

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo das Propriedades de
Termoluminescência, Absorção Óptica e
Ressonância Paramagnética Eletrônica da
Esmeralda**

Edy Elar Cuevas Arizaca

Orientador: **Prof. Dr. Shiguo Watanabe**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Física para a obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Shiguo Watanabe (IF-USP)

Profa. Dra. Leticia Lucente Campos Rodrigues (IPEN)

Prof. Dr. René Rojas Rocca (UNIFESP)

São Paulo

2016

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

Cuevas Arizaca, Edy Elar

Estudo das propriedades de termoluminescência, absorção óptica e ressonância paramagnética eletrônica da esmeralda. São Paulo, 2017.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto de Física Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Shiguelo Watanabe

Área de Concentração: Física Nuclear

Unitermos: 1. Esmeralda; 2. Termoluminescência; 3. Absorção óptica; 4. Ressonância paramagnética eletrônica.

USP/IF/SBI-019/2017

SÃO PAULO UNIVERSITY
PHYSICS INSTITUTE

**Thermoluminescence, Optical Absorption and
Electron Paramagnetic Resonance Studies of
Emerald**

Edy Elar Cuevas Arizaca

Advisor: **Prof. Dr. Shiguo Watanabe**

Master dissertation presented at
the Physics Institute for obtaining
the Master grade in science.

Examiners:

Prof. Dr. Shiguo Watanabe (IF-USP)

Profa. Dra. Leticia Lucente Campos Rodrigues (IPEN)

Prof. Dr. René Rojas Rocca (UNIFESP)

São Paulo

2016

*What lies behind us and
what lies before us are
small matters compared
to what lies within us.*
Ralph Waldo Emerson.

*Se eu vi mais longe,
foi por estar sobre
ombros de gigantes.*
Isaac Newton.

*Con todo mi amor y cariño
dedico este trabajo a mis padres
Samuel y Carmen.*

Agradecimentos

À minha família, o pilar em que sustento toda minha vida, minha maior incentivadora, sempre ao meu lado nos momentos difíceis. A meu pai Samuel, a pessoa mais corajosa. A minha mãe Carmen, um coração aberto e certo, por me incentivar a seguir adiante apesar dos obstáculos. A meus irmãos John, Heberth, Marco, Yerman, Alberth, Luciano e minhas irmãs Marizol e Paola. Milagros minha prima irmã pelo imenso carinho que sempre me brindou. Zarela e Jonathan novos membros da família.

Ao Prof. Dr. Shiguo Watanabe, meu orientador, pela confiança depositada, pela orientação, pela paciência e sua atitude permanentemente criteriosa.

Ao Prof. Dr. Nilo F. Cano Mamani, pela ajuda nas medições em EPR e pelas orientações na análise dos resultados e conselhos brindados para melhorar esta dissertação.

A todos os colegas do laboratório LACIFID, Lucas, Carlos, Noemi, Bruno, Antonio, Leticia, Bruna, Monise pela presteza e inúmeras ajudas recebidas e companheirismo demonstrados. A Lucas e Carlos pelas anedotas nos congressos. Em particular, quero agradecer à Dra. Roseli Gennari, que leu o manuscrito.

Ao pessoal das secretarias do Departamento de Física Nuclear e da Comissão de Pós-Graduação. À Edna, secretaria de LACIFID, pela amizade e

o apoio.

À Eng^a Elizabeth S. Ribeiro e ao Eng^o Carlos G. da Silveira do CTR-IPEN pela colaboração nas irradiações das amostras. À Prof^a. Dr^a Leticia e Aldo de GMR-IPEN, pelo apoio para fazer as pastilhas e nas irradiações das amostras.

Aos colegas Carlos, Harold, Alvaro e Pablo, com o passar do tempo e depois de inúmeros café e bate-papos, foram promovidos a grandes e queridos amigos.

Aos colegas del Departamento Acadêmico de Física da Universidade Nacional de San Agustì de Arequipa, minha alma mater. Em particular, a Jorge Ayala, Wilson, Jessica, Jose Portugal, Juan Ramon, Amador pelo apoio.

Aos colegas del Departamento de Ciências Engenharias Físicas e Formales da Universidade Católica de Santa Maria, em especial ao Dr. Máximo Rondon e Marcia pela amizade e apoio.

À CAPES pelo auxílio financeiro durante a realização deste trabalho.

Esta dissertação dificilmente ter-se-ia se concretizado se não fosse a colaboração de várias pessoas e instituições. Quero deixar uma palavra de profunda gratidão a todos aqueles que, de uma forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Berilo é um mineral de silicato e pertence ao grupo de silicatos de anéis, que é caracterizado por anéis formados por seis tetraedros SiO_4 na sua estrutura. Cinco variedades de Berilo existem na natureza, uma diferendo da outra, principalmente, pela coloração: Goshemita - incolor, Heliodoro - amarela, Morganita - rosada, Agua Marinha - azul, a Esmeralda - verde. A Agua Marinha e Esmeralda são conhecidas pelo valor econômico grande como pedras preciosas.

Brasil é conhecido pela riqueza em minerais de silicatos gemológicos, mas, Esmeralda não é encontrada como seria desejável. Os bandeirantes na sua exploração pelo estado de Mato Grosso do Sul encontraram Esmeralda. Numa viagem a Teófilo Otoni, Minas Gerais, conhecido por ser, junto com Governador Valadares, o centro de pedras preciosas e semi-preciosas, ao passar pela cidade de Nova Lima, três professores de IFUSP foram informados que, bastante recentemente, foi descoberta a ocorrência de Esmeralda que vinha encrustrada no xisto. O dono da mina ofereceu meio quilo de xisto contendo Esmeralda a esses professores, um deles, o orientador desta dissertação. Este propôs o estudo das propriedades físicas da Esmeralda.

A seguir um resumo de resultados obtidos. A análise por fluorescência de raios X mostrou, além dos óxidos que compoem o Berilo a presença de Na_2O , MgO , CaO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 . A presença de Ferro e Cromo é significativa.

As curvas de emissão da Esmeralda irradiada com radiação gama de 50 a 500 Gy apresentaram picos Termoluminescentes (TL) em 95, 154, 196, 382 e 470 °C, este ultimo muito fraco. É proeminente o pico em 380 - 420 °C, com um comportamento anômalo, o seu pico desloca-se de 420 °C para 50 Gy a 380 °C irradiado com 500 Gy. Este pico cresce exponencialmente com a dose no escala linear. Irradiada com doses de 1000 a 5000 Gy o pico de 196 °C cresceu paralelamente com o pico de 382 °C. Porém, a resposta TL da Esmeralda apresenta um decaimento térmico, que entra na categoria de anômalo.

Foram feitas medidas e estimativa da energia da ativação (E) e do fator de frequência (s) pelos metodos de várias taxas de aquecimento e de deconvolução. Valores esperados de E e s foram obtidos para os picos TL.

O espectro de Absorção Óptica (AO) apresenta bandas em 426, 600 e 826 nm, as duas primeiras são devido ao Cromo Cr^{3+} enquanto que a terceira ao Ferro Fe^{2+} . Por outro lado, as amostras da Esmeralda recozidas em 700 °C a 1100 °C tiveram as bandas de 426 e 600 nm crescendo e a banda de 826 nm decrescendo. O espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou *Eletron Paramagnetic Ressonance (EPR)* da amostra natural apresentou um sinai intenso em $g = 2,0$ e outro muito menor em $g = 4,3$ ambos devido a Fe^{3+} . As amostras recozidas em 950 a 1150 °C tiveram seus sinais em $g = 2,0$ aumentados fato que está relacionado ao resultado das medidas de AO da Esmeralda submetida a recozimento em altas temperaturas.

Palavras-chaves. Esmeralda, Termoluminescência, Absorção Óptica, RPE.

Abstract

Beryl of formula $Be_3Al_2(SiO_3)_6$, is a silicate mineral that belongs to the group of ring silicates having in the crystal structure rings formed by six tetrahedra SiO_4 . These rings along c-axis constitute channels that can accommodate several impurities. The colour of the crystal defines following varieties of beryls: Goshenite - uncoloured, Heliodor - yellow, Morganite - pink, Aquamarine - blue and Emerald - green. Aquamarine and Emerald are well known because when they are clear and transparent they are gemstone of value second to diamond.

Silicate minerals are found abundantly in Brazil. However, Emerald is rare and some of them are found in the state of Mato Grosso do Sul. In the state of Minas Gerais, considered the birth place of silicate minerals until a few years ago, Emerald was not found, but in the town of Nova Lima a mine of incrustated Emerald was located. In a visit to this mine, we were lucky to receive more than half kilogram of the material; they then became material to be investigated for the present work.

An X rays fluorescent analysis revealed beside SiO_2 , Al_2O_3 , BeO , basic oxide component of the Emerald, Na_2O , MgO , CaO , Fe_2O_3 and Cr_2O_3 as some of the impurities, Cr and Fe are important impurities.

The glow curves of Emerald samples irradiated with gamma-rays with doses from 50 to 500 Gy have shown TL peaks at 95, 154, 196, 382 and 470 °C,

this last one just shoulder, 382 °C peak is the predominant one. Irradiations with doses from 1000 to 50000 *Gy* have shown a parallel growth of 196 and 382 °C peaks. TL of Emerald has a fading that is dose to anomalous one. To estimate E and s of TL peaks various heating rates and deconvolution methods have been used. Both methods yielded E and s values as expected. The optical absorption (OA) spectra presented three absorption bands in the visible and near infrared region, one at 430 *nm*, the second at 600 *nm* and the third at 826 *nm*. Two first are due to the absorption of 430 and 600 *nm* light from the incident white light that produce excitation from ground state to excited state in Cr^{3+} ion. The third band is due to Fe^{2+} ion. The EPR spectrum of as received Emerald sample exhibits a signal at $g = 2, 0$ and another one at $g = 4, 3$ both of them due to Fe^{3+} ion. The EPR spectrum of pre-irradiation annealed samples at 950 to 1150 °C indicate growth of EPR intensity up to 1150 °C. This result is related to Fe^{2+} ion loosing an electron and converting into Fe^{3+} ion.

Keywords: Emerald, Thermoluminescence, Optical Absorption, EPR.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iv
Abstract	vi
Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas	xvi
1 Introdução	1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 O Mundo do Silício e dos Silicatos	1
1.3 Ligações Químicas - Ligação Silício-Oxigênio	3
1.4 Agrupamento de Silicatos que tem Composições Químicas e Estruturas Similares	4
1.5 Silicatos de Anéis	7
2 Objetivos	11
3 Revisão Teórica	13
3.1 Cristais Iônicos Ideais.	13
3.1.1 Bandas de Energia com o uso do Princípio de Pauli	20

3.2	Cristais Reais com Defeitos	22
3.3	Termoluminescência	24
3.3.1	Luminescência em Sólidos	24
3.3.2	Termoluminescência	26
3.4	Modelos Simples de Termoluminescência	27
3.4.1	Modelo de Randall e Wilkins (Cinética de Primeira Ordem)	28
3.4.2	Modelo de Garlick e Gibson (Cinética de Segunda Or- dem)	30
3.4.3	Cinética de Ordem Geral	31
3.5	Parâmetros Termoluminescêntes E e s (Método Baseado na Forma do Pico TL)	31
3.5.1	Método de Várias Taxas de Aquecimento.	34
3.6	Deconvolução da Curva Termoluminescente	35
3.7	Absorção Óptica	36
3.7.1	Teoria do Campo Cristalino	37
3.8	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	38
3.8.1	O Fator g	40
4	Materiais e Métodos	43
4.1	Esmeralda	43
4.2	Irradiação Com Radiação Gama e Tratamento Térmico	44
4.3	Aparelhos Usados Nas Medidas de TL, RPE e AO	45
4.3.1	Termoluminescência	45
4.3.2	Absorção Óptica	47
4.3.3	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	49

5	Resultados e Discussões	53
5.1	Preparação das Amostras	53
5.2	Difração de Raios X	55
5.3	Fluorescência de Raios X	56
5.4	Medidas de TL da esmeralda natural e irradiada.	58
5.4.1	TL vs Dose.	58
5.4.2	Decaimento Térmico	61
5.4.3	Várias Taxas de Aquecimento	63
5.5	Deconvolução da Curva de Resposta TL	65
5.6	Medidas de Absorção Óptica	67
5.7	Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	70
6	Conclusões	77
6.1	Propostas para trabalhos futuros	79

Lista de Figuras

Sumario

viii

1.1	(a) Tetraedro [SiO_4], (b) Octaedro [SiO_6], Friedrich (1985) [15].	3
1.2	Tetraedro é Octaedro com diferente L (L=0 isolado, L=1 compartilham um vértice, L=2 compartilham um lado, L=3, compartilham uma face), Friedrich (1985) [15].	4
1.3	Associação de tetraedros através de oxigênio, (a) duplo tetraedro, (b) triplo tetraedro, (c) cadeia simples não ramificada, (d) anel único não ramificado, Friedrich (1985) [15].	5
1.4	Duplo Tetraedro, Friedrich (1985) [15].	5
1.5	Diferentes ramificações fundamentais de anions formados pela condensação de tetraedro. (a) ramificada aberta de triple tetraedro, (b) e (c) ramificada aberta simples de anéis (d) ramificada aberta cadeia simples, Friedrich (1985) [15].	6
1.6	Estrutura do berilo projetado no plano da base (0001), Deer (1992) [12].	7
1.7	Estrutura de cordierita projetada (a) Perpendicular e (b) paralelo ao plano cristalográfico, Alik e George (1982)[47].	8

1.8	Estrutura de uma Turmalina Magnésiana (a) camada inferior contendo anel de seis tetraedros de Si (b) camada superior de octaedros, Deer (1992) [12].	9
3.1	Varição da energia potencial de uma rede linear, Kittel (1966) [28].	15
3.2	Grafica na zona estendida de ϵ_k versus k	19
3.3	Três bandas de energia de uma rede linear plotadas nos esquemas da zona estendida, da zona reduzida e da zona periódica, Kittel (1966) [28]	20
3.4	(a) Energias permitidas para um elétron em um poço potencial simple. (b) Energias permitidas em um arranjo periódico de poços de potencial.	21
3.5	Defeitos pontuais em um cristal iônico. Kittel (1966) [28].	23
3.6	Armadilhas de elétrons e de buracos na BP e a energia de Fermi E_F , Mckeever (1985) [34].	24
3.7	(a) Processo de Fluorescência, (b) processo de Fosforescência, Jabłoński [24].	25
3.8	Processo TL no diagrama de bandas de energia, (1) ionização (2) e (3) processo de armadilhamento, (4) liberação, (5) recaptura e (6) recombinação e emissão TL, Mckeever (1985) [34].	27
3.9	Forma do pico.	32
3.10	Espectro de absorção óptica. Javier [25].	37
3.11	Efeito Zeeman. (a) Spins estão orientados aleatoriamente sem campo magnético, (b) os spins se orientam pelo efeito Zeeman, (c) uma microonda provoca inversão dos spins. Ikeya (1993) [22]	39

4.1	(a) Esmeralda embutida em xisto, (b) lâmina de Esmeralda.	44
4.2	(a) Irradiador Gamma Cell, (b) Amostra no Gamma Cell	45
4.3	Aparelho Harshaw modelo 4500, Thermo Scientific.	46
4.4	Diagrama do Lector Harshaw modelo 4500, Thermo Scientific.	46
4.5	Espectrofotômetro Varian modelo Cary 500.	48
4.6	Esquema do espectrofotômetro Varian Cary 500.	48
4.7	Espectrômetro Bruker modelo EMX.	49
4.8	Esquema do espectrômetro Bruker.	50
4.9	Cavidade de microondas do espectrômetro Bruker.	51
5.1	Pastilhas da Esmeralda.	54
5.2	Lâmina da Esmeralda.	54
5.3	Padrão de difração de raios X: (a) Esmeralda natural, (b) Esmeralda sinterizada a 1200 °C UNIFESP (c) Referência de Proceedings of the Royal Society of London, Series A	55
5.4	Fluorescência de raios X da Esmeralda.	56
5.5	Termoluminescência da Esmeralda irradiada com radiação gama.	59
5.6	Comportamento dos picos TL de 154 e 196 °C para diferentes doses de radiação: as retas coloridas indicam a linearidade.	59
5.7	Intensidade TL em função da Dose do pico 382 °C.	60
5.8	Temperatura do pico 382 °C em função da Dose.	60
5.9	Intensidade TL em função da Dose do pico 382 °C para altas doses.	61
5.10	Intensidade TL em função da Temperatura, Dose 300 Gy e $\beta = 4^{\circ}\text{C/s}$	62
5.11	Intensidade TL do pico 382 °C em função do tempo.	62
5.12	Intensidade TL em função da Temperatura e da taxa de aquecimento.	63

5.13	Logaritmo da (T_m^2/β) em função de $1/T_m$ do Pico 194 °C.	64
5.14	Logaritmo da $I_m(T_m^2/\beta)^2$ em função de $1/T_m$ do Pico 382 °C.	64
5.15	(a) Deconvolução da curva TL, os pontos vermelhos som os dados experimentais, a linha azul cinza e curva ajustada (b) Residual $(\bar{x} - x_i)/\sigma$ em função da Temperatura.	66
5.16	Espectro de absorção óptica da Esmeralda.	68
5.17	Diagrama de Tanabe Sugano para $Cr^{3+} (d^3)$	69
5.18	Diagrama de energia das transições das bandas (a) Cr^{3+} 430 nm (23256 cm^{-1}), 600 nm (16667 cm^{-1}) (b) Fe^{2+} 826 nm (12107 cm^{-1}).	70
5.19	Espectro de RPE da Esmeralda.	71
5.20	Diagrama de transição, efeito Zeeman (a) Cr^{3+} (b) Fe^{3+}	73
5.21	Espectro RPE da Esmeralda para diferentes temperaturas de tratamento térmico.	73
5.22	Amplitude RPE em função da temperatura para sinal de $g = 2,00$	74
5.23	Espectro RPE da Esmeralda para diferentes temperaturas de tratamento térmico, no intervalo de 400 até 1600 G.	75
5.24	Amplitude da resposta de AO e RPE da Esmeralda em função da temperatura de tratamento térmico.	75

Lista de Tabelas

1.1	Abundância em Volume (%) de minerais de silicatos na crosta terrestre.	2
3.1	Valores de c_α para $\alpha = \tau, \delta$, e ω para cinética de primeira e segunda ordem.	33
3.2	Valores de c_α e b_α para o caso de ordem geral	33
5.1	Fluorescência de raios X.	57
5.2	Valores de energia de ativação e fator de frequência, B representa o coeficiente angular dos ajustes das graficas 5.13 e 5.14	65
5.3	Os valores de energia de ativação obtidos da deconvolução e fator de frequência da Esmeralda	66
5.4	Valores de g	71

Introdução

1.1 Considerações Gerais

Nosso mundo contém uma variedade muito grande de minerais e a vida humana vive desses minerais sob diferentes aspectos. Obviamente, eles são formados de elementos químicos de formas simples ou muito complexos com as mais variadas propriedades. O estudo desses minerais e seu uso em todas as atividades humanas constituem, por tanto, uma área vasta de aplicação da inteligência e criatividade.

1.2 O Mundo do Silício e dos Silicatos

O Silício e os silicatos são os constituintes mais abundantes da crosta terrestre. É fácil de entender porque são materiais importantes para vida humana, tanto em forma bruta, como na transformada de cimento, cerâmica, vidro ou de dispositivo para alta tecnologia. Por isso, silica e silicatos não só são objetos de estudos dessas aplicações, seu estudo sob o ponto de vista da geologia, Química e Física ocupam um capítulo amplo e desenvolvido no mundo de ciências e tecnologias. O Silício é um dos elementos mais

abundantes e espalhados, em termos da massa total, do número de fases e do intervalo de sua distribuição no universo, segundo Liebau (1985) [30], isto é verdadeiro também em relação à crosta terrestre, já existe uma forma de composto de silicatos, incluindo o quartzo, segundo Wedepohl (1971) [51], a abundância de minerais de silicatos é como se vê na Tabela 1.1. Aitken (1988)[1].

Tabela 1.1: Abundância em Volume (%) de minerais de silicatos na crosta terrestre.

Mineral	Vol. (%)
Plagioclase	42
Feldespató Potássico	22
Quartzo	18
Amfibola	5
Piroxênio	4
Magnetita, ilmenita	4
Olivina	1.5
Apatita	0.5

Uma das participações do Silício na vida terrestre está no fato de que a argila é um dos silicatos que proporciona a fertilidade do solo, absorvendo ou liberando a água e vários cátions, que são indispensáveis para a vida das plantas. É claro que as plantas são indispensáveis para a vida animal, isto é a vida na terra. O Silício e seus compostos desempenham um papel considerável nas células de organismos vivos e, assim por diante.

