12/10/82
12/10/82
12/10/82

"PROPRIEDADES FÍSICAS DA
SODALITA NATURAL BRASILEIRA"

Paulo Sérgio Pizani

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS (Física Básica)

Orientadora: Profa.Dra. Maria Cristina Terrile

Departamento de Física e Ciências dos Materiais

São Carlos

1982

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

PAULO SÉRGIO PIZANI

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10 DE janeiro DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Maria Cristina Terrile - Orientadora

Dr. Otaciro Rangel Nascimento

Dr. Anibal Omar Caride

Dr. Luiz Scavarda do Carmo

Dr. Roberto Luzzi

Aos meus pais

Leonardo e Elza

A minha esposa

Marisa

Aos meus filhos

Marília e Leonardo.

AGRADECIMENTOS

A Profa. Maria Cristina Terrile pela orientação, atenção, discussões e amizade.

Ao Prof. Horácio Carlos Panepucci pelas sugestões, discussões, ensinamentos e facilidades no uso dos equipamentos do Laboratório de Ressonância Magnética do DFCM.

Ao Prof. Horácio Adolfo Farach, do Departamento de Física, University of South Carolina, USA, pela sugestão do trabalho e pelo intercâmbio de informações.

Ao Prof. Máximo Siu Li pelas discussões e colaboração nas medidas e cálculos referentes à técnica de ITC.

Ao Prof. Sergio Carlos Zílio pelas proveitosas discussões e troca de informações.

Ao Prof. Renê Aires de Carvalho pelas sugestões e amizade.

Ao Prof. Otaciro Rangel Nascimento pelas sugestões e pelas facilidades no uso dos equipamentos do Laboratório de Biofísica do DFCM.

Ao Prof. Carlos Rettori, do Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física-UNICAMP, pelas facilidades no uso do equipamento de RPE - banda Q.

Ao Prof. Geraldo Alves Ferreira pelas amostras.

Ao Prof. Aderbal Carlos de Oliveira pelo empréstimo do oscilador de RF usado nas medidas de RNM.

Ao Sr. Odir Canevarollo, técnico do Laboratório de Ressonância Magnética, pelo auxílio prestado nas experiências, pelos desenhos e pela amizade.

A todo o pessoal técnico do DFCM, particularmente ao Sr. Edson Dias, da Oficina de Baixas Temperaturas, Sr. Domingos Aiello, do Laboratório de Cristais Iônicos, Sr. Valdir Camargo Melchior e

Valdecir Massaro pela colaboração na execução dos programas de com
putador.

Aos Srs. José Alberto Bachega, Nilson Casemiro Pereira
e Marco Antonio Militão de Lima Prieto, do Departamento de Engenh
ria de Materiais da UFSCAR, pelas análises das amostras.

Ao Prof. Nelson José Heraldo Gallo pela colaboração nas
medidas de condutividade elétrica.

Às funcionárias da biblioteca do DFCM pela presteza e de
dicação em seus serviços.

À Sra. Cristina Márcia M. Pessa Fonseca pelo excelente
trabalho de datilografia.

A todos os professores, colegas e funcionários do DFCM e
do DF-UFSCAR, que de alguma forma contribuíram para a realização
deste trabalho.

À todas as pessoas que, de alguma maneira, deram sua par
cela de contribuição na realização deste trabalho.

ÍNDICE

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	v
Resumo	vi
Abstract	vi
Introdução	1
Capítulo I - REVISÃO	4
Capítulo II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
2.1 - Defeitos em Cristais	12
2.2 - Ressonância Paramagnética de Elétrons	13
2.3 - Corrente Iônica Termoestimulada	17
2.4 - Condutividade Elétrica	19
2.5 - Absorção Óptica	21
2.6 - Ressonância Nuclear Magnética	22
Capítulo III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
3.1 - Caracterização da Amostra	23
3.2 - Preparação das Amostras	27
3.3 - Ressonância Paramagnética de Elétrons	27
3.4 - Corrente Iônica Termoestimulada	29
3.5 - Absorção Óptica	31
3.6 - Condutividade Elétrica	32
3.7 - Tratamentos Térmicos	32
3.8 - Irradiações sobre a Amostra	34
3.9 - Ressonância Nuclear Magnética	35
Capítulo IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
4.1 - Resultados Obtidos com a Técnica de RPE	36
4.2 - Resultados Obtidos com a Técnica de A.O.	55
4.3 - Resultados Obtidos com a Técnica de ITC	63
4.4 - Resultados das Medidas de Condutividade Elé- trica	72
4.5 - Resultados Obtidos com a Técnica de RNM	75

Capítulo V	- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	
5.1	- Correlação entre os Resultados Experimentais e Discussão	78
5.2	- Defeitos na Estrutura da Sodalita	84
5.3	- Conclusões	86
Anexo I	- DATAÇÃO DO CENTRO DE COR DA AMOSTRA NATURAL ATRAVÉS DE TÉCNICA DE RPE	90
Anexo II	- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
Referências Bibliográficas		94

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

- Figura 1.1 - Diagrama de blocos para processo de coloração e descoloração de um cristal fotocrômico 4
- Figura 1.2 - Esquema de bandas de energia para sodalita e hackmanita do modelo de Medved⁽⁵⁾ 5

Capítulo II

- Figura 2.1 - Desdobramento dos níveis de energia eletrônicos de $J = 3/2$ com aplicação de um campo magnético externo 15
- Figura 2.2 - Curva representativa da variação da condutividade iônica de um cristal com a temperatura 21

Capítulo III

- Figura 3.1 - Estrutura cristalina da sodalita 24
- Figura 3.2 - Diagrama de Lave de retrodifração de raios-x da sodalita 25
- Figura 3.3 - Diagrama de blocos do espectrômetro de RPE 28
- Figura 3.4 - Diagrama do sistema para medidas de ITC 30
- Figura 3.5 - Diagrama do sistema para medidas de condutividade elétrica 33
- Figura 3.6 - Diagrama do sistema de medidas de RNM 35

Capítulo IV

- Figura 4.1 - Espectro de RPE da sodalita natural, à temperatura ambiente, mostrando duas linhas A e B 37
- Figura 4.2 - Curva representativa do decaimento térmico da intensidade do sinal de RPE (linha A) da amostra natural versus tempo de aquecimento 39
- Figura 4.3 - Gráfico da variação do coeficiente de decaimento térmico do sinal de RPE da amostra natural versus o inverso da temperatura para a linha A 41

Figura 4.4 - Espectro de RPE, em banda X, da sodalita branqueada a 450°C e irradiada com raios-x, mostrando as linhas C, D e E	43
Figura 4.5 - Espectro de RPE, em banda Q, da sodalita branqueada a 450°C e irradiada com raios-x, mostrando a separação da linha C das linhas D e E	44
Figura 4.6 - Parte do espectro de RPE, em banda Q, da sodalita branqueada a 450°C e irradiada com raios-x, focalizando somente as linhas D e E	45
Figura 4.7 - Gráfico mostrando a variação angular da intensidade da linha central do conjunto de linhas E..	47
Figura 4.8 - Espectro de RPE da sodalita irradiada com raios-x por um período de 5 horas	48
Figura 4.9 - Curvas de crescimento das intensidades das linhas C e D de RPE com o tempo de exposição aos raios-x	49
Figura 4.10 - Curva representativa do decaimento térmico da intensidade do sinal de RPE da linha C da amostra de sodalita branqueada e irradiada com raios-x versus tempo de aquecimento	50
Figura 4.11 - Curva representativa do decaimento térmico da intensidade do sinal de RPE da linha central do conjunto de linhas E da amostra de sodalita branqueada e irradiada com raios-x versus tempo de aquecimento	52
Figura 4.12 - Gráfico da variação do coeficiente de decaimento térmico do sinal de RPE da linha C com o inverso da temperatura	53
Figura 4.13 - Gráfico da variação do coeficiente de decaimento térmico da linha central do conjunto de linhas E de RPE com o inverso da temperatura	54

