UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física

SBI-IFUSP

*“Propriedades de Absorção Óptica, Ressonância
Paramagnética Eletrônica e Termoluminescência
da Espessartita-Almandina Natural”*

Sara Rosalbina Quispe Espinoza

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

Orientador:

Prof. Dr. Shigueo Watanabe

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Said Rahnamaye – IFUSP

Prof. Dr. Keizo Yukimitu – UNESP

São Paulo
2011

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

Quispe Espinoza, Sara Rosalbina

Propriedades de Absorção Óptica, Ressonância
Paramagnética Eletrônica e Termoluminescência da
Espessartita-Almandina Natural. – São Paulo, 2011.

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

Orientador: Prof. Dr. Shiguelo Watanabe

Área de Concentração: Física Aplicada

Unitermos: 1. Absorção Óptica; 2. Ressonância
Paramagnética Eletrônica; 3. Termoluminescência; 4.
Espessartita Almandina; 5. Ferro.

USP/IF/SBI-088/2011

A meus queridos pais, Javier e Graciela.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Shigueo Watanabe por ter acreditado em mim. Pela amizade, confiança, dedicação e orientação nesta dissertação.

Aos amigos Dr. Gundu Rao, Dr. Henry Javier, Dr. Nilo Cano, pelo apoio acadêmico.

Aos colegas do LACIFID pelo importante apoio moral e científico durante a presente dissertação.

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

A Edna Alves de Sousa Toledo, por sua insistência para que eu não desistisse. Pela amizade, apoio e guia para vencer diversos obstáculos durante minha passagem pelo Instituto de Física.

Ao pessoal técnico e administrativo do DFN e da CPG.

Aos meus amigos: Daniela, Josivaldo e Marcio pelo apoio e amizade em todos os momentos.

Aos meus pais por todo seu amor, compreensão e apoio. Por terem me ensinado e guiado na vida, tanto nas horas mais difíceis como nas boas, e aos meus irmãos Wilber e Paul, que sempre me encorajaram a seguir meus sonhos.

Resumo

O objetivo do presente trabalho consistiu em estudar algumas propriedades físicas do mineral natural de silicato PIROPO, um dos seis membros do Grupo Granada.

A granada, que foi-nos vendida como sendo piropo, a análise por fluorescência de raios-x revelou-a ser uma solução de 54,8% de almandina, 43,9% de espessartita e 1,23% de piropo. Como há poucos estudos desses minerais e, como na natureza não é muito comum encontrar essas granadas com mais de 85 a 90% de um só tipo, optamos pelo estudo dessa amostra.

O espectro de absorção ótico é bem complexo, com várias bandas, desde a ultravioleta próxima a infravermelho próximo. Todas essas bandas foram identificadas comparando com aquelas identificadas na almandina, por Manning, e na espessartita por Slack. A irradiação, mesmo com doses de algumas centenas de kilograys (kGy), praticamente não mudou o espectro de absorção ótico. O tratamento acima de 850°C, por outro lado, afetou o espectro de duas maneiras: (1) a absorção do fundo cresceu muito e, a partir de 900°C, as bandas não visíveis desapareceram, (2) a banda de Fe^{2+} em torno de 1200 nm decresceu, indicando que houve a reação $Fe^{2+} \rightarrow e^- + Fe^{3+}$.

As medidas de EPR produziram resultados inesperados. O sinal EPR é praticamente uma reta de inclinação de $\sim 175^\circ$, varrendo o campo magnético todo experimental de 1000 Gauss a 6000 Gauss. A intensidade varia de +62 a -60 para 5 mW de potência de microondas, de +650 a -600 para a potência de 10 mW e de +1600 a -1000 para a potência de 20 mW. Note-se que, normalmente, um sinal simples típico aparece na forma de um S invertido e deitado (∇).

Numa série de experiências realizadas mantendo a potência de 10 mW foram registrados os sinais EPR de amostras recozidas em temperaturas variadas de 400°C a

1000°C. Em 400°C, a reta inicial agora passa a apresentar um platô entre 3500 Gauss e 4200 Gauss; em 700°C em torno de 3500 Gauss cai bruscamente de intensidade 45 ~55 para -125 e, em seguida, tem-se o patamar que se estende agora até 4800 Gauss; em 800-850°C o sinal que começa com intensidade constante de 1000 Gauss a 3200-3400 Gauss onde a intensidade cai verticalmente até -500 e, em seguida, a intensidade cresce gradualmente a -250 em torno de 4800 Gauss e se torna constante. Por fim de 900 a 950°C forma o sinal usual de S deitado e invertido, em torno de $g = 2,0$. A intensidade varia de +1200 a -1500; em 1000°C essa variação da intensidade vai de +3500 a -3000 o sinal é gigante. Como é sabido, esse sinal é devido à interação dipolo magnético de Fe^{3+} . Porque o sinal aumenta de intensidade acima de 900°C? Como vimos na parte de absorção ótica, nessas temperaturas, uma quantidade grande de Fe^{2+} se converte em Fe^{3+} .

Das poucas medidas de TL podemos dizer que, os picos TL em 150°C, 210°C, 270°C, 340-360°C compõem a curva de emissão. O último pico deve ser superposição de mais de dois picos, o que pode ser verificado por deconvolução. Não a fizemos. Em todo caso, o pico se desloca para temperaturas baixas a medida que a dose de radiação aumenta.

Abstract

The aim of the present study consisted on investigating some of the physical properties of natural mineral of silicate called PYROPE, which is one of six members of Garnet Group. We purchased from a stone dealer a piece of garnet as being pyrope. However, an x-ray fluoresce analysis has shown that it is actually a solid solution of 54,8% almandine, 43,9% of spessartite (or spessartine) and 1,23% of pyrope. Since, there is scarce number of published articles in literature, and furthermore it is very rare to find any one of 85 to 90% pure garnet, we decided to study the properties of them mixture of almandine-spessartite.

The optical absorption spectrum came out to be quite complex with several absorption bands in the range from near ultraviolet to near infrared. All these bands have been identified by comparison with absorption spectrum of almandine measured and identified by Manning and also with the absorption spectrum of spessartite by Slack. The irradiation with gamma-rays even with very high dose did not change the absorption spectrum. The heat treatment at high temperature, on the other hand, affected the spectrum. In first place, the background absorption increases such that starting around 900°C heating the bands in visible range disappear; secondly the Fe^{2+} bang around 1200 nm decreases indicating that Fe^{2+} liberates electron and Fe^{3+} ion result.

And unexpected results have been obtained with EPR measurements. The EPR signal of natural sample is just a straight line extending from 1000 to 6000 Gauss magnetic field. The signal intensity varied from +62 (a.u.) to -60 for 5 mW microwaves power, from +650 to -600 for 10 mW power and from +1600 to -1000 for 20 mW microwave power. Note that, one usually obtain a simple typical signal, (A) therefore a straight line is very unusual.

We then carried out a series of measurements keeping 10 mW microwaves power and submitting the samples to heat treatment from 400 to 1000°C. At 400°C annealing the EPR straight line signal present a plateau from 3500 to 4200 Gauss; at 700°C annealing a sharp decrease of signal around 3500 Gauss occurs with the intensity varying from 45~45 to -125 and then a plateau follows extending to 4800 Gauss; for 800 to 850°C annealing the signal is constant between 1000 at 3200, 3400 Gauss, at this point the EPR intensity drops; to -500 and then gradually increases becoming constant from around 4800 Gauss on above 900 to 950°C the signal now has normal form around $g=2,0$. However the EPR intensity increases such that it varies from +1200 to -1500. The annealing the sample to higher temperature produces a signal with intensity varying from +3500 to -3000 a really gigantic signal. This is related to the fact that at this temperature Fe^{2+} liberates electrons and becomes Fe^{3+} , which contributes through magnetic dipole-magnetic dipole interaction to this large EPR signal.

Índice

Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas	xvi
1 Introdução	1
1.1 Cristais Iônicos Simples: Haletos de Alcalinos e Outros Cristais	1
1.2 Cristais Iônicos Complexos de Silicatos.....	2
1.3 Silicatos.....	3
1.3.1 Ligação Si-O	4
1.3.2 Ligação Iônica e Covalente entre Si e O	5
1.3.3 Classificação de Anions de Silicatos.....	7
1.4 Grupo Granada.....	13
1.4.1 Cristalografia	14
1.4.2 Estrutura e Composição.....	15
1.4.3 Coloração.....	16
1.5 Estudos Realizados e Publicados	16
2 Objetivos.....	17
3 Fundamentos Teóricos	19
3.1 Introdução	19
3.2 Estrutura Cristalina	20
3.3 Teoria de Banda de Energia	22

3.4	Cristais iônicos e Cristais de Silicatos	26
3.5	Defeitos ou Imperfeições Pontuais	27
3.6	Buraco e o Papel dos Defeitos Pontuais	28
3.7	Transições de cargas entre os vários níveis	29
3.8	Termoluminescência	30
3.9	Curva de Emissão (Glow Curve)	31
3.10	Equação de Randall e Wilkins da Intensidade TL em Função da Temperatura	33
3.11	Determinações dos Parâmetros da Energia de Ativação (E) e do Fator pré- exponencial (s)	36
3.12	Efeito de Recozimento Antes da Irradiação e Efeito Combinado com Irradiação de Altas Doses.	38
3.13	Efeito da Irradiação Ultravioleta.....	38
3.14	Ressonância paramagnética eletrônica (RPE ou EPR)	39
3.15	Absorção, Transmissão e Espalhamento.....	42
3.16	Teoria de Campo Cristalino e Absorção	44
3.17	Multipletos de Íons do Metal de Transição em Cristais - Teoria do Campo Ligantes	47
4	Materiais e Métodos Experimentais	51
4.1	Amostra.....	51
4.2	Preparação das Amostras	52
4.3	Irradiação	53
4.3.1	Irradiação com Raios- γ	53
4.3.2	Irradiação com Raios UV	54
4.4	Tratamento Térmico.....	55

5	Resultados Experimentais	56
5.1	Análises da Amostra	56
5.1.1	Difração de Raios-X	56
5.1.2	Fluorescência de Raios-X	59
5.2	Medidas de Absorção Ótica	61
5.2.1	Absorbância da Amostra Natural	61
5.2.2	Efeito da Irradiação γ na Amostra Natural	64
5.2.3	Efeito térmico da Absorbância	65
5.3	Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica	67
5.3.1	Espectro EPR para Amostra Natural	67
5.3.2	Efeito da Irradiação no Espectro EPR	70
5.3.3	Efeito Tratamentos Térmicos em Altas Temperaturas	71
5.3.4	Espectro EPR a Baixa Temperatura (77K)	74
5.4	Medidas de Termoluminescência	74
5.4.1	Curva TL da Espessartita-Almandina Natural	74
5.4.2	Efeito da Irradiação na Curva TL	75
5.4.3	Irradiação com Luz Ultravioleta	77
6	Conclusões	79
6.1	Conclusões	79
6.2	Trabalhos Futuros	80
	Bibliografia	81

Lista de Figuras

- Fig. 1.1** (a) Tetraedro (SiO_4) e (b) Octaedro (SiO_6) com distâncias médias $\langle \text{Si-O} \rangle$ de 1,62 Å e 1,77 Å respectivamente. 5
- Fig. 1.2** Energia de Ionização dos elétrons do Silício e Oxigênio. 6
- Fig. 1.3** Os orbitais 3s do Si e 2p do O em superposição no híbrido sp^3 do tetraedro (SiO_4). 7
- Fig. 1.4** Tetraedro (SiO_4) e Octaedro (SiO_6) com diferentes graus de união L . Onde $L = 0$ (isolado); $L = 1$ (vértice compartilhado); $L = 2$ (aresta compartilhada); $L = 3$ (face compartilhado). Liebau (1985). 8
- Fig. 1.5** Estrutura Ideal do Olivino paralelo ao plano (100). Os átomos de Si no centro do tetraedro não são mostrados. Os círculos pequenos abertos ($\circ$), são átomos de Mg em $x = 0$; os círculos pequenos fechados ($\bullet$), são átomos de Mg em $x = \frac{1}{2}$; $M1$ são os centros de simetria; $M2$ estão sobre os planos de reflexão, Bragg & Brown (1926). 9
- Fig. 1.6** Estrutura da Melitita projetada no plano (001): A distancia mais longa entre Ca-O representa as linhas (—); assim mesmo a distancia mais curta entre o Ca-O representa as linhas (-----), Warren (1930) e Smith (1953). 10
- Fig. 1.7** Estrutura do Berílio projetado na base do plano (0001), mostra os anéis no plano superior e (em linhas mais tênues) até a metade da célula, Bragg, *Atomic Structure of Minerals*, (1937). 10
- Fig. 1.8** Estrutura ideal do piroxênio projetada ao longo do eixo-z, mostrando as cadeias de piroxênio e de dois distintos sites de cátions $M1$ e $M2$ 11