Oxigênio, caso em que a distância $\langle Si - O \rangle = 17,7 \text{ nm}$ agora é maior do que no caso de o Silício formar o tetraedro, quando $\langle Si - O \rangle = 16,2 \text{ nm}$. O Silício atrai então seis átomos de Oxigênio ele ocupando o centro de um octaedro, Fig. 1.1(b). De qualquer modo o tetraedro é predominante nos silicatos. Costuma-se dizer que no tetraedro, o Silício tem coordenação 4 e no octaedro 6.

1.4 Agrupamento de Silicatos que tem Composições Químicas e Estruturas Similares

Há várias formas e critérios para classificar os minerais, no caso de silicatos por exemplo a cor, a densidade, a dureza, a morfologia, etc, são critérios que podem ser usados na classificação, dependendo da finalidade. A similaridade ou dissimilaridade nas estruturas dos silicatos é, de certo modo, um critério bastante geral e útil para agrupá-los em grupos de silicatos com estruturas similares. Nesse sentido, é razoável usar o poliedro $[SiO_n]$, que pode compartilhar zero, um, dois, ou três átomos de Oxigênio com o poliedro adjacente. No caso de tetraedro $[SiO_4]$ a Fig. 1.2 mostra as possibilidades.

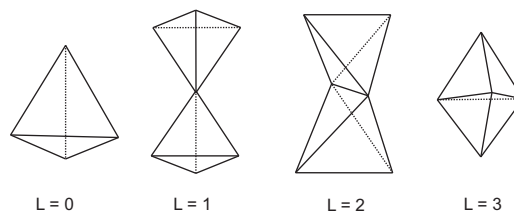


Figura 1.2: Tetraedro é Octaedro com diferente L (L=0 isolado, L=1 compartilham um vértice, L=2 compartilham um lado, L=3, compartilham uma face), Friedrich (1985) [15].

Independentemente da associação vista acima, a um dado poliedro $[SiO_n]$, no caso tetraedro, pode haver tetraedros ligados como mostra a Fig. 1.3.

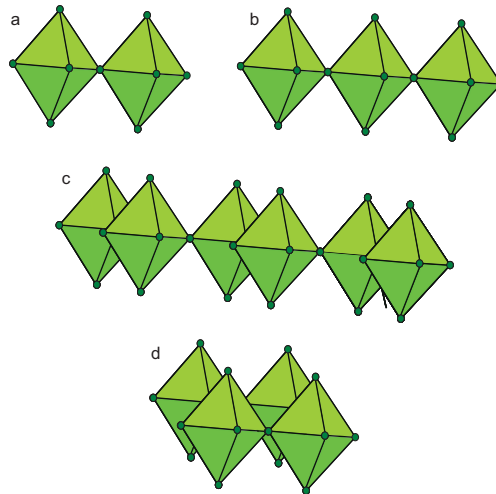


Figura 1.3: Associação de tetraedros através de oxigênio, (a) duplo tetraedro, (b) triplo tetraedro, (c) cadeia simples não ramificada, (d) anel único não ramificado, Friedrich (1985) [15].

Há ainda a possibilidade de ramificação dos ânions de Silício, mas, uma condensação linear de poliedros $[SiO_n]$ dá origem à formação de poliedro múltiplo não-ramificado de poliedros de comprimento finito, isto é, a uma cadeia única não-ramificada, ou dependendo de anel individual, não ramificado. A Fig. 1.4 mostra o primeiro dos vários ânions fundamentais não-ramificado formados por condensação linear de tetraedros.

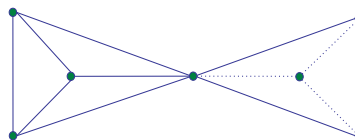


Figura 1.4: Duplo Tetraedro, Friedrich (1985) [15].

A Fig. 1.5 mostra vários ânions fundamentais formados por condensação de tetraedros. As linhas cheias indicam a parte linear do ânion, linhas pontilhadas indicam as ramificações.

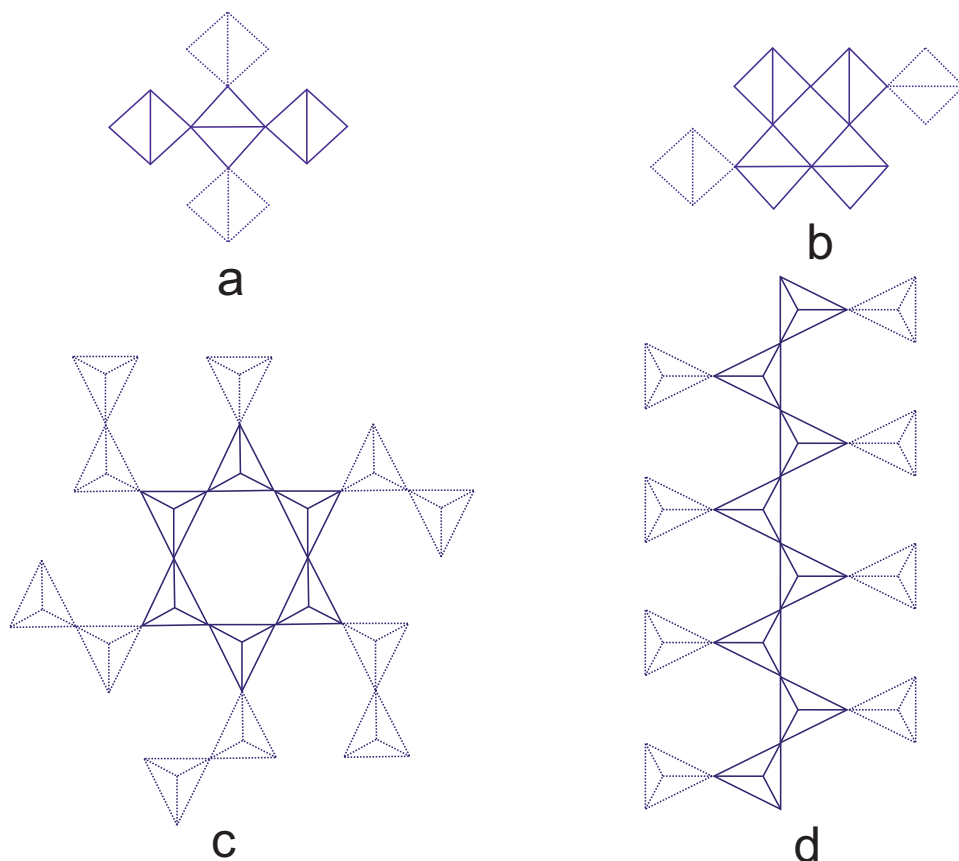


Figura 1.5: Diferentes ramificações fundamentais de ânions formados pela condensação de tetraedro. (a) ramificada aberta de triple tetraedro, (b) e (c) ramificada aberta simples de anéis (d) ramificada aberta cadeia simples, Friedrich (1985) [15].

Note que em alguns casos os tetraedros formam anéis.

1.5 Silicatos de Anéis

Vimos que os tetraedros se unem um ao outro formando anéis e, os silicatos com anéis formam o grupo de silicatos de anéis e são eles: Berilo, Turmalina, Cordierita e Axinita de fórmulas, respectivamente: $Be_3Al_2Si_6O_{18}$; $(Mg, Fe)_2(Si_3Al_4O_{18})_nH_2O$; $(Na_2, Ca)(Mg, Fe, Mn, Li, Al)_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(O, OH)_3(OH, F)$; $H(Ca, Fe, Mn, Mg)_3(Al_2BSi_4O_{15})$.

A Fig. 1.6 mostra a estrutura do Berilo projetado no plano da base (0001), onde se vêem os anéis em dois planos. Os anéis em linhas mais carregadas estão num plano superior e em linhas mais fracas, num plano inferior.

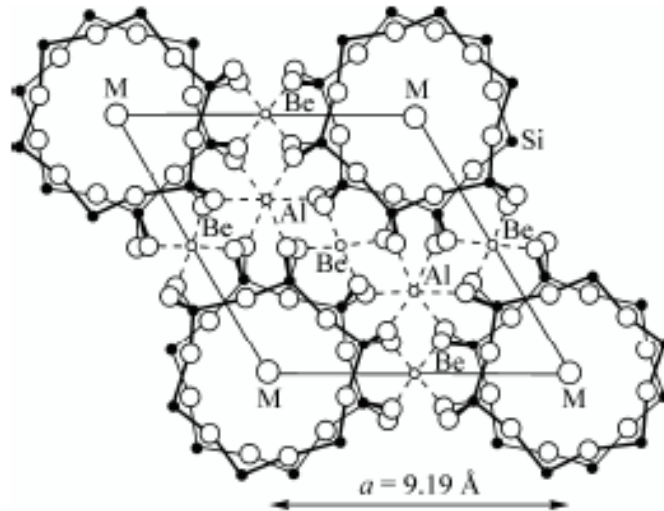


Figura 1.6: Estrutura do berilo projetado no plano da base (0001), Deer (1992) [12].

Na Cordierita, a estrutura contém anéis de seis tetraedros $(Si, Al)_6O_{12}$, esses anéis estão ligados lateral e verticalmente aos tetraedros (Si, Al) .

A Fig. 1.7 mostra a estrutura de cordierita projetada no plano perpendicular ao eixo *c*.

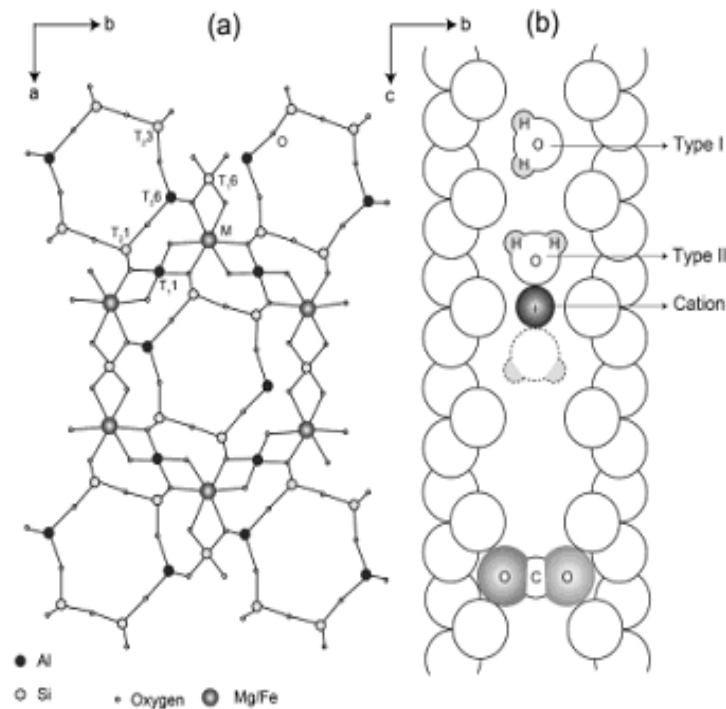


Figura 1.7: Estrutura de cordierita projetada (a) Perpendicular e (b) paralelo ao plano cristalográfico, Alik e George (1982)[47].

A Turmalina de fórmula geral $XY_3Z_6B_3Si_6(O,OH)_{30}$, muito complexa devido a diferentes possibilidades dos íons *X*, *Y* e *Z*, dá origem a um grande número de variedades. A Fig. 1.8 mostra a estrutura de uma Turmalina Magnésiana ($Y = Mg$), mas, a estrutura de outras variedades difere muito pouco da estrutura mostrada na Fig. 1.8. Como pode ser visto nesta figura, a camada inferior contém um anel de seis tetraedros de Silício e a camada superior de octaedros.

A estrutura de Axinita consiste do único grupo $B_2Si_8O_{30}$ em que dois

tetraedros de B compartilham três vértices cada um ligando quatro grupos Si_2O_7 . No centro do grupo fica o anel de seis membros de quatro tetraedros Si e dois tetraedros de B

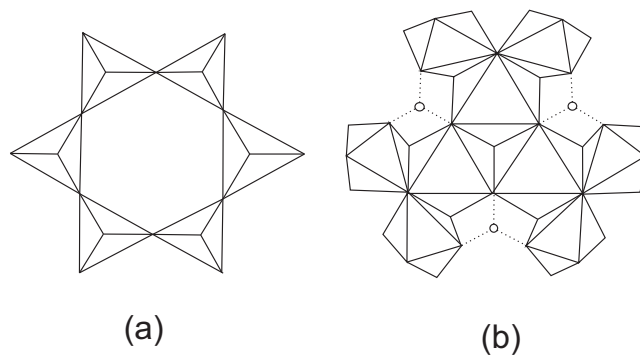


Figura 1.8: Estrutura de uma Turmalina Magnesiana (a) camada inferior contendo anel de seis tetraedros de Si (b) camada superior de octaedros, Deer (1992) [12].

Objetivos

Dentro do projeto geral do laboratório de Cristais Iônicos de estudar minerais naturais de silicatos, de preferência nacional, já foram estudados mais de vinte e cinco minerais, entre os quais, oito variedades de quartzo e berilos rosado (Morganita), azul- (Água-marinha) e incolor (Gosheita). O Berilo verde, a Esmeralda, de valor comercial muito elevado é de difícil acesso. Em 2014, por acaso, tivemos a oportunidade de adquirir por doação fragmentos de esmeralda. Assim, para ser incluído no projeto geral acima, decidiu-se estudar as propriedades físicas da Esmeralda.

A esmeralda quando é transparente e limpa, é conhecida por estar entre as pedras preciosas mais valiosas. É, por outro lado, um mineral de silicato e como tal, tem propriedades físicas interessantes. No presente trabalho, usando amostras naturais brasileiras não gemológicas, pretende-se estudar, experimentalmente, as propriedades de Termoluminescência (TL), de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou Eletron Paramagnetic Ressonance (EPR), de Absorção Óptica (AO), análise por difração de raios X e fluorescência de raios X, para determinar os principais óxidos componentes. Algumas análises teóricas, por exemplo, das bandas de absorção responsáveis pela co-

loração, dos sinais EPR e sua dependência com recozimento, pré-irradiação em altas temperaturas, variação da intensidade termoluminescente em função da dose de radiação, serão efetuadas.

Revisão Teórica

3.1 Cristais Iônicos Ideais.

Um cristal iônico é um sólido isolante formado por íons positivos e íons negativos, que se atraem com forças Coulombianas, nos quais os íons positivos e os íons negativos são distribuídos periodicamente no espaço. Uma consequência desse fato é a distribuição de todos os elétrons do cristal em termos de suas energias, em bandas de energia. Em princípio, se resolvermos a equação de Schrödinger deste cristal ideal, temos que mostrar que as energias possíveis dos elétrons se distribuem em bandas, mas, isto é uma tarefa complicada. Tem-se, então, considerado situações simples, em que nessa aproximação pode-se observar a formação de bandas.

Vamos, assim, considerar o movimento de um elétron num potencial periódico unidimensional. Vamos, porém, lembrar que, se tivermos elétrons livres, exceto, pelo fato de estarem confinados dentro de uma caixa de lados L , a energia de cada elétron é dada por:

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

Onde, m é massa de um elétron, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ constante de Planck e k vetor de onda, devido ao condição de contorno, cada um k_x, k_y, k_z varia de zero a $\pm n \frac{2\pi}{L}$, onde n é número natural. E uma onda progressiva e sua função de onda é dada por:

$$\psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}) \quad (3.2)$$

Onde V elemento de volume, \bar{r} vetor de posição. Esta onda, como a onda de raios X, na propagação através de uma distribuição periódica de átomos, sofre a chamada reflexão de Bragg, que origina a uma descontinuidade na energia: **gap de energia**. Esse gap acontece cada vez que o vetor de onda \bar{k} sofre a condição de Bragg:

$$(\bar{k} + \bar{G})^2 = \bar{k}^2 \quad (3.3)$$

Para a difração de uma onda com vetor de onda \bar{k} tornase-se a uma dimensão

$$k = \pm \frac{1}{2}G, \quad G = 2n \frac{\pi}{a} \quad (3.4)$$

onde, G é o vetor da rede recíproca, a é a periodicidade da rede e n é um número inteiro. A primeira reflexão acontece para $k = \pm \frac{\pi}{a}$ e a onda refletida na rede linear interfere construtivamente com a onda refletida pelo átomo vizinho. A diferença de fase entre as duas ondas para este k particular é igual a $\pm 2\pi$. Em $k = \pm \frac{\pi}{a}$ as funções de onda não são progressivas, mas, ondas estacionárias. Vejamos depois como isto ocorre.

Voltando ao problema do elétron num campo periódico unidimensional, a variação da energia potencial de um elétron de condução no campo dos íons de uma rede linear, pode ser representado como mostra na Fig. 3.1.

Há diferentes formas de simular este potencial unidimensional.

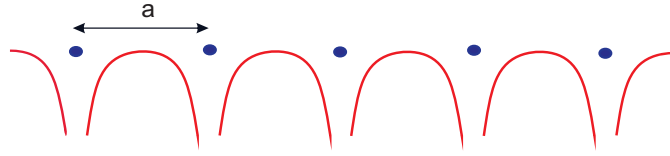


Figura 3.1: Variação da energia potencial de uma rede linear, Kittel (1966) [28].

De um modo geral, podemos considerar a energia $U(x)$ do elétron numa rede linear de periodicidade a . Isto quer dizer que o potencial não muda com a translação da rede cristalina.

$$U(x) = U(x + a) \quad (3.5)$$

Uma função que satisfaz essa condição pode ser desenvolvida na série de Fourier:

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \quad (3.6)$$

A equação de Schrödinger do elétron sujeito ao potencial $U(x)$ pode ser escrita:

$$\left(\frac{1}{2m} p^2 + U(x) \right) \psi(x) = \left(\frac{1}{2m} p^2 + \sum_G U_G e^{iGx} \right) \psi(x) = \epsilon \psi(x) \quad (3.7)$$

Onde $p = \hbar k$, mas na equação (3.7) $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$ é um operador. A função de onda, também, pode ser escrita como uma série de Fourier:

$$\psi(x) = \sum_K C(K) e^{iKx} \quad (3.8)$$

O problema consiste em achar os coeficientes $C(K)$, pelo menos os mais importantes.

Substituindo equação (3.8) em (3.7), para termos separados temos.

$$\frac{1}{2m}p^2\psi(x) = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)^2 \sum_K C(K)e^{iKx} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_K K^2 C(K)e^{iKx}$$

É

$$\left(\sum_G U_G e^{iGx}\right) \psi(x) = \left(\sum_G U_G e^{iGx}\right) \left(\sum_K C(K)e^{iKx}\right) = \sum_G \sum_K U_G C(K)e^{i(G+K)x}$$

$$\left(\sum_G U_G e^{iGx}\right) \psi(x) = \sum_{K'} \sum_G U_G C(K' - G)e^{iK'x}$$

Onde $K' = K + G$, K' é um índice mudo que pode ser excluído, último termo ficaria assim: $\sum_K \sum_G U_G C(K - G)e^{iKx}$, então a equação (3.7) fica.

$$\sum_K \left(\frac{\hbar^2}{2m} K^2 C(K) + \sum_G U_G C(K - G)\right) e^{iKx} = \epsilon \sum_K C(K) e^{iKx} \quad (3.9)$$

Então,

$$\frac{\hbar^2}{2m} K^2 C(K) + \sum_G U_G C(K - G) = \epsilon C(K) \quad (3.10)$$

Escrevendo,

$$\lambda_K = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (3.11)$$

$$(\lambda_K - \epsilon)C(K) + \sum_G U_G C(K - G) = 0 \quad (3.12)$$

Esta equação é equivalente à equação (3.7). Ela conecta um dado $C(K)$ com outros coeficientes de Fourier C , para os quais o vetor de onda difere de K por um vetor recíproco da rede. Isto quer dizer que um dado $C(K)$ se conecta a um número enorme de outros C' s. Pode ser encontrado um numero

infinito de equações independentes da mesma maneira, subtraindo qualquer vetor de onda recíproco de vetor K em equação (3.12). Então, subtraindo um particular G' de K , tem-se

$$(\lambda_{K-G'} - \epsilon)C(K - G') + \sum_G U_G C(K - G' - G) = 0 \quad (3.13)$$

Antes introduziremos as chamadas Funções de Block. Na equação (3.8) um vetor de onda genérico será indicado com k , que será um índice. Não importa se a escolha não é única. Da equação (3.12) vê-se que uma distribuição contínua dos coeficientes de Fourier $C(K)$ não está envolvido num dado ψ_k , mas, somente aqueles da forma $C(k - G)$ entra na ψ_k , onde G é qualquer vetor recíproco da rede. K 's permitidos na equação (3.8) são da forma $k - G$. Assim, escolhendo o índice k , o conjunto de vetores de onda que aparecem na série de Fourier de ψ_k é determinado pela equação (3.8) e é da forma:

$$\psi_k(x) = \sum_G C(k - G)e^{i(k-G)x} \quad (3.14)$$

Então podemos reescrever como

$$\psi_k(x) = \left(\sum_G C(k - G)e^{-iGx} \right) e^{ikx} = e^{ikx} u_k(x), \quad (3.15)$$

com

$$u_k(x) = \sum_G C(k - G)e^{-iGx} \quad (3.16)$$

Como $u_k(x)$ é uma série de Fourier estendida sobre os vetores da rede recíproca, é invariante com a translação T da rede cristal:

$$u_k(x) = u_k(x + T) \quad (3.17)$$

O resultado equação (3.15) é um exemplo do **Teorema de Bloch**, que afirma que as autofunções da equação de onda num potencial periódico são da forma

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.18)$$

$u_{\vec{k}}(\vec{r})$ sendo periódica na rede cristalina. Uma função da forma da equação (3.18) é conhecida como **função de Bloch**. Todas as funções de onda de um elétron são da forma de função de Bloch.