Figura 4.14 - Espectro de RPE em banda X, à temperatura ambiente, da sodalita branqueada a 700 ^o C e irradiada com raios-x, mostrando o conjunto de linhas F ..	56
Figura 4.15 - Espectro de absorção óptica, na região do visível, da sodalita natural, à temperatura ambiente	57
Figura 4.16 - Curva representativa do decaimento térmico da densidade óptica das bandas de absorção no visível, da sodalita natural, versus tempo de aquecimento	59
Figura 4.17 - Variação do coeficiente de decaimento térmico da densidade óptica das bandas de absorção no visível da sodalita natural	60
Figura 4.18 - Curvas de crescimento da densidade óptica das bandas de absorção no visível da sodalita branqueada a 450 ^o C versus tempo de exposição aos raios-x	61
Figura 4.19 - Espectro de absorção óptica na região do visível, da sodalita branqueada a 700 ^o C e irradiada com raios-x, mostrando o surgimento de uma nova banda de absorção	62
Figura 4.20 - Banda de ITC a 49,3 ^o K da sodalita	64
Figura 4.21 - Banda de ITC a 19,9 ^o K da sodalita	65
Figura 4.22 - Variação do tempo de relaxação com a temperatura da banda de ITC a 49,3 ^o K da sodalita	66
Figura 4.23 - Variação do tempo de relaxação com a temperatura da banda de ITC a 19,9 ^o K da sodalita	67
Figura 4.24 - Variação da área integrada da banda de ITC a 49,3 ^o K com o tempo de exposição aos raios-x	68

Figura 4.25 - Variação da área integrada da banda de ITC a $19,9^{\circ}\text{K}$ com o tempo de exposição aos raios-X	69
Figura 4.26 - Gráficos que mostram a linearidade das curvas de corrente versus tensão, nas medidas de condutividade elétrica	73
Figura 4.27 - Variação da condutividade elétrica da sodalita com a temperatura	74
Figura 4.28 - Espectro de RNM de sodalita à temperatura ambiente	76
Figura 4.29 - Espectro de RNM da sodalita a 1.5°K	77
Capítulo V	
Figura 5.1 - Variação da largura de linha com a temperatura do sinal de RPE de elétrons de condução Na coloidal em NaCl (Vitol e colaboradores)	80
Figura 5.2 - Espectro de RNM do Li em LiF (Knutson e colaboradores)	81
Figura 5.3 - Rede do aluminosilicato simplificada	86
Figura 5.4 - Modelo simplificado dos defeitos da rede do aluminosilicato ligados ao centro de cor	87
Anexo I	
Figura A_1^{-1} - Crescimento da intensidade da linha de RPE da amostra natural em função do tempo de irradiação com raios-X	91

LISTA DE TABELAS

Tabela I	- Alguns defeitos em sólidos	12
Tabela II	- Dados do decaimento térmico da linha A do espectro de RPE - Amostra Natural	40
Tabela III	- Dados do decaimento térmico da linha C e E do espectro de RPE - Amostra irradiada com raios-X ..	51
Tabela IV	- Dados do decaimento térmico das bandas ópticas da sodalita natural	58
Tabela V	- Resultados das medidas de ITC	70
Tabela VI	- Variação das áreas integradas das bandas de ITC devido a tratamentos térmicos e irradiações com raios-X	71

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo o estudo de algumas propriedades físicas do mineral natural sodalita, de origem brasileira (Itabuna, BA), cuja fórmula ideal é $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. Para isso foram feitas medidas de ressonância paramagnética de elétrons, absorção óptica, ressonância nuclear magnética, corrente iônica termestimulada e condutividade elétrica DC em amostras naturais tratadas termicamente e irradiadas com raios-X.

Foram detectados três centros paramagnéticos: uma linha isotrópica com $g = 2.011$, relacionada com a cor azul da amostra natural, isto é, bandas de absorção óptica a 600 nm e 645 nm. Um conjunto de treze linhas de interação hiperfina, com $g = 2.001$ e $A = 3.5$ gauss, relacionado com um centro de dipolo elétrico responsável por dois picos de relaxação dielétrica a 19.90 K, e a 49.3° K com energias de ativação de 30 meV e 121 meV respectivamente. Um conjunto de treze linhas de interação hiperfina com $g=2.001$ e $A = 32.5$ gauss, relacionado com uma banda de absorção óptica a 530 nm.

ABSTRACT

The aim of this work is the study of some physical properties of natural blue brazilian sodalite (Itabuna, BA), whose ideal formula is $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. For this purpose, we made use of electron paramagnetic resonance, nuclear magnetic resonance, ionic thermocurrent, optical absorption and electrical conductivity technics in natural, bleached and irradiated samples.

We have detected three paramagnetic centres: a) an isotropic line with $g = 2.011$, related to the blue color of natural samples, that is, with the optical absorption bands at 600 nm and 645 nm; b) a set of thirteen lines of hyperfine interaction with

$g = 2.001$ and $A = 3.5$ gauss, related to an electric dipole center responsible for two bands of dielectric relaxation at 19.9° K and 49.3° K, with activation energy of 30 meV and 121 meV, respectively; c) we have also detected an F center with a EPR spectrum composed of thirteen isotropic lines of hyperfine interaction with $g = 2.001$ and $A = 32.5$ gauss, related to the pink color.

INTRODUÇÃO

A sodalita, um mineral da família dos aluminosilicatos, tem recebido, a partir do final da década de 60, uma atenção especial por parte de muitos pesquisadores devido a propriedades interessantes como cor, fotocromismo e catodocromismo. Por causa de seu catodocromismo, foi levantada a possibilidade do uso de sodalita em telas com persistência (displays), como telas de radar, por exemplo⁽¹⁾. A incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra (artificial) cria centros F, com uma banda de absorção óptica a 530 nm que pode facilmente ser destruída (apagada) com incidência de luz. Essa possibilidade despertou assim um interesse no sentido de entender melhor os processos fundamentais envolvidos na coloração e descoloração, gerando uma série de trabalhos científicos, parte dos quais estão resumidos no Capítulo I, a seguir. Grande parte desses trabalhos foram feitos com amostras crescidas artificialmente.

Os trabalhos feitos com amostras naturais têm mostrado que o seu comportamento é, a certo ponto, diferente do comportamento das amostras sintéticas. Mesmo os trabalhos em amostras naturais encontrados na literatura não concordam entre si. Há, por exemplo, divergências quanto ao modelo para o centro de cor responsável pela cor azul das amostras naturais.

O Brasil é um dos países onde há a ocorrência desse mineral, não tendo sido, no entanto, estudado com detalhes. Neste trabalho, usamos várias técnicas de física experimental para medir e determinar algumas propriedades da sodalita brasileira (Itabuna, BA) tais como presença de centros paramagnéticos e seus comportamentos diante de tratamentos térmicos e exposição a raios-X, relaxação dielétrica, condutividade elétrica, bandas de absorção ópticas, ressonância nuclear magnética do Al^{27} e do Na^{23} , análises de impu-

rezas e datação do centro de cor usando a técnica de RPE.