Fig. 1.9	Cadeia dupla ideal do tetraedro cuja formas é em parte essencial da estrutura da anfíbola.....	11
Fig. 1.10	Estrutura Ideal da clorita, projetada no plano (010). Brown & Bailey (1962).	12
Fig. 1.11	Estrutura do β -Quartzo projetada no plano (0001).....	12
Fig. 1.12	Variação da forma do cristal, dependendo da relação ente os cátions e parâmetros da célula primitiva.....	14
Fig. 1.13	Parte da estrutura de uma granada, projetada no plano perpendicular ao eixo-z, mostrando a estrutura de tetraedro e octaedro (hachurados), além das oito arestas dos dodecaedros triangular de coordenação (na figura aparecem como cubos distorcidos) coordenando os cátions X , indicados com circulo pequeno hachurado.....	15
Fig. 3.1	Estrutura cristalina em 2-D. A rede esta representada por $\times$ com base de dois átomos e os vetores translação $\vec{a}$ e $\vec{b}$ em 2-D.	20
Fig. 3.2	As 14 redes de Bravais.	21
Fig. 3.3	Estrutura do Cloreto de Sódio. $\text{Cl}^- \text{Na}^+$	22
Fig. 3.4	Gráfico esquemático de nível de energia num sistema de seis átomos, em função da separação R dos átomos.....	23
Fig. 3.5	Gráfico esquemático de nível de energia num sistema de dois e quatro átomos, em função da separação R dos átomos.	24
Fig. 3.6	Gráfico esquemático de nível de energia num sistema de um número grande de átomos, em função da separação R dos átomos.	25
Fig. 3.7	Gráfico esquemático de nível de energia num sistema de um número grande de átomos, em função da energia E dos elétrons, ao longo do eixo vertical.....	26
Fig. 3.8	Energia de Femi E_F , armadilhas de elétrons e armadilha de buraco.....	29
Fig. 3.9	Transições eletrônicas: (a) ionização (b) e (e) armadilhamento de elétron e buraco, (c) e (f) liberação de elétron e buraco, (d) e (g) recombinação, (h)	

recombinação direta. Elétrons estão representados por círculos cheios. Buracos são representados por círculos vazios. McKeever (1985).....	29
Fig. 3.10 Curva de emissão de sodalita com picos em 110°C, 230°C e 260°C irradiado com 2 kGy de raios- γ	32
Fig. 3.11 (a) Fluorescência, (b) Fosforescência, m = estado metastável. (1) excitação, (2) retorno ao estado fundamental "g". (3) captura pelo estado metastável, (4) liberação ao estado "e" e transição para "g".	33
Fig. 3.12 Modelo simples do TL de Randall e Wilkins.....	34
Fig. 3.13 Curvas de emissão TL da fenacita, com varias taxas de aquecimento. Filho (2004).....	37
Fig. 3.14 Gráfico de $\ln(T_m^2/\beta)$ em função de $1000/T_m$ para determinação da energia de ativação dos picos 1,2,3 e 4 da fenacita natural com dose adicional de 500 Gy, pelo método de várias taxas de aquecimento.	37
Fig. 3.15 (a) Orientação aleatória dos spins, na ausência de um campo magnético externo (b) Orientação parcial num campo externo (efeito Zeemann), (c) Inversão de spins ao absorver microonda.	40
Fig. 3.16 Orientação dos ligantes em relação aos eixos cartesianos. Plano x-y de um metal de transição num campo cristalino octaédrico. O orbital d_{xy} é hachurado e $d_{x^2-y^2}$ é o lóbulo branco, os ligantes são os pequenos círculos pretos.	45
Fig. 3.17 Energias relativas de orbitais 3d de um metal de transição em coordenação octaédrica. (a) Níveis de energia de um cátion (metal de trans.) livre. (b) Efeito da atração catiônica-aniônica (c) Repulsão entre anions e elétron do' cátion que seja dos orbitais 3d (d) Repulsão entre anions e os elétrons 3d (e) Separação dos níveis de energia do orbital 3d num campo cristalino octaédrico (V. Burns, 1985).	46
Fig. 3.18 Diagrama de níveis de energia de Cr_{IV} (Cr^{3+}).	48

Fig. 3.19	Diagrama de níveis de energia Fe^{3+} com configuração d^5 em um campo cristalino octaédrico.	49
Fig. 3.20	Espectro de absorção ótica experimental de Rubi.	49
Fig. 4.1	Amostra de espessartita-almandina a esquerda e almandina, a direita.	52
Fig. 4.2	Acima – grãos da amostra entre 0,080 – 0,180 mm; abaixo – grãos da amostra com < 0,080 mm.	52
Fig. 4.3	Laminas de espessartita-almandina acima e almandina abaixo, mostrando o corte de ambas no lado direito.	53
Fig. 4.4	Irradiadores de ^{60}Co . (a) Tipo Panorâmico, atividade: 5 350 Ci (04/1991) e (b) Tipo Gamacell, atividade: 12 500 Ci (10/1997).	54
Fig. 4.5	Equipamento de radiação UV. A lâmpada de Hg, Encontra-se no quadro azul a lâmpada de Hg.	54
Fig. 4.6	Fornos montados no laboratório LACIFID. (a) Forno que atinge temperaturas até 1000°C, utilizado para o recozimento das amostras para medições de EPR e TL, comumente; (b) Forno que atinge temperaturas até 1500°C, empregado para fundir as amostras e obter vidros e policristais.	55
Fig. 5.1	Difragtograma de Raios-X da amostra natural da Espessartita-Almandina.	57
Fig. 5.2	Picos do difragtograma de raios-x da amostra (a) Padrão da Espessartita e (b) nossa Espessartita-almandina.	57
Fig. 5.3	Difragtograma de Raios-X da amostra natural da Almandina.	58
Fig. 5.4	Picos do difragtograma de raios-x da amostra (a) Padrão da Almandina e (b) nossa Almandina.	58
Fig. 5.5	Resultados da fluorescência de raios-x em % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100% da Espessartita-almandina.	59
Fig. 5.6	Resultados da fluorescência de raios-x em % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100% da Almandina.	60

Fig. 5.7	Espectro de Absorção Ótica da amostra Natural de Teófilo Ottoni, MG, Brasil. Espessura = 1,35 mm.....	61
Fig. 5.8	Espectro de Absorção Ótica da Espessartita de Parry Sound, Ontário. Espessura = 0,20 mm.	62
Fig. 5.9	Espectro de Absorção Ótica da Espessartita R176 de Slack e Chrenko.....	62
Fig. 5.10	Comparação dos espectros de Absorção Ótica da Espessartita-Almandina e da Almandina.	64
Fig. 5.11	Curvas de Absorção Ótica da Espessartita-Alamndina natural irradiada com dose-gama. Quadrinho superior, espectro no intervalo de 800 nm a 2000 nm.	64
Fig. 5.12	Curvas de Absorção Ótica da Almandina natural irradiada com dose-gama. Quadrinho superior, espectro no intervalo de 800 nm a 2000 nm.	65
Fig. 5.13	Curvas de Absorção Ótica da Espessartita-almandina para diferentes temperaturas de aquecimento.....	66
Fig. 5.14	Curvas de Absorção Ótica da Almandina para diferentes temperaturas de aquecimento.	66
Fig. 5.15	Curvas de Absorção Ótica da Espessartita-almandina para temperaturas de aquecimento de entre 850°C a 1000°C.....	67
Fig. 5.16	Espectro EPR da Espessartita-Almandina Natural, para 10mW e 1G.	67
Fig. 5.17	Espectro EPR da Espessartita-Almandina Natural, para 20mW e 5G.	68
Fig. 5.18	A integral, em preto, é referente aos dados da Espessartita Natural para 20mW e 5G. O ajuste é dado pela Função de Gauss da equação (5.1).....	69
Fig. 5.19	Primeira Derivada da curva, eq. (5.2) e o espectro EPR da amostra Natural para 20mW e 5G. Igual ao espectro experimental entre 0 e 6000 Gauss de campo magnético.	69
Fig. 5.20	Espectro de EPR da Espessartita-Almandina Natural e Irradiado com raios- γ	71

Fig. 5.21	Mudança de cor para os tratamentos térmicos da Espessartita-Almandina para temperaturas de a) 800°C, b) 850°C, c) 900°C, d) 950°C, e) 1000°C, e f) 1100°C.....	71
Fig. 5.22	Espectro EPR da Espessartita-almandina à temperatura ambiente e aquecido até 850°C.....	72
Fig. 5.23	Espectro EPR da Espessartita-almandina à temperatura ambiente e aquecido até 900°C.....	72
Fig. 5.24	Espectro EPR da Espessartita-almandina à temperatura ambiente e aquecido de 900°C até 1100°C.....	73
Fig. 5.25	Intensidade EPR vs. Temperatura.	73
Fig. 5.26	Espectro EPR da Espessartita-almandina à temperatura ambiente e esfriado a 77 K e 173 K.	74
Fig. 5.27	Curva de emissão termoluminescente da espessartita-almandina natural.	75
Fig. 5.28	Espectro de emissão termoluminescente da espessartita-almandina natural e Irradiado com dose-gama.	76
Fig. 5.29	Espectro de emissão Termoluminescente da Espessartita-Almandina Natural e Irradiado com dose-gama.	76
Fig. 5.30	Variação da Intensidade TL em função da Dose para os picos correspondentes para as temperaturas de 147°C, 216°C e 260°C.	77
Fig. 5.31	Curvas de emissão termoluminescente da espessartita-almandina aquecido a 500°C e irradiado com radiação UV.....	77

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Abundância de minerais de silicatos mais importantes na crosta terrestre.	2
Tabela 1.2 Classificação Natural dos Silicatos por Berman e Strunz.	8
Tabela 1.3 Composição química e Propriedades Físicas das Granadas.	13
Tabela 3.1 Valores da energia de ativação (E) e o fator de frequência (s)	38
Tabela 3.2 Energias do termo.	47
Tabela 3.3 As absorções e transições.	50
Tabela 5.1 Porcentagens de óxidos componentes analisadas em mol% e as principais impurezas analisadas em ppm da amostra Espessartita-Almandina.	59
Tabela 5.2 Porcentagens de óxidos componentes analisadas em mol% e as principais impurezas analisadas em ppm da amostra Almandina.	60
Tabela 5.3 Bandas de absorção da espessartita em cm^{-1}	63

1

Introdução

1.1 Cristais Iônicos Simples: Haletos de Alcalinos e Outros Cristais

Entre os cristais formados por atração coulombiana de íons positivos e negativos, por razão óbvia, os mais simples são os haletos (ou halogenetos) de alcalinos, que receberam grande atenção nos anos 1950 a 1980. Devido a uma estrutura mais simples, somando a certa facilidade de produzir cristais sintéticos no laboratório foram alvos de vários estudos teóricos e experimentais. Diversos centros de cor que podem ser criados, principalmente por irradiação tanto em cristais sem impurezas como com impurezas, além de outras propriedades foram estudados extensivamente usando várias técnicas como de absorção ótica, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância dupla elétron-nuclear, várias formas de luminescência etc.

A luminescência termicamente estimulada, mais conhecida com nome de termoluminescência (TL) em cristais de haletos de alcalino, é uma propriedade física que além de tratamentos teóricos, experimentalmente tornou-se muito importante pela

sua importância em dosimetria da radiação. Por exemplo, o LiF quando dopado com Mg e Ti dá origem a um dosímetro que foi e continua sendo amplamente usado na medicina e indústria, embora nos últimos anos o LiF dopado com Mg, P e Cu passou a predominar. Outros cristais simples como CaF_2 , CaSO_4 , Al_2O_3 e óxidos têm, também sido estudados e utilizados largamente.

1.2 Cristais Iônicos Complexos de Silicatos

É sobejamente conhecido o fato de que o Silício é um dos elementos mais abundantes e amplamente espalhados, em termos de massa total, frequência de ocorrência e extensão de sua distribuição, no universo, em particular na crosta terrestre. Há estudos de distribuição de compostos gasosos e sólidos de silicato no espaço interestelar (Holweger, 1997) e também no nosso sistema solar segundo os quais, somente o hidrogênio, o hélio, carbono, nitrogênio e oxigênio aparecem com abundância superior à do silício. Na crosta terrestre só o oxigênio supera o silício quanto à abundância.

De qualquer modo, mais de 95% do volume da crosta terrestre é composto de quartzo (SiO_2) e em menor volume minerais de silicatos, conforme a Tabela 1.1 devido a Wedepohl, (1971).

Tabela 1.1 Abundância de minerais de silicatos mais importantes na crosta terrestre.

Mineral	Vol %
Plagioclase	41
Feldspato potássico	22
Anfibola	5
Piroxênio	4
Magnetita, Ilmenita	4
Olivina	1,5
Apatita	0,5

A começar do quartzo, essas matérias compostas de silício têm grande importância tecnológica para a vida humana, como cerâmicas, vidros, cimentos, etc. São essenciais, além de uso em alta tecnologia, e são produzidos a partir de silicatos.

Há na natureza, um número grande de variedades de minerais, que são nada mais do que cristais iônicos de silicatos. Sendo produzidos pela mãe natureza, em geral, no sub solo, esses minerais incorporaram durante sua formação inúmeras impurezas, que são elementos estranhos ao cristal base. No laboratório, crescem-se cristais sintéticos de silicatos, embora, em geral o método a ser usado de devitrificação é muito mais complexo do que no crescimento de cristais iônicos simples.

Alguns trabalhos sobre propriedades físicas de minerais naturais brasileiros de silicatos têm sido publicados, mais de 60% sendo de nosso laboratório. Eles têm mostrado que felizmente para quem tem interesse nesses estudos que de 10, 20 até 30 impurezas somente 3 a 5 impurezas têm papel essencial. Os metais de transição, principalmente o ferro, o cromo, o manganês e o titânio em geral presente em todos os minerais naturais desempenham papel importante, mas os metais alcalinos como Li, Na e K têm papel secundário, mas não obstante muito importante. Os elementos de terras raras, que ditam muitas propriedades nos cristais simples, praticamente nenhum papel desempenham nos silicatos.

Alguns minerais de silicatos têm tido uma importância comercial pelo seu caráter gemológico. Esmeralda, água-marinha, turmalina, topázio, são todos minerais de silicatos, para os quais do ponto de vista acadêmico, o mecanismo de coloração tem sido alvo de muita investigação.

Brasil é riquíssimo em minerais de silicatos por isso, há mais de dez anos, no nosso laboratório, exemplares desses minerais que foram conseguidos tem sido estudados. O número desses silicatos estudados passou de vinte.

1.3 Silicatos

O silicato é o mineral mais importante que qualquer um, pois são 25% dos minerais mais conhecidos e 40% dos mais comuns. Assim é um dos minerais que

predominam na crosta terrestre junto com os óxidos cujas propriedades dependem das condições nas quais foram originados.

A unidade fundamental, base da estrutura dos silicatos, é formado de quatro íons de oxigênio nos vértices de um tetraedro regular rodeando um íon de silício tetravalente, representado pela fórmula química (SiO_4). Utilizando o conceito de eletronegatividade de Pauling a ligação pode ser considerada a parte iônica e parte covalente.

1.3.1 Ligação Si-O

A ligação Si-O em silicatos, é claro, de fundamental importância, por isso, ela tem sido intensamente estudada. O estudo experimental tem sido efetuado usando várias técnicas espectroscópicas como Fluorescência de Raios-X (FRX), infravermelha (NIR e FIR), fotoelétron (ESCA, PES, XPS, UPS). A natureza da ligação pode ser investida comparando as propriedades estruturais, químicas e físicas. Cálculos de orbitais moleculares podem acrescentar informações adicionais e complementares.

Há, contudo, alguns pontos não entendidos e controvertidos que, aqui não serão mencionados.

Quanto à fórmula química, um silicato de vários cátions M' , M'' , M''' costuma ser escrita de duas maneiras:

(a) $M'_r M''_r M'''_r \text{Si}_s \text{O}_t$ onde r' , r'' , r''' ... indicam as valências dos cations respectivos.

(b) Explicitando os óxidos componentes: $q' M'_r \text{O} \cdot q'' M''_r \text{O} \cdot \dots \cdot s \text{SiO}_2$.

Evidentemente, ligações Si-O-M ocorrem onde o cátion M pode ser mono a pentavalente, de raio pequeno a grande e fortemente metálico e fortemente não metálico.

Em geral, os íons metálicos têm raios maiores do que o silício, por isso, a ligação M-O é mais fraca a do Si-O; em consequência o silício atrai o oxigênio mais fortemente do que os íons metálicos. Mais freqüentemente forma-se o tetraedro (SiO_4) com a distancia média Si-O de 1,62 Å, ver Fig. 1.1. Mas, com menor freqüência é

possível ter formação octaédrica (SiO_6) onde, é claro, a ligação Si–O no octaedro é mais fraca do que no tetraedro.

