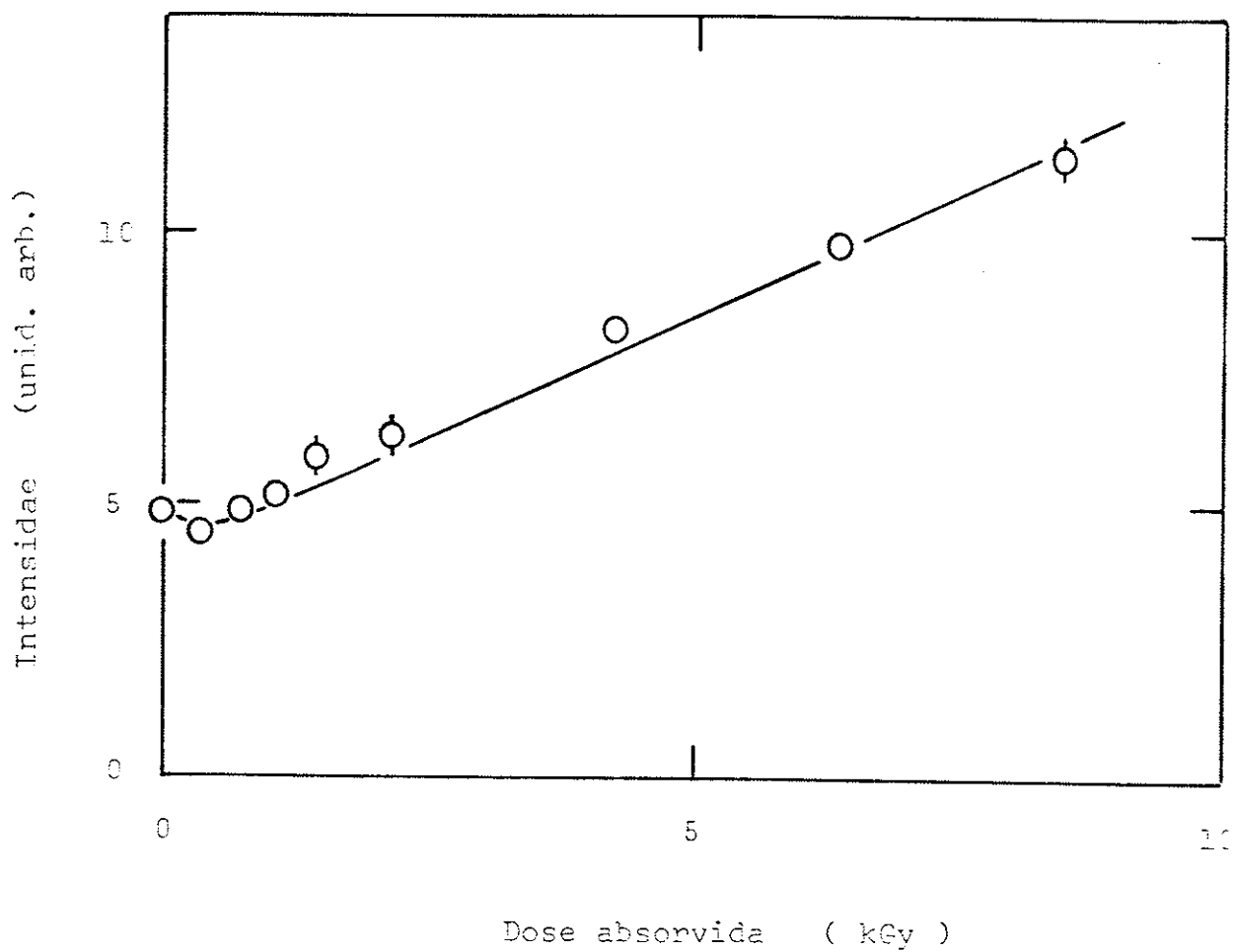


Figura 5-3. Ajuste da curva da intensidade do sinal de RSE dos centros E'_1 em função da dose absorvida.

ambiente capturam elétrons, formando centros F durante a irradiação. Simultaneamente os centros F produzidos e existentes antes da irradiação podem ser destruídos pela irradiação.

Combinando o conceito do precursor e o modelo proposto por Mitchell et al., foi ajustada tentativamente a curva mostrada na figura 5-3. Considerem-se que:

- os precursores (P) são produzidos com uma taxa a pela irradiação à temperatura ambiente e tornam-se centros E'_1 (N) com uma outra taxa c ;

- simultaneamente os centros E'_1 produzidos e existentes antes da irradiação decaem com uma taxa b .

Formalizando esse mecanismo, tem-se

$$dN/dt = cP - bN \quad (N = N_i \text{ a } t = 0), \quad (4-1)$$

$$dP/dt = a - dN/dt \quad (P = P_i \text{ a } t = 0). \quad (4-2)$$

Somando as duas equações, obtem-se

$$d(N + P)/dt = a. \quad (4-3)$$

Então,

$$N + P - (N_i + P_i) = at, \quad (4-4)$$

$$dN/dt + (c + b)N = cat + (N_i + P_i)c. \quad (4-5)$$

A solução da equação derivada acima é dada por:

$$N = N_i + a^*t - b^*[1 - \exp(-c^*t)], \quad (4-6)$$

onde $a^* = ac/(b + c)$, $b^* = [a^* - c(N_i + P_i) + (b + c)N_i]/(b + c)$, e $c^* = (b + c)$.

A figura 5-3 apresenta o ajuste (linha cheia) razoável obtido pela equação acima.

Emissão Termoluminescente

A área do espectro da emissão termoluminescente na região de temperatura entre 250 e 400°C apresentou supralinearidade (figura 4-23 do capítulo 4), as componentes do espectro de 450, 515 e 577 nm exibiram supralinearidade, enquanto que as demais mostraram linearidade (figura 4-22). A partir dessas observações concluiu-se que:

- a banda-1 consistindo das componentes do espectro de 380 e 405 nm mostra linearidade;

- a banda-2 das componentes de 450 a 620 nm pode ser separada em duas partes, dependendo das características de linearidade e de supralinearidade.

O aparelho leitor da TL utilizado nas medidas exceto a do espectro da emissão detecta somente a luz na faixa de comprimento de onda de 350 a 480 nm (figura 3-4 do capítulo 3), sendo observadas a banda-1 inteira e uma parte da banda-2 com a característica de supralinearidade. A intensidade da emissão termoluminescente em função da dose absorvida, medida com o aparelho acima referido a temperatura da curva de emissão até 400°C onde essa observação foi realizada (figuras 4-11 a 4-15) mostrou naturalmente supralinearidade.

Os resultados obtidos dessa medida são os seguintes:

i) a intensidade da emissão termoluminescente cresce linearmente até doses absorvidas de 1×10^3 Gy;

ii) os pontos de intersecção das curvas de crescimento da supralinearidade (diferença entre a intensidade termoluminescente observada e aquela que corresponderia a um crescimento linear) com o eixo da dose absorvida ficaram ao redor de 1×10^3 Gy, independentemente das temperaturas de observação.

A taxa de crescimento da intensidade referente ao item i) acima (crescimento-1) decresce com o aumento da temperatura de observação (triângulos vazios na figura 4-17). A outra associada com o item ii) (crescimento-2) apresenta um valor máximo a 315°C (triângulos cheios na mesma figura), valor este superior a qualquer um dos encontrados para as taxas de crescimento lineares, implicando numa mudança na posição do pico de emissão de 295 a 315°C quando a amostra natural foi irradiada com doses acima de 3×10^3 Gy. Note-se que as temperaturas de pico de 295 e 315°C observadas nessa medida coincidem respectivamente com as dos picos das bandas-1 e -2 no espectro de emissão (300 e 320°C), podendo ser atribuídas as diferenças de 5°C nas temperaturas dos picos correspondentes à diferença das taxas de aquecimento linear adotadas (3,2°C/s na medida do espectro da emissão e 2,8°C nas demais medidas).

Dessa maneira, conclui-se que:

- o procedimento de ajustar a supralinearidade mostrada nas figuras 4-11 a 4-15 pela soma de dois crescimentos lineares é justificado.