O valor da meia-vida do centro de cor responsável pela cor azul da amostra natural (da ordem de 10^7 anos a temperatura ambiente e portanto, extremamente estável), determinado pelo decaimento térmico da linha de RPE a ela associada e pelo decaimento térmico das bandas de absorção óptica, sugerem a possibilidade do uso desse centro como forma de armazenamento de informações (memória óptica). Além disso, esse centro pode facilmente ser destruído por tratamentos térmicos a 450° C.

Detectamos também a presença de um centro paramagnético composto por um conjunto de treze linhas de interação hiperfina (ver figura 4.6) que apresenta um comportamento bastante singular: variação angular das intensidades das linhas sem, no entanto, ser acompanhada da variação de qualquer outro parâmetro do hamiltoniano de spin, isto é, fator g, parâmetro de interação hiperfina ou mesmo da largura de linha.

No espectro de ressonância nuclear magnética observamos, desde a temperatura ambiente até hélio líquido bombeado (1.5° K) as linhas do Na^{23} e do Al^{27} da rede cristalina da sodalita com fatores γ iguais a 11.262 ± 0.002 e 11.094 ± 0.002 respectivamente. Não observamos qualquer anomalia como transição de fases, etc.

No que segue, apresentaremos este trabalho em cinco capítulos, cujos conteúdos estão assim distribuídos:

- a) Capítulo I - apresenta uma revisão dos artigos mais significativos publicados na literatura a respeito de trabalhos feitos com sodalita artificial e natural.
- b) Capítulo II - mostra, de uma forma compacta, os fundamentos teóricos das técnicas utilizadas neste trabalho.

- c) Capítulo III - apresenta os detalhes das montagens ex
perimentais das técnicas usadas, bem como preparação
de amostras. irradiações, tratamentos térmicos, etc.
- d) Capítulo IV - nesse capítulo, são apresentados, sem dis
cussão, os resultados experimentais utilizando as téc
nicas já descritas anteriormente.
- e) Capítulo V - nesse capítulo, são feitas análises dos
resultados experimentais, a correlação entre os vâ-
rios resultados das técnicas usadas, discussão e fi-
nalmente, apresentamos nossas conclusões.

No Anexo I discutimos os resultados da determinação da
idade do centro de cor presente na amostra natural usando a técni-
ca de datação por RPE.

CAPÍTULO I

REVISÃO

Alguns cristais podem ser coloridos e descoloridos quando submetidos à ação de radiações como raios-x, ultra-violeta, eletrons, calor, luz visível, etc. A esse processo reversível tem sido atribuído o nome de tenebrescencia (fig.1.1). Nos casos em que o cristal é colorido (e/ou descolorido) por luz visível, diz-se que o mesmo é fotocromico.

Fig. 1.1 - Fotocromismo em cristais

A sodalita, um aluminossilicato de fórmula $\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_3\text{Cl}$ (ver Capítulo III) é um mineral que apresenta essa propriedade e que foi pela primeira vez registrada em 1834, por Robert Allan em seu Manual of Mineralogy. Posteriormente, L. Borgström⁽²⁾ em 1901, E. Vredenburg⁽³⁾ em 1904 e T.L. Walker e A.L. Parsons⁽⁴⁾ em 1925 fizeram observações que confirmaram os registros de Allan. Mas foi somente em 1936 que O.I. Lee⁽⁵⁾ fez as primeiras medidas experimentais em hackmanita, um mineral da família da sodalita. Ele verificou que o cristal poderia ser colorido se exposto à radiação ultra-violeta na faixa de comprimentos de onda entre 2250 a 4800 Å, e

descolorido se exposto à radiação visível na faixa de comprimentos de onda entre 4800 a 7500 Å. Lee achou que o fotocromismo da hackmanita poderia ser devido a mudanças de oxidação e redução de óxidos metálicos frente às radiações.

Em 1954, D.B. Medved⁽⁶⁾ apresentou um modelo físico para a tenebrescencia da hackmanita e sodalita baseado no esquema de bandas de energia de um sólido, como na fig.1.2, onde F e U são níveis

Fig. 1.2 - Esquema de bandas de energia para hackmanita e sodalita (Medved)

devido a imperfeições do cristal e de impurezas doadoras de elétrons, respectivamente. Quando um cristal branco de hackmanita é exposto à radiação ultra-violeta, elétrons são elevados dos níveis U para a banda de condução, decaindo posteriormente ou para os níveis F, formando um centro F responsável pela cor, ou retornando aos níveis U. Se radiação de menor energia como luz visível incide sobre o cristal colorido ou se o mesmo é exposto ao calor, elétrons dos níveis F são promovidos para a banda de condução que decaem para os níveis U. Após certo tempo o cristal está novamente descolorido. O mesmo raciocínio é aplicado à sodalita, onde não existem níveis de impurezas U. Nesse caso, somente radiação de maior ener-

gia como raios-x, pode colorir o cristal, elevando eletrons da banda de valencia para os níveis F.

Fazendo medidas de absorção Óptica, Medved associou uma banda a 530 nm com absorção do centro F.

Em 1955, R.D. Kirk⁽⁷⁾ associa as propriedades Ópticas da sodalita (tenebrescencia e luminescencia) à presença de enxofre como impureza, através da comparação do espectro de emissão de luminescencia da sodalita com o espectro do escapolita e de alguns polisulfetos.

W.G. Hodgson⁽⁸⁾ e colaboradores, utilizando a técnica de ressonancia paramagnética de eletrons (RPE) em sodalita sintética impurificada com enxofre, e cujo fotocromismo foi ativado aquecendo a amostra em atmosfera inerte ou de hidrogenio, observaram um espectro com 13 linhas de interação hiperfina, separadas de 30.6 gauss e centradas em $g = 2.002$ quando a amostra é exposta à ação de radiação ultra-violeta. Nessas condições, a amostra adquire uma cor "magenta" e aparece uma banda de absorção Óptica a 530 nm. A descoloração da amostra, obtida através da incidencia de luz visível, foi acompanhada pelo desaparecimento das 13 linhas do espectro de RPE bem como da banda de absorção Óptica.

O modelo de Hodgson e colaboradores para o centro de cor é um eletron aprisionado numa vacancia de um Cl^- , interagindo com os spins nucleares ($I = 3/2$) dos quatro ions de Na^+ vizinhos. Esse eletron é transferido do ion S_2^- para a vacancia do Cl^- pela radiação ultra-violeta e é devolvido ao mesmo pela radiação visível.

Mc Laughlan e Marshall⁽⁹⁾ observaram no espectro de RPE da sodalita sintética as 13 linhas de interação hiperfina e fizeram um estudo da variação do parâmetro de interação hiperfina com o parâmetro de rede, substituindo o Cl^- por Br^- , I^- , OH^- , Al por Ga e Si por Ge .

Em trabalho posterior, Mc Laughlan e Marshall⁽¹⁰⁾, estudando sodalita sintética dopada com enxofre, observaram no espectro de RPE somente linhas devido a radicais como SSO^- e S_3^- que podem se formar através de tratamento térmico em vácuo, e cujas presenças produzem diferentes cores. A conclusão dos autores pode ser resumida na seguinte forma:

COR DO CRISTAL	RADICAL PRESENTE
Branca	SO_3^-
Amarelo	$\text{SO}_3^- + \text{SSO}^-$
Verde	$\text{SO}_3^- + \text{SSO}^- + \text{S}_3^-$
Azul	S_3^-

A ausência das 13 linhas de interação hiperfina no espectro de RPE é justificada pelos autores admitindo que nos sítios da rede onde os radicais de enxofre entram não existem os quatro ions de sódio.