A solução aproximada na vizinhança do contorno da zona $k \leq \frac{1}{2}G$ define a chamada zona reduzida. Suponhamos que no problema unidimensional, os valores das componentes U_G de Fourier da energia potencial são pequenos comparados à energia cinética $\lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ de um elétron livre. Para k no contorno da zona em $\frac{1}{2}G$, como vimos $k^2 = (k - G)^2$ e

$$\lambda_{k-G} = \lambda_k \quad (3.19)$$

perto do contorno da zona, na equação (3.12) e (3.13) retendo somente os termos C_k e C_{k-G_1} , temos;

$$(\lambda_k - \epsilon_k)C(k) + U_{G_1}C(k - G_1) = 0 \quad (3.20)$$

$$(\lambda_{k-G_1} - \epsilon_k)C(k - G_1) + U_{-G_1}C(k) = 0 \quad (3.21)$$

Supondo U_{G_1} uma função par de x , $U_{G_1} = U_{-G_1}$ e pondo igual a U_1 , as equações (3.20) e (3.21) tem solução se:

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - \epsilon_k & U_1 \\ U_1 & \lambda_{k-G_1} - \epsilon_k \end{vmatrix} = 0$$

Que dá:

$$\epsilon_k = \frac{1}{2}(\lambda_{k-G_1} + \lambda_k) \pm \left[\frac{1}{4}(\lambda_{k-G_1} - \lambda_k)^2 + U_1^2 \right]^{1/2} \quad (3.22)$$

Na Fig. 3.2 ϵ_k está representado (a) na zona estendida $k \leq G$ (no caso $k = 4$) e (b) na zona reduzida. O importante é notar que no contorno da zona $k = G$, há uma discontinuidade igual a $2U_1$, que é o primeira gap de banda isto é, surge a estrutura da banda de energia. A Fig. 3.3 mostra as bandas em zonas estendidas e reduzida.

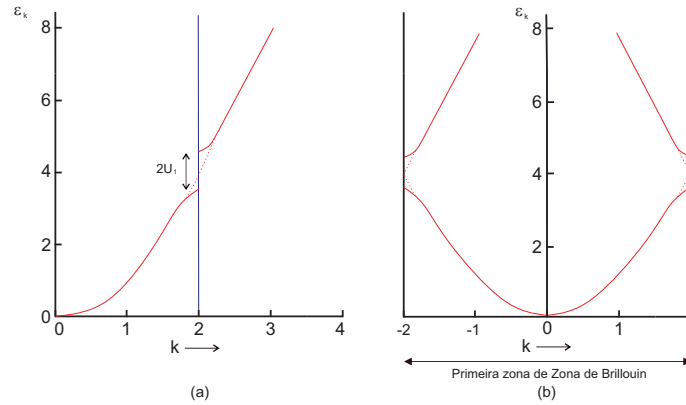


Figura 3.2: Grafica na zona estendida de ϵ_k versus k .

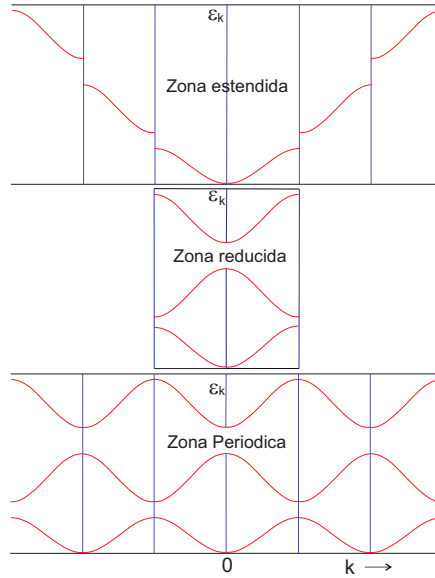


Figura 3.3: Três bandas de energia de uma rede linear plotadas nos esquemas da zona estendida, da zona reduzida e da zona periódica, Kittel (1966) [28]

3.1.1 Bandas de Energia com o uso do Princípio de Pauli

Vamos considerar o sódio metálico. Um átomo de sódio tem onze elétrons distribuídos em orbitais $1s^2, 2s^2, 2p^6$ e $3s^1$ onde, 2, 2, 6 e 1 indicam o número de elétrons em cada orbital. Chamemos de $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ e ϵ_4 as energias dos elétrons $1s, 2s, etc.$

A pergunta é, o que acontece com os elétrons, quando os átomos são trazidos um perto do outro para formar o sódio metálico. Consideremos 1 cm^3 do sólido, que tem cerca de 10^{22} átomos. Quando os átomos ainda estão longe uns dos outros, os 2×10^{22} elétrons $1s^2$ tem energia ϵ_1 vezes esse número de átomos por cm^3 , idem para os outros. O princípio de Pauli diz que, quando os átomos se aproximam uns dos outros a ponto de formar o sólido, os elétrons devem ter necessariamente energias diferentes, exceto cada

dois, um tendo spin para cima e outro oposto. A diferença de energia pode ser pequena: ϵ_1 dividido pelo número de átomos por cm^3 . Isto significa que as energias dos elétrons formam bandas. Assim, há banda $1s, 2s, etc$ até a banda $3s$. A Fig. 3.4 (a) e (b) mostra as bandas. É bom notar no caso de sódio sólido que a última banda não tem 2×10^{22} mas apenas a metade de elétrons, isto quer dizer que a última banda tem só metade da banda com elétrons. O elétron $3s^1$ é chamado de elétron de valência, por isso a banda correspondente de banda de valência. A próxima banda possível é vazia e chama-se banda de condução.

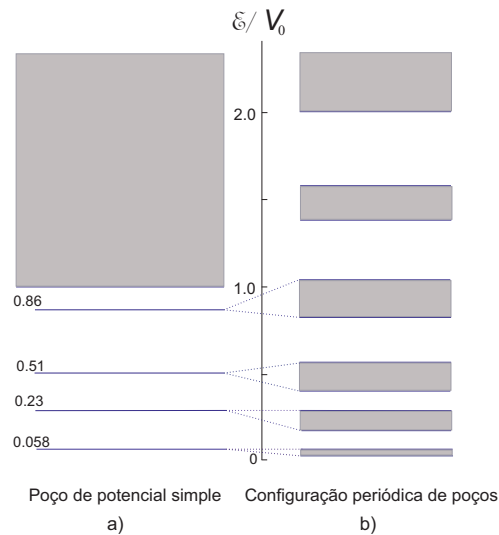


Figura 3.4: (a) Energias permitidas para um elétron em um poço potencial simples. (b) Energias permitidas em um arranjo periódico de poços de potencial.

Quando um átomo de Na e Cl estão próximos para formar o sólido ($NaCl$) elétron $3s^1$ de Na é cedido para o Cl , no qual a órbita $5p$ fica completa com seis elétrons; com isso temos Na^+ e Cl^- , que se atraem coulombianamente para formar o sólido. Agora teremos bandas $1s$ do Na e do

Cl , $2s$ do Na e do Cl , etc, até chegar a banda de valência dos elétrons $5p^5$, por conseguinte a banda de valência é completa com elétrons, isso é que faz a diferença entre isolantes e metais.

Vimos que a banda de valência (BV) é a última banda com elétrons, e a banda seguinte, a de condução (BC), sendo vazia. Entre a BV e BC existe a banda proibida (BP), assim chamada porque nela não pode haver elétrons. Note-se que, isto é verdadeiro nos cristais ideais.

3.2 Cristais Reais com Defeitos

O que vimos em 3.1 são cristais ideais e suas propriedades. Os cristais reais da natureza com que nós temos contato apresentam defeitos na sua rede cristalina e que são de dois tipos: defeitos *intrínsecos* e defeitos *extrínsecos*. Os defeitos *intrínsecos* acontecem na própria rede cristalina e o exemplo mais típico é a saída de um íon positivo ou negativo de sua posição normal na rede até um sítio da rede na superfície do cristal. A saída deixa o que se chama de vacância, Fig. 3.5 (2), ou pode ficar retido na posição intersticial, uma posição que não é normalmente ocupada por um átomo; neste último caso ele forma um defeito chamado de intersticial, Fig. 3.5 (1). Não vamos nos reter na formação de novos defeitos, embora sejam muito importantes. Os defeitos *extrínsecos* são devido à presença de elementos estranhos ao cristal, por exemplo, iodo no $NaCl$ e são chamados de impurezas. Os defeitos, apesar do nome, são responsáveis pela definição das propriedades dos cristais. Por exemplo, a presença de Cromo no corundum (Al_2O_3) dá a coloração vermelha que é característico de Rubi.

Um fato de grande importância é que os defeitos criam níveis de energia na BP, que nos cristais ideais não permite a existência de elétrons. Com a

criação de níveis de energia, agora a BP pode receber elétrons.

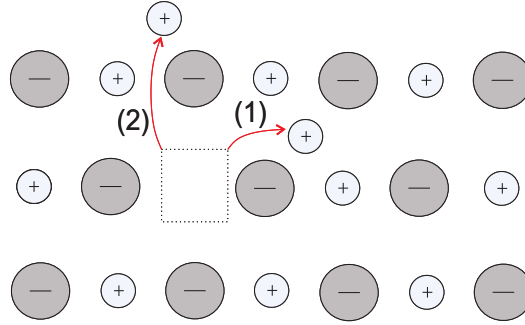


Figura 3.5: Defeitos pontuais em um cristal iônico. Kittel (1966) [28].

Antes, porém, vamos citar mais um fato notável. Quando o cristal é irradiado com radiação ionizante, os fótons, no caso de radiação eletromagnética, transferem suficiente energia a muitos elétrons da BV possibilitando a passagem (transição) desses para a BC, deixando **BURACOS** na BV. Esses buracos, agora, se comportam como uma partícula da mesma massa e spin do elétron, porém, de carga oposta. O seu comportamento é, até certo ponto, simétrico ao do elétron.

Quando foi dito que os defeitos criam níveis de energia na BP, é claro que esses níveis são de dois tipos; uns capturam elétrons, outros, os buracos. Globalmente, esses níveis de energia recebem o nome de armadilhas. Dividindo a BP ao meio temos a chamada energia de Fermi, E_F (a 0 K E_F fica na metade da BP chamada também energia gap E_{gap}). As armadilhas de elétrons ficam entre E_F e BC e os buracos, entre E_F e BV, Fig. 3.6.

Quando a radiação ionizante incide sobre o cristal, elétrons da BV são levados a BC, onde os elétrons se movem livremente, até serem capturados por armadilhas. Os buracos deixados na BV, se movem livremente na BV até serem capturados por armadilhas de buracos.

Há dois parâmetros importantes que caracterizam as armadilhas, um é a distância entre armadilha e o fundo da BC, chamado energia de activação E , outro é o fator de frequência s que pode ser pensado como número de vezes por segundo que o elétron vai e volta dentro do poço de potencial que a armadilha representa.

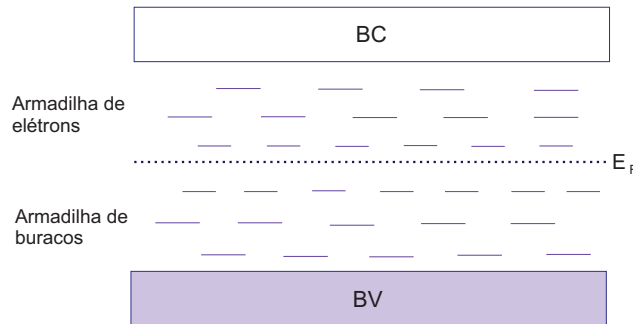


Figura 3.6: Armadilhas de elétrons e de buracos na BP e a energia de Fermi E_F , Mckeever (1985) [34].

3.3 Termoluminescência

3.3.1 Luminescência em Sólidos

Luminescência é a emissão de luz de um material como consequência de absorção de energia de uma fonte externa, por exemplo radiação ultravioleta ou radiação ionizante.

A Luminescência pode ser classificada, dependendo do tempo τ de resposta (emissão) depois do tempo de excitação em: Fluorescência $\tau \leq 10^{-8}s$ e Fosforescência $\tau > 10^{-8}s$. Fluorescência é quase instantâneo e independentemente da temperatura, mas, a Fosforescência tem a forte dependência da temperatura Chen e Mckeever (1997) [9].

A Fluorescência é explicada com um diagrama de níveis de energia: quando os elétrons absorvem energia, passa do estado fundamental “**g**” a um estado excitado “**e**” (absorção) e a emissão luminescente acontece quando um elétron excitado retorna ao estado fundamental (emissão). Fig. 3.7 (a), tem-se a Fluorescência. Em geral o tempo que o elétron permanece nesse estado excitado é muito pequeno ($\tau \leq 10^{-8}s$).

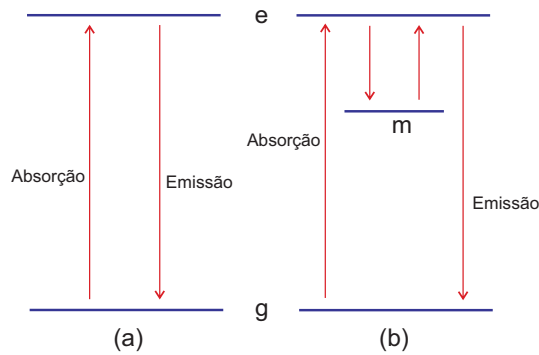


Figura 3.7: (a) Processo de Fluorescência, (b) processo de Fosforescência, Jabłoński [24].

A Fosforescência acontece quando um elétron excitado retorna de **e** para **g** pode ser não direto; a passagem por um estado de energia intermediário **m** (estado metaestável) faz com que τ se incremente ($\tau > 10^{-8}s$). Se isto acontece o processo é chamado de Fosforescência. Fig. 3.7 (b).

O tempo transcorrido para a emissão de luz na Fosforescência é o tempo que um elétron fica no nível metaestável **m**. Admitindo uma distribuição Maxwelliana de energia, a vida media do elétron no estado metaestável **m** a uma temperatura T é dada por:

$$\tau = s^{-1} \exp(-E/kT) \quad (3.23)$$

Onde s é uma constante chamada fator de frequência, com dimensão recíproca de tempo e significa o número de vezes de vai e vem por segundo do elétron na armadilha. E é a profundidade da armadilha, k sendo a constante de Boltzmann. A dependência do tempo com a temperatura devido à função exponencial na equação (3.23), mostra o caráter essencial do processo da Fosforescência.

3.3.2 Termoluminescência

A Termoluminescência ou luminescência termicamente estimulada é um processo no qual os sólidos isolantes emitem luz visível, quando eles são aquecidos depois de terem sido previamente irradiados com alguma fonte de radiação ionizante.

O modelo de bandas de energia pode explicar o fenômeno TL, como apresentada na Fig. 3.8. A radiação ionizante excita um elétron da BV até BC, transição (1), deixando um buraco na BV. O elétron e o buraco se movem livremente até serem capturados por níveis de energia, transição (2) e (3) vide Fig. 3.8. O aquecimento libera os elétrons armadilhados para a BC onde eles se movem livremente, transição (4), até serem capturados por uma armadilha de buraco emitindo a luz TL. Esse processo é chamado de recombinação, transição (6). Em alguns casos, uma parte deles volta às armadilhas de onde saíram, transição (5), o processo é chamado de recaptura.

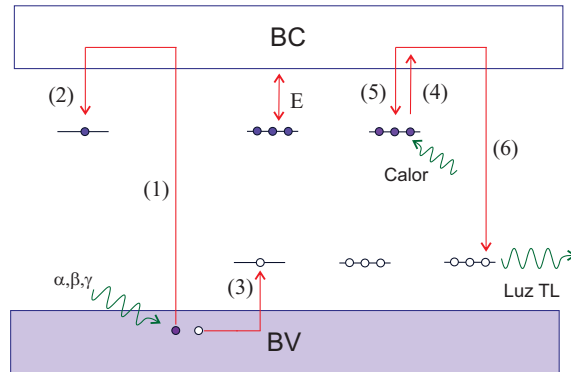


Figura 3.8: Processo TL no diagrama de bandas de energia, (1) ionização (2) e (3) processo de armadilhamento, (4) liberação, (5) recaptura e (6) recombinação e emissão TL, Mckeever (1985) [34].

3.4 Modelos Simples de Termoluminescência

Na última explicação o modelo usado para entender como uma luz é emitida é chamado modelo simples, com uma armadilha de elétrons e uma armadilha de buraco chamado de recombinação. Outros modelos são mais complexos.

Mesmo no modelo simples, o processo TL pode depender das seguintes hipóteses:

- Um elétron liberado (calor) não é re-armadilhado e recombina-se com uma armadilha de buraco e o processo se chama de Primeira Ordem.
- O elétron liberado tem uma possibilidade de re-armadilharse antes da recombinação, e o processo se chama de Segunda Ordem.

Estas considerações são chamadas de processos de cinética.

3.4.1 Modelo de Randall e Wilkins (Cinética de Primeira Ordem)

A primeira formulação matemática do processo termoluminescente foi dada por Randall e Wilkins (1945) [42] baseado no modelo de bandas de energia. Este modelo admite que os elétrons liberados térmicamente das armadilhas recombinaem-se com as armadilhas de buracos nos centros de recombinação.

Sendo $n(t)$ o número de elétrons armadilhados, no instante t , na cinética de Primeira Ordem onde supõe-se que a taxa de redução de n com o tempo é diretamente proporcional a n .

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

onde p é a probabilidade por unidade de tempo do elétron ser liberado para banda de condução a uma temperatura T é dado por:

$$p = se^{-E/kT} \quad (3.25)$$

então a equação (3.24) fica.

$$\frac{dn}{dt} = -nse^{-E/kT} \quad (3.26)$$

Admitindo que a intensidade da luz emitida $I(t)$ é dado por $I(t) = -\eta \frac{dn}{dt}$ onde η é a eficiência radiativa (se todos os eventos de recombinação produzem ftons e todos eles são medidos então $\eta = 1$).

$$I(t) = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta nse^{-E/kT} \quad (3.27)$$

Para uma taxa de aquecimento β constante, $\beta = \frac{dT}{dt}$, ($T = T_0 + \beta t$) na equação (3.26) e considerando $\eta = 1$.

$$n(t) = n_0 \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp \left(- \frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \quad (3.28)$$

onde n_0 é o número de elétrons armadilhados na temperatura T_0 .

A intensidade da emissão termoluminescente em função da temperatura é dada pela equação (3.29), que se tem se inserimos a equação (3.28) em (3.27):

$$I(t) = n_0 s \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp \left(- \frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \quad (3.29)$$

Esta equação é conhecida como a equação de Randall é Wilkins.

De acordo a Kitis *et al* [27] expande-se a equação (3.29) e tem-se:

$$I(t) = I_m \exp \left[1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) (1 - \Delta) - \Delta_m \right] \quad (3.30)$$

Onde $\Delta = 2kT/E$, $\Delta_m = 2kT_m/E$

Podemos derivar a equação (3.29) igualando a zero vamos encontrar, o fator de frequência, o resultado é a equação (3.31), como mostra Kitis *et al* [27].