Fig. 1.1 (a) Tetraedro (SiO_4) e (b) Octaedro (SiO_6) com distâncias médias $\langle \text{Si-O} \rangle$ de 1,62 Å e 1,77 Å respectivamente.

O tetraedro (SiO_4) é o tijolo básico dos silicatos, mas, o octaedro (SiO_6) faz o papel em alguns outros casos.

1.3.2 Ligação Iônica e Covalente entre Si e O

Sabe-se que a ligação Si–O é em parte iônica e em parte covalente. Supondo que a ligação seja puramente iônica, temos um silicato de fórmula química, $\text{M}_r^{+q}\text{Si}_s\text{O}_t$. Esta fórmula indica que é formada de s íons de Si^{4+} , t íons de O^{-2} e r íons M de carga $+q$, de modo que $q = 2(t - 2s)/r$. Esses íons são mantidos juntos por forças eletrostáticas. Como o potencial coulombiano de um íon é esfericamente simétrico, as forças de atração ou repulsão coulombianas são, também, esfericamente simétricas, por tanto, as ligações entre os íons são não-direcionais.

Num modelo iônico as estruturas de silicatos são governadas entre os íons e pelas suas cargas. Na ligação covalente, é a natureza covalente da ligação Si–O é descrita em termos do conceito de ligações de valência.

A configuração eletrônica do Silício, no seu estado fundamental é

$$1s^2 2s^2 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^0 \dots$$

Uma energia pequena de 6 eV é necessária para promover um elétron 3s para o nível 3p dando a configuração do estado de Valência

$$1s^2 2s^2 3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 \dots$$

Essa promoção do elétron será importante na ligação de interesse. A diferença de energia entre os níveis Si 3d e O 2p é da ordem da diferença de energia entre os níveis 3s e 3d do silício, que é da ordem 11 eV, ver Fig. 1.2, todos os níveis 3d do silício participam da ligação.

Fig. 1.2 Energia de Ionização dos elétrons do Silício e Oxigênio.

No silício, que ocupa o centro do tetraedro (SiO_4), há uma forte hibridização dos orbitais 3s e 3p, formando como é chamado o híbrido sp^3 , cujo número de coordenação é quatro, cada órbita apontando para um dos oxigênios, em um dos vértices do tetraedro, cada lóbulo de um híbrido Si sp^3 do silício pode se superpor, frontalmente, com o orbital 2p do oxigênio, formando a chamada ligação σ , isto é, uma ligação em que o

máximo da densidade de elétrons em superposição se acha ao longo da linha Si-O, Fig. 1.3.

Fig. 1.3 Os orbitais $3s$ do Si e $2p$ do O em superposição no híbrido sp^3 do tetraedro (SiO_4).

Além das quatro ligações dos σ dos híbridos sp^3 , há, também, uma pequena superposição dos orbitais $2p$ restantes do oxigênio com os orbitais $3d$ do Silício. Esta superposição dá origem a ligação π .

1.3.3 Classificação de Anions de Silicatos

Há critérios para a classificação de minerais de silicatos, como detalha Liebau (1985) no seu livro *Structural Chemistry of Silicates*.

Um dos critérios, discutido e considerado desde os anos 1920, refere-se à multiplicidade de anions, que consiste em conectar número limitado de poliedros (SiO_n) para formar um anion múltiplo. Esse processo é às vezes, chamado de polimerização. Assim os poliedros ou anions de silicato (SiO_n) com n de 1 a 6, mas, na prática, somente poliedros com $n = 4$ e $n = 6$ são encontrados, os primeiros sendo predominantes. Dois poliedros desses podem se unir ou tendo um vértice em comum, ou uma aresta em comum, ou face em comum, ver Fig. 1.4. Costuma-se indicar com L o grau e união dos dois poliedros.

Fig. 1.4 Tetraedro (SiO_4) e Octaedro (SiO_6) com diferentes graus de união L . Onde $L = 0$ (isolado); $L = 1$ (vértice compartilhado); $L = 2$ (aresta compartilhada); $L = 3$ (face compartilhado). Liebau (1985).

Os anions de silicato, como agregados de poliedros, se o agregado é um arranjo cíclico, tem dimensão $D = 0$; se é uma cadeia infinita, $D = 1$, se forma uma camada bidimensional, $D = 2$, e se o arranjo é tri-dimensional, $D = 3$. Neste último caso o arranjo é dito armação 3-D

Baseado no grau de polimerização e o número de oxigênios compartilhados pelos tetraedros, estrutura dos silicatos podem consistir de tetraedros independentes, grupos tetraédricos múltiplos independentes, cadeias, cadeias duplas ou bandas, folhas ou armações tridimensionais. Berman (1937) e Strunz (1957), classicaram os silicatos naturais como constam na Tabela 1.2

Tabela 1.2 Classificação Natural dos Silicatos por Berman e Strunz.

Tipo de Silicatos		Anions	Si:O	Exemplos
Nesosilicatos	Independentes	SiO_4	1:4	<i>Olivino</i> : $(\text{Mg}, \text{Fe}_2)\text{SiO}_4$
Sorossilicatos	Pares	Si_2O_7	2:7	<i>Melilita</i> : $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$
Ciclossilicatos	Anéis	Si_3O_9 , Si_6O_{18}	1:3	<i>Berílio</i> : $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
	Cadeias simples	SiO_3	1:3	<i>Diopsídio</i> : $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$
Inossilicatos	Cadeias duplas	Si_4O_{11}	4:11	<i>Tremolita</i> : $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Filossilicatos	Folhas	Si_4O_{10}	2:5	<i>Talco</i> : $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Tectossilicatos	Armações	SiO_2	1:2	<i>Quartzo</i> : SiO_2

A. Neossilicatos ou Ortossilicatos

Nos neossilicatos, os tetraedros (SiO_4) não se polimerizam. Os tetraedros (SiO_4) só estão unidos entre si com ligações iônicas com cátions intersitiais e as suas estruturas dependem, principalmente, do tamanho e carga dos cátions. Ver. Fig. 1.5.

Fig. 1.5 Estrutura Ideal do Olivino paralelo ao plano (100). Os átomos de Si no centro do tetraedro não são mostrados. Os círculos pequenos abertos (○), são átomos de Mg em $x = 0$; os círculos pequenos fechados (●), são átomos de Mg em $x = \frac{1}{2}$; M1 são os centros de simetria; M2 estão sobre os planos de reflexão, Bragg & Brown (1926).

B. Sorossilicatos

Os sorossilicatos se caracterizam pela presença de grupos tetraédricos duplos, independentes formado com dois tetraedros (SiO_4) que compartilham um oxigênio de um vértice só. A proporção de silício-oxigênio resultante desta disposição é 2:7. Um exemplo é a Fig. 1.6.

Fig. 1.6 Estrutura da Melitita projetada no plano (001): A distancia mais longa entre Ca-O representa as linhas (—); assim mesmo a distancia mais curta entre o Ca-O representa as linhas (-----), Warren (1930) e Smith (1953).

C. Ciclossilicatos

Os ciclossilicatos estão formados por anéis de tetraedros de (SiO_4) ligados, com uma proporção de $\text{Si}:\text{O} = 1:3$. Existem três possíveis configurações cíclicas cerradas, um exemplo de estas configurações pode ser observado na estrutura do berílio. Ver Fig. 1.7.

Fig. 1.7 Estrutura do Berílio projetado na base do plano (0001), mostra os anéis no plano superior e (em linhas mais tênues) até a metade da célula, Bragg, *Atomic Structure of Minerals*, (1937).

D. Inossilicatos

Aqui os tetraedros (SiO_4) podem estar ligados formando cadeias ao compartilhar oxigênios com os tetraedros adjacentes, isto é cadeias simples, como mostra a Fig. 1.8.

Fig. 1.8 Estrutura ideal do piroxênio projetada ao longo do eixo-z, mostrando as cadeias de piroxênio e de dois distintos sites de cations $M1$ e $M2$.

Estas cadeias simples podem se unir lateralmente, compartilhando mais oxigênios dos tetraedros para formar cadeias duplas. Ver Fig. 1.9.

Fig. 1.9 Cadeia dupla ideal do tetraedro cuja forma é em parte essencial da estrutura da anfíbola.

E. Filossilicatos

Os filossilicatos dependem prioritariamente das propriedades dos silicatos folhosos, isto é, que estão formados por folhas ou camadas paralelas de tetraedros com uma proporção de Si:O de 2:5. Esta unidade estrutural é às vezes chamada “Folha de siloxano”. Ver Fig. 1.10.

Fig. 1.10 Estrutura Ideal da clorita, projetada no plano (010). Brown & Bailey (1962).

F. Tectossilicatos

Nos tectossilicatos, todos os íons de oxigênio de cada tetraedro SiO_2 estão compartilhando com os tetraedros vizinhos, dando lugar a uma estrutura armação com fortes ligações, onde a relação de Si:O é de 1:2. Fig. 1.11.

Fig. 1.11 Estrutura do β -Quartzo projetada no plano (0001).

1.4 Grupo Granada

O nome de granada vem do latim *granatus*, possivelmente refere-se à *granada*, que é uma fruta de sementes de cor vermelha escura. Este grupo se caracteriza por serem rochas metamórficas, embora também sejam encontradas em rochas do tipo ígneo e sedimentares detríticas. Outra das suas características é a sua notável uniformidade química e a sua estrita dependência entre as propriedades físicas e a composição, assim sendo o melhor exemplo de um grupo isoestrutural.

Seis minerais da Tabela 1.3 compõem o grupo granada, todos eles tendo anion Si_3O_{12} em comum, diferindo por cátions.

Tabela 1.3 Composição química e Propriedades Físicas das Granadas.

Espécie	Composição	<i>n</i>	D	<i>a</i> (Å)
Piropo	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	1.714	3.58	11.46
Almandina	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	1.830	4.32	11.53
Espessartita	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	1.800	4.19	11.62
Grossular	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	1.734	3.59	11.85
Andradita	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	1.887	3.86	12.05
Uvarovita	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	1.868	3.90	12.00

n = índice de refração

D = Peso específico

a = Aresta da célula primitiva na direção-x.

Os minerais da Tabela 1.3, considerados da extremidade de séries, são raramente encontrados na natureza, mas sim uma mistura constituído uma solução sólida, por exemplo, de dois dos piropo, almandina e espessartita, ou dos três. O mesmo acontece com os três outros, grossular, andradita e uvarovita.

Pelas fórmulas químicas pode-se ver que há dois sub-grupos. Esta classificação foi proposta por vez primeira por Winchell (1927).

- **Piralspita:** Piropo (MgAl), almandina (FeAl), Espessartita (MnAl).
- **Ungraditas:** Uvarovita (CaCr), Grossular (CaAl), Andradita (CaFe).

É raro ocorrer espécime em que um cátion do primeiro sub-grupo aparece com um cátion do segundo sub-grupo. O material chamado “Knorrigite” parece ser raro espécime com a fórmula molecular $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

Existem as chamadas hidrogranadas, em que o SiO_2 é substituído por $2\text{H}_2\text{O}$. O mais comum é o hidrogrossular de fórmula $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{SiO}_4)_{1-m}(\text{OH})_{4m}$.

Almandina é a granada mais comum, mas como já foi mencionado, é muito raro encontrar uma granada com mais de 90% de almandina pura. Em geral, contem uma mistura de piropo e/ou espessartita (também dita espessartina); às vezes pode até conter um pequeno grão de grossular. O mesmo acontece com a variedade piropo; é muito raro encontrar espécime com 80% ou mais de piropo. Não é raro encontrar piropo contendo 3 a 8% de Cr_2O_3 , quando passa a apresentar uma coloração esverdeada.

Quanto à espessartita, já se tem encontrado amostras de 97% de pureza, mas, é mais comum encontrá-lo misturado com piropo e almandina, embora às vezes pode conter grossular.

1.4.1 Cristalografia

São cristais isométricos; $4/m\bar{3}2/m$. Comumente formam dodecaedros d (Fig. 1.12.a) e trapezoedros n (Fig. 1.12.b), que amiúde combinam-se (Fig. 1.12.c,d). Também hexaoctaedros são observados ocasionalmente (Fig. 12.e).

Fig. 1.12 Variação da forma do cristal, dependendo da relação entre os cátions e parâmetros da célula primitiva.

1.4.2 Estrutura e Composição

Oito unidades de fórmula $X_3Y_2(\text{SiO}_4)_3$ formam uma célula unitária. A estrutura de qualquer granada consiste de tetraedros de SiO_4 e octaedros YO_6 , que se alternam, tendo um vértice em comum, formando uma rede tri-dimensional, como se vê na Fig. 1.13. Dentro disto há cavidades que podem ser descritas como cubos distorcidos com oito oxigênios nos vértices e contendo cátion $\{X\}$ no centro.

Fig. 1.13 Parte da estrutura de uma granada, projetada no plano perpendicular ao eixo-z, mostrando a estrutura de tetraedro e octaedro (hachurados), além das oito arestas dos dodecaedros triangular de coordenação (na figura aparecem como cubos distorcidos) coordenando os cátions X , indicados com círculo pequeno hachurado.

O comprimento da aresta da célula, dentro do grupo granada, é usado para o diagnostico. Sendo a o comprimento em quanto na direção x , a seguinte equação vale para os cinco primeiros minerais da Tabela 1.3.

$$a(\text{nm}) = 90,4 + 1,61r(X) + 1,89r(Y) \quad (1.1)$$

Onde $r(X)$ e $r(Y)$ são raios médios dos cátions X e Y , medidos em sim.

1.4.3 Coloração

A cor das granadas é bastante variável; ela é controlada, principalmente, pela concentração de Fe e Mn e, em menor proporção, pelo Cr. O piropo é tipicamente rosado avermelhado, mas, há outras cores que vão de vermelha a roxa.

O piropo, contudo contendo Cr pode ter cor violeta esverdeada. A almandina é de cor mais comumente vermelha escura a marrom escuro, mas, em lâmina fina, parece incolor ou rosa avermelhada. A espessartita tem cor que variam de preto, vermelho, marrom e alaranjado.

Qualquer das granadas, quando são transparentes e homogêneas, adquire um valor gemológico médio.

1.5 Estudos Realizados e Publicados

Existem poucos trabalhos realizados do cristal espessartita e ainda de uma mistura de espessartita-almandina.

Um dos primeiros trabalhos sobre o estudo da absorção ótica se deve a Manning (1967), que estudou as bandas de absorção ótica da almandina-piropo, almandina e espessartita natural, e suas transições de energia. O trabalho de Slack & Chrenko (1971) estudaram, também, espectro ótico de granadas naturais, entre elas de almandina-piropo e de piropo.

Outro trabalho é de Mittani & Watanabe (2004), onde é estudado a termoluminescência, absorção ótica e ressonância paramagnética eletrônica da espessartita; para a amostra recozida a 900°C o sinal da ressonância paramagnética é atribuído ao ion Fe^{3+} .