Bershchov⁽¹¹⁾ e colaboradores estudaram a sodalita natural usando principalmente a técnica de RPE. Os espectros, observados a 77°K e a 290°K , são compostos de:

- uma linha isotrópica com $g = 2.0137$ e largura da ordem de 7 gauss, observada a 77°K mas não à temperatura ambiente, e que é atribuída pelos autores ao ion SO_4^- substituindo o Cl^- .
- um conjunto de onze linhas igualmente espaçadas, com $g_{\parallel} = 2.003$, $g_{\perp} < 2.007$, $A_{\parallel} = 4.7$ gauss e $A_{\perp} = 3.8$ gauss. Esse conjunto é atribuído a ions de O^- ($S=1/2$) interagindo com spins nucleares de dois ions de Al ($I = 5/2$) vizinhos. A observação desse espectro implica que a distribuição dos sítios de Al e Si não segue

alternancia rigorosa, mas uma distribuição aleatória.

c) duas linhas com fatores $g_{\parallel}^{[1]} = 2.0780$, $g_{\perp}^{[1]} = 1.9216$, $g_{\parallel}^{[2]} = 2.0647$ e $g_{\perp}^{[2]} = 1.9380$ atribuídos a presença de O_2^- localizados em posições diferentes da rede cristalina.

Além disso, verificaram também a presença de ions S_2^- através do espectro de luminescencia.

Ballentyne e Bye⁽¹²⁾, através do estudo do espectro óptico de refletancia de sodalita sintética pura e dopada com selenio, telúrio e enxofre, propuseram um modelo para o fotocromismo no qual o oxigenio tem um papel fundamental. Nesse modelo, a adição de impurezas provoca simplesmente um aumento no número de vacancias do Cl^- . Para o processo de ativação do fotocromismo na sodalita pura, isto é, o aquecimento da amostra numa atmosfera não-oxidante a $900^\circ C$, o modelo prevê a formação de O^{2-} a partir de radicais OH^- que normalmente são encontrados em sodalita substituindo o Cl^- . Esse processo seria descrito por:

e posteriormente

onde $[]$ significa vacancia do Cl^- .

O processo fotocromico, isto é, coloração e descoloração da amostra com radiação ultra-violeta e visível, respectivamente, seria descrito por:

e

A. Accorsi e colaboradores⁽¹³⁾, comparando o espectro de RPE de sodalitas natural e artificial, onde observamos uma linha lorentziana isotrópica com $g = 2.011$ e $\Delta H = 10.0$ gauss e uma outra linha pouco intensa em $g = 2.003$, sugerem que o centro paramagnético responsável pela cor azul tem sua origem na estrutura intrínseca da sodalita e não devido a impurezas estranhas à rede como sugerem vários autores.

Em 1974, W.E. Van Den Brom, J. Kerksen e J. Volger⁽¹⁴⁾, fazendo medidas de absorção óptica, perda dielétrica e ressonância paramagnética de eletrons, propuseram um modelo baseado nos seguintes resultados:

- a) observaram dois processos de relaxação dielétrica: um processo a cerca de 90° K , com tempo de relaxação $\tau_0 = (1.7 \pm 0.2) \times 10^{-13}$ seg e uma energia de ativação $U = (150 \pm 5) \text{ meV}$, e o outro processo a cerca de 35° K , com $\tau_0 = (5 \pm 0.5) \times 10^{-13}$ seg e $U = (55 \pm 5) \text{ meV}$. Observaram também que a magnitude da perda dielétrica varia intensamente com a condição da amostra. Ela aumenta quando a amostra é branqueada através do aquecimento a 450° C e diminui exponencialmente quando é colorida por incidência de raios-x.
- b) nas medidas de absorção óptica eles verificaram um decrêscimo na intensidade da banda a 610 nm devido ao branqueamento térmico e um aumento exponencial na intensidade da banda devido à incidência de raios-x.
- c) o espectro de RPE observado apresentou uma linha intensa, isotrópica, com $g = 2.011$ e $\Delta H = 12.0$ gauss à temperatura ambiente e 8.5 gauss à temperatura de ni-

nitrogênio líquido, não mudando com o abaixamento até a 10^0 K. A incidência de raios-x sobre a amostra altera somente sua intensidade, deixando as outras características invariadas. Uma outra linha pouco intensa com $g = 1.997$ também se apresenta, mas os autores atribuem-lhe pouco valor. Quando a amostra é submetida ao branqueamento térmico a 450^0 C, o sinal de RPE desaparece, assim como a cor azul. A incidência de radiação ultra-violeta não altera esse estado, mas a exposição aos raios-x faz com que o sinal de RPE se recupere exponencialmente, assim como a cor azul.

Com os resultados acima, os autores apresentaram um modelo para o centro de cor responsável pela cor da sodalita natural e para o centro de dipolo elétrico responsável pela relaxação dielétrica. A hipótese fundamental é que o Al^{3+} pode entrar na rede cristalina substituindo um Si^{4+} . Com isso o íon Na^+ passa a atuar como compensador de carga, formando um dipolo elétrico. Por efeito dos raios-x, um oxigênio não-ligado, intersticial, cede um elétron para o Na^+ (e/ou para alguma armadilha de elétron), destruindo o centro dipolar, enquanto que um buraco é aprisionado pelo oxigênio, dando lugar ao centro que é responsável pela cor e pelo sinal de RPE.

A. Hassib⁽¹⁵⁾ e colaboradores, trabalhando com sodalita natural verificaram que uma amostra aquecida a 900^0 C no ar e irradiada com raios-x, apresentava uma cor rosa que foi branqueada com luz visível. Após um certo número de ciclos coloração-branqueamento, a amostra passou a apresentar uma cor azul, característica das amostras naturais. Simultaneamente ao aparecimento da cor azul, observaram o crescimento de uma linha de RPE isotrópica, com $g = 2.0112$ e $\Delta H = 10.0$ gauss e que não mostra sinais de saturação com potência de microondas à temperatura de nitrogênio líquido. En

tretanto essa linha desaparece a temperaturas acima de 97°C . Observaram também, nas amostras coloridas, uma banda de absorção óptica a 580 nm, insensível à variações de temperatura de ambiente até nitrogênio líquido. Fundamentados nesses dados, Hassib e co-autores propõem que a cor azul aparece devido a formação de partículas coloidais de sódio, que são formadas devido a coagulação dos centros F formados nas vacancias do ion Cl^- , responsável pela cor rosa. A linha de RPE observada seria devido aos eletrons de condução do sódio coloidal.

O que apresentamos acima foram os trabalhos mais significativos encontrados na literatura. Temos, pois, uma variedade bastante grande (e intrigante) de observações experimentais e os modelos correspondentes.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 - Defeitos em Cristais^(16,17,18,19)

Um sólido cristalino é, por definição, um arranjo periódico de átomos que formam uma rede.

Mas essa periodicidade é quebrada por defeitos da rede tais como átomos estranhos que podem entrar como impurezas, vazios de átomos na rede (vacancias), deslocamentos, etc.

A presença de defeitos bem como sua concentração podem modificar grandemente algumas propriedades de um cristal, como sua cor, condutividade elétrica, etc., e provocar o surgimento de centros (ver alguns exemplos na tabela I) com propriedades bem características, que podem ser paramagnéticos, possuir dipolo elétrico, bandas de absorção óptica, etc.