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp \left(\frac{E}{kT_m} \right) \quad (3.31)$$

3.4.2 Modelo de Garlick e Gibson (Cinética de Segunda Ordem)

Garlick e Gibson (1948) [17] admitiram que as probabilidades de rearmadilhamento e de recombinação são comparáveis, com uma hipótese adicional que a concentração do elétrons armadilhados e as armadilhas de buracos nos centros de recombinação são iguais durante todo o processo, diferente ao caso de Randall e Wilkins. A intensidade termoluminescente neste caso é dada por:

$$I(t) = -\eta \frac{dn}{dt} = n^2 p = \frac{n^2}{N} s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.32)$$

Onde o fator pré-exponencial s' difere de s tendo a dimensão $s^{-1}m^3$ enquanto que s tinha dimensão s^{-1} , e N é o número total de armadilhas de elétrons.

A solução da equação acima para $\beta = dT/dt = cte$ é:

$$I(t) = \frac{n_0^2 s'}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 s'}{N\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (3.33)$$

A última equação é chamada equação de Garlick e Gibson. Ela apresenta um pico aproximadamente simétrico na emissão TL.

Kitis *et al* (1988) [27], demonstraram que a equação (3.33) pode-se expandir ficando a seguinte equação:

$$I(t) = 4I_m \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) \left[\frac{T^2}{T_m^2} (1 - \Delta) \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) + 1 + \Delta_m\right]^{-2} \quad (3.34)$$

O fator de frequência fica assim:

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{1 + \Delta_m} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (3.35)$$

Onde $\Delta = 2kT/E$, $\Delta_m = 2kT_m/E$

3.4.3 Cinética de Ordem Geral

Em vários materiais termoluminescentes têm sido encontrados picos TL que nem obedecem à cinética de primeira ordem e nem à da segunda. May e Partidge (1964) [33] estenderam as equações de primeira e segunda ordem a de ordem geral:

$$I(t) = n^b s^n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.36)$$

onde $b \neq 1$ ou 2 é a ordem da cinética. O fator pré-exponencial $s^n = s' n_0^{(b-1)}$. A solução da equação (3.36) é:

$$I(t) = s^n n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT} \left[1 + (b-1) \frac{s^n}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]\right)^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.37)$$

3.5 Parâmetros Termoluminescêntes E e s (Método Baseado na Forma do Pico TL)

A Fig. 3.9 apresenta um pico TL, com uma temperatura de intensidade máxima T_m , T_1 e T_2 como as temperaturas onde se tem a metade da intensidade máxima. Os seguintes parâmetros: $\omega = T_2 - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$ e $\tau = T_m - T_1$, caracterizam a forma do pico. Chen *et al* (1981) [8] determi-

naram que a energia de ativação (E), fator de frequência (s) e a ordem de cinética (b) podem ser obtidos com eles a partir de ω , δ e τ .

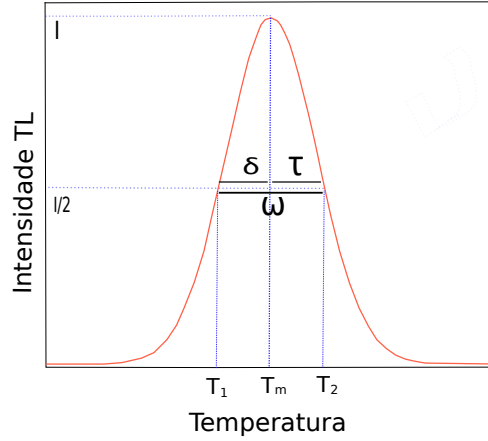


Figura 3.9: Forma do pico.

Halperin e Braner (1960) [19] introduziram a razão $\mu_g = \delta/\omega$ chamada fator de simetria (ou geométrico) na análise da curva de emissão. Chen e Mckeveer (1997) [9] mostraram que um pico TL de Primeira Ordem tem $\mu_g \equiv 0,42$ enquanto que o de Segunda Ordem, $\mu_g \equiv 0,52$.

A equação que dá o valor da energia E da armadilha que dá origem a um pico TL de temperatura T_m pode ser escrita:

$$E_\alpha = c_\alpha \left[\frac{kT_m^2}{\alpha} \right] - b_\alpha(2kT_m) \quad (3.38)$$

onde α pode ser δ , τ ou ω . Os valores de c_α e b_α para Cinética de Primeira Ordem ou Segunda Ordem estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores de c_α para $\alpha = \tau, \delta$, e ω para cinética de primeira e segunda ordem.

	1ª ordem			2ª ordem		
α	τ	δ	ω	τ	δ	ω
c_α	1,51	0,976	2,52	1,81	1,71	3,54
b_α	1,58	0	1	2	0	1

Chen *et al* (1981) [8] fizeram uma análise mais detalhada, para determinar a energia de ativação dos picos termoluminescentes de ordem geral através do fator geométrico, para determinar os valores de c_α e b_α com $b \neq 1, 2$. Eles empregaram os valores conhecidos de μ_g para cinéticas de $0,5 < b < 3,0$. Os valores modificados para os coeficientes da equação (3.38) se apresentam na seguinte Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores de c_α e b_α para o caso de ordem geral

α	c_α	b_α
τ	$1,51+3(\mu_g - 0,42)$	$1,58+4,2(\mu_g - 0,42)$
δ	$0,976+7,3(\mu_g - 0,42)$	0
ω	$2,52+10,2(\mu_g - 0,42)$	1,0

Depois de ter a energia de ativação E e a ordem da cinética, o fator de frequência pode ser determinado da seguinte equação:

$$s = \frac{\beta \cdot E}{kT_m^2} \exp \left[\frac{E}{kT_m} \right] \left[(b-1) \frac{2k \cdot T_m}{E} + 1 \right]^{-1} \quad (3.39)$$

onde β e taxa de aqueciemnto, k constante de Boltzman e T_m e a temperatura absoluta onde se presenta o pico TL.

3.5.1 Método de Várias Taxas de Aquecimento.

Booth (1954) [5] e Bohun (1954) [4], que trabalharam independentemente, usaram diferentes taxas de aquecimento β para obter o valor de E baseando suas experiências na variação da T_m com a taxa de aquecimento. Na posição do máximo do pico TL a derivada da equação (3.29) com relação a T é igual a zero no caso de primeira ordem, dando:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = \text{sexp} \left(-\frac{E}{kT_m} \right) \quad (3.40)$$

Agora se usamos dois valores diferentes de β , β_1 e β_2 com máximos em T_{m1} e T_{m2} respectivamente, e os substituimos em equação (3.40) obteremos duas equações, que ao serem divididas, dá como resultado:

$$E = k \left(\frac{T_{m1}T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \right) \ln \left(\frac{\beta_1 T_{m2}^2}{\beta_2 T_{m1}^2} \right) \quad (3.41)$$

Substituindo o valor de E na equação (3.40), podemos obter o valor de s . Hoogenstraaten (1958) [20] propôs o uso de várias taxas de aquecimento linear, assim da equação (3.40) temos:

$$\ln \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right) = \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} \right) + \ln \left(\frac{sk}{E} \right) \quad (3.42)$$

Com T_m em função de β , desta equação plotada $\ln(T_m^2/\beta)$ em função de $1/T_m$ ou $1/kT_m$ podemos obter E .

3.6 Deconvolução da Curva Termoluminescente

O método da deconvolução é usado para separar os picos sobrepostos na mesma área de uma curva de TL. Existem softwares no mercado capazes de realizar o método da deconvolução, entre eles, Origen 8.0. Em nosso trabalho, utilizamos o Software **Wolfram Mathematica 10.4** para fazer a deconvolução.

Com as equações do Kitis *et al* [27], desenvolvemos um pequeno programa no Wolfram, nele inserimos as equações expandidas de cinética de primeira e segunda ordem, equações (3.30) e (3.34) respectivamente, depois nós inserimos os dados, geramos uma equação que é a soma das equações dos picos, cada pico tem uma equação que pode ser da forma de equação (3.30) ou (3.34), porem nos resultados não vamos a considerar a cinética de ordem geral, se a curva TL apresenta tres picos, então a equação que precisamos gerar vai ter a seguinte forma:

$$I(T, E, I) = IP_1(T_1, E_1, I_{max1}) + IP_2(T_2, E_2, I_{max2}) + IP_3(T_3, E_3, I_{max3}) \quad (3.43)$$

onde T é a temperatura em que se apresenta a máxima intensidade, E energia de ativação e I_{max} intensidade máxima.

O Wolfram tem o comando **NonlinearModelFit** que procura o melhor ajuste entre os dados experimentais e a equação gerada, para isso precisamos ter os valores referenciais de T_1, T_2, T_3 ; E_1, E_2, E_3 e $I_{max1}, I_{max2}, I_{max3}$, depois de achar o melhor ajuste ele volta os melhores parâmetros de ajuste, dentro eles está a energia de ativação.

3.7 Absorção Óptica

A presença de defeitos num cristal, sejam estes intrínsecos ou extrínsecos, induzem a criação de níveis de energia no interior da banda proibida. É assim que um dos processos de absorção ou emissão de radiação eletromagnética ocorre através de transições dos centros entre seu estado fundamental e um dos seus estados excitados de menor energia. Neste processo estão envolvidos apenas os elétrons das camadas mais externas dos íons denominados elétrons "ópticamente ativos". Mas nem sempre o fóton absorvido é emitido com o mesmo comprimento de onda λ . Na maioria dos casos existe uma perda de energia no processo.

Basicamente, quando a luz monocromática passa através de um cristal, a energia dos fótons corresponde á diferença em energia dos estados fundamental e excitado de algum íon no cristal. Se isto acontecer, então existe absorção de energia, tal que:

$$h\nu = E_{exc.} - E_{fun} \quad (3.44)$$

Essa absorção determinará a banda de absorção. Esse é justamente o motivo pelo qual os defeitos pontuais num cristal também são chamados de *centros de cor*. A aparição ou não desse tipo de centro no mineral se deve principalmente a irradiações sofridas pelo cristal em condições naturais ou artificiais. Um exemplo disto é o cristal de quartzo incolor que deve sua transparência ao fato de não absorver luz na região do visível do espectro (380 - 740) *nm*. Por outro lado, na tanzanita azul não é devida á absorção de cor azul e sim de cores verde, amarela e vermelha.

Uma ilustração de um espectro de AO se apresenta na Fig. 3.10, em ela distinguimos três regiões espectrais; ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho (IV).

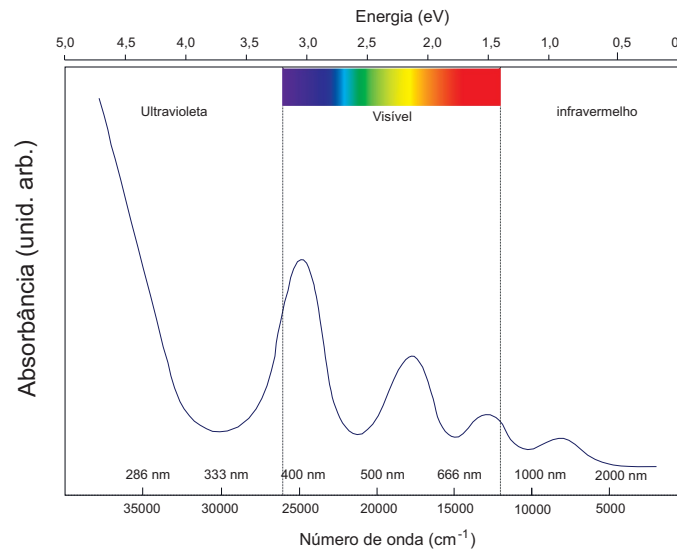


Figura 3.10: Espectro de absorção óptica. Javier [25].

3.7.1 Teoria do Campo Cristalino

Em um cristal iônico, contendo átomos estranhos (impurezas), a ação de íons do cristal perto a uma impureza, esta interação é importante e chamada de efeito de campo cristalino. Os minerais naturais de silicatos que se formaram no subsolo há milhares de anos, incorporam em sua rede cristalina, grande número de impurezas. Os íons alcalinos em geral atuam como compensadores de cargas que, frequentemente acontecem, como por exemplo, é muito comum que o Alumínio (Al^{3+}) substituir o Silício (Si^{4+}) no tetraedro SiO_4 causando um desequilíbrio de carga positiva. Um íon monopositivo M^+ alcalino vizinho é então atraído para a compensação de carga. As propriedades dos centros de cor, de TL e de RPE dependem muito dos íons de

metais de transição, também chamados de íons do grupo do Ferro, sendo os mais importantes: *Fe*, *Mn*, *Cr*, *Co* e *Ti*. Essas impurezas, geralmente, se alojam num espaço poliédrico regular, ou distorcido, em cujos vértices alojam ânions como O^{2-} , OH^- , etc., denominados ligantes. Este poliedro cria um campo cristalino (CC) eletrostático ao qual fica sujeito o íon de metal de transição. Os poliedros onde se alojam os íons de transição são geralmente tetraedros, cubos, octedros e dodecaedros. O campo cristalino ocasiona uma mudança nos níveis de energia dos íons que auxiliam no estudo de coloração dos cristais por transições que ocorrem entre esses níveis quando excitados por algum agente.

3.8 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A maioria das moléculas estáveis contém elétrons com spins eletrônicos emparelhados dois a dois (os momentos magnéticos intrínsecos cancelam-se mutuamente): este tipo de moléculas não é afetado por um campo magnético externo, mas temos os materiais que têm spins desemparelhados (materiais paramagnéticos) que interagem com um campo magnético aplicado externamente sofrendo o efeito Zeeman.

A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou *Electron Paramagnetic Resonance (EPR)* é uma técnica espectroscópica que detecta materiais contendo elétrons desemparelhados, ou seja, materiais paramagnéticos.

A Fig. 3.11 apresenta o processo de RPE, em (a) os spins eletrônicos têm orientações aleatórias quando não há campo magnético externo. Quando um campo magnético externo é aplicado, os spins se orientam paralela ou antipa-

raladamente ao campo \overline{H} , como é apresentado na Fig. 3.11(b). Se uma onda de microonda incide, para uma determinada frequência ν , alguns elétrons invertem sua orientação. Diz-se que houve uma ressonância, que permitiu a inversão da orientação de alguns spins. Uma energia $h\nu$ foi absorvida nesse processo, tem-se, então, a ressonância paramagnética eletrônica.

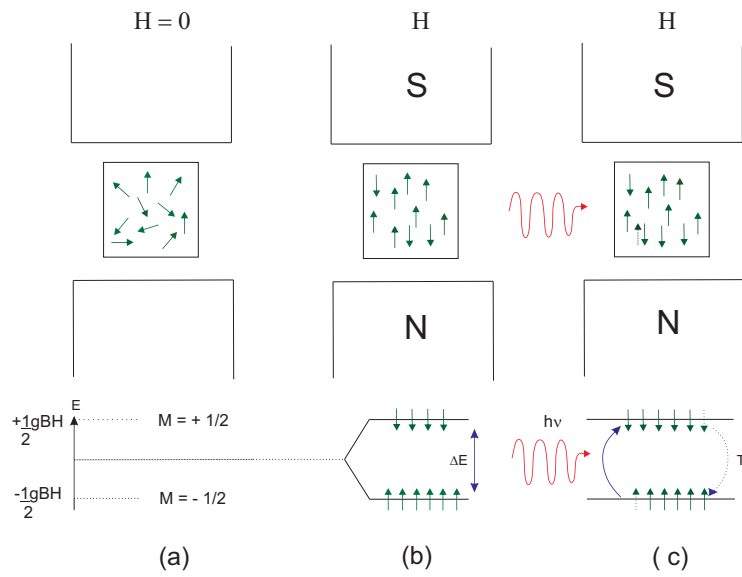


Figura 3.11: Efeito Zeeman. (a) Spins estão orientados aleatoriamente sem campo magnético, (b) os spins se orientam pelo efeito Zeeman, (c) uma microonda provoca inversão dos spins. Ikeya (1993) [22]

As propriedades dos elétrons não pareados são expressas pelos seguintes parâmetros.

Momento angular do Spin em $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h : const. de Planck)

Número quântico do Spin, $S = 1/2$ para um elétron.

Número quântico magnético, $M = \pm 1/2$ são permitidos.

Magnéton de Borh, $\beta = \frac{e\hbar}{2m_e}$, e m_e é massa do elétron.

Momento magnético: $\overline{\mu}_e = -g\beta\overline{S}$.

Fator de separação espectroscópica g : $g = 2,0023$ para um elétron livre.

Quando o elétron fica no meio do campo magnético externo, o momento magnético pode tomar duas orientações: paralela ou antiparalela ao sentido do campo magnético. A orientação paralela encontra-se num estado de menor energia que a antiparalela (chamado efeito de Zeeman), esta energia depende de \bar{H} e do momento magnético do elétron. A energia Zeeman está dado por:

$$E = -\bar{\mu}_e \cdot \bar{H} = g\beta HM \quad (3.45)$$

onde campo magnético tem unidades de *Tesla*(T) ($1T = 10^4$ gauss) ou em mT ($1 mT = 10$ Gauss)

A direção de spins é modificada pela absorção de uma microonda quando a diferença da energia é ($\Delta E = g\beta H$) é igual a energia da microonda eletromagnética $h\nu$.

A condição de ressonância é dada por:

$$h\nu = g\beta H \quad (3.46)$$

Na absorção óptica, varia-se a frequência para descobrir a ressonância; na RPE mantém-se fixa a frequência e varia o campo \bar{H} . Da equação (3.46) o valor de campo de ressonância é $H_0 = h\nu/g\beta$.

3.8.1 O Fator g

O fator g de separação espectroscópica de um sinal de RPE é um parâmetro muito importante, quando se analisa um espectro RPE. Elétrons não pareados, em diferentes ambientes, têm valores ligeiramente diferentes de g e essa pequena diferença pode servir para identificar os diferentes centros

paramagnéticos. A variação do fator g acontece indiretamente devido, a interação magnética entre o momento magnético do spin e o momento magnético orbital (interação spin-órbita).

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

$$g_L = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (3.47)$$

Onde L , S e J são números quânticos dos momentos angulares orbital, do spin e total $J = L + S$.

Para um elétron livre onde $L = 0$, então $J = S$, considerando, na equação (3.47) fica $g = 2$

Materiais e Métodos

4.1 Esmeralda

Numa viagem a Teófilo Otoni, Minas Gerais, para se obter amostras de minerais naturais de silicato, que são estudadas no Laboratório de Cristais Iônicos Filmes Fino e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), pois, a cidade acima é conhecida como centro de pedras gemológicas do País, o orientador, acompanhado dos professores Gil da Costa Marques e José Fernando D. Chubaci, passaram pela cidade de Nova Lima. Informados de que, na época (2005) em que passaram por Nova Lima, uma moradora havia localizado uma mina de Esmeralda, solicitaram a permissão de visitar a mina. Na visita a esta mina, receberam amostras de Esmeralda embutida no xisto. Estas amostras foram destinadas ao presente estudo. A Fig. 4.1(a) mostra um fragmento de esmeralda embutida no xisto. Na Fig. 4.1 (b) é apresentada uma lâmina de Esmeralda cortada e preparada (superfície polida) para absorção óptica (AO).

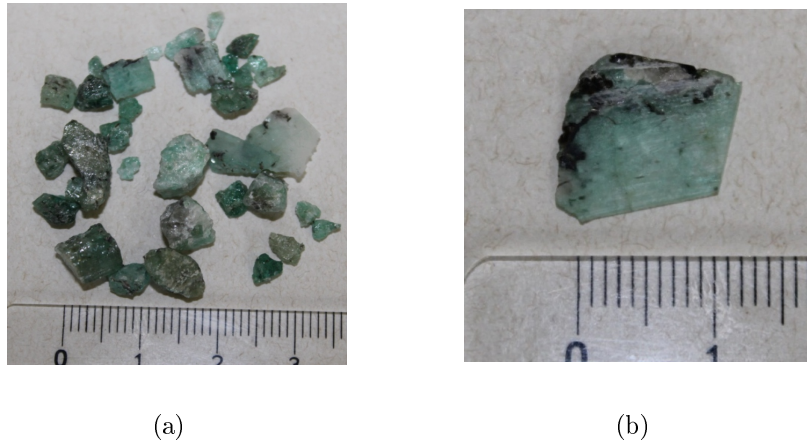


Figura 4.1: (a) Esmeralda embutida em xisto, (b) lâmina de Esmeralda.

4.2 Irradiação Com Radiação Gama e Tratamento Térmico

A irradiação gama das amostras foi realizada no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Foi usada uma fonte de Co-60, Gama Cell com taxa 944 Gy/h (Novembro 2015), vide Fig. 4.2. As irradiações foram feitas em temperatura ambiente.