- o crescimento-1 está relacionado com o comportamento da banda-1 em relação à radiação e o crescimento-2, com o da banda-2;

Por outro lado, a DA determinada pelo ponto de intersecção do crescimento-1 com o eixo da dose absorvida em função da temperatura de observação cresce com o aumento da temperatura e fica constante acima de 400°C e igual a $1,4 \times 10^4$ Gy (figura 4-17). Esse procedimento é equivalente ao "plateau test" proposto por Aitken^[43]. Segundo ele, um "good plateau" tem sido usado para mostrar a aplicabilidade de cinética simples na análise da TL e o afastamento do desvanecimento anômalo na curva de emissão termoluminescente. Cumpre lembrar que a luz da emissão

termoluminescente acima de 400°C é detectada pelo aparelho leitor da TL usado nas medidas exceto as dos espectros de emissão. Na seção 5-6 discutir-se-á a estabilidade da curva de emissão TL nessa região de temperatura.

(b) Método de Dose com Pré-aquecimento

Sinal de RSE e Emissão Termoluminescente

A intensidade do sinal de RSE dos centros E'_1 em função da dose absorvida (figura 4-19 do capítulo 4) exibe um comportamento anômalo e completamente diferente do que o observado com o método de dose adicional. É interessante notar que a intensidade da emissão termoluminescente medida acima de 422°C também mostra um comportamento bastante semelhante em função da dose absorvida (na mesma figura), fortalecendo supostamente a correlação entre os dois como foi mencionado na seção 4-2 (c) do capítulo 4 e será discutido em detalhe na próxima seção.

Comparando-se a curva de crescimento das intensidades da emissão termoluminescente obtida pelo método de dose adicional com a observada pelo método de dose com pré-aquecimento, nota-se um aumento da sensibilidade termoluminescente quando se utiliza este último método. Tal aumento induzido pelo recozimento da amostra anteriormente irradiada com uma alta dose da radiação (pré-dose) ocorre em vários materiais, quartzo, TLD-100, etc.. Fleming observou e relatou um complexo aumento da sensibilidade do pico de 375°C do quartzo (por exemplo, 340 vezes de aumento para a pré-dose de 1×10^4 Gy), sendo atribuído a defeitos produzidos pelos efeitos combinados da dosagem e do aquecimento^[84]. No presente trabalho com uma pré-dose de 1×10^4 Gy não foi observado aumento semelhante ao relatado por Fleming.

5-5 Correlação entre a Emissão Termoluminescente e os Centros de RSE

Foi feito um estudo do efeito do recozimento isocrônico da amostra natural para observar os comportamentos dos centros E'_1 e $[\text{AlO}_4]^{\circ}$ e estabelecer uma possível correlação entre eles e a curva de emissão termoluminescente. Descobriu-se que:

1) o sinal de RSE dos centro $[\text{AlO}_4]^{\circ}$ (círculos cheios na figura 4-31 do capítulo 4) começa a decair com o aumento da temperatura de recozimento a partir de 250°C desaparecendo a 400°C . Tal fato leva a supor que existe uma correlação entre os centros referidos e as bandas-1 e -2 citadas na seção 5-3, concordando com a afirmação feita por Jani et al.^[31] referente à contribuição desses centros para o pico de emissão termoluminescente de 300°C . Ambos, porém, não mostram uma relação direta, porque o sinal de RSE dos centros $[\text{AlO}_4]^{\circ}$ não apresenta dependência da dose absorvida (figura 4-37) contrariamente ao resultado experimental relatado por Halliburton et al.^[30], enquanto que a

intensidade da emissão termoluminescente aumenta com a dose [ver a seção 5-4 (a)].

2) o sinal de RSE dos centros E'_1 e a área sob a curva de emissão termoluminescente residual decrescem do mesmo jeito acima de 370°C como mostra a figura 5-4, indicando uma possível correlação entre os centros E'_1 e armadilhas responsáveis pela emissão termoluminescente nessa região de temperatura. Este é um dos resultados importantes do presente trabalho.

Através de um estudo de decaimento isotérmico do sinal de RSE dos centros E'_1 , tentar-se-á obter, na próxima seção, mais informações sobre a estabilidade térmica da curva de emissão termoluminescente acima de 400°C que foi utilizada para a determinação da DA.

5-6 Estabilidade dos centros E'_1 e Determinação dos Parâmetros das Armadilhas

Os resultados obtidos pelo estudo de decaimento isotérmico do sinal de RSE dos centro E'_1 da amostra natural mostram alguma curvatura no decaimento da intensidade do sinal em função do tempo de recozimento (figura 4-33), que não podem ser explicadas pela cinética de primeira ordem (decaimento exponencial). Para ajustá-las foram testados os seguintes modelos:

(a) o modelo fenomenológico sugerido por Williams-Watts^[76];

(b) o modelo contínuo^[77] baseado na distribuição Gaussiana de energias de ativação e na cinética de primeira ordem;

(c) a cinética de segunda ordem.

(a) Modelo Fenomenológico Sugerido por Williams-Watts^[76]

O estudo recente da relaxação em materiais amorfos revela que a maioria dos fenômenos de relaxação é caracterizada pelas seguintes funções empíricas de decaimento^[76,83]:

$$f(t) = t^{n-1} \exp[-(t/\tau)^n], \quad (6-1)$$

$$f(t) = t^{-m}, \quad (6-2)$$

onde τ é o tempo efetivo de decaimento, $0 \leq n \leq 1$, e m é uma constante positiva.

Foi usada a primeira função acima sugerida por Williams-Watts, pois a segunda não ajustou todas as curvas de decaimento observadas a 357 , 382 , 409 , 433 e 459°C . A figura 5-5 mostra esse resultado; os tempos efetivos de decaimento e os fatores de n obtidos pelos ajustes com a equação (6-1) são mostrados na tabela abaixo.