TABELA I - ALGUNS DEFEITOS EM SÓLIDOS

CENTRO	CONSTITUIÇÃO
F	vacancia aniônica + um eletron
F'	vacancia aniônica + dois eletrons
V _F	vacancia catiônica + um buraco
U	ion H ⁻ substitucional
M	duas vacancias aniônicas + um eletron e uma vacancia catiônica

Alguns desses centros aparecem como resultado da exposição do cristal à radiações ionizantes como raios-x, eletrons, etc. O efeito das radiações sobre um cristal depende do tipo de radiação e da sua energia. Por exemplo, raios-x podem arrancar um ele-

tron de um átomo da rede, e esse eletron ser aprisionado por uma vacancia aniônica, formando assim um centro F. Esse centro F pode ser destruído fornecendo-se uma quantidade de energia ao eletron que seja suficiente para libertar-se da vacancia, como por exemplo, através do aquecimento do cristal.

Para estudar algumas das propriedades de cristais acima mencionadas, existem várias técnicas como a Ressonancia Paramagnética de Eletrons (RPE), Corrente Iônica Termoeestimulada (ITC), Absorção Óptica e Condutividade Elétrica, e que foram usadas no presente trabalho.

As secções seguintes deste capítulo serão dedicadas a uma breve fundamentação teórica das técnicas acima citadas.

2.2 - Ressonancia Paramagnética de Eletrons^(20,21,22,23)

A ressonancia paramagnética de eletrons refere-se à absorção ressonante de energia na faixa de microondas por um centro paramagnético de uma amostra. Essa energia absorvida (da ordem de décimos de cm^{-1}) causa transições entre os níveis de energia eletrônicos mais baixos do centro.

A técnica de RPE pode fornecer várias informações sobre a amostra em estudo, como por exemplo, a detecção de impurezas paramagnéticas, suas concentrações e sua caracterização. A concentração de centros paramagnéticos numa amostra é proporcional à área sob a curva de absorção do espectro de RPE ou, nos casos onde é registrada a primeira derivada da absorção, a concentração é proporcional à

$$C \propto I.(\Delta H_{pp})^2 \quad (2.1)$$

onde I é a intensidade da linha e ΔH_{pp} é a largura de linha de pico a pico.

Fornece também informações específicas sobre o centro paramagnético, como spin nuclear (através da interação hiperfina) e sua interação com os ions vizinhos da rede (interação com o campo cristalino, interação superhiperfina, etc.)*

Discutiremos agora um exemplo simples e ilustrativo. Consideremos um centro paramagnético isolado, que possui um momento angular $\vec{J}$ e um momento magnético (eletrônico) relacionados por:

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{J} \quad (2.2)$$

onde g é o fator de Landé e β é o magneton de Bohr.

Na presença de um campo magnético externo estático $\vec{H}_0$, a interação entre o momento magnético e o campo externo é descrita por:

$$H = g\beta\vec{J} \cdot \vec{H}_0 \quad (2.3)$$

e as possíveis orientações, em relação à direção do campo magnético externo, que são permitidas ao momento magnético $\vec{\mu}$, isto é, os níveis de energia, são dados por:

$$E_M = g\beta H_0 M \quad (2.4)$$

onde M são os componentes do momento angular na direção de $\vec{H}_0$ e que podem assumir os valores desde J , $J-1$, etc, até $-J$. Assim teremos $(2J+1)$ níveis separados em energia por $\Delta E = g\beta H_0$ (fig. 2.1).

Transições entre os níveis de energia em que $\Delta M = \pm 1$ podem ser provocadas com a aplicação de um campo magnético oscilante perpendicular ao campo estático, de radiação eletromagnética cuja frequência ν satisfaça a condição de ressonância:

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (2.5)$$

*Maiores detalhes na página 30 da referencia (20).

Fig. 2.1 - Desdobramento de níveis de energia por um campo magnético para $J = 3/2$

Normalmente em RPE a frequência ν é fixada (em torno de 9 GHz para banda-x ou 35 GHz para banda Q) e o campo magnético externo é variado até que a condição de ressonância seja alcançada. Assim, no caso da figura 2.1, o espectro de RPE apresentaria uma só linha centrada em $H_0 = h\nu/g\beta$, soma de três transições: $M = 3/2 \longleftrightarrow M = 1/2$, $M = 1/2 \longleftrightarrow M = -1/2$ e $M = -1/2 \longleftrightarrow M = -3/2$.

Se o centro paramagnético é constituído por muitos elétrons e está localizado no interior de um cristal, outras interações têm que ser consideradas⁽²⁴⁾, e o hamiltoniano geral seria, em princípio, dado por:

$$H = H_{el} + H_{CC} + H_{SO} + H_{SS} + H_{Ze} + H_{HFS} + H_{Zn} + H_Q \quad (2.6)$$

onde

- H_{el} - energia cinética dos elétrons mais energia potencial eletrostática elétrons-núcleo
- H_{CC} - interação com campo cristalino
- H_{SO} - interação spin-órbita dos elétrons
- H_{SS} - interação spin-spin entre os elétrons
- H_{Ze} - interação Zeeman eletrônico
- H_{HFS} - interação do spin eletrônico com spin nuclear
- H_{Zn} - interação Zeeman nuclear
- H_Q - interação nuclear quadrupolar

Na maioria dos casos, entretanto, somente alguns termos são importantes. Além disso, o método do hamiltoniano de spin^(25,26) simplifica muito o problema. Nesse método, o hamiltoniano é escrito em termos de variáveis de spin somente, pois a parte espacial é absorvida em coeficiente. Como geralmente o estado fundamental de um íon paramagnético consiste de um grupo de níveis eletrônicos bastante separados de outros estados excitados, e na ressonância paramagnética eletrônica só são observadas transições nos níveis de energia mais baixos, o comportamento desse grupo de níveis é representado por um spin efetivo S (que pode ser ou não igual ao spin real), tal que o $(2S+1)$ seja igual ao número de níveis do grupo. E é em termos do spin efetivo que o hamiltoniano é escrito.

Por exemplo, o hamiltoniano atômico com os termos spin-órbita, spin-spin e Zeeman eletrônico é escrito na forma

$$H = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} - \rho \left[(\vec{L} \cdot \vec{S})^2 + \frac{1}{2} (\vec{L} \cdot \vec{S}) - \frac{1}{3} L(L+1) S(S+1) \right] + \beta \vec{H} (k \vec{L} + g_s \vec{S}) \quad (2.7)$$

onde ρ e k são parâmetros que dependem de integrais da parte espacial da função de onda. Para calcular as energias temos que calcular elementos de matriz do hamiltoniano acima entre funções de onda eletrônicas que depen-

dem de variáveis orbitais e de spin.

Pelo método do hamiltoniano de spin, escrevemos

$$H = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (2.8)$$

onde $\vec{D}$ e $\vec{g}$ são os coeficientes, agora tensores. Para calcular os elementos de matriz, necessitamos somente das funções de spin.

A vantagem do método é que uma descrição dos dados experimentais levantados a partir do espectro pode ser dado somente pela magnitude dos coeficientes.

2.3 - Corrente Iônica Termoestimulada⁽²⁷⁾

Quando aplicamos um campo elétrico a um cristal dielétrico, surge uma polarização elétrica do material que tem como origem três componentes principais:

- a) a polarização eletrônica, devido ao deslocamento relativo dos eletrons e núcleos, fazendo com que os centros de carga positiva e negativa não mais coincidam.
- b) a polarização atômica, devido ao deslocamento relativo de ions numa molécula.
- c) a polarização dipolar, devido a orientação com o campo externo de centros que possuem momento de dipolo elétrico.