As amostras foram preparadas de tal forma que estivessem protegidas da luz durante e depois da irradiação. Para isso, elas foram colocadas em papel vegetal e posteriormente seladas em papel alumínio.

No LACIFID, há fornos de 1000 °C e até 1400 °C, que possuem um termopar tipo K chromel alumel conectado a um controlador de temperatura, o primeiro foi usado para os tratamentos térmicos a 500 °C por 30 min, o segundo para sinterizar as pastilhas a uma temperatura de 1200 °C por 1 hora.

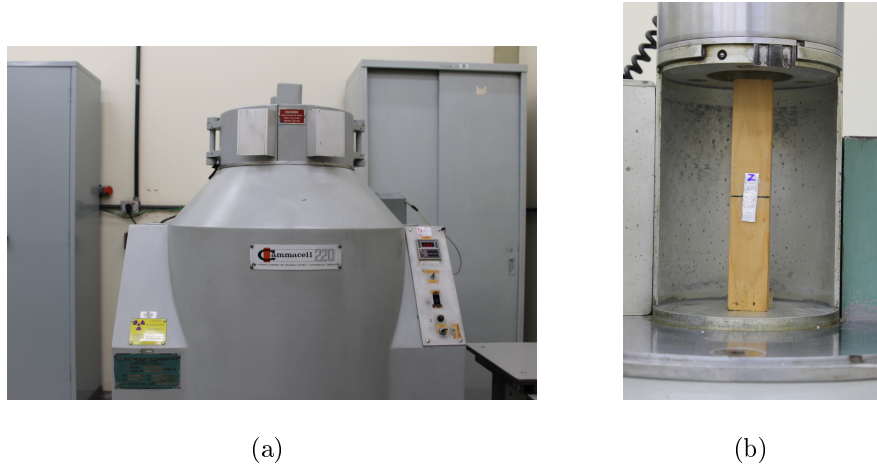


Figura 4.2: (a) Irradiador Gamma Cell, (b) Amostra no Gamma Cell

4.3 Aparelhos Usados Nas Medidas de TL, RPE e AO

4.3.1 Termoluminescência

Para as medidas de termoluminescência foram utilizadas pastilhas de 50 *mg* de massa veja a pag. (66) para produção de pastilha. As medidas das curvas de emissão termoluminescente foram feitas no Harshaw TL reader modelo 4500, que é de propriedade do LACIFID. A Fig. 4.3 mostra aparelho leitor TL. As principais características deste aparelho são: taxa de aquecimento de 1 a 30 °C/s, temperatura máxima de aquecimento de 500 °C, possibilidade de controlar a atmosfera onde a amostra pode ser colocada no vácuo ou fluxo de nitrogênio. Este aparelho é controlado mediante um software desenvolvido pelo mesmo fabricante.

O sistema de leitura TL consta fundamentalmente de um sistema de aquecimento controlado, um sistema de detecção da luz e conversão em sinais elétricos e um microcomputador, onde é visualizada a curva TL.



Figura 4.3: Aparelho Harshaw modelo 4500, Thermo Scientific.

O sistema de aquecimento consta de uma prancheta de alta resistência, que é aquecida pela passagem de corrente elétrica, cuja intensidade é governada por um controlador de temperatura. Um termopar soldado na prancheta monitora a temperatura, cuja tensão é enviada ao controlador de temperatura. O sistema de detecção da luz, consiste de um tubo fotomultiplicador. Fig. 4.4.

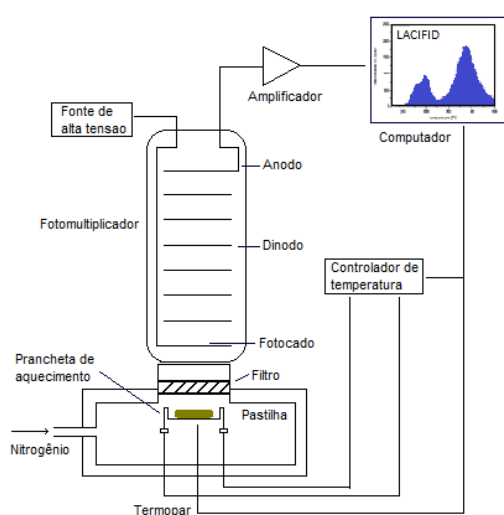


Figura 4.4: Diagrama do Lector Harshaw modelo 4500, Thermo Scientific.

4.3.2 Absorção Óptica

Nas medidas de absorção óptica foi utilizado um espectrofotômetro Varian modelo Cary 500 UV-Vis-NIR, Fig. 4.5. A resolução do equipamento é da ordem de $0,1 \text{ nm}$, que registra comprimentos de onda de 175 a 3500 nm .

Para gerar o feixe de luz, o espectrofotômetro possui uma lâmpada de deutério para a região UV e outra lâmpada de quartzo-halogênio para a região visível e infravermelho próximo do espectro. Esse feixe de luz proveniente da fonte, Fig. 4.6, passa por um monocromador e posteriormente se divide em dois feixes, sendo que um feixe atravessa a amostra (I) e outro o meio de referência (I_0), a intensidade sofre um decréscimo na intensidade: neste fenômeno é regido pela lei de Bugar-Lambert-Beer Marfunin (1979) [31]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (4.1)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, d comprimento da amostra.

Os espectros de absorção são detectados por uma válvula fotomultiplicadora ($175-700 \text{ nm}$) e um diodo fotocondutor de Sulfeto de Chumbo no intervalo de 700 até 3300 nm , Fig. 4.6. O registro dos dados é feito por um microcomputador junto com o software do próprio equipamento.

Os espectros de absorção no Cary 500 podem ser espectros relativos, cujo meio de referência pode ser outro cristal ou espectros absolutos onde o meio seria o ar como foi utilizado em nosso caso.



Figura 4.5: Espectrofotômetro Varian modelo Cary 500.

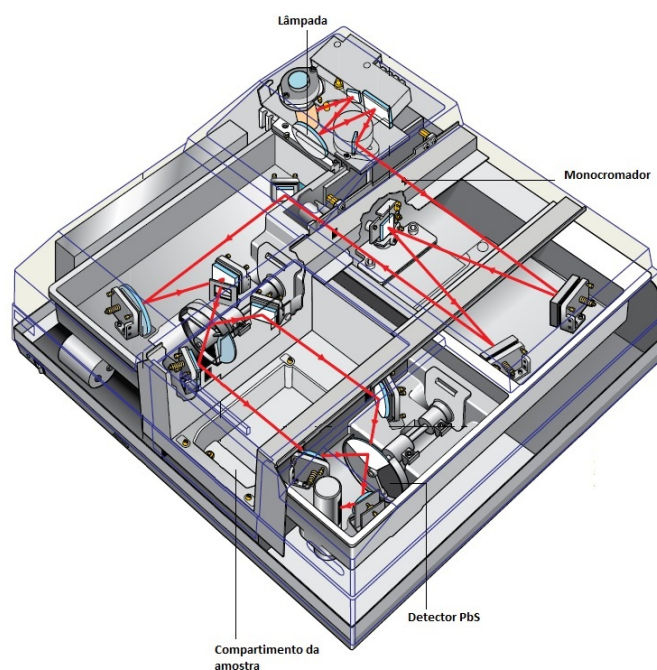


Figura 4.6: Esquema do espectrofotô metro Varian Cary 500.

4.3.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica foram efetuadas utilizando 300 *mg* de amostra em pó, colocada em um capilar de quartzo dentro da cavidade. As medidas foram realizadas usando o espectrômetro BRUKER modelo EMX, que opera na banda X (entre 9,2 e 9,9 *GHz*). Um espectrômetro simples possui um eletroímã, a fonte de radiação de microondas, o porta-amostra e o detector. A Fig. 4.7 mostra as principais partes do espectrômetro Bruker. A fonte de radiação electromagnética e o detector encontram-se lacrados em um compartimento, ponte de microondas. A amostra é colocada na cavidade da microonda, a qual é uma caixa metálica que ajuda a amplificar os sinais fracos da amostra. O magneto é utilizado para separar os níveis de energia eletrônicos (separação Zeeman). O console contém o processador de sinais, a eletrônica de control e o microcomputador.

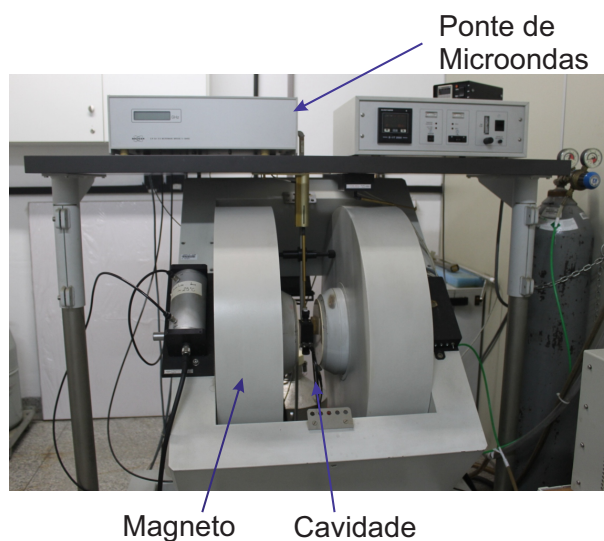


Figura 4.7: Espectrômetro Bruker modelo EMX.

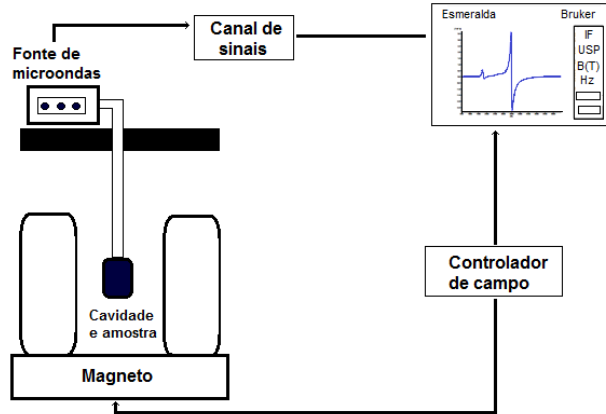


Figura 4.8: Esquema do espectrômetro Bruker.

Na Fig. 4.8 mostra o esquema de espectrômetro Bruker. O controlador de campo magnético consta de duas partes, uma que ajusta os valores de campo e controla o tempo de varredura de campo e a outra que regula a corrente nas bobinas. Permitindo, assim, obter um campo magnético estático controlado e de boa precisão. O campo magnético estático produzido pelos eletroímãs é estabilizado com o auxílio de uma sonda Hall.

A fonte de microondas, que é um oscilador de válvula eletrônica, emite radiação eletromagnética monocromática de $9,75\text{ GHz}$, é conduzida por um guia de ondas até a cavidade ressonante. O detector de diodo de barreira Schottky capta o sinal absorvido pela amostra quando esta é atingida pelas microondas e transforma a potência das microondas refletidas em corrente elétrica. Um atenuador é o encarregado de controlar tanto a intensidade como a potência das microondas.

A cavidade de ressonância é que amplifica sinais fracos de amostras paramagnéticas. Nela é posicionado um tubinho de quartzo, diâmetro $0,5\text{ cm}$ aproximadamente, contendo a amostra, Fig. 4.9.

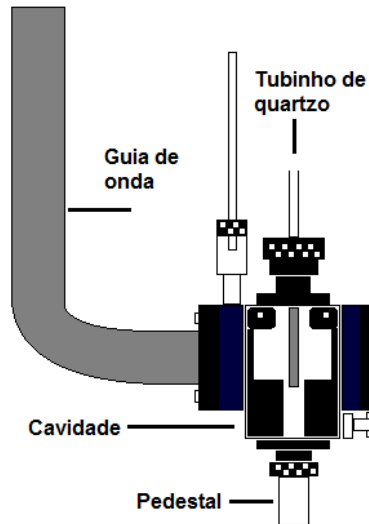


Figura 4.9: Cavidade de microondas do espectrômetro Bruker.

Como as amostras não ocupam a cavidade toda, a correta posição da amostra é muito importante para que a intensidade do sinal seja máxima. Em nosso caso a cavidade é retangular. As cavidades são caracterizadas pelo fator de qualidade "Q", que determina a eficiência com que a energia é armazenada.

$$Q = \frac{2\pi \text{ energia armazenada}}{\text{energia dissipada por ciclo}} \quad (4.2)$$

Aqui a energia dissipada é aquela perdida por efeito Joule nas paredes internas da cavidade. Um sinal de RPE é detectado quando a amostra absorve energia de microondas, diminuindo o fator Q e alterando a estabilidade da ponte.

Resultados e Discussões

5.1 Preparação das Amostras

O Cristal da esmeralda estudada neste trabalho, em geral tem uma cor verde. As amostras separadas do xisto foram pulverizadas utilizando um almofariz e um pistilo, ambos de porcelana com dureza maior que a Esmeralda. Por meio de duas peneiras foram selecionados grãos com diâmetros entre 75 e 180 μm para as medidas de ressonância paramagnética eletrônica, termoluminescência, e para produzir as pastilhas, grãos com diâmetros menores do que 75 μm para as análises por fluorescência e difração de raios X.

Com os grãos de diâmetro 75 e 180 μm , foram produzidas as pastilhas: foram deixadas cerca de 1 g dos cristais por 48 horas em um recipiente de plástico selado com duas esferas de alumina, em um moinho de bolas, em seguida foram colocadas 50 mg dos cristais da Esmeralda em um molde de aço, de diâmetro de 6 mm, compactadas sob a pressão de 3 Ton/cm^2 e depois sinterizadas em 1200 °C por uma hora. As pastilhas prontas estão representadas na Fig. 5.1.

Uma parte da peça da esmeralda foi utilizada para a preparação de uma

pequena lâmina de 1 *mm* de espessura utilizando uma serra Isomet que possui uma lâmina recoberta de Diamante; resultado a lâmina de Esmeralda foi cuidadosamente polida com lixa polidora. A Fig. 5.2 mostra a lâmina.



Figura 5.1: Pastilhas da Esmeralda.

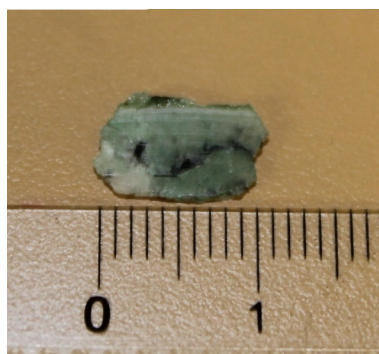


Figura 5.2: Lâmina da Esmeralda.

Em medidas de RPE foi utilizado um capilar de quartzo de 0,5 *cm* de diâmetro e 18,00 *cm* de altura com 120 *mg* de pó de esmeralda entre 75 e 180 μm de diâmetro.

5.2 Difração de Raios X

As medidas de raios X foram feitas na Universidade Federal do Estado de São Paulo, UNIFESP, para duas amostras, Esmeralda natural e Esmeralda com tratamento térmico de 1200 °C por uma hora, o mesmo tempo e temperatura que foram obtidas as pastilhas. Esta análise é realizada para verificar a estrutura cristalina de nosso material.

O padrão de difração é único para cada tipo de cristal. Na Fig. 5.3 apresentamos o difratograma da esmeralda sem e com tratamento térmico junto com o do padrão.

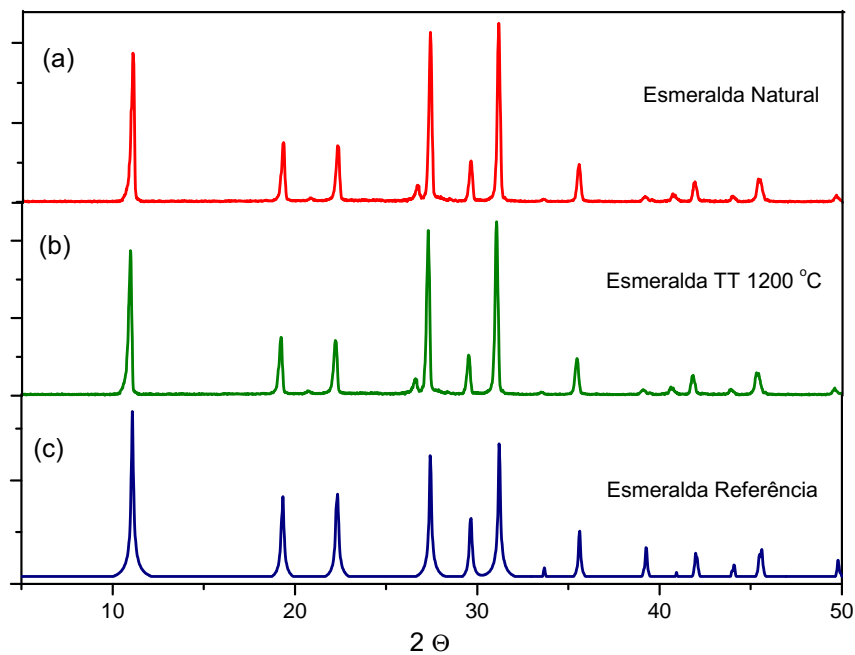


Figura 5.3: Padrão de difração de raios X: (a) Esmeralda natural, (b) Esmeralda sinterizada a 1200 °C UNIFESP (c) Referência de Proceedings of the Royal Society of London, Series A

O resultado da Fig. 5.3 mostra que há estabilidade térmica nas fases e há plena coincidência com a esmeralda de referência.

5.3 Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica que permite não só uma análise qualitativa (identificação de elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente em um determinado composto.

A análise da amostra da Esmeralda foi feita no laboratório de Caracterização da Escola Politécnica da USP. O resultado é apresentado em forma de histogramas na Fig. 5.4.

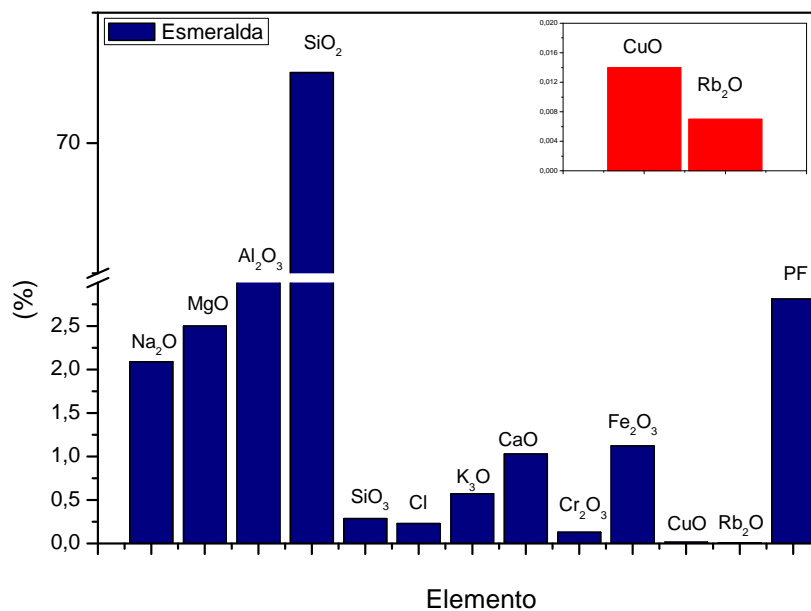


Figura 5.4: Fluorescência de raios X da Esmeralda.

Para a medida os teores apresentados foram determinados em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X. A perda de fogo (PF) foi efetuada a 1020 °C por 2h. Os valores expressos foram normalizadas a 100% na Tabela 5.1 mostra os resultados.

Como esperado, da mostra, além dos constituintes principais (SiO_2 , Al_2O_3) o Na_2O , MgO , CaO , Fe_2O_3 estão presentes em quantidades consideráveis.

Tabela 5.1: Fluorescência de raios X.

	Elemento	(%)
1	Na_2O	2,09
2	MgO	2,50
3	Al_2O_3	16,5
4	SiO_2	72,7
5	SiO_3	0,284
6	Cl	0,230
7	K_2O	0,570
8	CaO	1,03
9	Cr_2O_3	0,129
10	Fe_2O_3	1,12
11	CuO	0,014
12	Rb_2O	0,007
13	PF	2,81

5.4 Medidas de TL da esmeralda natural e irradiada.

5.4.1 TL vs Dose.

O procedimento experimental nesta parte foi o seguinte: as pastilhas foram selecionadas, para isso todas elas foram irradiadas com a Dose de 10 kGy e foram escolhidas as que apresentaram a mesma resposta TL. As pastilhas selecionadas foram irradiadas com radiação gama com Dose de 50 até 500 Gy , os resultados das medidas da TL são apresentados na Fig. 5.5, para uma taxa de aquecimento de 4 °C/s.