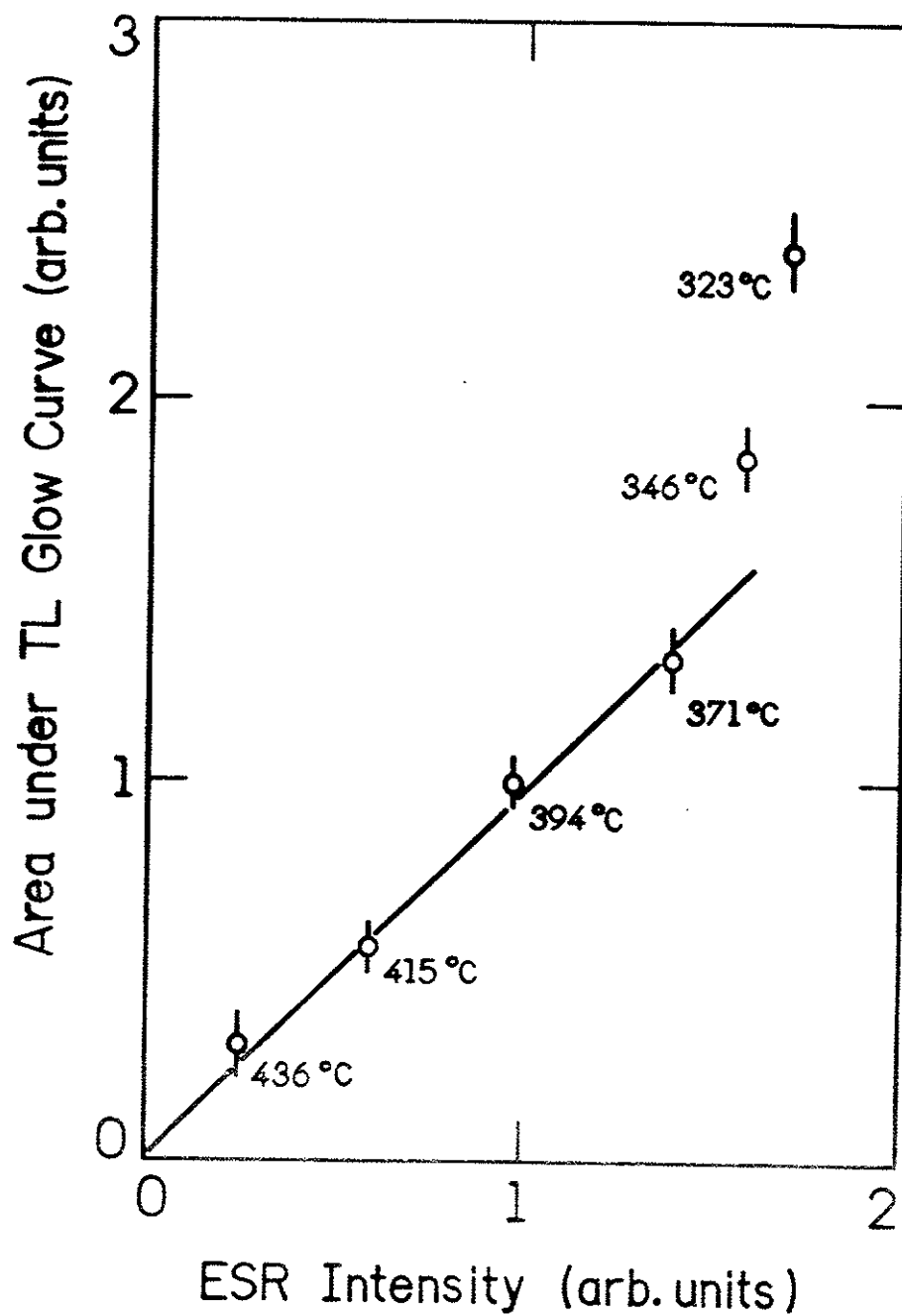


Figura 5-4. Relação entre a área sob a curva de emissão termoluminescente residual e a intensidade do sinal de RSE dos centros E'_1 , da amostra natural submetida ao recozimento isocrônico.

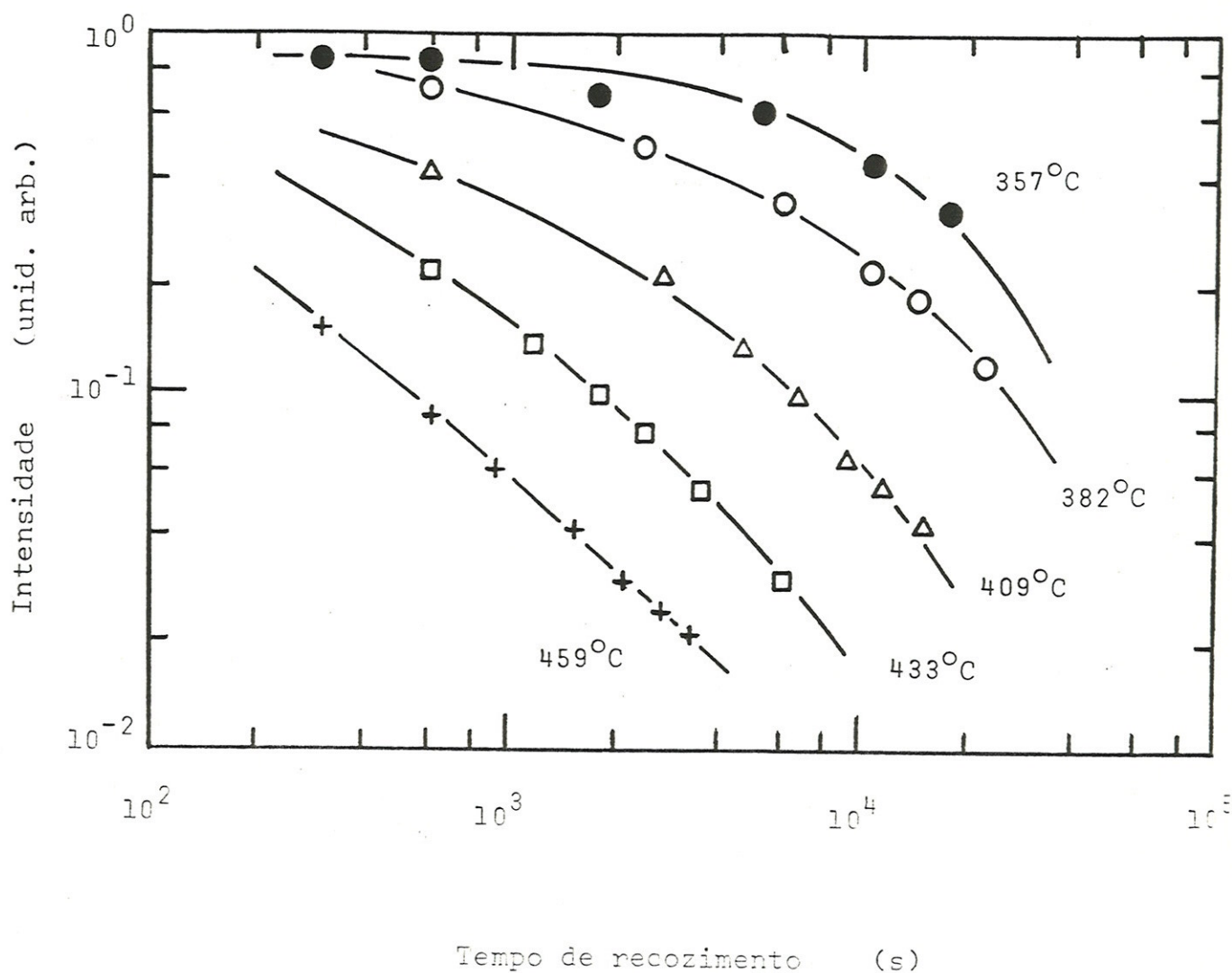


Figura 5-5. Ajustes das curvas de decaimento isotérmico do sinal de RSE dos centros E'_1 pelo modelo sugerido por Williams-Watts.

Temperatura de recozimento (K)	n	r (s)
357	1,0	$1,8 \times 10^4$
382	0,8	$2,0 \times 10^4$
409	0,7	$8,3 \times 10^3$
433	0,5	$5,5 \times 10^3$
459	0,3	-

Supondo que $1/r$ é dado por $s \cdot \exp(-E/kT)$, onde s e E são independentes da temperatura, foram determinados os valores de E e s iguais a 1,03 eV e $4,44 \times 10^3$ s.

(b) Modelo Contínuo

Este modelo sugerido por Watanabe e Morato^[77] baseia-se na idéia de que o decaimento não-exponencial surge da sobreposição de decaimentos exponenciais devido à distribuição de tempos de vida, assume uma distribuição Gaussiana relativa à energia de ativação centrada em E_0 e a cinética de primeira ordem. Segundo eles, tomando o número de centros num intervalo de energia de ativação ΔE por ΔN , a sua variação em função do tempo de recozimento t é dada por:

$$d(\Delta N)/dt = -s(\Delta N) \exp(-E/kT). \quad (6-3)$$

A solução desta equação é igual a

$$\Delta N = \Delta N(0) \exp[-st \cdot \exp(-E/kT)], \quad (6-4)$$

onde $\Delta N(0)$ é o número inicial dos centros existentes no intervalo de ΔE . $\Delta N(0)$ obedece à distribuição Gaussiana descrita por: N_0 , o número inicial total dos centros; E_0 , a posição da distribuição máxima; σ , o desvio padrão, sendo expressa por:

$$\Delta N(0) = (N_0 / \sqrt{2\pi} \sigma) (\Delta E) \exp[-(E - E_0)^2 / 2\sigma^2]. \quad (6-5)$$

Portanto, o número total de centros no instante t é dado por:

$$N = \int \Delta N$$

$$= [N_0 / \sqrt{2\pi} \sigma] \int \exp[-(E - E_0)^2 / 2\sigma^2 - st \cdot \exp(-E/kT)] dE. \quad (6-6)$$

O cálculo numérico da equação (6-6) para ajustar as curvas de decaimento foi executado, variando E_0 de 1,4 a 2,4 eV em

etapas de 0,2 eV, s entre 10^6 e 10^{18} s^{-1} , e $\sigma = 5, 10, 15$ e 20% de E_0 . Os melhores ajustes fornecem $E_0 = 1,8$ eV, $\sigma = 0,05E_0$ e $s = 2 \times 10^{10}$ s^{-1} , podendo ser vistos na figura 5-6.