Essa polarização não se estabelece instantaneamente, podendo assim ser definido um tempo de relaxação. Nos casos de polarização eletrônica e atômica, esses tempos são da ordem de 10^{-15} seg e 10^{-13} seg respectivamente e em primeira aproximação ambos independentes da temperatura. A polarização dipolar, por outro lado, é fortemente dependente da temperatura. Por exemplo, em uma das bandas observadas na sodalita, o tempo de relaxação varia desde

$\tau \sim 1$ seg para temperatura de 55° K até $\tau \sim 100$ horas para temperatura de 40° K.

O tempo de relaxação, no processo clássico de ativação térmica onde a interação entre os dipolos é desprezível, é dado por

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(H/kT) \quad (2.9)$$

onde

τ_0^{-1} é o fator de frequência

H é a energia de ativação térmica

k é a constante de Boltzmann

T é a temperatura do cristal

Se a amostra polarizada é esfriada e o campo externo desligado, as polarizações eletrônica e atômica relaxam-se, enquanto que a polarização dipolar permanece pois os dipolos ficam "congelados" a baixas temperaturas onde o tempo de relaxação é muito longo. Se é permitido à amostra um aumento de temperatura, os dipolos se desorientarão, provocando assim um pico de corrente.

Experimentalmente aplica-se um campo elétrico constante E_p a uma temperatura T_p por um tempo $t_p \gg \tau(T_p)$. Em seguida esfria-se a amostra até uma temperatura T_0 onde $\tau(T_0)$ é da ordem de alguns minutos e então o campo elétrico é desligado. Permitindo que a amostra seja aquecida a uma taxa $b = dT/dt$, os dipolos de momento p se desorientarão fazendo com que um medidor de corrente registre a corrente de despolarização $i(T)$, isto é, a banda de ITC. Essa corrente tem a forma dada pela expressão (veja fig. 4.20 do capítulo IV deste trabalho),

$$i(T) = \frac{N_p^2 \alpha E_p \exp(-H/kT)}{kT_p \tau_0} \cdot \exp\left[-\int_0^T \frac{\exp(-H/kT')}{b\tau_0} dT'\right] \quad (2.10)$$

onde N é a concentração de dipolos e α é um fator geométrico.

O tempo de relaxação $\tau(T)$ está relacionado com a área integrada da banda de ITC através da relação

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{H}{kT} = \ln \left[\int_{t(T)}^{\infty} i(t') dt' \right] - \ln i(T) \quad (2.11)$$

onde o integral que aparece no membro direito da equação acima é a área da banda, proporcional à concentração de dipolos. Assim, um gráfico de (área/corrente) versus T^{-1} nos dá uma reta e através dela podemos obter os valores de H e τ_0 (ver figura 4.22 do capítulo IV). Para esses cálculos foram usados programas de computação que podem ser encontrados na referencia (28).

2.4 - Condutividade Elétrica^(29,16)

Em cristais iônicos isolantes, o número de eletrons que popula a banda de condução é desprezivelmente pequeno. No entanto, a aplicação de um campo elétrico no cristal provoca o surgimento de uma corrente. Essa corrente é devido ao movimento de ions no cristal e esse movimento está diretamente ligado à presença de vacancias (defeitos Schottky e/ou Frenkel).

O movimento de ions (ou vacancias) no cristal é chamado de auto-difusão e tem como principais responsáveis os mecanismos de migração de um ion intersticial após a formação de um defeito Frenkel, ou o deslocamento de um ion da rede para uma vacancia vizinha após a formação de um defeito Schottky ou ainda a difusão de pares de vacancias.

Para que a difusão de ions ou vacancias ocorra é preciso uma energia de ativação E . O coeficiente de difusão D é expresso em termos da energia de ativação através da equação

$$D = D_0 e^{-E/kT} \quad (2.12)$$

onde D_0 é a constante de difusão, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do cristal, enquanto que o coeficiente de difusão e a mobilidade do portador de carga estão relacionados pela equação de Einstein-Nerst

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (2.13)$$

onde q é a carga do portador.

Como a condutividade iônica é dada em termos da mobilidade pela equação

$$\sigma = N q \mu \quad (2.14)$$

onde N é a concentração de portadores, podemos escrever

$$\sigma = \frac{Nq^2D_0}{kT} e^{-E/kT} \quad (2.15)$$

A equação acima é aplicável somente a chamada região extrínseca ou de baixa temperatura, onde a energia térmica é suficiente apenas para ativar o movimento de ions ou vacancias.

Para a chamada região intrínseca ou de alta temperatura, a energia térmica é grande o bastante para, além de ativar a difusão, gerar a formação de pares de vacancias. Se U é a energia de formação de um par de vacancias, a condutividade elétrica é dada por (ver fig. 2.2)

$$\sigma = \frac{Nq^2D_0}{kT} e^{-(E+\frac{1}{2}U)/kT} \quad (2.16)$$

e um gráfico de $\ln\sigma T$ versus T^{-1} fornece uma reta cujo coeficiente angular permite calcular o valor de E na região extrínseca e de $(E + \frac{U}{2})$ na região intrínseca.

Fig. 2.2 - Variação da condutividade iônica com a temperatura

Maiores detalhes podem ser encontrados nas referencias (30, 31 e 32).

2.5 - Absorção Óptica

A técnica de absorção óptica refere-se à absorção, por uma amostra, de radiação eletromagnética com comprimentos de onda na faixa do infra-vermelho próximo (~ 2500 nm) até o ultra-violeta (~ 200 nm). A energia absorvida causa transições entre os níveis de energia eletrônicos de átomos, centros de cor, etc. ou transições da banda de valência para a banda de condução. A coloração de vários cristais é devido à presença de impurezas com níveis de energia eletrônico que têm transições na região visível. Como exemplo, o eletrão do centro F em KCl possui um estado fundamental $^2S_{1/2}$ separado do primeiro estado excitado $^2P_{3/2}$ em energia por 2.3 eV. A transição entre esses estados é responsável pela banda de absorção óptica a 540 nm, característica desse centro em KCl.

A técnica de absorção óptica é assim útil no estudo do desdobramento de níveis de energia por campo cristalino, na determinação de parâmetros do hamiltoniano atômico, na determinação da concentração de centros uma vez que esta é proporcional à área da banda de absorção, etc...

2.6 - Ressonância Nuclear Magnética^(33,34,35)

O fenômeno da ressonância nuclear magnética (RNM) ocorre em núcleos que possuem momento magnético nuclear diferente de zero. Tal fenômeno refere-se à absorção ressonante, pelo núcleo de energia de radiação eletromagnética com frequências na faixa de ondas de rádio.

A técnica de RNM pode fornecer informações sobre a presença de impurezas na amostra em estudo (desde que tenham spin nuclear não nulo), sua concentração, etc... Fornece também informações sobre a mobilidade de íons através da medida de tempos de relaxação⁽³⁶⁾.

Em um caso simples onde um núcleo de momento magnético $\vec{\mu}$ e spin nuclear $\vec{I}$ encontra-se isolado, a sua interação com um campo magnético externo $\vec{H}_0$ é descrita pelo hamiltoniano:

$$H = -\gamma \hbar \vec{H}_0 \cdot \vec{I} \quad (2.17)$$

onde γ é a razão giromagnética e

$\hbar = h/2\pi$ é a constante de Planck dividida por 2π .

Os níveis de energia serão dados por:

$$E_M = -\gamma \hbar H_0 m \quad (2.18)$$

onde m são as componentes de $\vec{I}$ na direção do campo $\vec{H}_0$. Transições entre níveis de energia podem ser provocadas quando a condição de ressonância for satisfeita, isto é,

$$h\nu = -\gamma \hbar H_0$$

Para um núcleo num campo de 10 kgauss, a frequência de ressonância estará na região de radiofrequência ($\sim 10^7$ Hz).