2

Objetivos

Em primeiro lugar, vale lembrar que, em 2003 foi aprovado pela FAPESP, o Projeto Temático, cujo título é “Estudo de Propriedades Físicas” (Absorção Ótica, Luminescência, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Condutividade, Piezoelectricidade), relacionadas a defeitos pontuais nos minerais naturais brasileiros de silicatos. Assim consiste o presente trabalho em estudar um mineral natural brasileiro de silicato. Foi escolhido um dos membros do grupo granada, que era para ser um dos seguintes: Almandina, Piropo, Espessartita. Na seção de materiais, veremos que acabou sendo uma solução sólida de almandina e espessartita.

Em relação á granada escolhida, é objetivo realizar seguintes estudos.

Por meio de espectroscopia de Fluorescência de Raios-X, determinar os óxidos componentes do cristal, bem como óxidos estranhos ao cristal, isto é, as impurezas.

- 1) Termoluminescência (TL): Medidas de curvas de emissão de amostras submetidas a tratamento térmico em altas temperaturas, amostra irradiadas com raios ultravioletas. Mecanismo de emissão TL.
- 2) Absorção Ótica (AO): Efeitos da irradiação e tratamento térmicos nas bandas de absorção.
- 3) Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR): e defeitos pontuais responsáveis por sinais de EPR (embora TL e AO estejam também associadas com defeitos pontuais, EPR é a técnica que melhor identifica os defeitos que dão origem a essas propriedades físicas).

3

Fundamentos Teóricos

3.1 Introdução

Em um material sólido, as moléculas (ou átomos) encontram-se muito perto uns dos outros, em comparação com o estado gasoso onde as distâncias entre as moléculas são tão grandes que se pode considerá-las como isoladas. Isto faz que os átomos, dentro do sólido, tenham certa periodicidade. Na natureza dois tipos de sólidos são encontrados, os sólidos cristalinos e não cristalinos (ou amorfos). As moléculas ou átomos nos sólidos amorfos como o vidro, ou o plástico, o arranjo não possui ordem a longas distâncias. No caso dos sólidos cristalinos os átomos têm um arranjo regular, periódico, tri-dimensional e infinito no caso de um cristal ideal; o padrão periódico resultante é chamado de rede cristalina.

3.2 Estrutura Cristalina

Um cristal ideal se compõe de um conjunto de átomos dispostos em uma rede definida por três vetores fundamentais de translação $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, de modo que se pode preencher todo o espaço, variando os números inteiros n_1 , n_2 , e n_3 na expressão:

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (3.1)$$

Onde n_1 , n_2 , n_3 são números inteiros arbitrários. A estrutura do cristal fica definida pela combinação da rede mais a base, onde a base é o átomo ou conjunto de átomos que serão dispostos em cada ponto da rede.

Para preencher o espaço com os átomos existem certas operações de simetria como a operação de translação definida pela equação (3.1). Além disso, existem operações de rotação e reflexão, chamadas operações pontuais. Outras operações de simetria são as chamadas compostas que resulta da combinação da translação e das operações pontuais.

Fig. 3.1 Estrutura cristalina em 2-D. A rede esta representada por $\times$ com base de dois átomos e os vetores translação $\vec{a}$ e $\vec{b}$ em 2-D.

A Fig. 3.1 mostra uma estrutura bi-dimensional onde os vetores $\vec{a}$ e $\vec{b}$ também são chamados de vetores primitivos, o paralelogramo formado pelos vetores primitivos é chamado de célula primitiva ou célula unitária que é a célula de menor área (em 2-D) ou volume possível (em 3-D) e que preencherá o espaço quando se submeta as

operações de simetria. Em 2-D existem cinco tipos de Redes de Bravais e 14 tipos em 3-D, como é mostrado na Fig. 3.2.

Fig. 3.2 As 14 redes de Bravais.

Um dos exemplos mais simples de redes é do cristal de Cloreto de Sódio (NaCl). Ver Fig. 3.3. A rede de Bravais é cúbica centrada nas faces, com base formada por um

átomo de Na e outro de Cl separados por uma distância igual à metade da diagonal do cubo ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Tem ligação iônica como consequência da atração eletrostática que existem entre os íons negativos e positivos.

Fig. 3.3 Estrutura do Cloreto de Sódio. $\text{Cl}^- \text{Na}^+$.

3.3 Teoria de Banda de Energia

Os metais ocupam uma posição muito especial no estudo dos sólidos por ter propriedades destacáveis como a condução da eletricidade e calor; são dúcteis e maleáveis, e têm uma superfície lustrosa. Em 1897 Thomson descobriu o elétron, isto levou aos cientistas da época a formularem teorias e hipóteses da estrutura da matéria. Drude, em 1900, desenvolveu a teoria da Condução térmica y elétrica nos metais, supondo que se têm elétrons que se movimentam livremente no metal, e tratando-os como se fossem um gás de elétrons. Aplicou a isto a teoria cinética dos gases e construiu assim o que se chama o modelo do elétron livre. O modelo nos diz que quando os átomos de um elemento metálico são atraídos para formar um metal, os elétrons de valência, elétrons que se encontram na última camada, chegam-se a separar e vagam livremente através do metal, enquanto que os íons metálicos permanecem como partículas positivas imóveis. Mas o modelo não conseguia explicar certos fenômenos como o efeito Hall e não se podia aplicar a sólidos não condutores. Mais tarde Sommerfeld atribuiu números quânticos n, l, m_l, m_s aos elétrons no átomo aplicando

además o princípio de exclusão de Pauli, que diz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado.

Primeiro, vamos considerar seis átomos, por exemplo, de sódio separados por uma distância macroscópica. Um átomo de Na tem 2 elétrons $1s$, 2 elétrons $2s$, 6 elétrons $2p$ e 1 elétron $3s$. Num problema deste sempre envolve as chamadas autofunções de spin simétrica e anti-simétrica, mas aqui vamos deixar de lado essa questão. Quando os átomos estão bem separados, os níveis de energia dos seis átomos são iguais, de modo que o estado do conjunto tem degenerescência. Na Fig. 3.4 a energia do sistema dos seis átomos é representada em função da distância R dos centros de massa dos átomos.

Fig. 3.4 Gráfico esquemático de nível de energia num sistema de seis átomos, em função da separação R dos átomos.

Enquanto os átomos estão separados, o nível de energia do sistema é igual a seis vezes a energia de cada um e temos uma degenerescência, mas, quando os átomos se aproximam a uma distância da ordem de $\text{\AA} = \text{angstrom} \approx 10^{-10} \text{ m}$, devido ao princípio de Pauli a degenerescência é removida e o nível de energia se separa em seis. Isto pode ser estendido a um sistema N muito grande de átomos (N é da ordem de 10^{22} a 10^{23} por cm^3).

Cada nível se separa em um conjunto de N níveis, a separação entre esses níveis, em termos de energia de um conjunto particular depende da separação R .

A Fig. 3.5, (a) descreve, esquematicamente, níveis de energia de dois átomos separados num poço de potencial periódico; (b) para esses dois átomos muito próximos. Note-se que, os níveis de energia baixa não se separam significativamente a não ser para distancia R muito pequena, mais os de níveis mais altos se separam.

Fig. 3.5 Gráfico esquemático de nível de energia num sistema de dois e quatro átomos, em função da separação R dos átomos.

Podemos, então, ver que num sólido contendo 10^{23} átomos/mol, os níveis de cada conjunto estão separados um do outro por uma distancia (em energia) muito pequena que, formam uma banda de energia. Deve ser assinalado o fato de que o nível $1s$ de um átomo dá origem a uma banda num sólido com N átomos, o nível $2s$, $2p$, etc. cada um dá origem a uma banda. É claro que os elétrons de valência de um átomo originam a banda, que é a banda de valência. Fig. 3.6

Fig. 3.6 Gráfico esquemático de nível de energia num sistema de um número grande de átomos, em função da separação R dos átomos.

No caso de um cristal iônico como NaCl , temos os níveis $1s, 2s, 2p, \dots$ de cada um dos átomos. No Na a última órbita é $3s$ com um só elétron e no Cl , $3p$ com 5 elétrons. Note-se que, se num átomo a última camada ou mesmo a subcamada é preenchida, a energia necessária para excitar este átomo é sempre maior do que no átomo tem a última camada ou subcamada não preenchida. O átomo de Na tem um só elétron na órbita $3s$ e o cloro, cinco elétrons na $3p$. Por isso, quando o átomo de Na se aproxima de Cl por uma distância da ordem de angstrom, o elétron $3s$ do Sódio é cedido para completar a subcamada $3p$ do Cloro. Assim, no cristal de NaCl a última banda é completamente preenchida de elétrons $3p$ de valência do Cloro; esta banda é chamada, por isso, de Banda de Valência (BV). A próxima banda completamente vazia é a Banda de Condução (BC) e pode receber os elétrons $3s$ do Na; esses elétrons podem se mover livremente, donde o nome da Banda de Condução. Já vimos que, entre BV e BC temos uma banda vazia em princípio, proibida para elétrons. Como já mencionamos os elétrons $1s, 2s, 2p$, etc. formam bandas correspondentes, mas estas estão fortemente ligados aos átomos e não participam das propriedades do cristal. Por isso, em termos de energia dos elétrons, digamos ativos, num cristal iônico as bandas da Fig. 3.7 são os que participam dos fenômenos físicos de interesse. A banda proibida BP (ou Band Gap) nos

cristais iônicos varia de cerca de 6 eV a 12 eV em termos de energia. Isto mostra que, é necessário uma energia dessa ordem de grandeza para promover um elétron da BV para a BC. A Radiação ionizante (raios-x, raios-gama e partículas carregadas aceleradas) é usada, experimentalmente, para provocar a transição de elétrons da BV para a BC.

Fig. 3.7 Gráfico esquemático de nível de energia num sistema de um número grande de átomos, em função da energia E dos elétrons, ao longo do eixo vertical.

Note-se que, quando um elétron é removido da BV, deixa um buraco. Este buraco tem um papel tão importante quanto um elétron. Enquanto o elétron pode-se mover livremente na BC, o buraco se move livremente na BV. Um buraco tem a mesma massa do elétron, porém, carga positiva $+e$, e sendo a carga e um valor absoluto da um elétron.

3.4 Cristais iônicos e Cristais de Silicatos

Os cristais iônicos, como o nome indica, são formados de íons positivos e íons negativos distribuídos regular (periódica) mente no espaço.

Os cristais (minerais) de silicatos são essencialmente iônicos. Como vimos um anion complexo de silicato pode resultar de uma mistura de ligação iônica e covalente, mas o cristal como todo é iônico.

A periodicidade da distribuição de anions e cátions traz como consequência, a distribuição de energias dos elétrons do cristal em bandas. Os elétrons das camadas internas dos átomos componentes formam as bandas cheias de elétrons de baixas

energias. Os elétrons de valência preenchem completamente a última banda que é a Banda de Valência (BV). A próxima banda, normalmente completamente vazia, chama-se Banda de Condução (BC) como já vimos. Entre essas duas bandas, como vimos, temos a banda proibida (BP) entre BV e BC tem um papel importante no estudo das propriedades físicas de um cristal iônico. O nível de energia- que divide a BP ao meio chama-se Energia de Fermi (E_F).

A estrutura de bandas de energia é uma consequência da Mecânica Quântica aplicada a uma estrutura periódica de um cristal e, tem um papel fundamental no entendimento das propriedades físicas do cristal iônico.

Não vamos apresentar aqui o cálculo teórico do elétron num poço periódico, do qual resulta a estrutura de banda e, só mesmo a argumentação baseada no Princípio de Pauli mostrando como surgem as bandas de energia.

3.5 Defeitos ou Imperfeições Pontuais

Um cristal, no qual os átomos estão distribuídos periodicamente no espaço, é considerado ideal ou perfeito. Um cristal real, mesmo aquele produzido, artificialmente, no laboratório, a partir de componentes quimicamente “puros”, apresenta imperfeições ou defeitos, que são de duas espécies: os defeitos intrínsecos da própria estrutura cristalina e, defeitos extrínsecos devido à presença de átomos estranhos ao cristal. Na realidade, imperfeições ou defeitos no cristal são mais complexos do que isso, pois, a superfície é uma forma de defeito, o movimento térmico dos íons do sólido em si é uma imperfeição estrutural. Aqui, porém, vamos considerar os defeitos intrínsecos e os extrínsecos somente como definimos acima.

Só serão considerados os defeitos envolvendo poucos átomos ou íons, quando eles são chamados de puntiformes ou pontuais. Há aqueles que envolvem mais de dez átomos e são chamados de defeitos extensos. Aqui nos interessam somente os defeitos pontuais.

Por efeito térmico-termodinâmico, a uma temperatura T (absoluta), muitos íons saem da sua posição normal na rede, indo ou para uma posição intersticial ou à superfície do cristal. A ausência do íon na rede, é chamada de vacância e o íon que se alojou na posição intersticial é tratado com um defeito intersticial. Estes defeitos podem formar um aglomerado dando origem a novo defeito pontual. Por exemplo, uma vacância aniônica e uma vacância catiônica constituem o defeito Schottky, uma vacância catiônica e um intersticial catiônica formam um defeito Frenkel e, assim por diante.

A concentração em equilíbrio de defeitos pode ser deduzida rigorosamente, usando a Mecânica Estatística. Pode, também, ser obtida usando a Lei da Ação de Massas da Química, mas, não será apresentada aqui.

3.6 Buraco e o Papel dos Defeitos Pontuais

Voltando ao esquema de bandas de energia, nota-se que para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução o elétron deve receber, pelo menos, uma energia igual à largura da banda proibida, isto é de 6 eV a 12 eV. na prática, isto é feito incidindo a radiação ionizante (raios-x, raios gama, partículas carregadas aceleradas) que, por algum processo de interação transfere ao elétron uma energia suficiente para promovê-lo da BV para BC. É interessante observar que, o elétron ao deixar a BV, deixa um buraco, este passa a se comportar como uma partícula de carga positiva com a massa e spin praticamente os do elétron.

Os defeitos pontuais desempenham um papel muito importante criando níveis de energia na BP, antes inexistentes, e podem receber elétrons ou buracos. Por isso, esses níveis de energia recebem o nome de armadilhas. Há, é claro armadilhas de elétrons e armadilhas de buraco. A Fig. 3.8 mostra as armadilhas de elétrons separados das armadilhas de buracos pela Energia de Ferni E_F que divide a BP praticamente ao meio.

Fig. 3.8 Energia de Femi EF, armadilhas de elétrons e armadilha de buraco.

3.7 Transições de cargas entre os vários níveis

A Fig. 3.9 mostra possíveis transições eletrônicas entre as armadilhas e níveis não localizados na BV e BC.