(c) Cinética de Segunda Ordem

O processo é caracterizado pela equação (1-14) do Capítulo 2:

$$dN/dt = -N^2 s' \exp(-E/kT).$$

A solução é dada por:

$$N(0)/N(t) = 1 + N(0)s't \cdot \exp(-E/kT). \quad (6-7)$$

O gráfico de $N(0)/N(t)$ em função do tempo de recozimento fornece o valor do coeficiente $N(0)s' \exp(-E/kT)$ a uma determinada temperatura T. O valor de E pode ser encontrado através da dependência do coeficiente com a temperatura. Note-se que é impossível avaliar o valor de s' , não sendo conhecido o valor absoluto de $N(0)$. A figura 5-7 exhibe os melhores ajustes obtidos pela equação (6-7), com os seguintes valores: $E = 2,05$ eV e $N(0)s' = 1,93 \times 10^{12}$ s^{-1} .

Considera-se os valores de E obtidos pelos últimos dois modelos razoáveis, sendo comparados com aquele determinado pela medida da TL ($E = 1,82$ eV). Todavia, nesta fase não se pode fazer a escolha conclusiva entre os dois modelos, examinado os ajustes das curvas de decaimento mostrados nas figuras 5-6 e 5-7. Os valores calculados de meia-vida à temperatura ambiente em ambos os modelos foram, respectivamente, $4,5 \times 10^{14}$ e $1,6 \times 10^{12}$ anos, indicando que o sinal de TL acima de 400°C , que foi usado para avaliar a dose acumulada (DA), é suficientemente estável para ser utilizado na datação geológica. Obteve-se a idade de $8,8 \times 10^6$ anos, usando o valor encontrado da DA igual a $1,2 \times 10^4$ Gy e uma dose anual igual a $1,6 \times 10^{-3}$ Gy^[85]. Esta idade porém, é inconsistente com a evidência geológica: a origem da amostra é suposta ser do período Cretáceo (64 a 140×10^6 anos atrás). Espera-se que efeitos de anulação do sinal ocorreram provavelmente após processos de desagregação, descoloramento e sedimentares, apesar de não se terem mais informações a esse respeito.

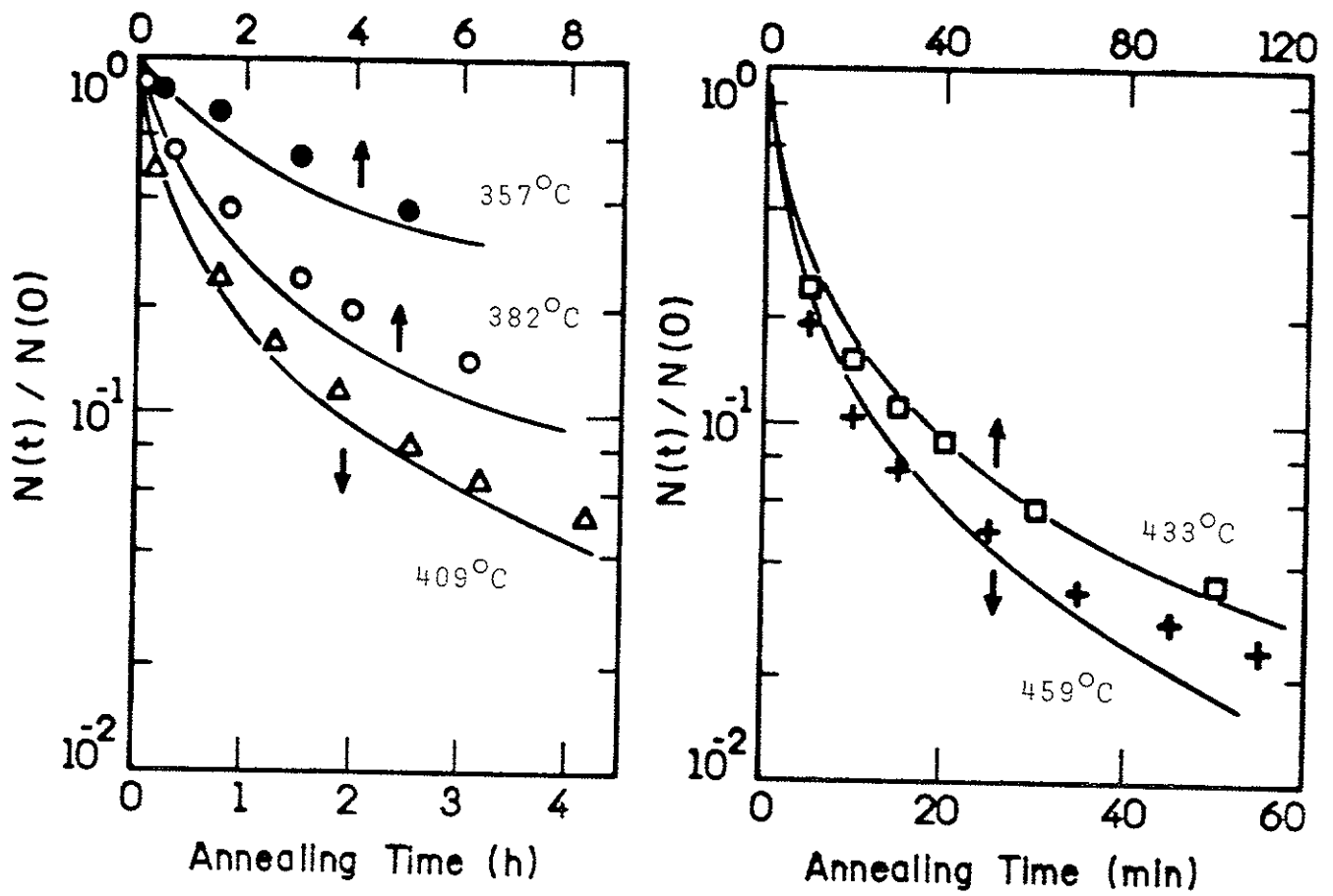


Figura 5-6. Ajustes das curvas de decaimento isotérmico do sinal de RSE dos centros E'_1 pelo modelo contínuo.