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 - Caracterização da Amostra

Minerais da família da sodalita são aluminossilicatos de cloro e sódio, cuja fórmula ideal é $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. Sua estrutura cristalina pode ser construída com grupos de AlO_4 e SiO_4 , onde cada átomo de Al e Si está no centro de um tetraedro de oxigênios, formando gaiolas. Dentro de cada gaiola encontra-se um átomo de Cl centrado num tetraedro de átomos de Na (ver figura 3.1), formando assim uma estrutura cúbica de corpo centrado, com parâmetro de rede da ordem de $9 \text{ \AA}$ ⁽³⁷⁾. Algumas dessas gaiolas, ao invés de conter o grupo $(\text{Na}_4\text{Cl})^{3+}$, pode conter radicais ou então o ion de Cl^- pode ser substituído por OH^- , S_x^- , etc. Por exemplo, o mineral noseanita contém SO_4^- no lugar de Cl^- . Outro exemplo é a hackmanita, uma variedade fluorescente da sodalita que contém cerca de 6% de Na_2S (uma mistura de sodalita e lazurita), segundo a definição de Danna ⁽³⁸⁾. No entanto, essa afirmação é duvidosa já que alguns autores não encontraram átomos de enxofre em amostras de hackmanita, na porcentagem acima.

Em laboratório é possível obter-se cristais de sodalita a partir de NaOH , Al_2O_3 , SiO_2 e NaCl , pelo processo hidrotérmico, através do aquecimento dos sais e óxidos a $250-450^\circ \text{C}$ a pressões da ordem de 600 bars, em autoclaves.

A sodalita pode também ser encontrada na natureza. Sua composição varia ligeiramente com o local de origem, mas obedece aproximadamente aos seguintes valores:

Fig. 3.1 - Estrutura Cristalina da Sodalita

SiO_2	-----	38%
Al_2O_3	-----	32%
Na_2O	-----	23%
Cl	-----	7%

e pode ser encontrada no Canadá (Bancroft, Ontario e Quebec), URSS (Península de Kola), EUA (Magnet Cover, Arkansas, Litchfield, Maine) e mais alguns poucos lugares.

As amostras de sodalita que usamos neste trabalho são provenientes de Itabuna, situada no sul do estado da Bahia, Brasil. Elas apresentam naturalmente uma coloração azul profundo.

A retrodifração de raios-x, usando o método de Laue, revelou que a sodalita baiana não se apresenta como monocristal nem como um pó. O filme de Laue é constituído de pontos de difração discretos mas bastante difusos, indicando ser a amostra constituída de um agregado de microcristais que tem uma direção preferencial de orientação (fig. 3.2).

Fig. 3.2 - Retrodifração de raios-X (Laue) da sodalita

Para a análise química das amostras de sodalita baiana foram usadas as seguintes técnicas, com os resultados abaixo relacionados:

- 1) Análise com uma microsonda do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCAR (SR4-10 da Cambridge), acusando a presença de:

1. Na
2. Cl
3. Si
4. Al
5. traços de Fe e Cu

- 2) Absorção atômica (modelo 240 Mark 2, da Evans) e gravimetria, no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCAR, apontando a seguinte composição:

Al_2O_3	-----	33,19%
SiO_2	-----	37,03%
Na_2O	-----	20,62%
K_2O	-----	0,10%
MgO	-----	0,22%
CaO	-----	0,12%
Fe_2O_3	-----	0,09%

- 3) Fluorescência de raios-x (PUC do Rio de Janeiro)* que acusou traços de Cu e Fe como impurezas.
- 4) Teste químico onde cristais de sodalita são dissolvidos em ácido clorídrico, resultando na característica sílica gelatinosa, (teste sugerido em livros de mineralogia).

- 5) Analisador de Gases (Sistema Leko) da Engemasa S/A:

S	-----	0.005%
C	-----	0.2%

*Agradecemos a gentileza do Prof. L.C. Scavarda pela análise.

3.2 - Preparação das Amostras

As amostras foram cortadas em formas adequadas para cada técnica experimental usando uma máquina construída nas oficinas do Departamento de Física da UFSCAR. Ela possui uma base goniométrica e um disco de carburundum de 0,3 mm de espessura que gira a 2000 rpm e é refrigerada a óleo mineral para evitar o aquecimento da amostra durante o corte. Após o corte as amostras foram lavadas com tetracloreto de carbono e secadas à vácuo primário à temperatura de aproximadamente 100°C .

Para as medidas de RPE, as amostras foram cortadas na forma de paralelepípedos com arestas de aproximadamente (3x5x7) mm. Essa forma é adequada para se encaixar a amostra em um orifício de um suporte de teflon preso a um tubo de quartzo que entra na cavidade ressonante. Para as outras técnicas (Absorção Óptica, ITC e Condutividade Elétrica) as amostras foram cortadas em forma de pastilhas com espessuras da ordem de décimos de milímetros e posteriormente polidas com uma politriz manual em lixas 400, 600, etc. e o polimento final com alumina de granulação de 0,05 microns. A politriz usada deixa as amostras com faces paralelas.

3.3 - Ressonancia Paramagnética de Eletrons

Grande parte dos espectros de RPE foram obtidos usando um espectrômetro banda X (9 GHz), montado no Laboratório de Ressonancia Magnética do Departamento de Física e Ciências de Materiais do IFQSC, que opera nos modos homodino e superheterodino (veja diagrama de blocos da fig. 3.3). O campo magnético externo é fornecido por um eletroímã da Varian, de 12". Foi usado uma cavidade cilíndrica, também da Varian (V-4535), com fator Q da ordem de 20.000 quando vazia. O klystron, da Varian modelo V-58, fornece uma potência de 800 mW.

Para as medidas à temperatura igual ou acima da temperatura de nitrogênio líquido foi usado um criostato construído nas oficinas do DFCM, conforme modelo da referência(39), e para as medidas a temperatura de hélio líquido foi usado um criostato de imersão da Janis, modelo DT série 1406. Nesse caso foi usada uma cavidade ressonante construída nas oficinas do DFCM feita com um pedaço de guia de onda de 3 cm de comprimento seccionado ao meio (modo TE 101) com um fator Q da ordem de 2000, quando vazia. Esse mesmo sistema foi usado nas medidas de tempo de relaxação spin-rede. Para tal, foi agregado ao equipamento descrito na figura 3.3, um gerador de pulsos de tensão com altura, duração e tempo de atraso ajustáveis, construído na oficina eletrônica do DFCM, que controla um modulador de bloqueio (Microwaves Associates, modelo 8319-1). A recuperação do sinal de ressonância foi detectada num multicanal (Hewlett-Packard, modelo 5486 B).

Alguns espectros de RPE foram obtidos usando o espectrômetro banda Q (GHz), Varian modelo "E-Line Century", do Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da UNICAMP.

3.4 - Corrente Iônica Termoestimulada (ITC)

As medidas de ITC foram feitas usando um arranjo experimental como o da figura 3.4, que consta de um eletrômetro digital da Keithley, modelo 615, para medir a corrente de despolarização, uma fonte de tensão DC da Hewlett-Packard, modelo 6516 A, um registrador de dois canais da Rikadenki, modelo B 261, um criostato e um sistema para medição da temperatura na amostra. As amostras foram cortadas e polidas de modo a ficarem com faces paralelas e com uma espessura por volta de 0,8 mm.

As medidas foram feitas em dois experimentos distintos: de temperatura de nitrogênio líquido até temperatura ambiente e de

Fig. 3.4 - Sistema para medidas de ITC

10° K até 70° K.