Fig. 3.9 Transições eletrônicas: (a) ionização (b) e (c) armadilhamento de elétron e buraco, (c) e (f) liberação de elétron e buraco, (d) e (g) recombinação, (h) recombinação direta. Elétrons estão representados por círculos cheios. Buracos são representados por círculos vazios. McKeever (1985).

Quando um fóton- γ incide sobre o cristal, um elétron da BV faz uma transição direta (a) de BV à BC. O elétron na BC se move livremente até ser capturado por uma armadilha (b). O buraco formado na BV, com a saída do elétron, move-se livremente na BV até ser capturado por uma armadilha de buraco (c). Um elétron em uma armadilha, quando estimulado térmica ou óticamente faz a transição para a BC (c), daqui ele ou é recapturado pela armadilha (d) ou é capturado pela armadilha de buraco (g) e ao se recombinar com o buraco, emite a luz $h\nu$. Em princípio, o que acontece com o elétron, pode acontecer com o buraco, isto é pode haver transições correspondentes a (c), (f) e (h) envolvendo buraco.

Na maioria das transições de elétrons (buracos) a passagem pela BC (BV) é obrigatória. Há poucos casos em que a BC (BV) não é envolvida, sim algo como efeito túnel. Não vamos falar dessas transições aqui.

3.8 Termoluminescência

Quando uma radiação incide sobre um sólido, parte da sua energia pode ser absorvida e re-emitida como luz de comprimento de onda mais longa (Lei de Stokes). O comprimento de onda da luz emitida é um característico do material e não da radiação incidente. Embora a luz infravermelha ou a ultravioleta pode ser emitida na luminescência, aqui se interessa somente pelo caso de luz visível.

Dependendo da natureza da radiação usada para provocar a luminescência, esta toma nomes diferentes. Temos assim a fotoluminescência (excitação ótica), radioluminescência (raios -x, raios- γ , outras radiações nucleares), eletroluminescência (energia elétrica), etc. que, sendo fenômenos do estado sólido, em princípio, poderiam ser de interesse neste projeto. Exceto, porém, a fotoluminescência, as outras não serão tratadas.

Há, no entanto, dois processos nos cristais iônicos com o nome de luminescência, que não é provocada diretamente por uma radiação ou por uma excitação elétrica ou mecânica. São elas a *Luminescência Termicamente Estimulada* e *Luminescência Óticamente Estimulada*.

A luminescência termicamente estimulada ou termoluminescência (TL) consiste na emissão de luz, quando um cristal iônico previamente irradiado, é aquecido.

Na termoluminescência, há três fatos que merecem ser mencionados. O primeiro se refere às primeiras observações do fenômeno, pois, na natureza há cristais (minerais) que foram e estão ainda sendo irradiados com a radiação natural. É natural que, de tempo em tempo faz-se o fogo por qualquer motivo e, o calor dessa fogueira pode provocar a termoluminescência. Quartzo e fluorita são minerais que poderiam ter emitido a luz TL, observado no escuro por antigos habitantes. O segundo fato interessante aconteceu com o cientista Roberto Boyle que, em 1663, observou o fenômeno e que depois foi comunicado no plenário da Royal Society em Londres. Neste comunicado Boyle disse o seguinte: "mantendo por algum tempo um pedaço de diamante no meu corpo sem roupa observei uma luz fraca do diamante, emitida pelo calor do meu corpo". É a primeira vez que o fenômeno foi comunicado cientificamente. O terceiro fato diz respeito aos trabalhos de Farrington Daniels, Universidade de Wisconsin. Em 1950, Farrington Daniels sugeriu o uso da TL em cristais de LiF em dosimetria da radiação, tendo realizado medidas da dose de radiação depois do teste da bomba atômica. Vários trabalhos sobre o uso de LiF e outros cristais na dosimetria da radiação, foram realizados. Ficou conhecido com a sigla TLD = Thermoluminescent Dosimetry, o LiF dopado com Mg e Ti (TLD-I00) ficou conhecido como sendo um dos primeiros dosímetros TL usado na prática. Hoje é usado a versão de LiF dopado com Mg, Cu e P.

3.9 Curva de Emissão (Glow Curve)

Se aquecermos alguns gramas de, por exemplo, grãos de quartzo ou cristalinhos de sal de cozinha, irradiados com "alta dose" de digamos 100 Gy (1 Gy é unidade da dose absorvida de uma radiação igual a uma energia de 100 dines por cm^3) ou superior, no escuro pode ser observado a olho nu uma luz colorida quando ele é aquecido a cerca de 300° C.

No laboratório, contudo, trabalha-se com 5 a 10 mg de amostra e, é claro, a luz emitida é demasiadamente tênue, por isso, ela é captada numa válvula

fotomultiplicadora (chamada na prática de PMT de “photomultiplier tube”) que, através de dinodos transforma os elétrons emitidos em um número muito grande de cargas, resultando numa corrente elétrica registrável, em função da temperatura (ou de tempo). A curva resultante chama-se *Curva De Emissão*, que é um dado fundamental para estudar as propriedades TL de um cristal. A Fig. 3.10 mostra a curva de emissão da sodalita que é composta de 3 picos, sobre os quais veremos adiante.

Fig. 3.10 Curva de emissão de sodalita com picos em 110°C, 230°C e 260°C irradiado com 2 kGy de raios- γ .

Na Fig. 3.9, vimos que um elétron numa armadilha é promovido para a BC, quando o cristal é aquecido; da BC se não for recapturado ele se recombina com o buraco na armadilha correspondente. Nesta recombinação a luz TL é emitida. Esta armadilha de buraco recebeu, por isso, o nome de armadilha ou centro de recombinação. A distância da armadilha, de onde o elétron foi liberado, ao fundo da BC é medida em energia e chama-se energia de ativação E . Quando há 3 picos na curva de emissão, isto significa que há 3 grupos de armadilhas, cada grupo caracterizado pela energia E_i ($i = 1,2,3$).

A termoluminescência de qualquer cristal iônico depende da dose de irradiação, qualquer que seja a natureza da radiação. Esse fato é usado na dosimetria da radiação e, também, nas datações arqueológicas e geológicas. Em outras palavras, muitos cristais iônicos, entre eles os silicatos são usados na medicina (radioterapia, radiologia, etc.). A termoluminescência é, ainda, influenciada pelo calor. Por exemplo, aquecendo um cristal de silicato a 800°C a 1000°C, a intensidade da luz TL emitida pode aumentar por um fator de 4 a 6. Aliás, a irradiação intensa, também, pode produzir semelhante efeito de aumentar a sensibilidade TL do material. Este fato é usado na dosimetria da radiação.

3.10 Equação de Randall e Wilkins da Intensidade TL em Função da Temperatura

Não vamos fazer a revisão histórica de trabalhos teóricos da termoluminescência. Vamos porem mencionar alguns acontecimentos que são de destaque. Jablonski (1935) foi o primeiro que teve a idéia de usar um nível metastável num átomo do sólido para explicar o fenômeno de fosforescência.

Fig. 3.11 (a) Fluorescência, (b) Fosforescência, m = estado metastável. (1) excitação, (2) retorno ao estado fundamental "g". (3) captura pelo estado metastável, (4) liberação ao estado "e" e transição para "g".

Evidentemente, a fosforescência tem lugar porque o elétron no nível (m) metastável não decai imediatamente ao estado fundamental (4); aliás pode ficar no estado (m) por longo tempo.

Este modelo foi precursor do uso do modelo de bandas de energia.

Randall & Wilkins (1945 a, b) basearam-se no modelo de bandas de energia discutido atrás e, deduziram a equação da intensidade TL em função da temperatura, conhecida como modelo de cinética de primeira ordem. Supuseram que, somente um tipo de armadilha de elétrons e um só de buracos (centro de recombinação) participam, por isso, considerado um modelo simplificado, Fig. 3.12.

Fig. 3.12 Modelo simples do TL de Randall e Wilkins

São considerados: (1) energia E da armadilha do elétron, (2) fator de frequência s , que simula a frequência com que o elétron executa o movimento de vai-vem, admitindo que a armadilha é um poço de potencial, (3) sendo $n(t)$ o numero de elétrons nas armadilhas de energia E , a variação de $n(t)$ com o tempo, na temperatura T , i.e, dn/dt é proporcional a $n(t)$

Então:

$$\frac{dn}{dt} = -pn \quad (3.2)$$

Onde

$$p = s \exp\left(\frac{-E}{K_{\beta}T}\right) \quad (3.3)$$

p é a probabilidade de o elétron ser liberado da armadilha na temperatura T .

K_{β} é a constante de Boltzmann.

A leitura da luz TL é feita a medida que o cristal é aquecido. O aquecimento é feito com uma taxa constante β , isto é:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \beta \\ T &= T_0 + \beta t \end{aligned} \quad (3.4)$$

T_0 = temperatura inicial, em geral a do ambiente.

A intensidade de luz TL é proporcional a dn/dt :

$$I(t) = -c \frac{dn}{dt} \quad (3.5)$$

onde usualmente toma-se $c = 1$

De (3.2), (3.3), (3.4) e (3.5) tem-se:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{K_{\beta}T}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{K_{\beta}T}\right) dT\right] \quad (3.6)$$

A equação (3.2) caracteriza a cinética da primeira da ordem, nome que vem da cinética das reações químicas. Esta é a conhecida equação de Randall e Wilkins.

Se na equação (3.2), ao invés de n no segundo membro tivermos n^2 , a cinética será de 2ª ordem, mas, há casos em que o expoente b entre 1 e 2 deve ser considerado, caso em que temos cinética de ordem geral; aqui nem de segunda e nem de ordem geral será examinado.

3.11 Determinações dos Parâmetros da Energia de Ativação (E) e do Fator pré-exponencial (s)

Pelo exposto acima pode-se ver que as quantidades E e s são importantes, pois delas dependem a forma da curva da emissão, particularmente dos picos que nela aparecem e a vida média de cada pico, dada pelo inverso de p da equação (3.3).

A partir da curva de emissão experimental é possível determinar E e s por um dos seguintes métodos.

1. Posição de um pico em função da taxa β de aquecimento.
2. Subida inicial e método de $T_p - T_{stop}$
3. Forma do pico
4. Ajuste da curva experimental
5. Decaimento isotérmico

Não cabe aqui o exame de todos esses métodos; limitar-nos-emos ao primeiro.

Na equação (3.6) de Randall-Wilkins, nota-se que $I(T)$ é máximo quando $T = T_p$, a temperatura em que ocorre o pico. Portanto a derivada de $I(T)$ em relação a T em $T = T_p$ deve ser igual a zero.

Impondo essa condição, obtém-se:

$$\frac{\beta E}{KT_p^2} = s \exp\left(-\frac{E}{K_\beta T_p}\right) \quad (3.7)$$

Ao invés de K_β (constante de Boltzmann) vamos usar K , T_p é uma função de β , que se obtém dos dados experimentais. Então, tomando o logaritmo neperiano de (3.7) obtém-se:

$$\ln\left(\frac{\beta E}{KT_p^2}\right) = \ln s - \frac{E}{KT_p} \quad (3.8)$$

Portanto, da curva da expressão acima em função de $1/T_p$ podemos obter $-E/K$ e, conseqüentemente s . A Fig. 3.13 mostra as curvas de emissão da fenacita (Be_2SiO_4) para diferentes taxas de aquecimento; pode-se ver que a posição do pico 3, por exemplo, desloca-se para temperaturas mais altas a medida que β aumenta. Assim mesmo na Fig.

3.14 tem-se o gráfico do $\ln(T_m^2/\beta)$ em função de $1000/T_m$, para os picos 1, 2, 3 e 4. O coeficiente angular em cada caso o valor de E/K , donde se obtém de E . Aqui como exemplo, os valores da energia de ativação (E) e o fator de Frequência (s) são mostrados na tabela 3.1.

Fig. 3.13 Curvas de emissão TL da fenacita, com varias taxas de aquecimento. Filho (2004)

Fig. 3.14 Gráfico de $\ln(T_m^2/\beta)$ em função de $1000/T_m$ para determinação da energia de ativação dos picos 1, 2, 3 e 4 da fenacita natural com dose adicional de 500 Gy, pelo método de várias taxas de aquecimento.

Tabela 3.1 Valores da energia de ativação (E) e o fator de frequência (s)

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
E (eV)	0,6	0,99	1,47	1,79
s (s^{-1})	$1,34 \times 10^{12}$	$3,57 \times 10^{11}$	$8,46 \times 10^{12}$	$9,60 \times 10^{11}$
T_m ($^{\circ}C$); $\beta = 4^{\circ}C/s$	120	205	290	440

3.12 Efeito de Recozimento Antes da Irradiação e Efeito Combinado com Irradiação de Altas Doses.

Uma propriedade interessante, que um cristal de silicato apresenta, é o fato de que, sendo recozido em temperaturas altas de $700^{\circ}C$ a $1000^{\circ}C$ em primeiro lugar, o número de picos não muda, as posições podem alterar pouco, mas as alturas podem mudar muito, em geral para maiores, isto é, a sensibilidade aumenta; em certos casos por um fator de até 100.

Há em Ceará, uma localidade chamada SOLONÓPOLE, onde foi encontrado uma mina de quartzo, por isso, este recebeu o nome de quartzo de Solonópole. Souza (2008) mostrou que um tratamento térmico entre $800^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$ associado a uma irradiação gama de cerca de 25 KGy, aumenta a sensibilidade por quase 1000 vezes, podendo medir doses baixas de mGy, útil na dosimetria da radiação associada à radioterapia.

3.13 Efeito da Irradiação Ultravioleta

A radiação ultravioleta pode atuar sobre a termoluminescência de um cristal de silicato de três maneiras.

1. Incidindo sobre um cristal previamente irradiado com raios gama, causa o esvaziamento das armadilhas, em geral, de modo rápido. Chama-se a este processo de fotoesvaziamento (*bleaching*); em menos de 40 a 60 minutos a mais de 80% de elétrons armadilhados podem ser liberados. Há poucos casos em que, os elétrons não são liberados tão facilmente; é o caso do pico em $375^{\circ}C$ do

quartzo, enquanto que naquele que ocorre em 325°C os elétrons são liberados rapidamente.

2. Num cristal recozido em 500°C a 600°C por 30 minutos, incidindo um feixe de luz ultravioleta, esta induz TL. Note que, num quantum $h\nu$ da luz UV tem energia $< 5,2$ eV. Como a Banda Proibida, BP, um cristal de silicato varia de 6 a 10 eV, um fóton UV não seria capaz de promover um elétron da BV para BC e não poderia induzir TL. Não vamos discutir, mas apenas mencionar que há um processo de absorção simultânea de dois fótons, que possibilita à luz UV induzir TL num cristal de silicato. A teoria de absorção de dois fótons foi pela primeira vez discutida na Tese de Doutorado por Maria Goeppert-Mayer (1929). Veja também Lin (1984).
3. Suponhamos que um cristal de silicato tenha 3 picos na sua curva de emissão. Se T_2 é a temperatura do segundo pico, sendo o primeiro pico de $T_1 < T_2$, aquecendo o cristal à temperatura T_2 , obviamente, os picos 1 e 2 serão esvaziados. Se, em seguida, incidirmos a luz UV, a experiência mostra que, os picos 1 e 2 ficarão populados porque a luz UV transfere elétrons do pico 3 para 1 e 2. Este processo chama-se TL foto transferida.