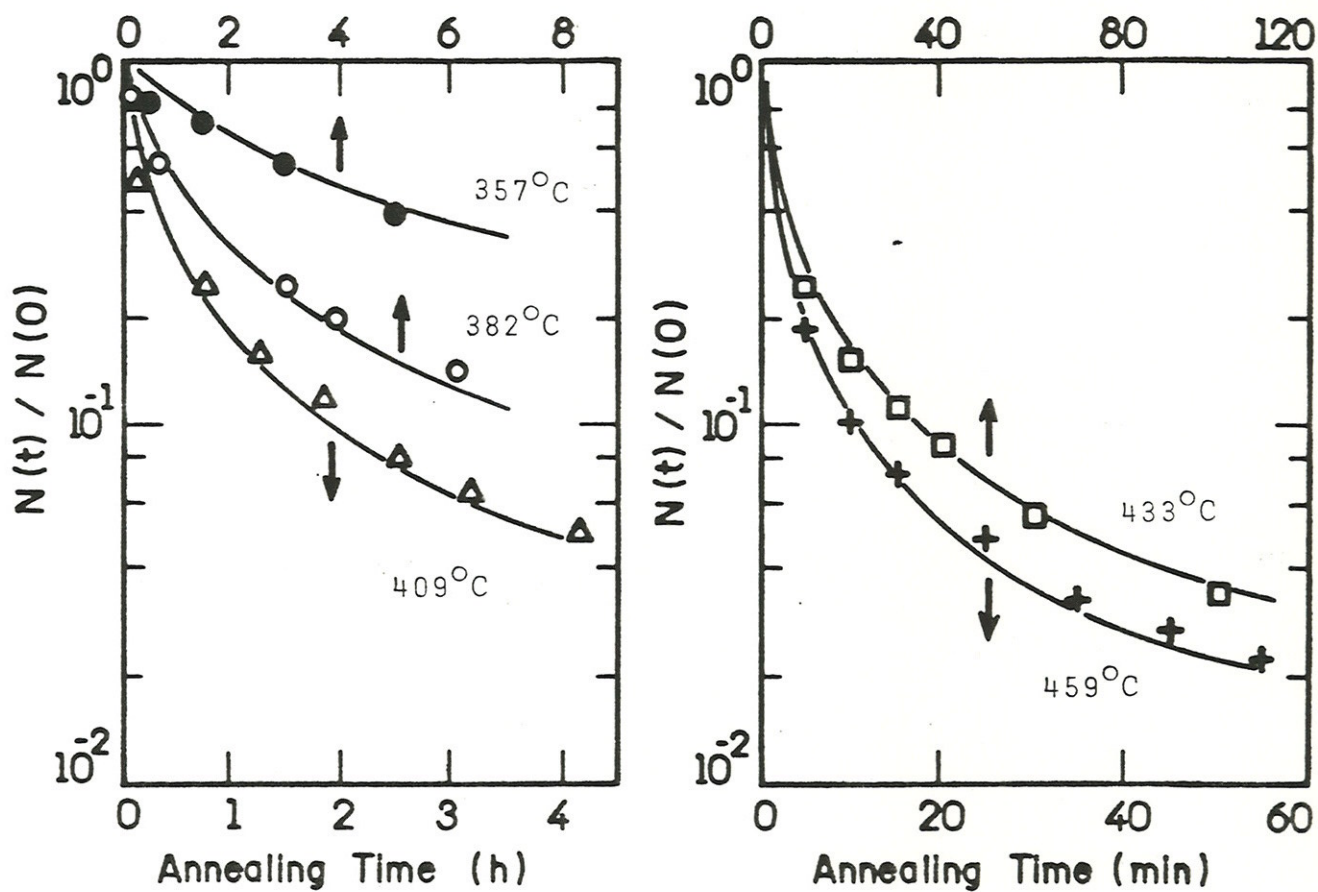


Figura 5-7. Ajustes das curvas de decaimento isotérmico do sinal de RSE dos centros E'_1 pela cinética de segunda ordem.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

O presente trabalho é composto dos estudos das propriedades dosimétricas e do mecanismo envolvido no processo da TL, de grãos de quartzo extraídos da Formação Adamantina do grupo Bauru, cuja origem é suposta ser do período Cretáceo. Foram utilizados dois métodos experimentais: TL e RSE. Visava-se aplicá-los na datação geológica desse depósito sedimentar antigo.

Ao se executar o trabalho, foram montados:

- um controlador de temperatura pertencente ao aparelho leitor da TL contendo três modos de aquecimento: linear, hiperbólico e fracional (seção 3-3);
- um aparelho leitor da TL com o sistema de detecção óptica de "lock-in" para realizar a medida do espectro de emissão termoluminescente (seção 3-2).

Os resultados obtidos foram os seguintes:

1. Emissão Termoluminescente

Foi confirmado através dos resultados obtidos com as cinco técnicas pertencentes ao método de TL que a curva de emissão acima da temperatura ambiente é composta de vários picos de emissão devidos a distintas armadilhas [4-1 (a)] e a energia de ativação E média, constante e igual a $(1,82 \pm 0,04)$ eV acima de 320°C [seção 4-1 (d)]. A amostra apresentou o aumento da sensibilidade termoluminescente após um recozimento a 510°C durante 10 min [seção 4-1 (d)].

O espectro de emissão termoluminescente consiste de três bandas: duas observadas a temperaturas até 400°C e a terceira acima de 400°C . As duas primeiras bandas comportam-se diferentemente com o aumento da dose absorvida da radiação gama do ^{60}Co : são linear e supralinear; a terceira apresenta linearidade (seções 5-3 e 5-4).

Observando-se o aumento da intensidade da emissão termoluminescente referente à terceira banda com a dose absorvida, foi avaliada a DA igual a $1,4 \times 10^4$ Gy [seção 4-1 (d)]. A partir deste valor e de uma dose anual de $1,6 \times 10^{-3}$ Gy, obteve-se tentativamente a idade igual a $8,8 \times 10^6$ anos, menor do que a esperada.

2. Sinal de RSE

O sinal de RSE dos centros E'_1 da amostra natural exibiu a forma característica usualmente observada em amostras em pó e policristalinas, e em sílica amorfa, sendo caracterizada pela convolução da linha individual (Gaussiana com a largura de $0,026$ mT) e da função densidade de probabilidade [seção 5-1 (a)]. Entretanto, essa forma sofreu uma mudança quando a amostra natural ou a pré-aquecida foi

irradiada, e foi atribuída à formação de centros E'_1 modificados. Foi observada também uma mudança na curva da intensidade do sinal dos centros E'_1 em função da potência da microonda com a dose absorvida, sendo causada pelo aumento do valor do produto dos dois tempos de relaxação spin-rede e spin-spin T_1 e T_2 [seção 5-1 (b)].

A intensidade do sinal de RSE dos centros $[AlO_4]^\circ$ não respondeu à dose absorvida até $8,5 \times 10^3$ Gy, contrariamente ao resultado relatado por Halliburton et al. de que o número de tais centros aumentou com a dose absorvida. Todavia o decaimento do sinal de RSE com o aumento da temperatura de recozimento a partir de $250^\circ C$ leva a supor que existe uma participação indireta desses centros no processo da TL [seção 4-2 (d)].

3. Correlação entre Emissão Termoluminescente e os Centros de RSE

O estudo do recozimento isocrônico mostrou uma certa correlação entre a curva de emissão termoluminescente residual e o sinal de RSE dos centros E'_1 observada a temperaturas de recozimento superiores a $370^\circ C$ [seção 4-2 (c)]. A dificuldade de caracterizar a curva de emissão termoluminescente nessa região de temperatura e a observação dessa correlação motivaram o estudo do decaimento isotérmico do sinal de RSE dos centros E'_1 , a fim de obter informações sobre a estabilidade da referida curva de emissão utilizada na determinação da DA.

4. Avaliação dos Parâmetros dos Centros E'_1

Para ajustar as curvas de decaimento isotérmico referentes à intensidade do sinal de RSE dos centros E'_1 foram testados os seguintes modelos:

- modelo fenomenológico sugerido por Williams-Watts;
- modelo contínuo;
- cinética de segunda ordem.

Foram ainda obtidos através das análises com os respectivos modelos os seguintes valores dos parâmetros: $E = 1,03$ eV e $s = 4,44 \times 10^3$ s⁻¹; $E_0 = 1,8$ eV, $\alpha = 0,05E_0$ e $s = 2 \times 10^{10}$ s⁻¹; $\alpha = 2,05$ eV e $N(0)s' = 1,93 \times 10^{12}$ s⁻¹ (seção 5-6).

Considerou-se os dois últimos modelos razoáveis, pois forneceram valores de E comparáveis com o determinado pelo método de TL (item 1 deste capítulo). Os valores calculados de meia-vida à temperatura ambiente para os dois foram respectivamente $4,5 \times 10^{14}$ e $1,6 \times 10^{12}$ anos, significando que a curva de emissão acima de $400^\circ C$ é estável suficiente para ser usada para a datação geológica. Todavia, nesta fase não se pode fazer a escolha conclusiva dos dois modelos.

A idade obtida no item 1 acima foi inconsistente com a evidência geológica. Portanto, apesar da falta de informações mais completas até o presente, presume-se que efeitos de anulação do sinal tenham ocorrido provavelmente após processos sedimentares.

Não foram explicados alguns aspectos importantes dos resultados obtidos:

- causas da supralinearidade e do aumento da sensibilidade termoluminescente;

- verificação, identificação e caracterização dos centros E'_1 modificados sugeridos acima;

- significado físico do fenômeno referente ao aumento do valor de T_1T_2 .

Espera-se que alguns problemas aqui levantados passam ser resolvidos através de pesquisas futuras. Ao se concluir este capítulo, sugere-se a realização dos seguintes trabalhos:

- i) medida detalhada do sinal de RSE dos centros E'_1 , usando alguns quartzos sintéticos puros. Essa medida servirá para provar a existência dos centros E'_1 modificados;

- ii) medida de espectro da absorção óptica e/ou RSE com maior resolução temporal após irradiação pulsada. Espera-se obter informações do mecanismo de produção e destuição de defeitos produzidos, por exemplo, por um feixe eletrônico pulsado. Tal medida resolverá o problema de datação não só por RSE mas também por TL.