Podem ser observado claramente que as curvas apresentam os seguintes picos 95, 154, 196 e 382 °C. No espectro obtido pode ser observado o crescimento dos picos de 154, 196 °C com a Dose, mas, o pico de 382 °C é o que cresce mais. Neste pode ser observada a presença de outro pico próximo a 480 °C, bastante fraco. O pico de 95 °C, tem uma meia vida bem curta.

A Fig. 5.6 mostra o comportamento dos picos de baixas temperaturas, 154, 196 °C, eles crescem linearmente com a Dose, mas, isto não se vê com o pico de 382 °C, que cresce linearmente até 150 Gy saturando em 500 Gy , como mostra na Fig. 5.7.

A partir dos resultados apresentados na Fig. 5.5, graficamos a temperatura (T_m) da intensidade máxima em função da Dose, Fig.5.8; observa-se o deslocamento anômalo do pico 382 °C com a Dose para temperaturas menores. Esse comportamento é pouco esperado comparado com o que se observa outros silicatos. De fato, esse tipo de deslocamento do pico tem sido observado em outros minerais, mas, ele tem sido menos acentuado.

O comportamento da resposta TL para doses altas, é apresentado na Fig. 5.9, onde pode ser observado que o pico de 382 °C ainda esta crescendo.

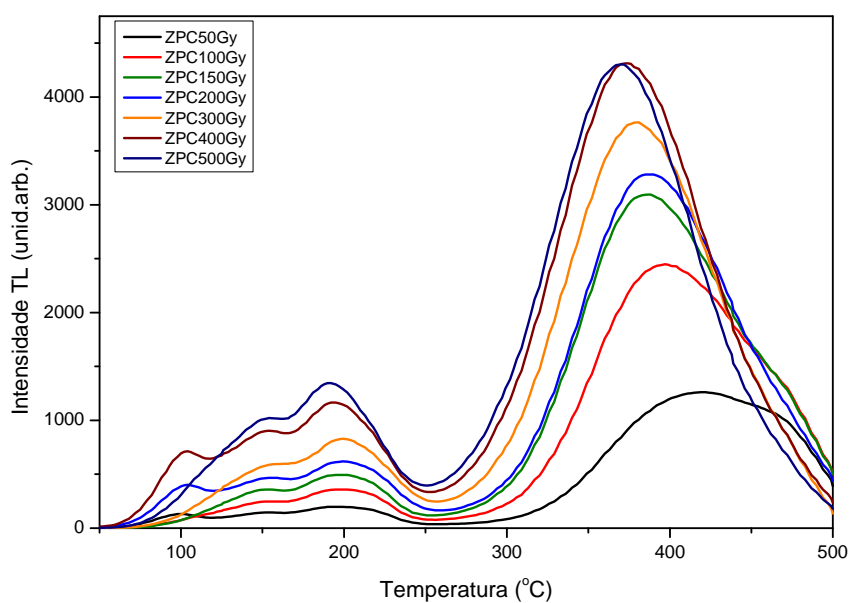


Figura 5.5: Termoluminiscência da Esmeralda irradiada com radiação gama.

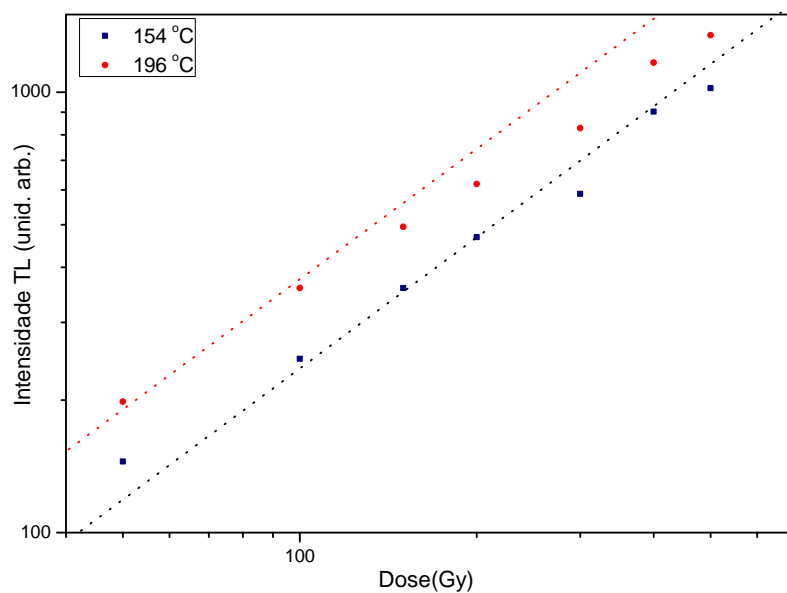


Figura 5.6: Comportamento dos picos TL de 154 e 196 °C para diferentes doses de radiação: as retas coloridas indicam a linearidade.

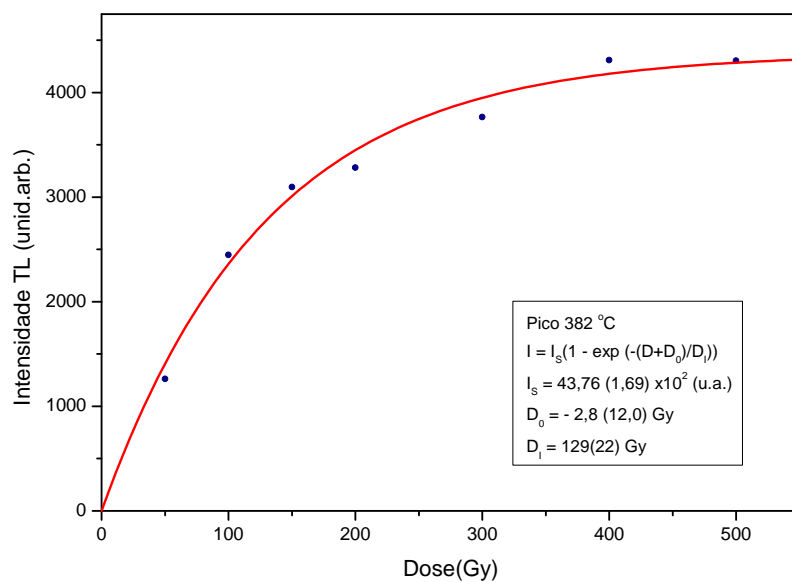


Figura 5.7: Intensidade TL em função da Dose do pico 382 °C.

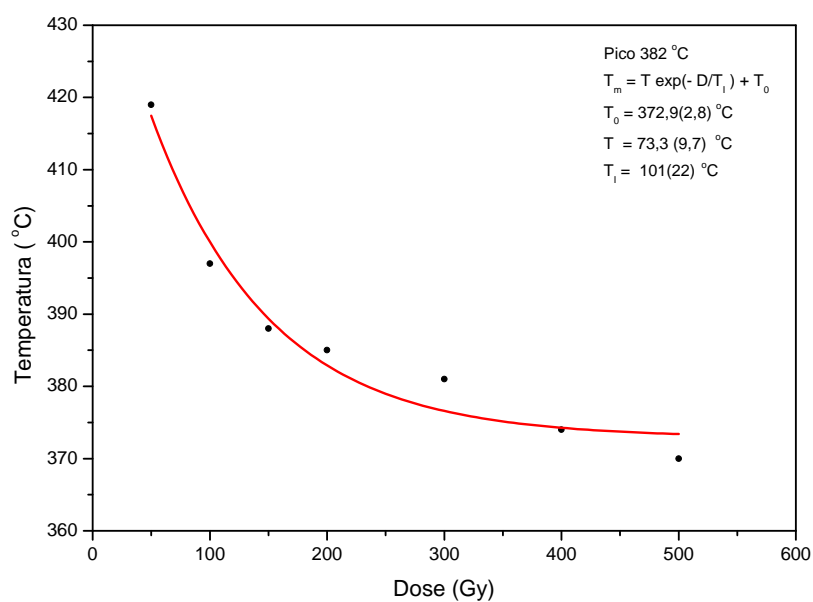


Figura 5.8: Temperatura do pico 382 °C em função da Dose.

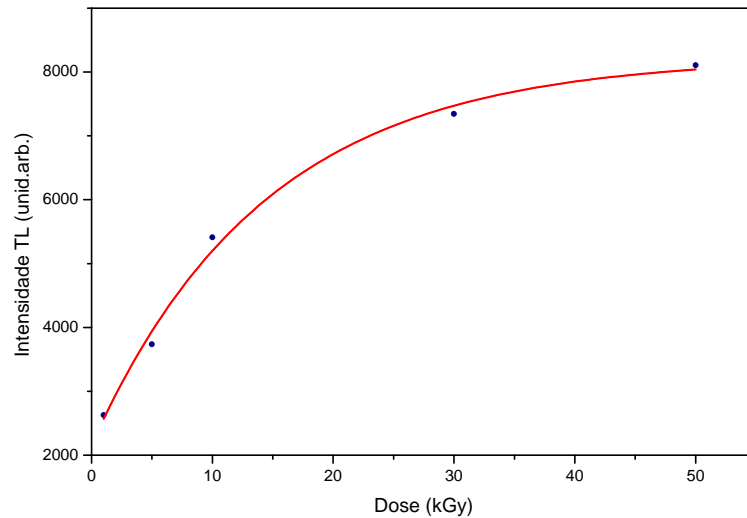


Figura 5.9: Intensidade TL em função da Dose do pico 382 °C para altas doses.

5.4.2 Decaimento Térmico

O decaimento do sinal na temperatura ambiente, mais conhecido pela denominação em inglês, Fading, é um fato característico de todo material TL. Consiste na liberação espontânea dos elétrons das armadilhas na temperatura ambiente. O decaimento da sinal TL na temperatura ambiente está apresentado nas Fig. 5.10 e Fig. 5.11.

Experimentalmente observa-se um decaimento espontâneo pós-irradiação. Para saber em que porcentagem o sinal TL da Esmeralda decaí com o passar do tempo, foram realizadas varias medidas com diferentes tempos.

Na Fig. 5.10 é mostrado o pico em 95 °C, ele decaí muito rápido, depois de 4 horas da irradiação não aparece.

A Fig. 5.11 mostra como decaí a intensidade TL com o tempo, para o pico 382 °C; decaí rapidamente até 9 horas depois da irradiação. É um decaimento que pode ser considerado anômalo.

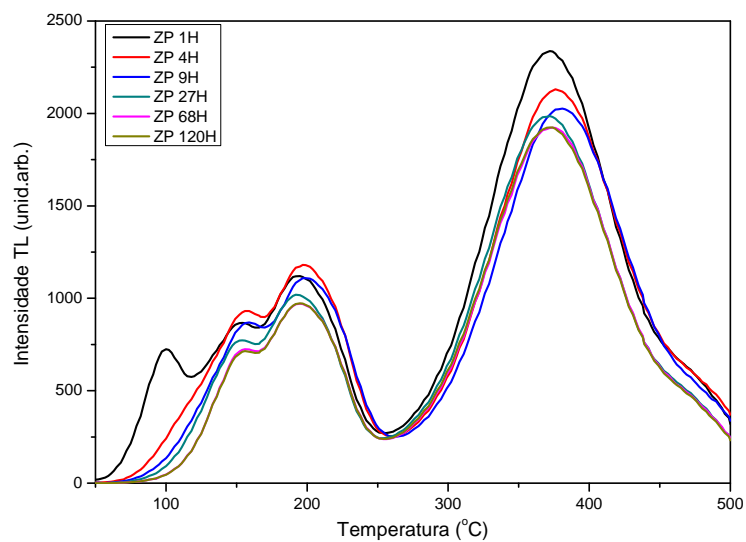


Figura 5.10: Intensidade TL em função da Temperatura, Dose 300 Gy e $\beta = 4^\circ\text{C/s}$.

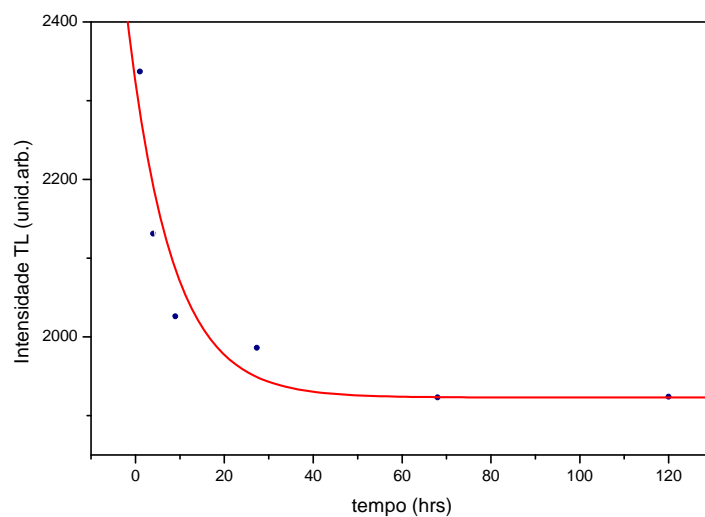


Figura 5.11: Intensidade TL do pico 382 °C em função do tempo.

5.4.3 Várias Taxas de Aquecimento

Foram feitas medidas para o cálculo da energia de ativação pelo método de várias taxas de aquecimento. Na Fig. 5.12 é apresentado o efeito da mudança da temperatura (T_m) do pico TL com a taxa de aquecimento na leitura.

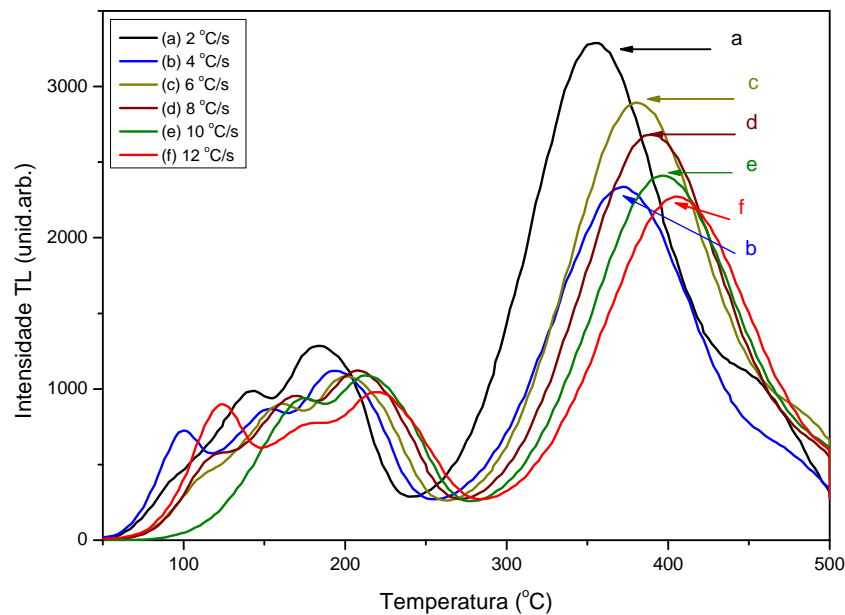


Figura 5.12: Intensidade TL em função da Temperatura e da taxa de aquecimento.

Na Fig. 5.13 e Fig. 5.14 são apresentadas as curvas dos logaritmos do primeiro membro vs $1/T_m$. para os picos 154, 195 e 382 °C.

Para obter os valores de energia e o fator de frequência foram utilizadas as equações do método de taxa de aquecimento. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.2 que estão dentro do esperado.

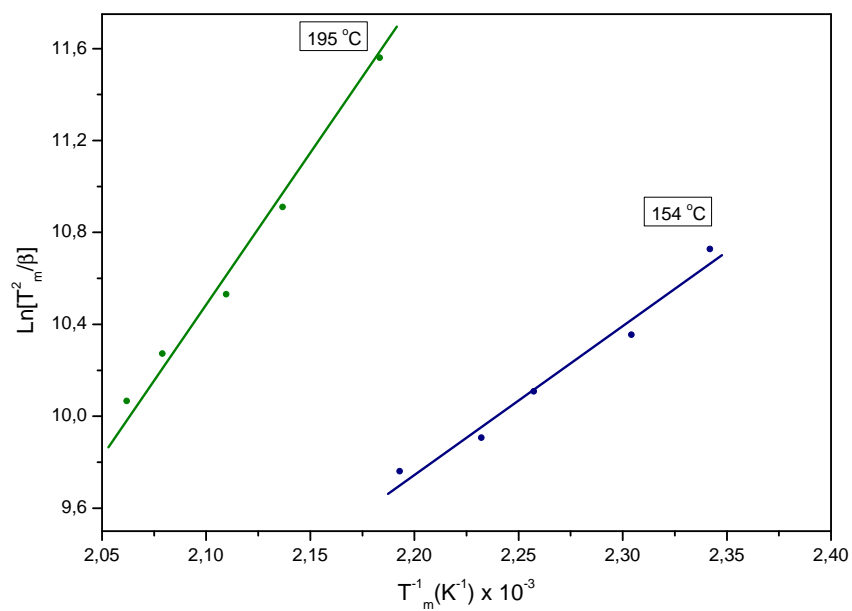


Figura 5.13: Logaritmo da (T_m^2/β) em função de $1/T_m$ do Pico 194 °C.

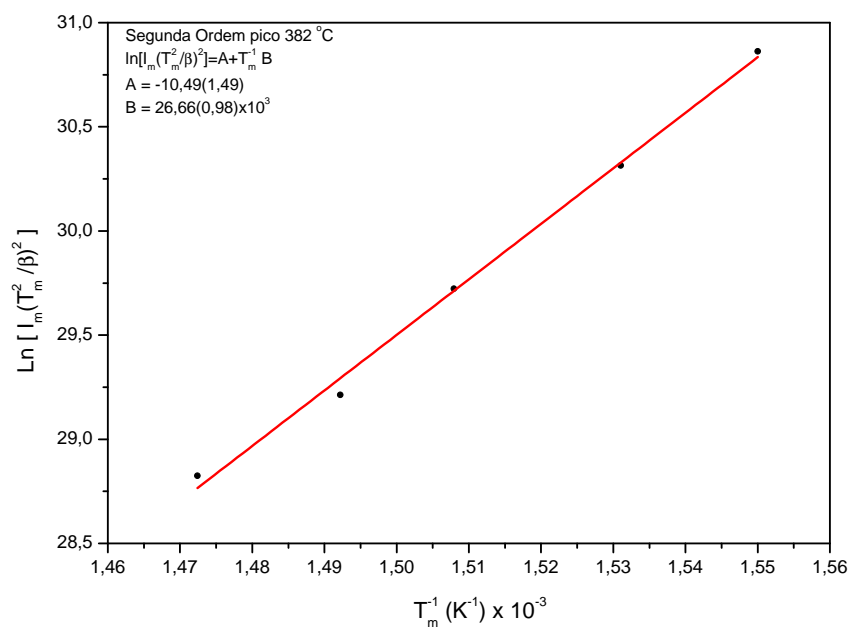


Figura 5.14: Logaritmo da $I_m(T_m^2/\beta)^2$ em função de $1/T_m$ do Pico 382 °C.

Tabela 5.2: Valores de energia de ativação e fator de frequência, B representa o coeficiente angular dos ajustes das graficas 5.13 e 5.14

T(°C)	Ordem	B(x10 ³ K)	E (eV)	s (s ⁻¹)
154	1	6,4 ± 0,6	0,55 ± 0,05	(4,44 ± 0,25)x10 ⁵
195	1	12,2 ± 0,7	1,05 ± 0,06	(3,21 ± 0,18)x10 ¹⁰
382	2	26,7 ± 1,0	2,30 ± 0,09	(2,12 ± 0,46)x10 ¹⁷

5.5 Deconvolução da Curva de Resposta TL

Para fazer a deconvolução foi escolhida uma curva de resposta TL de uma amostra que foi irradiada com 300 Gy; a leitura foi feita após 4 horas irradiação com a finalidade de eliminar o pico de 95 °C, foi gerada uma equação que é a soma das equações dos picos. Na Fig. 5.5, o espectro TL apresenta mais dois picos, de baixa intensidade, entre os picos 196 e 382 °C, desse modo a equação gerada fica com 6 termos. O pico 154 e 180 °C pelas características, Fig. 5.5 é de primeira ordem, os picos 382 e 480 °C de segunda ordem, para definir a forma e a posição dos picos entre 196 e 382 °C foram feitos varios testes. O pico de 205 °C é de segunda ordem e de 300 °C é de primeira ordem. A deconvolução, Fig. 5.15 (a), mostra que a curva de emissão TL da Esmeralda é composta pela soma de 6 picos.