3.14 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE ou EPR)

Também, chamada de Ressonância do Spin Eletrônico (RSE ou ESR) é um fenômeno do estado sólido, onde há entes paramagnéticos, um desses é o próprio elétron.

Um elétron, visto classicamente como uma partícula carregada negativamente, que gira em torno de um eixo, equivale, por isso a um ímã minúsculo de momento magnético $\vec{\mu}$. O momento angular de rotação é chamado de spin, $\vec{S}$. A tendência nos átomos e moléculas é a de par de elétrons se alinharem com os spins opostos, de modo que esse par é magneticamente neutro.

Isto acontece em maioria dos materiais. Há, no entanto, alguns átomos em que se encontra um elétron sem par e, como veremos são importantes no que se refere ao

processo de EPR. É possível, também, por irradiação romper o par de elétrons de modo que o átomo ou moléculas passa a ter um momento magnético. É claro que aqui também o buraco pode ter o papel já visto atrás.

Um elétron sem par, como é equivalente a um ímã minúsculo, quando colocado dentro de um campo magnético $\vec{H}$ externo, tende a se alinhar paralelamente à direção do campo magnético, isto é típico de um paramagnetismo, por isso se diz, no caso, do paramagnetismo eletrônico.

Num sólido paramagnético normalmente, os momentos magnéticos dos elétrons em rotação estão orientados aleatoriamente de modo que o momento total seja nulo. A Fig. 3.15 (a) mostra esta situação.

Fig. 3.15 (a) Orientação aleatória dos spins, na ausência de um campo magnético externo (b) Orientação parcial num campo externo (efeito Zeemann), (c) Inversão de spins ao absorver microonda.

Aplicação de um campo magnético externo $\vec{H}$ causa esses spins se orientarem. Diz-se “spin para cima” se orienta paralelamente ao campo $\vec{H}$ e “spin para baixo” no outro caso; isto se vê na Fig. 3.13 (b). A orientação de spin para cima tem energia menor, de modo que este estado tem concentração maior de spins. Ao se aplicar uma microonda, os spins eletrônicos do nível mais baixo absorvem energias quânticas da microonda e passam para o estado excitado invertendo seus spins Fig. 3.13 (c). Isto

acontece quando uma condição chamada de ressonância for observada, como veremos adiante, daí o nome de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Os spins eletrônicos promovidos para o nível superior por um efeito chamado relaxação spin-rede voltam ao nível mais baixo num tempo (T_1) chamado tempo de relaxação spin-rede.

A inversão de spins para o nível inferior pode ser causada, também, por interação entre os spins e a relaxação se dá num tempo (T_2). Se a potência da microonda for muito elevada, é possível promover todos os spins eletrônicos do nível inferior, caso em que teremos uma saturação.

Os seguintes parâmetros caracterizam um elétron não pareado.

- Momento angular do spin: $\vec{S}$ em unidade de $h/2\pi$, onde h é a constante de Planck.
- Número quântico do spin $\vec{S}: S = 1/2$ para um elétron.
- Número quântico magnético $M: M = \pm 1/2$.
- Magneton de Bohr $\beta: eh/4\pi m$, m = massa do elétron = $9,27 \times 10^{-24}$ J/T.
- Momento magnético $\vec{\mu}: \mu_e = -g\beta S$.
- Fator espectroscópico (fator g): $g_e: 2,00023$ para um elétron livre.

A energia de um momento magnético $\vec{\mu}$ num campo magnético $\vec{H}$ é dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (3.9)$$

No caso de um momento magnético ter número quântico magnético M que pode ser $+1/2$ ou $-1/2$, a chamada energia de Zeeman (devido ao efeito Zeeman) num campo magnético $\vec{H}$ poder ser escrita:

$$E_z = g\beta HM \quad (3.10)$$

Onde $M = +1/2$ ou $-1/2$.

$\vec{H} = H\vec{k}$ está orientada ao longo do eixo-z.

H é medida em Tesla no sistema internacional de unidades, mas, freqüentemente usa-se a unidade Gauss = 10^{-4} T. Portanto, para passar do estado de $M : M = -\frac{1}{2}$ para o de $M : M = +\frac{1}{2}$, é necessário uma energia de:

$$E_z = g\beta H \quad (3.11)$$

A energia da microonda de freqüência ν_r tal que:

$$h\nu_r = E_{z,r} = g\beta H \quad (3.12)$$

é chamada freqüência de ressonância.

A equação (3.12) é, por isso, a condição de ressonância, e a absorção da microonda por um elétron sem par é chamada de ressonância paramagnética eletrônica (EPR ou ESR).

Num sólido, o elétron sempre está sujeito a alguma interação e, o fator g diverge um pouco de g_e . Uma interação importante é a spin-órbita, que não será discutida aqui.

Num íon de metal de transição, como Fe, Mn, Cr, etc., o elétron de valência está no orbital $3d$ e pode ter spin $S > \frac{1}{2}$. Na interação com o spin do núcleo pode dar origem a um espectro bastante complexo chamado de hiperfina, que não será discutido aqui. Nesses íons, quando a sua concentração for relativamente alta, há interação spin-spin que, também, não será discutida aqui, embora fica mencionado que, neste caso resulta um sinal gigante em torno de $g = 2,0$.

Por questão prática, como será visto depois, fixa-se a freqüência da microonda e varia a intensidade H do campo magnético. A ressonância se dá para o valor H_0 do campo que satisfaz a (3.12) para dado valor de ν_r .

3.15 Absorção, Transmissão e Espalhamento

Quando um feixe de luz passa através de matéria sólida, líquida ou gasosa, sua propagação é afetada de duas maneiras. Em primeiro lugar, sua intensidade sempre

decrece em maior ou menor grau. Em segundo lugar, a velocidade da luz no meio material é menor do que no vácuo.

A perda da intensidade é devida, principalmente, à absorção, mas em alguns casos o espalhamento pode não ser desprezível. O termo absorção usado aqui se refere à diminuição da intensidade da luz à medida que atravessa o meio.

Existe um processo um tanto parecido, embora haja uma diferença conceitual, e é chamado de absorvência, que mede a perda da luz numa reflexão, portanto é um fenômeno que ocorre na superfície. Não vamos entrar em detalhe, apenas comentamos que a capacidade da superfície de um sólido de emitir uma energia por unidade de área, chamada emitância está intimamente ligada à absorvência pela lei de Kirchhoff.

No que concerne a absorção de luz, através de um meio, a lei de Bouguer (segundo Jenkins & White (1950), mas alguns consideram essa Lei devido a Johann Lambert) afirma que espessuras iguais do meio absorvem frações iguais da intensidade da luz nelas incidente. Sendo q a fração da intensidade incidente absorvida, ao atravessar uma espessura x do meio, a intensidade I_x da luz emergente em relação à intensidade I_0 incidente sobre o meio pode ser escrita:

$$I_x = q^x I_0 \quad (3.13)$$

q é chamado de coeficiente da transmissão.

A absorção da luz pode ser visto, também, do seguinte modo: sendo dI a diminuição da intensidade I da luz que incide no meio de espessura dx , podemos afirmar que dI é proporcional ao produto $I dx$:

$$dI = -\alpha I dx \quad (3.14)$$

α é chamado de coeficiente de absorção ou absorvência.

Integrando a equação (3.14) acima, temos:

$$I_x = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (3.15)$$

Portanto: $q = e^{-\alpha}$

3.16 Teoria de Campo Cristalino e Absorção

Hans Bethe (1929), introduziu a teoria do campo cristalino para desenvolver a teoria eletrostática acoplando a mecânica quântica e a teoria de campos. Ela foi usada por físicos nas décadas de 1930 e 1940, principalmente para explicar as propriedades magnéticas e os espectros de absorção de metais de transição e dos compostos de lantanídeos. A relação entre a espectroscopia e a termodinâmica foi mostrada por Orgel (1952) provando que as energias determinadas espectroscopicamente, chamadas energias de estabilização no campo cristalino, contribuem para as propriedades termodinâmicas dos compostos contendo metal de transição.

A teoria do campo cristalino tem ampla aplicação na Física e na Química, particularmente na Geoquímica.

O enfoque básico da teoria consiste em estudar os níveis de energia de metais de transições sob influência do campo eletrostático criado por anions que ocupam os vértices de um poliedro (tetraedro, octaedro, dodecaedro, etc), o metal de transição (pode ser terras raras) ocupando o centro.

Num sentido restrito, um elemento de transição é um metal que tem a camada d ou f parcialmente preenchida. As configurações eletrônicas da primeira série de transição que começa em Sc e termina no Cu, tem a forma geral.

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 (3d)^{10-h} (4s)^{1 \text{ ou } 2}$$

Então o elétron de valência de um metal de transição ou está em $3d$ ou $4s$.

Os orbitais s são esfericamente simétricos; na teoria dos grupos, eles são indicados com a notação $a1_g$ onde:

- a = indica que não há degenerescência; só há um orbital s por numero quântico.
- 1 = significa que o sinal da função de onda não muda com a rotação em torno do centro do átomo.
- 2 = o sinal da função de onda não se altera com a rotação em torno dos eixos diagonais aos eixos cartesianos.

- g = refere-se ao fato de que, a função de onda não muda de sinal com a inversão das coordenadas em relação ao centro do átomo; g vem do alemão gerade-par.

Os cinco orbitais, que ocorrem na camada de $n = 3$, são designados por d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , em relação ao sistema cartesiano. Eles são designados e_g , onde e significa dupla degenerescência. O orbital d_{z^2} tem uma forma diferente dos outros quatros, diferença esta que é só na aparência. O orbital é uma combinação de dois orbitais, $d_{z^2-x^2}$ e $d_{z^2-y^2}$, que tem a mesma forma que os outros orbitais d , mas que não são independentes deles.

Nota-se que cada um dos 5 orbitais d tem uma função de onda simétrica (g) como o orbital s , tem a mesma paridade.

Quando um metal de transição está numa coordenação octaédrica, com seis ligantes idênticos situados ao longo dos eixos cartesianos, veja Fig. 3.16, os elétrons em todos os cinco orbitais $3d$ são repelidos pelos anions ligantes dipolares, negativamente carregados, e o baricentro dos níveis degenerados sofre separação levantando a degenerescência. Como os lóbulos dos orbitais e_g estão orientados na direção dos ligantes, os elétrons nesses orbitais são mais fortemente repelidos do que os elétrons nos orbitais t_{2g} , que estão entre os ligantes.

Fig. 3.16 Orientação dos ligantes em relação aos eixos cartesianos. Plano x-y de um metal de transição num campo cristalino octaédrico. O orbital d_{xy} é hachurado e $d_{x^2-y^2}$ é o lóbulo branco, os ligantes são os pequenos círculos pretos.

Essa diferença entre os orbitais e_g e t_{2g} está ilustrada na Fig. 3.16 para os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} no plano xy . Portanto, os orbitais e_g tem suas energias acima da dos orbitais t_{2g} .

Fig. 3.17 Energias relativas de orbitais $3d$ de um metal de transição em coordenação octaédrica. (a) Níveis de energia de um cátion (metal de trans.) livre. (b) Efeito da atração catiônica-aniônica (c) Repulsão entre ânions e elétron do cátion que seja dos orbitais $3d$ (d) Repulsão entre ânions e os elétrons $3d$ (e) Separação dos níveis de energia do orbital $3d$ num campo cristalino octaédrico (V. Burns, 1985).

A separação de energia acima vista é devido ao campo cristalino e indicada com Δ_0 , que costuma ser indicada com $10Dq$:

$$\Delta_0 = 10Dq \quad (3.16)$$

Os parâmetros D e q aparecem no calculo das energias usando a forma explicita das interações eletrostáticos entre os elétrons $3d$ e os ligantes, o que não será feita aqui. No caso octaédrica,

$$D = \frac{35Z_L e}{4R^5} \quad (3.17)$$

$$g = \frac{2e\langle r^4 \rangle}{10^5} \quad (3.18)$$

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq \quad (3.19)$$

Onde Z_L = número atômico do ligante, R é a distância ligante-cátion, $\langle r^4 \rangle$ valor médio de r^4 , $r^4 = x^2 + y^2 + z^2$.

Não cabe aqui desenvolver a extensa teoria do campo cristalino. O pequeno exemplo de coordenação octaédrico pode, é claro, ser completado com o cubo, de tetraedro, dodecaedro, etc.

3.17 Multipletos de Íons do Metal de Transição em Cristais - Teoria do Campo Ligantes

É conhecido o fato de que as linhas espectrais de átomos com vários elétrons são classificados em multipletos, que são atribuídas a transições entre termos.

Cada termo, que consiste de níveis de energia discretos quase degenerados é especificado por SL onde S é o spin total e L o momento angular total. Por exemplo, os termos mais baixos de íon Cr^{3+} , que tem 3 elétron fora da camada fechada, são:

Tabela 3.2 Energias do termo.

Termos	Energias do termo (cm^{-1})
4F	0
4P	~ 14,200
2P	~ 14,200
4G	~ 15,200
2D	~ 20,400

Esses termos são os estados quânticos em que 3 elétrons, fora da camada fechada, são acomodados nos orbitais atômicos $3d$. A separação de energia desses

Fig. 3.19 Diagrama de níveis de energia Fe^{3+} com configuração d^5 em um campo cristalino octaédrico.

A Fig. 3.20 é do espectro de absorção experimental, na região do visível, de um cristal de rubi. Há duas bandas largas, com largura de $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ (a 33 nm) indicadas na figura com U e Y, além de 3 grupos de linhas estreitas indicadas com R, R' e B, cujas larguras vão de $0,1$ a 10 cm^{-1} . Aparece ainda uma banda larga, relativamente fraca na região de ultravioleta indicada com Y'. Comparando com o diagrama de níveis da Fig. 3.18, seguintes transições podem ser atribuídas para cada banda de absorção, V. Tabela 3.3.

Fig. 3.20 Espectro de absorção óptica experimental de Rubi.

Tabela 3.3 As absorções e transições.

Absorção	Transições
Linha R	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$
Linha R	${}^4A_{2g} \rightarrow 2T_{1g}$
Banda U	${}^4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$
Linha B	${}^4A_{2g} \rightarrow 2T_{2g}$
Banda Y	${}^4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$
Banda Y	${}^4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g} (dEd\gamma^2)$

Uma atribuição rigorosa de transições, que dão origem a bandas de absorção, pode ser mais complicada, em geral, mas, não vamos entrar em detalhe.