APÊNDICE A

Calcular-se-á a quantidade $d(\ln I)/d(1/T)$ sob a condição de $x = \text{constante}$. Como é análogo ao caso de subida inicial, usando a equação (1-28), tem-se

$$\begin{aligned} & [d(\ln I)/d(1/kT)]_{x, n, Q=\text{const}} \\ &= (1/I) [dI/d(1/kT)]_{x, n, Q=\text{const}} \\ &= -\int \int E \alpha x H_{E, S} dE ds / \int \int \alpha x H_{E, S} dE ds. \end{aligned} \quad (\text{A-1})$$

Conforme a equação (1-28) do capítulo 2, a integral do denominador no lado direito dessa equação significa a distribuição de armadilhas de onde elétrons são liberados termicamente devido à variação da temperatura $-d(1/T)$. Portanto, a equação acima exprime o valor médio de E das armadilhas desocupadas,

$$[d(\ln I)/d(1/kT)]_{x, n, Q=\text{const}} = -\langle E \rangle. \quad (\text{A-2})$$

Similarmente, o valor médio do fator de frequência $\langle s \rangle$ é definido como:

$$\langle s \rangle = \int \int s \alpha x H_{E, S} dE ds / \int \int \alpha x H_{E, S} dE ds. \quad (\text{A-3})$$

No caso da cinética de primeira ordem, a derivada da intensidade $I(T)$ em relação a T é dada por:

$$(1/I) (dI/dT) = \langle E \rangle / (kT^2) - [\langle \alpha \rangle / q]. \quad (\text{A-4})$$

Supondo que armadilhas com energias bem próximas de $\langle E \rangle$ serão desocupadas durante a variação da temperatura dT , Tale mostrou $\langle \alpha \rangle$ na seguinte forma aproximada:

$$\langle \alpha \rangle = \langle s \rangle \exp(-\langle E \rangle / kT). \quad (\text{A-5})$$

Então a equação (A-4) se torna

$$(1/I) (dI/dT) = \langle E \rangle / (kT^2) - (\langle s \rangle / q) \exp(-\langle E \rangle / kT). \quad (\text{A-6})$$

Portanto, tem-se

$$\langle s \rangle = q \cdot \exp(\langle E \rangle / kT) \{ [\langle E \rangle / (kT^2)] - (1/I) (dI/dT) \}. \quad (\text{A-7})$$

APÊNDICE B

A solução da equação (2-16) é dada, como uma expansão nas autofunções $u_{m_S} \exp[-(i/\hbar)E_{m_S} t]$, por:

$$\Psi(t) = \sum_{m_S} a_{m_S}(t) u_{m_S} \exp[-(i/\hbar)E_{m_S} t]. \quad (\text{B-1})$$

Substituindo a equação acima na equação (2-16) do capítulo 2 e utilizando a condição de ortonormalidade das autofunções não-perturbadas, u_{m_S} , tem-se as seguintes equações derivadas de a_{m_S} em relação ao tempo:

$$\begin{aligned} da_{m_S=-1/2}/dt &= da_-/dt \\ &= (-i\gamma H_1/4) a_+ [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \exp(-i\omega_0 t), \end{aligned} \quad (\text{B-2})$$

$$\begin{aligned} da_{m_S=+1/2}/dt &= da_+/dt \\ &= (-i\gamma H_1/4) a_- [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \exp(+i\omega_0 t). \end{aligned} \quad (\text{B-3})$$

No lado direito das duas equações acima aparecem dois tipos de termos; $\exp[\pm i(\omega - \omega_0)t]$ e $\exp[\pm i(\omega + \omega_0)t]$. No caso de $\omega \approx \omega_0$, o primeiro varia lentamente com o tempo e o segundo, rapidamente. Se forem integrados em relação ao tempo, a contribuição do segundo será extremamente pequena quando comparada com a do primeiro, tornando-se desprezível.

Supondo que, em $t = 0$, o sistema estava no nível $m_S = -1/2$, e que a mudança nos níveis é pequena, tem-se

$$da_-/dt \approx 0, \quad (\text{B-4})$$

$$da_+/dt \approx (-i\gamma H_1/4) \exp[-i(\omega - \omega_0)t]. \quad (\text{B-5})$$

Portanto,

$$\begin{aligned} a_+(t) &= -(\gamma H_1/4) (\exp[-i(\omega - \omega_0)t] - 1) / (\omega - \omega_0) \\ &= -(\gamma H_1/4) \exp[-i(\omega - \omega_0)t] \\ &\quad \times \text{sen}[(\omega - \omega_0)t/2] / [(\omega - \omega_0)/2]. \end{aligned} \quad (\text{B-6})$$

A probabilidade de encontrar o spin no nível $m_S = +1/2$ é dada por $|a_+(t)|^2$. Considera-se que a distribuição de ω_0 obedece a uma função da densidade de estado $g(\omega_0)$. Então, a probabilidade média acima referida, $\langle P_+ \rangle$, será dada por:

$$\begin{aligned} \langle P_+ \rangle &= \int_0^\infty |a_+(t)|^2 g(\omega_0) d\omega_0 \\ &= (\gamma^2 H_1^2 / 16) \int_0^\infty g(\omega_0) \\ &\quad x \text{sen}^2[(\omega - \omega_0)t/2] / [(\omega - \omega_0)/2]^2 d\omega_0. \end{aligned} \quad (\text{B-7})$$

Sabendo que o termo $\text{sen}^2[(\omega - \omega_0)t/2] / [(\omega - \omega_0)/2]^2$ tem seu valor máximo quando $\omega = \omega_0$ e decai com ω_0 muito mais rapidamente do que $g(\omega_0)$, obtém-se

$$\langle P_+ \rangle = (\pi \gamma^2 H_1^2 / 8) g(\omega) t. \quad (\text{B-8})$$

Então,

$$w_\dagger = d\langle P_+ \rangle / dt = (\pi \gamma^2 H_1^2 / 8) g(\omega). \quad (\text{B-9})$$

APÊNDICE C

Caso da LHA

Usando as equações (2-11) e (2-19) do capítulo 2, a diferença de população n é dada por:

$$n = n_0 / [1 + (\pi/4) \gamma^2 H_1^2 T_1 g(\omega - \omega_0)]. \quad (\text{C-1})$$

Combinando a equação acima com a equação (2-12), a resultante susceptibilidade de absorção, χ'' , que está relacionada com $P_A = (1/2) \omega \chi'' H_1^2$ [63], é dada por:

$$\chi''(\omega) = (\omega_0/2) \chi_0 \pi g(\omega - \omega_0) / [1 + (\pi/4) \gamma^2 H_1^2 T_1 g(\omega - \omega_0)], \quad (\text{C-2})$$

onde $\chi_0 = \gamma^2 \hbar n_0 / (2\omega_0)$ é a susceptibilidade estática de spin. Se se definir T_2 como $g(0) = T_2/\pi$, esta expressão tornar-se-á igual à forma familiar de Bloch para o centro da linha:

$$\chi''(\omega_0) = (\omega_0/2) \omega_0 T_2 / [1 + (1/4) \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2]. \quad (\text{C-3})$$

Portanto, o sinal V_R ($\propto \chi'' H_1$) tem a seguinte forma:

$$V_R \propto X / (1 + X^2), \quad (\text{C-4})$$

onde $X = (1/2) H_1 (T_1 T_2)^{1/2}$. O sinal de absorção cresce com o aumento da potência da microonda, e diminui depois.

Caso da LNHA

Portis considerou que a LNHA, que é uma Gaussiana $h(\omega' - \omega_0)$, resulta de uma sobreposição das LHAs (pacotes de spin) cuja forma individual é suposta ser Lorentziana $g(\omega - \omega')$:

$$g(\omega - \omega') = (T_2/\pi)/[1 + T_2^2(\omega - \omega')^2], \quad (C-5)$$

onde T_2 é definido pela condição $\Delta\omega_L T_2 = 1$ ($\Delta\omega_L$ largura do pacote de spin individual), e

$$h(\omega' - \omega_0) = [1/(\pi^{1/2}\Delta\omega_G)]\exp\{-[(\omega' - \omega_0)/\Delta\omega_G]^2\}, \quad (C-6)$$

onde $\Delta\omega_G$ é a largura da Gaussiana. Portanto, a susceptibilidade de absorção é dada por:

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= (\chi_0/2) \int_0^\infty \pi\omega' g(\omega - \omega') h(\omega' - \omega_0) \\ &\quad \times d\omega' / [1 + (1/4)\pi\gamma^2 H_1^2 g(\omega - \omega')]. \end{aligned} \quad (C-7)$$

$h(\omega - \omega_0)$ varia lentamente sobre um pacote de spin, portanto, tem-se

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= (\chi_0/2)\omega h(\omega - \omega_0) \int_0^\infty \pi g(\omega - \omega') \\ &\quad \times d\omega' / [1 + (1/4)\pi\gamma^2 H_1^2 T_1 g(\omega - \omega')] \\ &= (\omega_0/2)\omega h(\omega - \omega_0) \int_0^\infty T_2 \\ &\quad \times d\omega' / [1 + (1/4)\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 + T_2^2(\omega - \omega')^2] \\ &= (\omega_0/2)\omega h(\omega - \omega_0)\pi/[1 + (1/4)\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (C-8)$$

Então,

$$V_R \propto X/(1 + X^2)^{1/2}. \quad (C-9)$$

Neste caso, o sinal cresce com o aumento da potência da microonda, ficando constante para $X > 1$.