Uma maneira clássica para verificar se o ajuste é bom é graficar o residuo ¹ em função da temperatura, Figura 5.15 (b). Ós valores de E e s para cada pico ajustado com a curva experimental Fig. 5.15 (a), são apresentados na Tabela 5.3.

¹representado por $(\bar{x} - x_i)/\sigma$. onde \bar{x} e o valor ajustado x_i o dado experimental, σ incerteza experimental

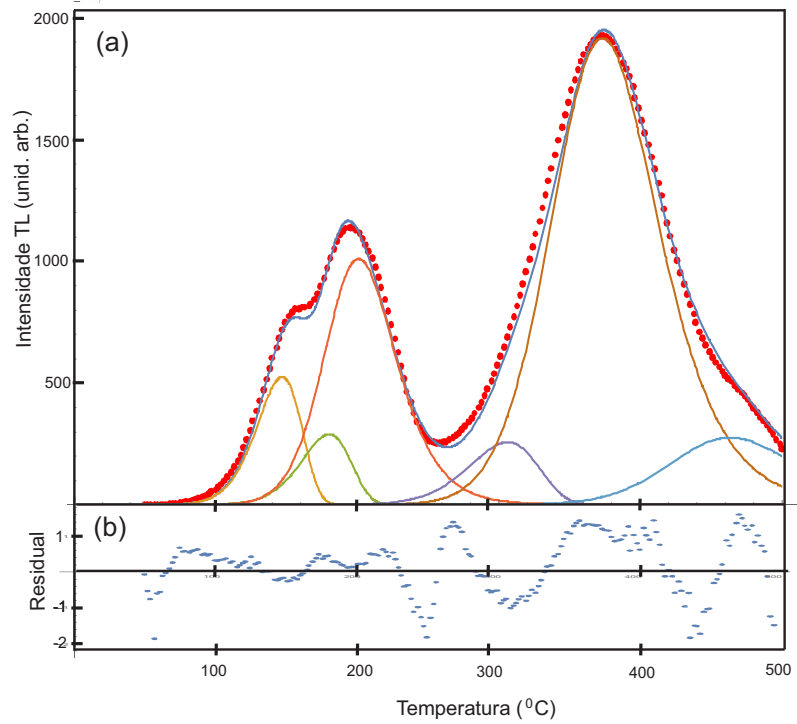


Figura 5.15: (a) Deconvolução da curva TL, os pontos vermelhos som os dados experimentais, a linha azul cinza e curva ajustada (b) Residual $(\bar{x} - x_i)/\sigma$ em função da Temperatura.

Tabela 5.3: Os valores de energia de ativação obtidos da deconvolução e fator de frequência da Esmeralda

Cinética	T (°C)	E (eV)	s (s ⁻¹)
1	146,5	0,90 ± 0,01	(1,93 ± 0,27)x10 ¹⁰
1	180,0	0,93 ± 0,02	(6,94 ± 0,85)x10 ⁹
2	205,0	0,96 ± 0,02	(3,27 ± 0,35)x10 ⁹
1	306,1	1,06 ± 0,03	(4,27 ± 0,45)x10 ⁸
2	379,8	1,14 ± 0,03	(1,24 ± 0,15)x10 ⁸
2	470,5	1,24 ± 0,04	(4,24 ± 0,71)x10 ⁷

5.6 Medidas de Absorção Óptica

Foram feitas as medidas de absorção óptica (AO) para a qual foi preparada uma lâmina da Esmeralda, de 1 *mm* de espessura e 1 *cm* de comprimento. Na Fig. 5.16 é apresentado o espectro de AO da amostra. São observadas as bandas de 430, 600 e 826 *nm*, as duas primeiras bandas são devido ao ion Cr^{3+} e a banda em 826 *nm* ao Fe^{2+} . Aparecem ainda outras bandas no infravermelho.

Na Fig. 5.16 temos, também, os espectros de absorção da Esmeralda, submetida a tratamentos térmicos de 700, 900, 1000 e 1100 °C por uma hora. Enquanto a banda em 826 *nm* decresce com a temperatura, as de 430 e 600 *nm* crescem.

Podem ser observadas duas bandas em 1400 e 1900 *nm*, Fig. 5.16. Segundo trabalhos anteriores, Hunt *et al* (1970) [21], Javier (2010) [25] as bandas são atribuídas à água. De acordo com Gallegos (2006) [16], a molécula de água é composta de três átomos, logo tem três modos normais ou fundamentais de vibração: o estiramento simétrico ν_1 , o alongamento ν_2 , e o estiramento assimétrico ν_3 . A banda de 1400 *nm* é associada à combinação de $2\nu_2 + \nu_3$ e 1900 *nm* com $\nu_2 + \nu_3$, Hunt *et al* (1970) [21] e Gallegos (2006)[16]. O aquecimento da Esmeralda causa a diminuição da água, como é mostrado na diminuição das bandas 1400 e 1900 *nm* de absorção.

Para explicar as transições de energia, precisamos a configuração eletrônica do íon Cr^{3+} , ele apresenta a configuração $[Ar] 3d^3$, onde $[Ar] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, o número quântico de momento angular fica $L = 3$, o termo espectroscópico corresponde a F , o spin total é $S = 3/2$. O estado eletrônico do íon é denotado pelo termo espectroscópico ^{2S+1}L , e $2S + 1 = 4$, então fica 4F . Para o íon Fe^{2+} , tem configuração $[Ar] 3d^6$, $L = 2$, o spin

total $S = 2$, em notação espectroscópica 5D . Em resumo, Cr^{3+} ($3d^3, {}^4F$) e Fe^{2+} ($3d^6, {}^5D$).

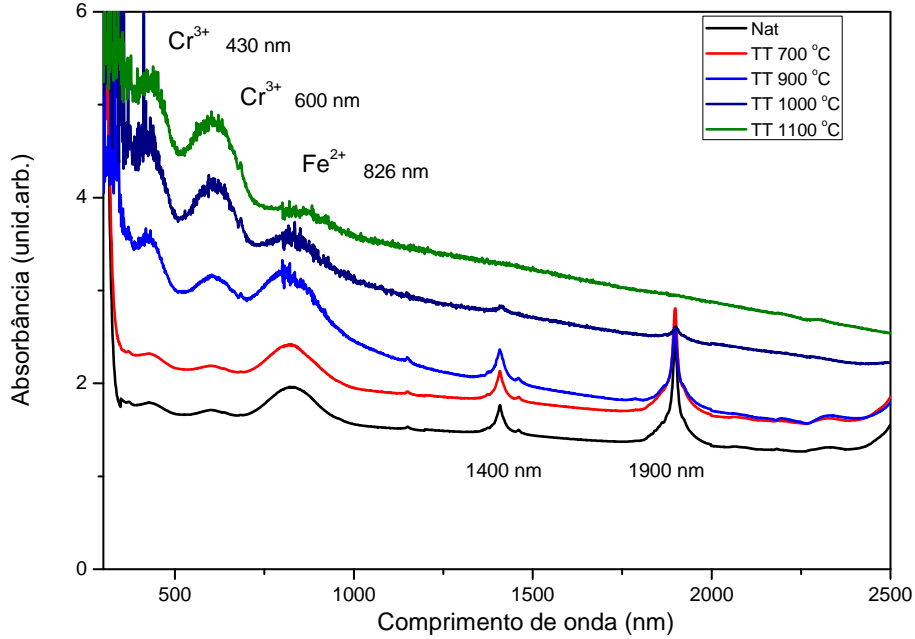


Figura 5.16: Espectro de absorção óptica da Esmeralda.

O diagrama de Tanabe - Sugano (1970) [46], para d^3 , Fig. 5.17, mostra em primeiro lugar os estados espectroscópicos do ion Cr^{3+} ($3d^3$) livre, tendo como dois estados mais baixo, 4F e 4P (cor azul). Quando o campo cristalino é ligado os níveis de energia diversificam-se a partir dos estados espectroscópicos acima mencionados, em função do parâmetro Δ_o/B onde Δ_o é a distância em energia entre o estado fundamental E_g e estado excitado T_{2g} numa coordenada octaédrica. B é o chamado coeficiente de Racah que é introduzido no cálculo de estruturas espectroscópicas de um átomo. O estado fundamental é o estado ${}^4A_{2g}$ (na notação T_{2g} indica degenerescência tripla, 2 indica a invariância da função de onda não ainda de sinal com a rotação em torno de eixos diagonais aos eixos de coordenadas e, g indica que a função

de onda não muda de sinal com a inversão (gerade=par, ungerade=ímpar).

No caso de E_g isto indica degenerescência dupla.

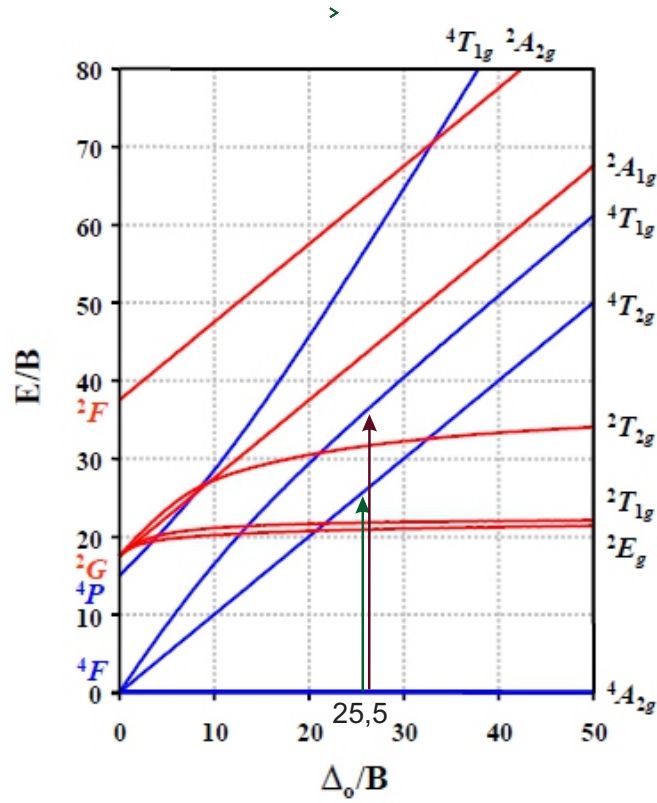


Figura 5.17: Diagrama de Tanabe Sugano para Cr^{3+} (d^3).

De acordo com o diagrama de Tanabe Sugano e Skvortsova (2015) [45], Vijay (2015) [48], as bandas são descritas por transições eletrônicas de Cromo: 430 nm transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, e para a banda 600 nm transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, Fig. 5.17, a terceira banda em 826 nm devido ao Fe^{2+} ($3d^6$) é devida à transição ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, Skvortsova (2015) [45], Fig. 5.18.

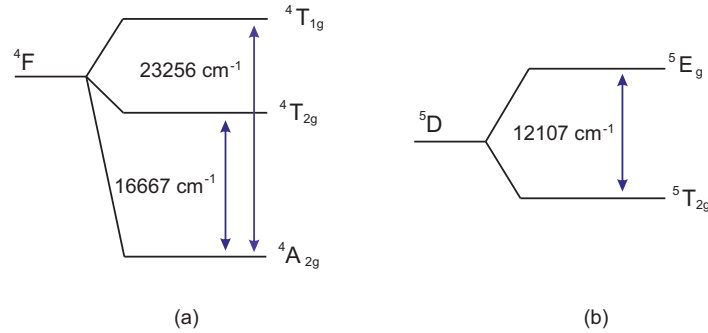


Figura 5.18: Diagrama de energia das transições das bandas (a) Cr^{3+} 430 nm (23256 cm^{-1}), 600 nm (16667 cm^{-1}) (b) Fe^{2+} 826 nm (12107 cm^{-1}).

5.7 Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As medidas de RPE foram feitas em amostras na forma de pó, utilizando uma potência de microonda de 20,166 mW com uma frequência de 9,765 GHz. Na Fig. 5.19 tem-se o espectro RPE de amostra da Esmeralda.

Na Tabela. 5.4 é apresentado um resumo dos valores de g medidos e avaliados. A determinação de g_{cal} foi feita com na equação (3.46). Nota-se na Fig. 5.19 um sinal bem intenso em torno de 3481 G ($g = 2,00$), menos intenso 1620 G ($g = 4,31$) e 1808 G ($g = 3,85$). Na literatura, Jinru (2013) [26], Mittani (2002) [37] mostram que a Esmeralda tem um sinal intenso próximo a $g = 2,00$ e $g = 4,31$ que corresponde a Fe^{3+} . O sinal de $g = 3,85$ ainda devido a Fe^{3+} . Como foi vista na absorção óptica, Fe^{2+} produz uma banda em torno de 826 nm, tudo isto significa uma concentração considerável de Ferro na Esmeralda, como pode ser visto na Tabela 5.1.

Observa-se dois sinais em 2731 G ($g = 2,50$) e 1320 G ($g = 5,29$). Em trabalhos anteriores, De Vicente (2014)[13], Durga (2002)[14] e Vijay (2014) [50], estudaram vidros dopados com Cr^{3+} , cujo espectro RPE mostra sinais

proximos em $g \approx 5,3$ e $g \approx 2,6$, então os sinais em $g = 2,50$ e $g = 5,29$ na esmeralda são devido a Cr^{3+} .

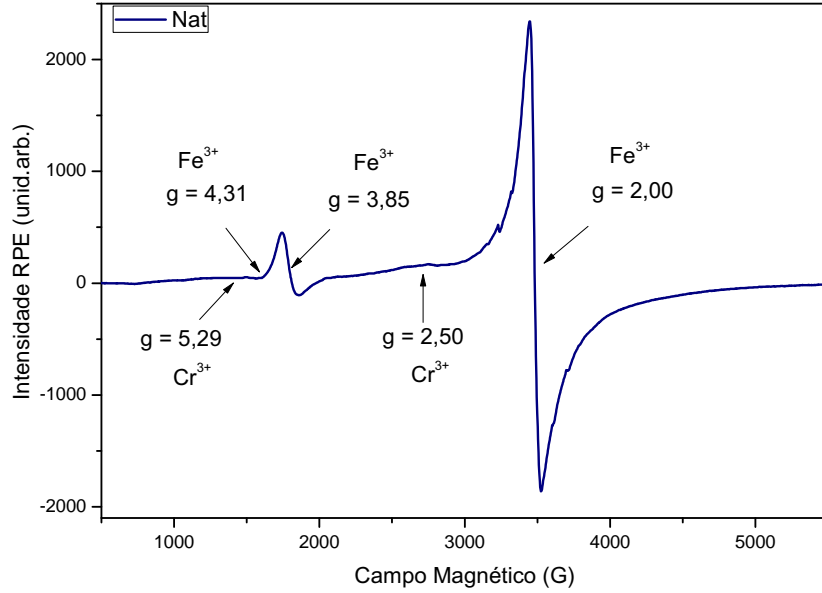


Figura 5.19: Espectro de RPE da Esmeralda.

Tabela 5.4: Valores de g

	B (Gauss)	$g_{cal.}$	$g_{exp.}$
Fe^{3+}	3481	2,00	2,00
Cr^{3+}	2731	2,55	2,50
Fe^{3+}	1808	3,85	3,85
Fe^{3+}	1620	4,30	4,31
Cr^{3+}	1320	5,28	5,29

Quando a Esmeralda (Berilo em geral) contém no seu canal típico ao longo do eixo $-c$, moléculas H_2O , a irradiação quebra algumas dessas moléculas liberando átomos de H . Quando isto acontece, o espectro de RPE costuma apresentar sinais típicos de H cerca de 3100 e 3600 G , como é mostrado na Fig. 5.19. Não foi mostrado neste trabalho, mas, os sinais devido ao H crescem com a dose de irradiação.

Os metais de transição são conhecidos pelo fato de seus elétrons de valência ocuparem a camada $3d$, podendo acomodar de um a dez elétrons. Como vimos na parte de bandas de absorção óptica, o Cr^{3+} (notação espectroscópica 5D) é um elemento $3d^3$ com 3 elétrons na orbital $3d$, Mn^{2+} e Fe^{3+} tem 5 elétrons d , para o Fe^{3+} tem spin total $S = 5/2$ com número quântico de momento angular $L = 0$, $2S + 1 = 6$, em notação espectroscópica 6S . Dentro do cristal, devido ao campo elétrico estático cristalino em meio de um campo magnético externo, o estado do spin sofre a chamada separação de estrutura fina devida às diferentes transições, onde M é o número quântico magnético ($M = \pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$). Pode fazer só transições quando $\Delta M = \pm 1$, Griffiths (1994) [18], para Fe^{3+} tem um sinal intenso em $g = 2,0$ produto de transição de $M = +\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, Jinru (2013) [26]. Quando a amostra é amorfa ou em pó as outras transições são anuladas. A Fig. 5.20 mostra as transições permitidas para Cr^{3+} e Fe^{3+} .

Com objetivo de provocar mudanças nos sinais RPE da Esmeralda, foram feitos tratamentos térmicos, em 950, 1000, 1050, 1100 e 1150 °C por uma hora. Na Fig. 5.21 são apresentadas estes espectros.

Nota-se que o sinal em $g = 2,00$ (3481 G), Fig. 5.21, cresce com a temperatura. Com o objetivo de comparar o comportamento da intensidade em função da temperatura plotamos amplitude da intensidade RPE em função da temperatura Fig. 5.22.

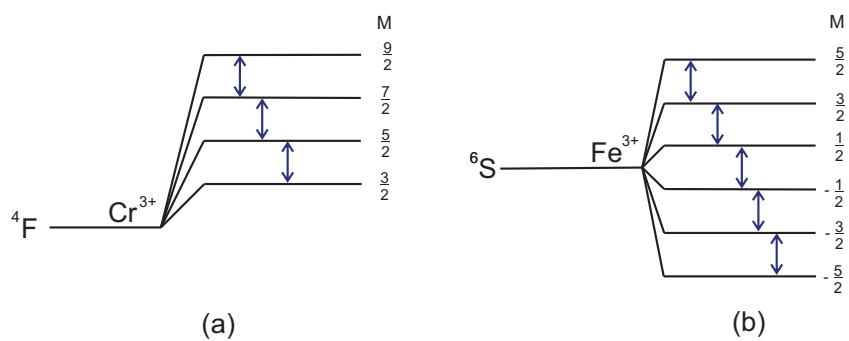


Figura 5.20: Diagrama de transição, efeito Zeeman (a) Cr^{3+} (b) Fe^{3+} .

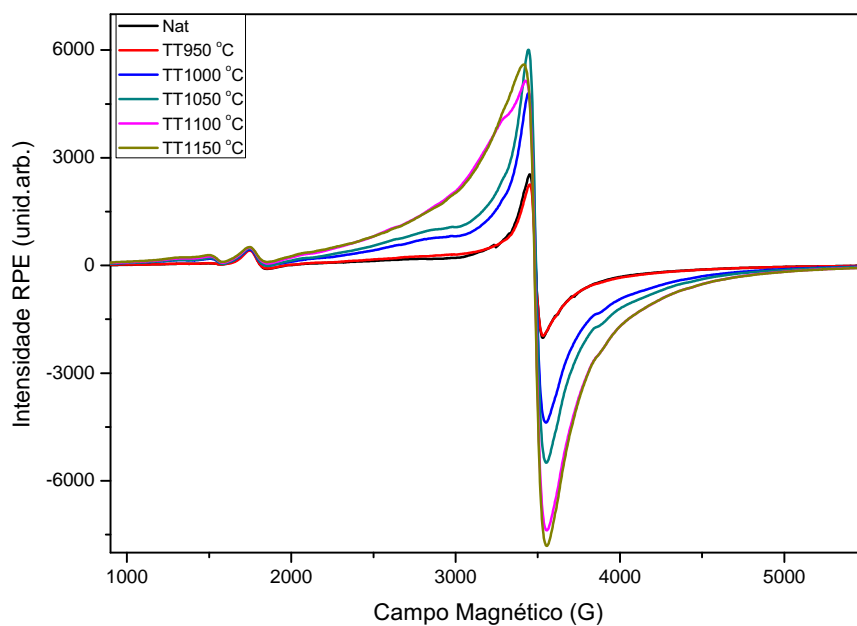


Figura 5.21: Espectro RPE da Esmeralda para diferentes temperaturas de tratamento térmico.