No exemplo acima, o vale entre a banda U e Y indica a luz verde-azulada é transmitida não muito intensamente, mas, a luz alaranjada-vermelha é totalmente transmitida, sendo esta cor a predominante.

Em suma, a análise das bandas de absorção no espectro ótico de um cristal pode ser feita em termos dos níveis de energia num diagrama como o de Sugano e Tanabe.

4

Materiais e Métodos Experimentais

4.1 Amostra

Em Teófilo Otoni, MG, cidade conhecida pela sua comercialização de gemas preciosas, fragmentos de granada foram vendidos como sendo de «Piropo» e os quais serão investigados, neste trabalho, quanto às suas propriedades de termoluminescência, absorção ótica e ressonância paramagnética eletrônica. Como veremos mais adiante, a análise por fluorescência de raios-x revelou que as amostras de «Piropo» são, na realidade, uma solução sólida de almandina-espessartita e pouco de piropo.

Como foi visto na seção de grupo de GRANADA, na natureza dificilmente são encontradas granadas dos subgrupos piralspita ou ugrandita, sem mistura. É o que acontece com as amostras, que no mercado são chamadas de rodolita, são soluções sólidas de três espécimes do subgrupo piralspita.

A Fig. 4.1 mostra à esquerda, a granada predominantemente espessartita e a direita, predominantemente almandina.

Fig. 4.1 Amostra de espessartita-almandina a esquerda e almandina, a direita.

4.2 Preparação das Amostras

Para as diferentes medidas as amostras foram trituradas ou laminadas. Primeiro as amostras foram limpadadas e lavadas com acetona para retirar qualquer tipo de impurezas, logo utilizou-se um almofariz de porcelana e um pistilo para quebrar o cristal até obter grãos pequenos que foram peneirados para selecionar o tamanho deles. Os grãos da amostra passaram por duas peneiras, a primeira com a dimensão de 0,080 mm e a segunda com 0,180 mm, ver Fig. 4.2.

Fig. 4.2 Acima – grãos da amostra entre 0,080 – 0,180 mm; abaixo – grãos da amostra com < 0,080 mm.

Este tipo de amostras em pó foi utilizado para as medições de difração de raios-x, termoluminescência entre outras que descreveremos no seguinte capítulo.

Também foram preparadas laminas exclusivamente para as medições de absorção ótica. Primeiro foram cortadas com ajuda de uma serra, *Isomet*, a uma espessura de $(1,5 \pm 0,2)$ mm; como a o cristal de espessartita e almandina são transparentes, ideal para medidas de absorção ótica. As laminas foram polidas com diferentes granulações de alumina, ver Fig. 4.3.

Fig. 4.3 Laminas de espessartita-almandina acima e almandina abaixo, mostrando o corte de ambas no lado direito.

4.3 Irradiação

4.3.1 Irradiação com Raios- γ

Para os diferentes fins algumas amostras em pó foram irradiadas com raios- γ para observar seu comportamento. Estas amostras foram irradiadas no CTR-IPEN-SP¹ com raios- γ de ^{60}Co . Utilizaram-se duas fontes de irradiação, uma foi a Gamacell com uma taxa de 8 kGy/min, para dose altas, e a outra foi um tipo Panorâmica com uma taxa de 41 Gy/h, para as doses baixas, Fig. 4.4. As amostras em pó foram cuidadosamente colocadas em envelopes de papel vegetal e cobertas com papel alumínio para protegê-las da luz natural.

¹ CTR-IPEN: Centro de Tecnologia das Radiações – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares.

Fig. 4.4 Irradiadores de ^{60}Co . (a) Tipo Panoramico, atividade: 5 350 Ci (04/1991) e (b) Tipo Gamacell, atividade: 12 500 Ci (10/1997).

4.3.2 Irradiação com Raios UV

Para observar o comportamento da amostra frente aos raios UV utilizou-se uma lâmpada de Hg de potencia igual a 30 W. Para evitar qualquer tipo de exposição com outra fonte de luz, a lâmpada de Hg encontrava-se dentro de uma caixa de madeira construída em nosso laboratório LACIFID, ver Fig. 4.5. A distancia entre a fonte UV e a amostra foi de $(155,0 \pm 0,5)$ mm; a amostra em pó foi colocada em uma folha de papel alumínio e distribuída uniformemente numa camada fina para obter uma irradiação uniforme.

Fig. 4.5 Equipamento de radiação UV. A lâmpada de Hg, Encontrase no quadro azul a lâmpada de Hg.

4.4 Tratamento Térmico

Esta técnica provoca migrações de defeitos, etc. É para ver seu efeito que as amostras tanto em pó como em lamina foram recozidas a diferentes temperaturas. Os fornos empregados para esta experiência foram montados em nosso laboratório LACIFID e alcançam temperaturas de até 1000°C e 1500°C, ver Fig. 4.6. Os fornos possuem um controlador de temperatura através de um termopar.

Fig. 4.6 Fornos montados no laboratório LACIFID. (a) Forno que atinge temperaturas até 1000°C, utilizado para o recozimento das amostras para medições de EPR e TL, comumente; (b) Forno que atinge temperaturas até 1500°C, empregado para fundir as amostras e obter vidros e policristais.

As amostras foram colocadas em um recipiente de cerâmica, e tratadas termicamente por espaço de uma hora, logo foram retiradas e esfriadas rapidamente colocado-as em chapas de alumínio à temperatura ambiente.

5

Resultados Experimentais

5.1 Análises da Amostra

Como foi mencionado atrás, os fragmentos de granada foram vendidos como sendo de piropo. Não só para verificar se de fato se trate de piropo, mas também para verificar a sua estrutura cristalina e conhecer os principais óxidos componentes do cristal, foram feitas as análises por difração de raios-x, e por fluorescência de raios-x, este análise foi feito no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP.

5.1.1 Difração de Raios-X

Nas seguintes figuras mostramos o difrattograma das amostras chamadas no início como «piropo» e «rodolita», ver Fig. 5.1 e Fig. 5.3, sendo o difrattograma da Espessartita-Almandina e Almandina respectivamente. As Fig. 5.2 e Fig. 5.4 mostram os picos dos difrattogramas anteriores comparados com os padrões, é justamente isto que identifica que na verdade estamos trabalhando com espessartita e almandina.

Fig. 5.1 Difragtograma de Raios-X da amostra natural da Espessartita-Almandina.

Fig. 5.2 Picos do difragtograma de raios-x da amostra (a) Padrão da Espessartita e (b) nossa Espessartita-almandina.

Fig. 5.3 Difractograma de Raios-X da amostra natural da Almandina.

Fig. 5.4 Picos do difractograma de raios-x da amostra (a) Padrão da Almandina e (b) nossa Almandina.

5.1.2 Fluorescência de Raios-X

As análises químicas por fluorescência de raios-X realizadas no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP apresentaram os resultados da amostra espessartita-alandina, indicados conforme mostra a tabela 5.1. Também para um melhor entendimento da porcentagem dos elementos que encontra-se na amostra foi graficado na Fig. 5.5.

Tabela 5.1 Porcentagens de óxidos componentes analisadas em mol% e as principais impurezas analisadas em ppm da amostra Espessartita-Almandina.

Elementos	% mol	Elementos	% mol
Na ₂ O	0,23	TiO ₂	0,05
MgO	0,52	Cr ₂ O ₃	0,07
Al ₂ O	18,00	MnO	18,5
SiO ₂	38,60	Fe ₂ O ₂	23,1
P ₂ O ₅	0,30	ZnO	0,01
SO ₃	0,03	GeO ₂	0,01
Cl	0,06	Y ₂ O ₃	0,01
K ₂ O	0,23	ZrO ₂	nd
CaO	0,29	PbO	0,01

Fig. 5.5 Resultados da fluorescência de raios-x em % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100% da Espessartita-almandina.

Com este resultado pode-se ver que trata-se de um cristal do grupo das granadas da subfamília da piralspita, mas uma solução sólida de 54,8% de almandina, 43,9% de espessartita e 1,23 % de piropo. Ver Fig 5.5. Portanto nosso cristal é uma mistura de espessartita-almandina e pouco de piropo.

Da mesma forma também mostramos a fluorescência de raios-x da Almandina, na tabela 5.2 e a sua respectiva gráfica na Fig. 5.6.

Tabela 5.2 Porcentagens de óxidos componentes analisadas em mol% e as principais impurezas analisadas em ppm da amostra Almandina.

Amostra	Almandina	Amostra	Almandina
Na₂O	0,18	TiO₂	0,04
MgO	6,05	Cr₂O₃	0,16
Al₂O	19,50	MnO	1,50
SiO₂	37,10	Fe₂O₂	34,1
P₂O₅	0,09	ZnO	nd
SO₃	0,01	GeO₂	nd
Cl	0,03	Y₂O₃	0,02
K₂O	0,18	ZrO₂	0,03
CaO	1,00	PbO	nd

Fig. 5.6 Resultados da fluorescência de raios-x em % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100% da Almandina.

5.2 Medidas de Absorção Ótica

5.2.1 Absorbância da Amostra Natural

As amostras de espessartita-alamandina e almandina foram submetidas a sucessivas medidas de absorção ótica. O espectro de absorção ótica da amostra em estudo aparece na Fig. 5.7.

Fig. 5.7 Espectro de Absorção Ótica da amostra Natural de Teófilo Ottoni, MG, Brasil. Espessura = 1,35 mm.

Para identificar as bandas de absorção ótica comparamos com os trabalhos apresentados por Manning (1967) e Slack & Chrenko (1971), ver Fig. 5.8 e Fig. 5.9, respectivamente. Os espectros de absorção da espessartita de Parry Sound e da espessartita R176 foram usados para comparar os espectros aqui obtidos. O resultado se vê na tabela 5.3.

Fig. 5.8 Espectro de Absorção Ótica da Espessartita de Parry Sound, Ontário. Espessura = 0,20 mm.

Fig. 5.9 Espectro de Absorção Ótica da Espessartita R176 de Slack e Chrenko.

Tabela 5.3 Bandas de absorção da espessartita em cm^{-1} .

Nosso trabalho	Manning	Slack & Chrenko	Íons	Sítio
3590		3580	OH	
4200	4300	4400	Fe^{2+}	Dodecaédrico
5900	6000	6150	Fe^{2+}	Dodecaédrico
7700	7850	7900	Fe^{2+}	Dodecaédrico
14600	14300	14500	Fe^{3+}	Tetraédrico
16200	16300		Fe^{3+}	Octaédrico
17600	17600	17500	Cr^{3+}	Octaédrico
19000	19100	19250	Fe^{3+}	Tetraédrico
19800	19700	19900	Fe^{3+}	Tetraédrico
-----	20700	20600	Fe^{3+}	Octaédrico
-----	20800		Fe^{3+}	Octaédrico
21700	22000	21600	Fe^{3+}	Octaédrico
23500	23500	23750	Cr^{3+}	Octaédrico
24500	24500	24450	Mn^{2+}	Dodecaédrico
27000	-----	27200	Fe^{3+}	?
-----	-----	30200	Mn^{2+}	Dodecaédrico

Na tabela 5.3, as atribuições das bandas os íons no cristal foram feitas por Manning (1967) pela técnica de EPR. Quando a localização desses íons, lembramos que, na página 15, seção 1.4.2 da Estrutura e comparação de uma granada, mencionamos, segundo Deer et al (1992), que os cátions Fe^{2+} ou Mn^{2+} se encontram nos sítios dodecaédricos; Al^{3+} no octaédrico e Si^{4+} no tetraédrico. Como Fe^{3+} pode substituir Al^{3+} e, também, Si^{4+} , podemos ter Fe^{3+} octaédrico ou tetraédrico.

Comparando o espectro AO da Espessartita-almandina com o espectro AO da Almandina pode-se observar grande semelhança entre eles. Porém é interessante observar que a absorção do fundo é mais intensa na Espessartita-almandina do que na Almandina para comprimentos de entre 32000 cm^{-1} , invertendo este comportamento entre 10000 cm^{-1} e 40000 cm^{-1} . Ver Fig. 5.10.

A absorbância entre 10000 cm^{-1} e 16200 cm^{-1} dá a coloração predominante das amostras.

Fig. 5.10 Comparação dos espectros de Absorção Óptica da Espessartita-Almandina e da Almandina.

5.2.2 Efeito da Irradiação γ na Amostra Natural

Em seguida irradiaram-se as amostras com doses-gama de 200, 500 e 1000 Gy, ver Fig. 5.11 e Fig. 5.12. Não se observa mudança nenhuma na banda de Fe^{+2} , entre 1000 nm a 1500 nm. Só é observada uma deslocação no fundo, prova disso é a medida feita da altura da banda Fe^{+2} , ver quadrinho ampliado.

Fig. 5.11 Curvas de Absorção Óptica da Espessartita-Alamndina natural irradiada com dose-gama. Quadrinho superior, espectro no intervalo de 800 nm a 2000 nm.

Fig. 5.12 Curvas de Absorção Ótica da Almandina natural irradiada com dose-gama. Quadrinho superior, espectro no intervalo de 800 nm a 2000 nm.

5.2.3 Efeito térmico da Absorbância

A seguir as amostras foram recozidas em temperaturas de 100°C a 1000°C. Só apresentamos resultados em algumas temperaturas devido à sua invariância. Como se vê na Fig. 5.13 para a espessartita-almandina e Fig. 5.14 para a almandina. De novo só se observam mudanças no fundo e não nas bandas para temperaturas menores a 900°C, exceto para 1000 °C onde as bandas no espectro visível não aparecem mais.

Para temperaturas maiores a 900°C, ver Fig 5.15, a altura da banda em torno de 1250 nm diminui com a temperatura de recozimento, sendo bem acentuada a diminuição acima de 300°C. Esta banda é devido ao Fe^{2+} e este efeito diz-se que Fe^{2+} libera um elétron, tornando-se Fe^{3+} .

Fig. 5.13 Curvas de Absorção Ótica da Espessartita-alandina para diferentes temperaturas de aquecimento.

Fig. 5.14 Curvas de Absorção Ótica da Almandina para diferentes temperaturas de aquecimento.

Fig. 5.15 Curvas de Absorção Óptica da Espessartita-almandina para temperaturas de aquecimento de entre 850°C a 1000°C.

5.3 Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica

5.3.1 Espectro EPR para Amostra Natural

Os espectros de EPR da amostra a natural para potência de microondas de medição de 10mW/1G e 20mW/5G podem ser vistos nas Fig. 5.16 e Fig. 5.17. Observa-se dependendo da potência de microondas a intensidade EPR aumenta ou diminui. Fez-se um ajuste linear onde a inclinação aumenta enquanto a intensidade diminui.

Fig. 5.16 Espectro EPR da Espessartita-Almandina Natural, para 10mW e 1G.