Caso de Castner

No modelo de Castner, a LNHA é caracterizada também por uma Gaussiana. O problema resume-se em calcular a seguinte integral:

$$\begin{aligned}x''(\omega) &= (\chi_0/2) \int_0^\infty \pi \omega' g(\omega - \omega') h(\omega' - \omega_0) \\ &\quad x d\omega' / [1 + (1/4) \pi \gamma^2 H_1^2 g(\omega - \omega')] \\ &= (\chi_0/2) \pi^{-1/2} a \int_0^\infty x' \exp[-a^2(x' - x_0)] \\ &\quad x dx' / [1 + (x' - x_0)^2 + x^2], \quad (C-10)\end{aligned}$$

onde $a = \Delta\omega_L / \Delta\omega_G$, $x_0 = \omega_0 / \Delta\omega_L$, e $x' = \omega' / \Delta\omega_L$. A solução é possível para $\omega = \omega_0$, obtendo-se:

$$x''(\omega_0) = (1/2) \pi^{1/2} (\omega_0 / \Delta\omega_G) \exp(a^2 t^2) [1 - \Phi(at)] / t, \quad (C-11)$$

onde $t^2 = 1 + x^2$ e $\Phi(b) = (2/\pi^{1/2}) \int_0^b \exp(-y^2) dy$, a função de

erro de Gauss. Portanto, o sinal é observado como

$$\begin{aligned}V_R &\propto [X / (1 + X^2)^{1/2}] \exp[a^2(1 + X^2)] \\ &\quad X \{1 - \Phi(a[1 + X^2]^{1/2})\}. \quad (C-12)\end{aligned}$$

REFERÊNCIAS

- [1] Mott, N.F. and Gurney, R.W. "Electronic Processes in Ionic Crystals", Oxford Press, London and New York, 1940.
- [2] Verwey, J.F.; Amerasekera, E.A.; Bisschop, J. The physics of SiO₂ layers. Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 1297-1331.
- [3] Hanafusa, H.; Hjbino, Y.; Yamamoto, F. Thermodynamical behavior of the E' center in the optical-fiber drawing process. Phys. Rev. **B35** (1987) 7646-7651.
- [4] Brice, J.C. Crystals for quartz resonators. Rev. Mod. Phys. **57** (1985) 105-146.
- [5] Balzer, R. Volume Change of Alkali Halide Crystals Due to the Creation of Lattice Defects by Low Energetic Radiation Z. Phys. **234** (1970) 242-260.
- [6] Tanimura, K.; Tanaka, T.; Itoh, N. Creation of quasistable lattice defects by electronic excitation in SiO₂. Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 423-426.
- [7] Agullo-Lopez, F. "Point Defects in Materials", Academic Press, USA, 1988, p.88.
- [8] Sharmann, A. History, em "Applied thermoluminescence Dosimetry", ed. by Oberhofer, M. and Sharmann, A., Adam Hilger Ltd., England, 1981, chap.1.
- [9] Stoebe, T. and Watanabe, S. Thermoluminescence and Lattice Defects in LiF. Phys. stat. sol. (a)**29** (1975) 11-29.
- [10] Wyckoff, R. W. G. "Crystal Structures", vol. 1, Interscience, New York, 1960, p.312.
- [11] Gouhara, K.; Li, Y. H.; Kato, N. Studies on the α - β Transition of Quartz by Means of in situ X-Rays Topography. J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 3821-3828.
- [12] Pauling, L. "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, New York, 1944, p.85.
- [13] Distefanop, T. H. and Eastman, D.E. The Band Edge of Amorphous SiO₂ by Photoinjection and Photoconductivity Measurements. Solid State Commun. **9** (1971) 2259-2261.
- [14] Godmanis, I.T.; Trukhin, A. N.; Hübner, K. Exciton-Phonon Interaction in Crystalline and Vitreous SiO₂. phys. stat. sol. (b)**116** (1983) 279-287.

- [15] Marfunin, A. S. "Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals", Springer-Verlag, Berlin, 1979, p.270.
- [16] Weeks, R. A. Paramagnetic Resonance of Lattice Defects in Irradiated Quartz. *J. Appl. Phys.* **27** (1956) 1376-1381.
- [17] Silsbee, R. H. Electron Spin Resonance in Neutron-Irradiated Quartz. *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 1459-1462.
- [18] Feigl, F. J.; Fowler, W. B.; Yip, K. L. Oxygen Vacancy Model for the E'₁ Center in SiO₂. *Solid State Commun.* **14** (1974) 225-229.
- [19] Jani, M. G.; Bossoli, R.B.; Halliburton, L.E. Further Characterization of the E'₁ Center in Crystalline SiO₂. *Phys. Rev. B* **27** (1983) 2285-2293.
- [20] Sigel, G. H. Ultraviolet Spectra of Silicate Glass: A Review of Some Experimental Evidence. *J. Non-Cryst. Solids* **13** (1973/1974) 372-398.
- [21] Weeks, R. A. Paramagnetic Spectra of E'₂ Centers in Crystalline Quartz. *Phys. Rev.* **130** (1963) 570-576.
- [22] Isoya, J.; Weil, J. A.; Halliburton, L. E. EPR and ab initio SCF-MO Studies of the Si-H-Si System in the E'₄ Center of α -Quartz. *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 5436-5448.
- [23] Griffiths, J. H. E.; Owen, J.; Ward, I. M. Paramagnetic Resonance in Neutron-Irradiated Diamond and Smoky Quartz. *Nature* **173** (1954) 439-440.
- [24] Weil, J. A. The Aluminum Centers in α -Quartz. *Radiat. Effects* **26** (1975) 261-265.
- [25] Anderson, J. H. and Weil, J. A. Paramagnetic Resonance of Color Centers in Germanium-Doped Quartz. *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 427-433.
- [26] Medlin, W. L. Thermoluminescence in Quartz. *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 1132-1143.
- [27] Ichikawa, Y. Thermoluminescence of Natural Quartz Irradiated by Gamma Rays. *Jpn. J. Appl. Phys.* **7** (1968) 220-226.
- [28] Arnald, G. W. Defects in Natural and Synthetic Quartz. *J. Phys. Chem. Solids* **13** (1960) 306-320.
- [29] McMorris, D.W. Impurity Color Centers in Quartz and Trapped Electron Dating: Electron Spin Resonance, Thermoluminescence Studies. *J. Geophys. Res.* **76** (1971) 7875-7887.