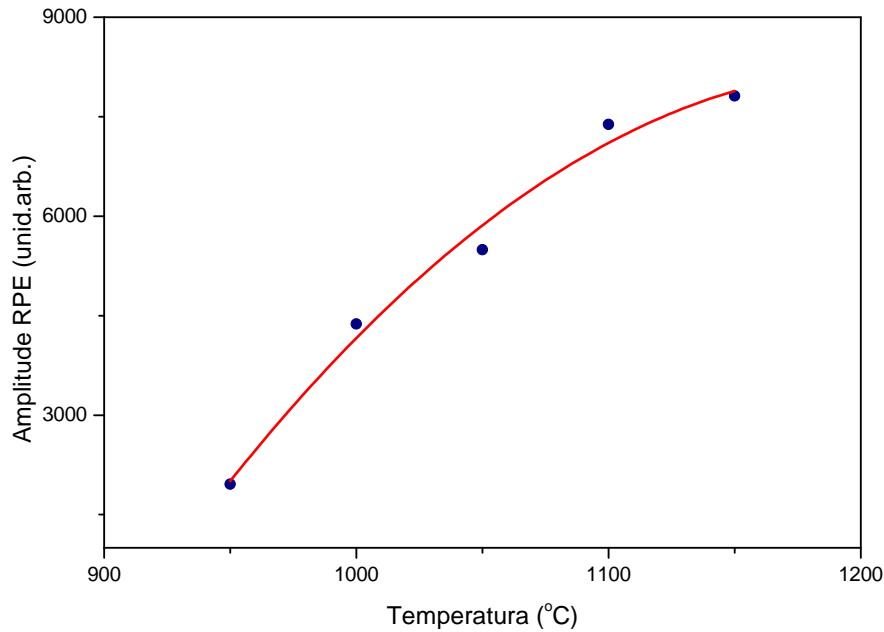


Figura 5.22: Amplitude RPE em função da temperatura para sinal de $g = 2,00$.

Na região de campo magnético entre 400 e 1600 G , pode ser observado um efeito similar, o comportamento é mostrado na Fig. 5.23. Observa-se um sinal em $g = 5,29$ (1320 G) devido a Cr^{3+} que cresce em função da temperatura, o comportamento da amplitude RPE em função da temperatura é similar ao do sinal em $g = 2,00$. Para sinal em $g = 2,50$ o comportamento é similar.

O tratamento térmico afeta as bandas de 430 e 600 nm , devido ao Cr^{3+} as duas crescem, por outro lado, no espectro RPE para o Cr^{3+} os sinais em $g = 2,50$ e $g = 5,29$ também crescem com o tratamento térmico. Para conferir esse resultado, graficamos a amplitude de absorbância das duas bandas e a amplitude do sinal RPE (sinais de $g = 2,50$ e $g = 5,29$) em função da temperatura, Fig. 5.24.

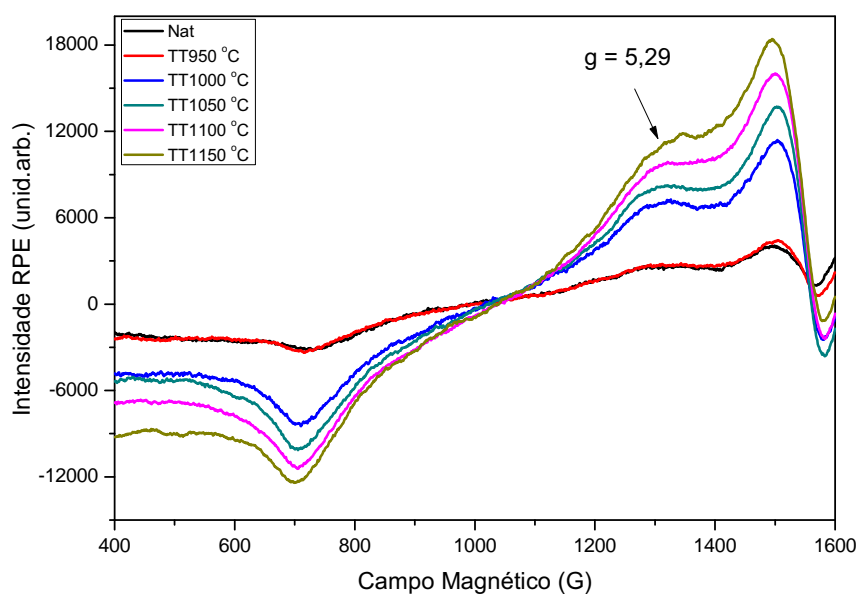


Figura 5.23: Espectro RPE da Esmeralda para diferentes temperaturas de tratamento térmico, no intervalo de 400 até 1600 G .

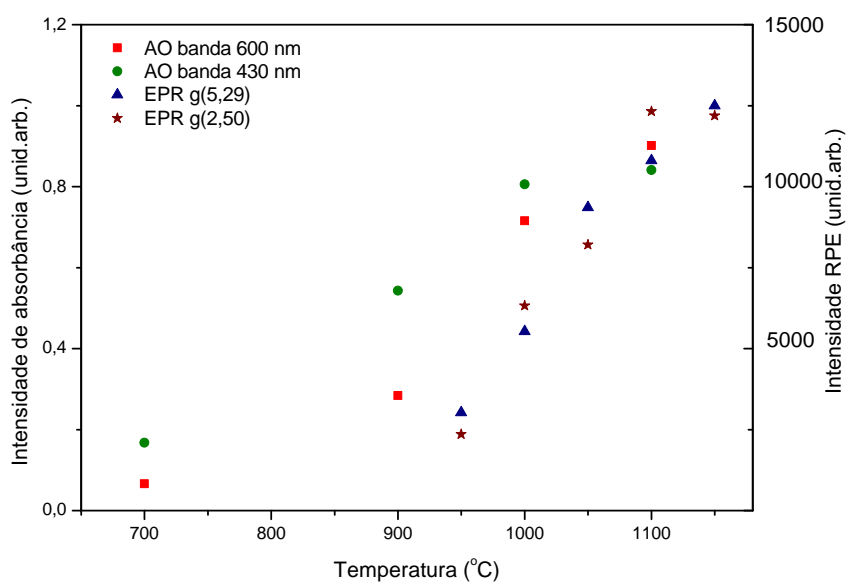


Figura 5.24: Amplitude da resposta de AO e RPE da Esmeralda em função da temperatura de tratamento térmico.

De acordo com os resultados de AO e RPE até agora obtidos, a esmeralda é muito sensível ao tratamento térmico, Fig. 5.24; a quantidade de Cr^{3+} cresce quando aumenta a temperatura do tratamento térmico.

A Fig. 5.21 mostra o crescimento de intensidade RPE devido ao Fe^{3+} , o espectro de AO, Fig. 5.16, a banda de 826 nm é devido ao Fe^{2+} decresce quando aumenta a temperatura de tratamento térmico, então o íon Fe^{2+} oxida para Fe^{3+} , com a liberação de um elétron ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$).

Já foi observado o comportamento de AO e RPE em função da temperatura para Berilo verde no trabalho de Blak *et al* (1982) [3], no estudo do Berilo azul e verde; o espectro de AO apresenta bandas 810 nm (12350 cm^{-1}) e 826 nm (12100 cm^{-1}) respectivamente, as duas bandas devido ao Fe^{2+} . Aa Esmeralda apresenta uma banda em 826 nm também devido ao Fe^{2+} . Devido ao tratamento térmico de 400 até 660 °C do Berilo verde a banda de 826 nm acresce de intensidade e desloca-se para 810 nm. O espectro de RPE para Berilo verde apresenta um sinal em 3200 G devido ao Fe^{3+} ; quando há acréscimo da temperatura a intensidade RPE decresce, os íons Fe^{3+} se reduzem para Fe^{2+} (Fe^{3+} passa para Fe^{2+}) é o processo inverso da esmeralda.

Quando o mineral possui metais pesados como *Cu*, *Fe*, *Co*, *Ni* e *Cr* a intensidade termoluminescente decresce; Mckeever (1985) [34], os identifica como *Killer centres*, é mais eficiente quando o *Fe* está no estado Fe^{3+} . Os resultados de AO e RPE demonstram que, $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$, quando o tratamento térmico ocorre à temperaturas mais elevadas.

Conclusões

- A análise de fluorescência e difração de raios X da Esmeralda natural mostrou que, além dos constituintes principais, SiO_2 (72,7%), Al_2O_3 (16,5 %) o Na_2O , MgO , CaO , Fe_2O_3 estão presentes em quantidades consideráveis. O solo brasileiro é conhecido por seu conteúdo de ferro, por isso, a esmeralda natural contém, relativamente, elevada concentração de ferro. Além disso, foi verificada a estrutura cristalina da esmeralda a qual não é afetada quando submetida a tratamento térmico até 1200 °C.
- A curva de emissão TL da Esmeralda natural submetida a radiação gama com doses 50 até 500 Gy apresenta picos em 95, 154, 196, 382 °C, que são os mais significativos. Existe outro pico próximo a 480 °C, bastante fraco. O pico 95 °C tem uma meia vida bem curta. Pela deconvolução da curva TL observa-se os seguintes picos 146,5; 180,0 e 306,1 °C de primeira ordem e 205,0; 379,8 e 470,5 °C de segunda ordem.
- O pico 154 °C cresce linearmente com a dose e o pico de 196 °C cresce linearmente até 100 Gy depois sublinearmente. O pico 382 °C cresce

linearmente até 150 Gy saturando em 500 Gy , se desloca anormalmente, deslocando-se para temperaturas baixas para altas doses. Esse material seria um bom dosímetro se não fosse pelo fading intenso em menos de 20 horas ha queda de 25 % da intensidade.

- O espectro de AO na região do visível mostrou bandas em 430, 600 e 826 nm ; as duas primeiras bandas são devidas as transições eletrônicas de íon Cr^{3+} , 430 nm transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, e para a banda 600 nm transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. A terceira banda, em 826 nm , devido ao Fe^{2+} é devida à transição ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$.
- A existência de água na Esmeralda natural foi confirmada pela presença de duas bandas intensas no infravermelho: uma em 1400 nm e a outra em 1900 nm . Estas bandas estão associadas, respectivamente ao armônico ($2\nu_2 + \nu_3$) e à combinação ($\nu_2 + \nu_3$) dos modos fundamentais da água, estas bandas decrescem com os tratamentos térmicos.
- O espectro de RPE em amostras em pó mostrou sinais típicos de Fe^{3+} em $g = 2,00$, $g = 3,85$ e $g = 4,31$. Devido ao Cr^{3+} em $g = 2,50$ e $g = 5,29$. A intensidade RPE devido ao Fe^{3+} (interação de dipolos magnéticos) cresce com tratamento térmico de 1000 a 1150 °C devido á passagem de $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$.
- O espectro de AO mostra o crescimento das bandas de absorção óptica em 430 e 600 nm relacionada ao Cr^{3+} , devido o tratamento térmico o mesmo efeito foi observado com espectro de RPE, crescimento da sinais em $g = 2,50$, $g = 5,29$, tudo indica que o tratamento térmico produz a passagem de $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + e^-$.

6.1 Propostas para trabalhos futuros

1. Estudar o comportamento TL com diferentes temperaturas de tratamento térmico.
2. Produzir cristal de silicato de cálcio dopado com Cr para ver que papel cumprem essas impurezas nas propriedades de TL, RPE e AO.

Referências Bibliográficas

- [1] Aitken, M. J. *Thermoluminescence Dating*. First Edition, Academic Press, Inc., 1988.
- [2] Ayala-Arenas J.S., Andrioli R.L., Watanabe S., Matsuoka M., Bhatt B.C. *Radiation Effect on Thermoluminescence and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) of Pink Beryl*. *Radiation Physics and Chemistry* 61, 417-419, Pergamon, 2001.
- [3] Blak A. R., Isotani S., Watanabe S. *Optical Absorption and Electron Spin Resonance in Blue and Green Natural beryl*. *Physics and Chemistry of Minerals* 8, 161-166, 1982.
- [4] Bohun A. *Thermoemission and Photoemission of NaCl*. *Czech, Journal Physics*, 1954.
- [5] Booth A. H. *Calculation of Electron Trap Depths from Thermoluminescence Maxima*. *Can J Chem*, 1954.
- [6] Buscher R., Such K.P., Lehmann G. *Local Relaxations Around Fe^{3+} and Cr^{3+} in Al Sites in Minerals*. *Physics and Chemistry of Minerals* Vol. 14, 553-559, 1987.
- [7] Cano Mamani N.F. *Propriedades de Termoluminescência, de Ressonância Paramagnética Eletrônica e de Centros de Cor de Diopsídio*. Tese de doutorado IFUSP, 2007.

- [8] Chen R., Kirsh Y., Pamplin B. *The Analysis of Thermally Stimulated Processes*. Oxford Pergamon, 1981.
- [9] Chen R., McKeever S.W.S. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. World Scientific Publishing, Singapore, 1997.
- [10] Chen W., Gu H., Liu J., Wang F., Ma D., Zhu R. *Electrolytic Coloration and Spectral Properties of Natural Beryl Crystals*. Physica B, Vol. 405, 331-334, 2010.
- [11] Chithambo M.L., Raymond S.G., Calderon T., Townsend P.D. *Low Temperature Luminescence of Transition Metal-doped Beryls*. Journal of African Earth Sciences Vol. 20, 53-60, Pergamon, 1995.
- [12] Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Second Edition, Pearson Education Limited, 1992.
- [13] De Vicente F.S., Santos F.A., Simões S.B., Dias S.T., Siu Li M. *EPR, Optical Absorption and Luminescence Studies of Cr³⁺ - Doped Antimony Phosphate Glasses*. Optical Materials 38, 119-125, 2014.
- [14] Durga D.K., Veeraiah N. *Physical Properties of ZnF₂ – As₂O₃ – TeO₂ Glasses Doped with Cr³⁺ Ions*. Physica B 324, 127-141, 2002.
- [15] Friedrich L. *Structural Chemistry of Silicates*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
- [16] Gallegos Collado E.A. *Propriedades Físicas Associadas a Defeitos Pontuais da Hemimorfita Natural*. Dissertação de Maestrado IFUSP, 2006.

- [17] Garlick G. F. J. and Gibson A. F. *The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors*. Proceedings of the Physical Society. Vol. 60, 574-590, 1948.
- [18] Griffiths D.J. *Introduction to Quantum Mechanic*. Prentice Hall, New Jersey, 1994.
- [19] Halperin A. and Braner A. A. *Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow Curves*. Physical Review, Vol. 117, 408 - 415, 1960.
- [20] Hoogenstraaten A. *Electron Traps in Zinc-Sulphide Phosphors*. Philips Res., 1958.
- [21] Hunt G.R. and Salisbury J.W. *Visible and Near-Infrared Spectra of Minerals and Rocks: I Silicate Minerals*. Modern Geology, Vol. I, 183 - 300, 1970.
- [22] Ikeya M., *New Applications of Electron Spin Resonance, Dating, Dosimetry and Microscopy*. World Scientific, Singapore, 1993.
- [23] Isotani S., Blak A.R., Watanabe S. *UV Optical Absorption Spectra Analysis of Beryl Crystals from Brazil*. Physica B. 405, 1501-1508, 2010.
- [24] Jabłoński A. *Über den Mechanismus Der Photolumineszenz Von Farstoffphosphoren*. Z. Phys, Vol. 97, 38-46, 1935.
- [25] Javier Ccallata H.S. *Propriedades de Ressonância Paramagnética Eletrônica, de Absorção Óptica e Termoluminescência do Cristal de Zoisita Natural*. Tese de Doutorado, IFUSP, 2010.
- [26] Jinru L., Ning C., Dan H., Yuanmin P. *Iron Pairs in Beryl: New Insights from Electron Paramagnetic Resonance, Synchrotron X-*

- ray Absorption Spectroscopy and ab Initio Calculations*. American Mineralogist, Vol. 98, 1745-1753, 2013.
- [27] Kitis G., Gomez-Ros J.M., Tuyn J.W.N. *Thermoluminescence Glow-Curve Deconvolution Functions for Firts, Second and General Orders of Kinetics*. Journal Physics D: Applications Physics 31, 2636-2641, 1998.
- [28] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. Third Edition, John Wiley, California, 1966.
- [29] Lars O. A. *The Yellow Color Center and Trapped Electrons in Beryl*. The Canadian Mineralogist Vol. 51, 15-25, 2013.
- [30] Liebau F. *Structural Chemistry of Silicates*. Springer Berlin, 1985.
- [31] Marfunin A. S. *Physics of Minerals and Inorganic Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1979.
- [32] Mashkovtsev R.I., Kulik L.V., Solntsev V.P. *Silver Atoms in the Structural Channels of Beryl*. Journal of Structural Chemistry. Vol. 51, 869-874, 2010.
- [33] May C.E., Partridge J.A. *Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides*. Journal of Chemical Physics 40,1401, 1964.
- [34] McKeever, S.W.S, *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press, 1985.
- [35] Mei-Sheng X., Cai-Hong H., Hong-Mei Z. *Effects of Tourmaline Addition on the Dehydrogenase Activity of Rhodopseudomonas Palustris*. Cambridge University Press, 1985.
- [36] Mittani J.C.R., Watanabe S., Chubaci J.F.D., Baptista D.L., Zawislak F.C.. *Ion Beam Modification of Colorless Silicates of*

- Beryl*. Surface and Coating Technology 158-159, 708-711, Elsevier, 2002.
- [37] Mittani J.C.R., Watanabe S., Chubaci J.F.D., Matsuoka M., Baptista D.L., Zawislak F.C. *γ -Radiation Effects on Colourless Silicates of Beryl*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 191, 281-284, Elsevier, 2002.
- [38] O'Bannon III E. and Williams Q. *Beryl-II, a High-Pressure Phase of Beryl: Raman and Luminescence Spectroscopy to 16.4 GPa*. Physics Chemistry Minerals 43, 671-687, 2016.
- [39] Pei-Lun L., Jiann-Shing L., Eugene H. *Structure Analysis on Synthetic Emerald Crystals*. Physics and Chemistry of Minerals. Vol. 40, 439-446, 2013.
- [40] Taran M.N., Langer K., Platonov A.N., Indutny V.V., *Optical Absorption Investigation of Cr³⁺ Ion-Bearing Minerals in the Temperature Range 77-979 K*. Physics and Chemistry of Minerals, 1994.
- [41] Taran M.N., Matsyuk S.S., *Fe²⁺, Mg-distribution Among Non-Equivalent Structural Sites M1 and M2 in Natural Olivines: an Optical Spectroscopy Study*. Physics and Chemistry of Minerals 40, 309-318, 2013.
- [42] Randall J. T. and Wilkins M. H. F. *Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distribution*. Proc. R. Soc. A 87, London, 366-389, 1945.
- [43] Rojas Rocca R. *Estudo Comparativo Entre as Propriedades dos Centros Luminescentes e Paramagnéticos da Antigorita e da Lizardita do Grupo da Serpentina: Mg₃[Si₂O₅(OH)₄]*. Dissertação de Mestrado IFUSP, 2008.

- [44] Singha R. and Gartia R.K. *Thermoluminescence of Beryl and Its Analysis*. Physica A 87, 305-310, 1985.
- [45] Skvortsova V., Mironova-Ulmane N., Trinkler L., Merkulov V. *Optical Properties of Natural and Synthetic Beryl Crystals*. Conf. Series: Materials Science and Engineering 77, 2015.
- [46] Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York and London, 1970.
- [47] Sundar A. M. and Mathew G. *Raman-Infrared (IR) Spectroscopy Study of Natural Cordierites from Kalahandi, Odisha*. Journal Geological Society of India Vol. 86, 80-92, 1982.
- [48] Vijay S., Srivastava A.K., Kripal R., Jirimali H.D., Kokate S., Gundu Rao T.K., Kim S.H. *Optical Absorption and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Cr³⁺-doped Y₃Ga₅O₁₂ phosphor*. Res Chem Intermed. 41, 6533-6541, 2015.
- [49] Vijay S., Chakradhar R.P.S., Rao J.L., Kim S.H. *EPR and Luminescence Studies of Cr³⁺ Doped MgSrAl₁₀O₇ Phosphor Synthesized by a Low-Temperature Solution Combustion Route*. Journal of Luminescence 154, 328-333, 2014.
- [50] Vijay S., Sivaramaiah G., Rao J.L., Sripada S., Kim S.H. *An Electron Paramagnetic Resonance and Optical Study of Cr Doped BaAl₁₂O₁₉ Powders*. Ceramic International 40, 9629-9636, 2014.
- [51] Wedepohl K.H. *Geochemistry: New York, Holt, Rine hart and Winston*. Springer, New York, 1971.
- [52] Wood D.L. *Absorption, Fluorescence, and Zeeman Effect in Emerald*. The Journal of Chemical Physics vol. 42, 3404-3410, 1965.