Fig. 5.17 Espectro EPR da Espessartita-Almandina Natural, para 20mW e 5G.

Como não é um espectro característico da forma $\wedge$, ao invés uma reta indo de 1000 Gauss a 6000 Gauss, com uma inclinação de 176° no primeiro caso e de 102° no segundo, se intuiu que a gráfica só mostra, uma pequena parte de uma absorção bem larga. Admitindo uma distribuição gaussiana da forma:

$$f(x) = y_0 + \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5.1)$$

A sua derivada primeira deve descrever o espectro EPR experimental.

$$\frac{df(x)}{dx} = -\frac{A(x-x_0)}{\sigma^3\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5.2)$$

Onde x é o campo magnético, x_0 o valor do campo magnético onde $\frac{df}{dx} = 0$.

A Fig. 5.18, com os parâmetros indicados mostra a banda de absorção da forma (5.1). O ajuste de (5.2) ao dado experimental deu $\sigma \cong 3453$ Gauss, estendendo a curva (5.2) para intensidade do campo magnético para além do intervalo de 1000 Gauss a 6000 Gauss pode ser observado na Fig 5.19 onde se vê o sinal da forma usual. É um sinal supergigante.

Fig. 5.18 A integral, em preto, é referente aos dados da Espessartita Natural para 20mW e 5G. O ajuste é dado pela Função de Gauss da equação (5.1).

Fig. 5.19 Primeira Derivada da curva, eq. (5.2) e o espectro EPR da amostra Natural para 20mW e 5G. Igual ao espectro experimental entre 0 e 6000 Gauss de campo magnético.

Por quê? A resposta seria muito interessante.

Podemos especular pensando que, como no material ferromagnético, há domínios ferromagnéticos com momentos magnéticos todos orientados.

Não vamos entrar em detalhes, mas mencionaremos que partindo da energia de interação entre dois momentos magnéticos com $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$:

$$E = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (5.3)$$

r = raio vetor de $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$

Slichter mostra que um sistema de muitos grandes de momentos magnéticos num campo magnético $\vec{H} = H_0 \vec{k}$ pode ser descrito como a hamiltoniana.

$$H = \sum_R (-\gamma \hbar H_0 I_{zk}) + \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{j,k} \frac{(1 - \cos^2 \theta_{jk})}{r_{jk}^3} (3I_{jk}I_{kz} - \vec{I}_j \cdot \vec{I}_k) \quad (5.4)$$

r = fator espectroscópico.

Esta hamiltoniana devido aos termos $I_{jk}I_{kz}$ e $\vec{I}_j \cdot \vec{I}_k$ que não comutam, nos impede encontrar as auto-soluções para achar a equação da banda de absorção.

Ver se todos os momentos magnéticos dos “domínios ferromagnéticos” acima mencionados estivessem alinhados paralelamente não permitiriam achar as auto-soluções da hamiltoniana acima, será nosso trabalho futuro.

5.3.2 Efeito da Irradiação no Espectro EPR

Posteriormente as amostras foram irradiadas com doses-gama de 0,5 kGy, 10 kGy, 50 kGy e 100 kGy, mas devido à invariância para os espectros EPR para doses menores a 50 kGy, não foram esboçados. Ver Fig. 5.20. O sinal EPR não foi alterado.

Fig. 5.20 Espectro de EPR da Espessartita-Almandina Natural e Irradiado com raios- γ .

5.3.3 Efeito Tratamentos Térmicos em Altas Temperaturas

Tivemos resultados interessantes na amostra aquecida de 600°C até 1100°C variando de 50°C em 50°C. O tratamento térmico foi feito por 1h para 300 mg de amostra. Algo visível é a mudança de cor enquanto a temperatura aumenta; como vimos nos espectros de absorção ótico, nessa região de temperatura, a absorção de fundo aumenta muito e a mostra escurece. A mudança, óbvia, de cor começa dos 900°C.

Fig. 5.21 Mudança de cor para os tratamentos térmicos da Espessartita-Almandina para temperaturas de a) 800°C, b) 850°C, c) 900°C, d) 950°C, e) 1000°C, e f) 1100°C.

A intensidade EPR aumenta muito com a temperatura, por isso, o resultado das medidas EPR foram agrupadas na Fig. 5.22 para temperaturas menores a 850°C, Fig. 5.23 para temperaturas menores a 900°C e Fig. 5.24, para temperaturas de entre 900°C a 1100°C.

Fig. 5.22 Espectro EPR da Espessartita-almandina à temperatura ambiente e aquecido até 850°C.

Fig. 5.23 Espectro EPR da Espessartita-almandina à temperatura ambiente e aquecido até 900°C.

Fig. 5.24 Espectro EPR da Espessartita-almandina à temperatura ambiente e aquecido de 900°C até 1100°C.

Para uma melhor compreensão das gráficas das Figuras 5.22 a 5.24 esboçamos os pontos máximos dos picos, da intensidade EPR $\times$ Temperatura na Fig. 5.25.

Fig. 5.25 Intensidade EPR vs. Temperatura.

5.3.4 Espectro EPR a Baixa Temperatura (77K)

Também se fez medidas para baixas temperaturas, esfriando com nitrogênio líquido. Observa-se que o espectro obtido a 77 K tem ligeiramente a forma usual Λ , os picos encontrados é devido à instabilidade do nitrogênio líquido com o ambiente, é dizer, a produção de bolhas impede uma boa leitura produzindo estes picos. Quando o nitrogênio líquido tem-se estabilizado a temperatura é de 173 K. Ver Fig. 5.26.

Fig. 5.26 Espectro EPR da Espessartita-almândina à temperatura ambiente e esfriado a 77 K e 173 K.

5.4 Medidas de Termoluminescência

5.4.1 Curva TL da Espessartita-Almandina Natural

Para conhecer o comportamento termoluminescente da amostra foram obtidas curvas de emissão da amostra natural e amostra natural com irradiação adicional. A Fig. 2.26 mostra a curva de emissão da amostra de espessartita-almândina natural. Picos em torno de 135°C, 200°C e 400°C, além de um bem intenso em torno de 320°C são observados.

Fig. 5.27 Curva de emissão termoluminescente da espessartita-almândina natural.

5.4.2 Efeito da Irradiação na Curva TL

Nas Fig. 5.28 e Fig. 5.29 as curvas de emissão são da amostra natural irradiada com doses de 50, 100, 200, 500, até 20000 Gy estão representadas. Ao contrário do que tem acontecido com a maioria dos minerais de silicatos, nos quais, os picos TL têm apresentado um comportamento típico supralinear e saturado depois, a amostra de granada aqui estudada não apresenta este comportamento, como mostra a Fig. 5.29, este comportamento é totalmente atípico. Por quê? Não encontramos explicação. Por outro lado, parece óbvio que, com a irradiação vários picos TL foram revelados: 147°C, 216°C, 257-226°C, 335°C. O pico muito largo entre 300 e 450°C, em geral indica que é uma superposição de vários picos, que podem revelados com a deconvolução. Não a fizemos.

Fig. 5.28 Espectro de emissão termoluminescente da espessartita-almandina natural e Irradiado com dose-gama.

Fig. 5.29 Espectro de emissão Termoluminescente da Espessartita-Almandina Natural e Irradiado com dose-gama.

Fig. 5.30 Variação da Intensidade TL em função da Dose para os picos correspondentes para as temperaturas de 147°C, 216°C e 260°C.

5.4.3 Irradiação com Luz Ultravioleta

Fig. 5.31 Curvas de emissão termoluminescente da espessartita-almandina aquecido a 500°C e irradiado com radiação UV.

Na maioria dos minerais de silicatos, já estudados, a TL induzida sofre esvaziamentos com a luz UV. Na Fig. 5.31 tem-se o resultado da irradiação de uma amostra natural com luz UV, pode-se observar que até 20 minutos a exposição UV, a TL sofre decréscimo pelo processo de fotoesvaziamento (bleaching); com exposição adicional, a TL cresce de novo, possivelmente, pelo efeito de fototransferência, isto é, presumir de um pico além de 500°C, a luz UV transfere elétrons para o pico anterior em 450°C.

6

Conclusões

6.1 Conclusões

Comparando com as bandas de absorção, identificadas por Mannig (1967) na almandina basicamente e por Slack (1971) na espessartita bastante puro, identificamos várias bandas de absorção na amostra almandina-espessartita aqui estudada (ver Tabela 5.3).

A amostra de almandina-espessartita tem banda de absorção na região de ultravioleta muito mais intensa do que a almandina e, tem menos intensa na região de infravermelha.

A irradiação não altera o espectro de absorção ótica, o tratamento térmico em altas temperaturas até cerca de 800°C não altera as bandas de absorção, mas acima desta temperatura, a absorção do fundo aumenta muito na região do ultravioleta e visível. Por esta razão, a amostra inicialmente mais clara, a partir de 830-850°C começa a escurecer.

Se o recozimento em temperaturas acima de 800°C afeta pouco a espessartita, na almandina afeta; em particular a banda devido a Fe^{2+} diminui de intensidade, indicando que Fe^{2+} perde elétrons e se converte em Fe^{3+} .

Há uma curva de EPR em função do campo magnético, que foi encontrado como resultado inusitado, no sentido de não termos visto na literatura, semelhante fato. O sinal EPR é praticamente uma reta que varia de 1000 Gauss a 6000 Gauss, com uma inclinação de $\approx 176^\circ$. Como ele é a derivada primeira da curva de banda de absorção, admitindo que é gaussiana, foi possível da curva experimental do sinal EPR obter a curva de absorção realmente gigante, cuja largura meia é de cerca 3453 Gauss. Especulativamente, admitimos que há domínios tipo ferromagnético que estão todos alinhados.

A irradiação gama, mesmo com super-dose de 100 kGy não afeta o sinal EPR observado na amostra natural.

O recozimento térmico em altas temperaturas afetou, porém, o comportamento EPR. Entre 600°C e 800°C, o sinal EPR passou de uma reta para o sinal normal Λ em torno de $g = 2,0$. Em cerca de 900°C ou acima, o sinal cresce com uma intensidade muito aumentada. Este sinal é devido à interação dipolo-dipolo de Fe^{+3} . Como foi visto no caso da absorção ótica, um aquecimento nesta região de temperatura faz diminuir a banda de Fe^{2+} , que ao liberar elétrons se torna Fe^{3+} . Isto explica porque nessas temperaturas o sinal EPR cresce.

6.2 Trabalhos Futuros

Descobrir a causa da sinal EPR de espessartita-almandina ser uma reta.

Re-efetuar as medidas TL de amostras irradiadas desde baixas doses até altas; efeito de recozimento, pré-irradiação em altas temperaturas; medidas experimentais que permitam a determinação dos importantes parâmetros, a energia de ativação e fator de frequência; indução de TL por raios ultravioletas.

Conseguir e estudar amostras de granada piropo, que é piropo mais de 70 a 80%.

Bibliografia

- Ashcroft, N. (1976). *Solid State Physics*. New York : Holt, Rinehart and Winston.
- Berman, H. (1937). Constitution and Classification of the Natural Silicates. *American Mineral* , 22, 342-408.
- Bethe, H. (1929). Term-aufspaltung in Kristallen. *Annalen der Physik, Fünfte Folge* , 3, 133–206.
- Bragg, W. (1937). Atomic Structure of Minerals. New York: Cornell Univ. Press.
- Bragg, W. (1930). The Structure of Silicates. *Z. Kristallographie* , 74, 237-305.
- Bragg, W.L. & Brown, G.B. (1926). Die Struktur des Olivins. *Z. Kristallographie* , 63, 538-556.
- Brown, B.E. & Bailey, S.W. (1962). Chlorite polytypism: I regular and semi-random one-layer structure. *Amer. Min.* , 47, 819-850.
- Burns, R. (1970). *Mineralogical Applications of Crystal Field*. London: Cambridge University Press.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1992). *An Introduction to the Rock-Forming Minerals* (2nd Ed ed.). England: Longman.
- Eisberg, R. & Resnick, R. (1974). *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*. New York: John Wiley & Sons.
- Filho, L. (2004). Estudo das Propriedades EPR, TL e de Absorção Ótica de um Cristal Natural de Fenacita Brasileiro. *Teses de Mestrado* . São Paulo.
- Holweger, H. (1997). Les Elements et leurs Isotopes dans l'Univers. *Institut d'Astrophysique, Université de Liège* , 117.

- Ikegami, M. (1993). *New Applications of ESR*. London: World Scientific Publishing.
- Jablonski, A. (1935). Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Z. Phys.*, 94, 38-46.
- Jenkins, A. and White, H.E. (1950). *Fundamentals of Optics*. New York: McGraw-Hill.
- Kittel, C. (1996). *Introduction To Solid State Physics* (7th ed.). New York : John Wiley & Sons.
- Liebau, F. (1985). *Structural Chemistry of Silicates*. Berlin: Springer-Verlag.
- Machatschki, F. (1928). Zur Frage der Struktur und Konstitution der Feldspate. *Zentralbl. Mineral. Abt. A*, 97-104.
- Manning, P. (1967). The optical absorption spectra of the garnets almandine-pyrope, pyrope and spessartine and some structural interpretations of mineralogical significance. *Canadian Mineralogist*, 9, 237-251.
- Marfunin, A. (1979). *Physics of Minerals and Inorganic Materials*. Springer-Verlag.
- Marfunin, A. (1979). *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Springer-Verlag.
- McKee, S. (1985). *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Mittani, J.C.R. and Watanabe S. (2004). TL, OA, and ESR of spessartine garnet. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 159, 483-489.
- Náray-Szabó, S. V. (1930). Ein auf der Kristallstruktur Basierendes Silicatsystem. *Z. Phys. Chem. Abt. B*, 9, 265-297.
- Orgel, L. (1952). The effects of crystal fields on the properties of transition-metal ions. *J. Chem. Soc.*, 4756-4761.
- Randall, J.T. & Wilkins, M.H.F. (1945). Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 184, 366.

- Randall, J.T. & Wilkins, M.H.F. (1945). Phosphorescence and Electron Traps. II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence. *Proc. R. Soc. Lond. A* , 184, 390.
- Slack, G.A. and Chrenko, R.M. (1971). Optical Absorption of Natural Garnets from 1000 to 30 000 Wavenumbers. *J. Optical. Soc. Am.* , 61, 1325.
- Smith, J. (1953). Reexamination of the Crystal Structure of Melilite. *Am. Mineralogist* , 38, 643-661.
- Strunz, H. (1957). Mineralogische Tabellen. *Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig* .
- Warren, B. (1930). The structure of melilite, $(Ca, Na)_2(Mg,Al)(Si,Al)_2O_7$. *Z. Kristallographie* , 74, 131-138.
- Wedepohl, K. (1971). *Geochemistry*. New York: Holt, Rinehart & Winston.
- Winchell, N.H. & Winchell, A.N. (1927). *Elements of Optical Mineralogy*. New York: John Wiley & Sons.