- [30] Halliburton, L.E.; Koumvakalis, N.; Markes, M. E. and Martin, J. J. Radiation Effects in Crystalline SiO₂: The Role of Aluminum. *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 3565-3574.
- [31] Jani, M. G.; Halliburton, L. E.; Kohnke, E. E. Point Defects in Crystalline SiO₂: Thermally Stimulated Luminescence above Room Temperature. *J. Appl. Phys.* **54** (1984) 6321-6328.
- [32] Malik, D. M.; Kohnke, E. E.; Sibley, W. A. Low Temperature Thermally Stimulated Luminescence of High Quality Quartz. *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 3600-3605.
- [33] McKeever, S. W. S. Thermoluminescence in Quartz and Silica. *Radiat. Prot. Dosimetry* **8** (1984) 81-98.
- [34] Durrani, S. A.; Groom, P. J.; Khazal, K. A. R.; McKeever, S. W. S. The Dependence of the Thermoluminescence Sensitivity upon the Temperature of Irradiation in Quartz. *J. Phys. D; Appl. Phys.* **10** (1977) 1351-1361.
- [35] Sankaran, A. V.; Nambi, K. S. V.; Sunta, C. M. "Current Status of Thermoluminescence Studies on Minerals and Rocks", Bhabha Atomic Research Center, India, 1982, p.24.
- [36] *ibidem*, p.25.
- [37] Durrani, S. A.; Khazal, K. A. R.; McKeever, S. W. S.; Riley, R. J. Studies of Changes in the Thermoluminescence Sensitivity in Quartz Induced by Proton and Gamma Irradiation. *Radiat. Effects* **33** (1977) 237-244.
- [38] Halliburton, L. E. ESR and Optical Characterization of Point Defects in Quartz. *Appl. Radiat. Isot.* **40** (1989) 859-863.
- [39] Daniels, F.; Boyd, C. A.; Saunders, D. F. Thermoluminescence as a Research Tool. *Science* **117** (1953) 343-349.
- [40] Ueberfeld, J.; Étienne, A.; Combrisson, J. Paramagnetic Resonance, a New Property of Coal-like Materials. *Nature* **174** (1954) 614.
- [41] McDougall, D. J. "Thermoluminescence of Geological Materials", Academic Press, New York, 1968, p.527.
- [42] Ikeya, M. Dating a Stalactite by Electron Paramagnetic Resonance. *Nature* **255** (1975) 48-50.
- [43] Aitken, M. J. "Thermoluminescence Dating", Academic Press, London, 1985.

- [44] Ikeya, M. Dating and Radiation Dosimetry with Electron Spin Resonance. *Magnet. Reson. Rev.* **13** (1988) 91-134.
- [45] Wintle, A. G. p.95 em [35].
- [46] Watanabe, S. and Pretti, W. L. Feasibility Study of Thermoluminescence Dosimetry as Geological Dating Technique. *Radiat. Prot. Dosimetry* **6** (1984) 197-199.
- [47] Matsuoka, M.; Takatohi, U. E.; Watanabe, S.; Nakajima, T. TL Dating of Fish Fossil from Brazil. *Radiat. Prot. Dosimetry* **6** (1984) 185-188.
- [48] Tatum, S. H.; Batista, L. R.; Watanabe, S.; Matsuoka, M. Thermoluminescence Dating of Calcite Deposits in a Brazilian Cave. *Nucl. Instrum. Meth.* **A280** (1989) 510-513.
- [49] Por exemplo, Garrison, E. G. ; Rowlett, R. M.; Cowan, D. L.; Holroyd, L. V. Dating of Ancient Flints. *Nature* **290** (1981) 44-45.
- [50] Bräunlich, P. ; Kelly, P.; Fillard, J. P. Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity, em "Thermally Stimulated Relaxation in Solids", ed. by Bräunlich, P., Springer-Verlag, 1979.
- [51] Randall, J. T. and Wilkins, M. H. F. Phosphorescence and Electron Traps. *Proc. Roy. Soc.(London)* **60** (1945) 365-407.
- [52] Garlick, G. F. J. and Gibson, A. F. The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphite and Silicate Phosphers. *Proc. Roy. Soc.(London)* **60** (1948) 574-590.
- [53] Gobrecht, H. and Hofmann, D. Spectroscopy of Traps by Fractional Glow Technique. *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 509-522.
- [54] Tale, I. A. Trap Spectroscopy by the Fractional Glow Technique. *phys. stat. sol. (a)* **66** (1981) 65-75.
- [55] Chen, R. and Kirsh, Y. "Analysis of Thermally Stimulated Processes", Pergamon Press, 1981, p.167.
- [56] *ibidem*, p. 171.
- [57] *ibidem*, p.172.
- [58] Stammer, K. An Electronic Temperature Controller for Hyperbolic Glow Curves. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **12** (1979) 637-639.

- [59] Kelly, P. J. and Laubitz, M. J. On the Analysis of Glow Curves. *Canad. J. Phys.* **45** (1967) 311-321.
- [60] Pake, G. E. "The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance", 2nd ed., Benjamin, New York, 1973.
- [61] Slichter, C. P. "Principles of magnetic Resonance", Harper and Row, New York, 1963.
- [62] Bloch, F. Nuclear Interaction. *Phys. Rev.* **70** (1946) 460-474.
- [63] Portis, A. M. Electronic Structure of F Centers: Saturation of the Electron Spin Resonance. *Phys. Rev.* **91** (1953) 1071-1078.
- [64] Castner, T. G. Saturation of Paramagnetic Resonance of a V Center. *Phys. Rev.* **115** (1960) 1506-1515.
- [65] Bloembergen, N. ; Purcell, E. M. and Pound, R. V. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, *Phys. Rev.* **73** (1948) 679-712.
- [66] p. 191 em [61].
- [67] chap. 5 em [60].
- [68] chap. 9 em [60].
- [69] Burlin, T. E. Cavity Chamber Theory, in "Radiation Dosimetry", vol. 1., 2nd ed., ed. by Attix, F. H. and Roesch, W. C., Academic Press, 1968.
- [70] Johns, H. E. and Cunningham, J. R. "The Physics of Radiology", 4th ed., Charles C Thomas, USA, 1983, p. 225.
- [71] Inabe, K. A Heating-rate Controller for Thermoluminescence Studies. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **9** (1976) 931-933.
- [72] Pretti, W. L. "Propriedades de Termoluminescência da Calcita Natural e Sua Aplicação em Geocronologia", dissertação de mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1984.
- [73] p.255-258 em [43].
- [74] Friebele, E.J. and Griscom, D.L. "Treatise on Materials Science and Technology", ed. by Tomozawa, M. and Doremus, R., Vol. 17, Glass II, Academic Press, New York, 1979, p.257.

- [75] Castle, Jr., J.G.; Feldman, D.W.; Klemens, P.G.; Weeks, R.A. Electron Spin-Lattice Relaxation at Defect Sites; E' Centers in Synthetic Quartz at 3 Kilo-Oersteds. *Phys. Rev.* **130** (1963) 577-588.
- [76] Ngai, K.L. Universality of Low-frequency Fluctuation, Dissipation and Relaxation Properties of Condensed Matter. I *Comments Solid State Phys.* **9** (1979) 127-140.
- [77] Watanabe, S. and Morato, S.P. Continuous Model for TL Traps. *Proc. Third Internat. Conf. on Luminescence Dosimetry*, ed. by Mejdahl, V., Riso, Denmark, 1971, p.558-577.
- [78] Searl, J.W.; Smith, R.C.; Wyard, S.J. Electron Spin Resonance Absorption for Polycrystalline Substances. *Proc. Phys. Soc. (London)* **A74** (1959) 491-493.
- [79] Hughes, D.G. and Rowland, J.J. Theoretical Line Shape Associated with Anisotropic Knight Shifts and Quadrupole Interactions in Polycrystalline Samples. *Can. J. Phys.* **42** (1964) 209-213.
- [80] Bozanic, D.A.; Mergerian, D.; Minarik, R.W. Electron Spin-Echo Measurements of E'₁ Centers in Crystalline Quartz. *Phys. Rev. Letters* **21** (1968) 541-542.
- [81] Jahnke, E. and Emde, F. "Tables of Functions with Formulae and Curves", Dover Publ., 1945, p.23-35.
- [82] Mitchell, P.V.; Wiegand, D.A.; Smoluchowski, R. Formation of F Centers in KCl by X Rays. *Phys. Rev.* **121** (1961) 484-498.
- [83] Murayama, K. Relaxation in Amorphous Materials and Fractal. *Kotaibutsuri* **21** (1986) 227-234. (em japonês).
- [84] Fleming, S.J. New Techniques of Thermoluminescence Dating of Ancient Pottery: Pre-dose Method. *Proc. Third Internat. Conf. on Luminescence Dosimetry*, ed. by Mejdahl, V., Riso, Denmark, 1971, p.895-925.
- [85] Matsuoka, M; Tatumi, S.H.; Watanabe, S.; Inabe, K.; Nakajima, T. ERS and TL in Quartz from a Brazilian Sediment. *Appl. Radiat. Isot. a ser publicado.*