No primeiro caso foi usado um criostato que foi construído nas oficinas do DFCM, a dedo frio⁽⁴⁰⁾. A temperatura da amostra foi monitorada com um termop de cobre-constantan, referencia a 0° C, ligado diretamente a um dos canais do registrador. Os eletrodos foram feitos pintando-se as amostras com tinta prata condutora de eletricidade. O aquecimento da amostra foi conseguido introduzindo-se um resistor de ferro de soldar de 100 watts na câmara de nitrogênio do criostato. Esse resistor ligado a um Variac nos permite variar a taxa, em relação ao tempo de aquecimento da amostra.

Nas medidas feitas no intervalo de 10° K a 70° K, foi usado um criostato da Janis, modelo DT, série 1258, a dedo frio, para hélio líquido. A temperatura foi monitorada por um termistor de platina, Lake Shore, modelo PT-103, calibrado, ligado a uma ponte de resistencia da Keithley, modelo 520. Os eletrodos usados foram discos de Índio de 8.2 mm de diâmetro com espessura da ordem de 0,2 mm, pressionados sobre a amostra por uma mola, formando um "sanduiche"⁽²⁸⁾. O aquecimento da amostra foi obtido com um resistor de ferro de soldar, ligado a um Variac, instalado dentro da câmara do hélio líquido.

3.5 - Absorção Óptica

Todas as medidas de absorção óptica no intervalo visível-ultra-violeta foram feitas com um espectrofotômetro Cary-17, que dá uma varredura de 180 a 2500 nm. Grande parte das medidas foram efetuadas a temperatura ambiente. Para as medidas a temperatura de nitrogênio líquido foi usado um criostato construído nas oficinas do DFCM. Para as medidas, a temperatura de hélio líquido foi usado um criostato da Janis, modelo DT, série 1412, de imersão.

Na faixa do infra-vermelho foi usado um espectrofotôme-

tro Perkin-Elmer, modelo 180, com uma varredura de 180 a 4000 cm^{-1} e as medidas foram feitas a temperatura ambiente.

3.6 - Condutividade Elétrica DC

Medidas de condutividade elétrica DC foram feitas no intervalo de temperaturas desde a de nitrogênio líquido até 500° C.

O arranjo experimental para essas medidas (fig. 3.5) consta de um eletrômetro da Keithley, modelo 610C, uma fonte de tensão DC da Hewlett-Packard, modelo 6102 A, um registrador de dois canais da ECB, modelo RB 102 e um criostato a dedo frio (quente) construído nas oficinas do DFCM, semelhante ao usado nas medidas de ITC a temperaturas acima de nitrogênio líquido, refrigerado externamente a água através de uma serpentina de cobre soldada ao corpo do mesmo. A temperatura da amostra foi monitorada por um termopar de ferro-constantan, referência a 0° C, ligado diretamente a um dos canais do registrador. O aquecimento da amostra foi, como descrito anteriormente, obtido usando um resistor de ferro de soldar ligado a um Variac.

As amostras usadas para medidas de condutividade elétrica foram cortadas em forma de pastilhas de 0,5 mm de espessura. Os eletrodos usados foram feitos evaporando-se uma camada de cobre e sobre esta uma camada de ouro nas faces da amostra, mascarada com papel alumínio, com orifícios de 8 mm de diâmetro. Na evaporação foi usada uma evaporadora da Edwards, modelo nº 6E4 do Departamento de Física da UFSCAR.

3.7 - Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos das amostras de sodalita foram feitos utilizando-se um forno de cantal com diâmetro externo de 40 cm e com 60 cm de comprimento. O orifício interno, onde é colocada

Fig. 3.5 - Sistema para medidas de condutividade elétrica

a amostra tem um diâmetro de 5 cm.

Os tratamentos térmicos foram feitos em atmosfera ambiente, depois de verificado que seus efeitos eram idênticos aos tratamentos feitos em atmosfera de argônio (para RPE e A.O.).

Para variar a temperatura do forno usou-se um Variac, aplicando-se tensões fixas para cada temperatura desejada. Esse método fornece temperaturas mais constantes ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) que as obtidas usando um controlador da Engro, modelo 6032, que permite variações de até $\pm 15^{\circ}\text{C}$.

Para monitorar a temperatura da amostra, quando dentro do forno, foi feita uma barquinha de vidro pirex (as temperaturas usadas nesse forno foram de até 500°C) com uma haste de aproximadamente 40 cm de comprimento, que serviu para colocar a amostra em posição adequada dentro do forno. Um termopar de ferro-constantan foi instalado com sua junção de prova dentro da barquinha, junto da amostra, e ligado a um termômetro digital da Fluke, modelo 2100A.

3.8 - Irradiações sobre a Amostra

Nas várias técnicas usadas, foram feitas medidas com amostras irradiadas. A radiação mais usada foi raios-X produzidos por um tubo de tungstênio da Philips, modelo W 2164/10, operando com 90 kvolts de tensão de anodo e 10 mA de corrente de filamento. As amostras foram colocadas diretamente sobre a janela do tubo onde a dose é de $5\text{ krads/minuto/cm}^2$.*.

O efeito da exposição de uma amostra de sodalita ao feixe de elétrons de 2 MeV de energia, produzido pelo acelerador linear do DFCM, é semelhante ao efeito produzido pelos raios-X. Sendo assim, preferimos usar mais frequentemente os raios-X aos elétrons por questões de segurança e facilidade de manuseio.

*Calibração feita pelo Prof. R. Farias, do grupo de Eletretos do DFCM, IFQSC-USP.

3.9 - Ressonância Nuclear Magnética

Medidas de RNM contínua foram feitas em sodalita natural à temperatura ambiente, 4.2° K e 1.5° K , usando um sistema mostrado no diagrama abaixo*. Para medidas a baixas temperaturas foi usado o criostato de imersão, da Janis, modelo série 1406.

Fig. 3.6 - Diagrama do sistema de medidas de RNM

As amostras usadas para as medidas de RNM foram cortadas em forma de cilindros de cerca de 0,8 cm de diâmetro por 1,0 cm de altura, ao redor das quais foram enroladas as bobinas.

*Agradecemos ao Prof. Aderbal C. de Oliveira que gentilmente nos cedeu o oscilador de RF.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Resultados obtidos com a Técnica de RPE

O espectro de RPE da sodalita natural, sem qualquer tratamento térmico, apresenta, à temperatura ambiente, uma linha intensa, isotrópica, com fator g igual a (2.011 ± 0.001) e largura de linha igual a (12.0 ± 0.2) gauss, cuja forma é Lorentziana. A esta linha chamaremos de linha A. Superposta a linha A há também outra linha pouco intensa, e que chamaremos de linha B (ver figura 4.1).

À temperatura de nitrogênio líquido, o espectro de RPE da amostra natural é semelhante ao espectro à temperatura ambiente, modificando apenas a largura da linha A, que passa a (7.0 ± 0.2) gauss.

À temperatura de hélio líquido bombeado (1.5° K), o espectro é essencialmente o mesmo que a do nitrogênio líquido, não havendo nenhuma mudança significativa.

A variação da área (proporcional ao produto da intensidade pelo quadrado da largura de linha medido de pico a pico, no caso de espectros à primeira derivada da absorção) da linha A em função da temperatura, desde 120° K até 410° K, é da forma T^{-1} , obedecendo a lei de Curie. Nesse intervalo de temperatura, a largura de linha não apresenta nenhuma variação brusca.

Quando uma amostra natural é aquecida a 450° C por cerca de uma hora, ela perde a coloração azul, ficando branca, enquanto que a linha A do espectro de RPE desaparece. No entanto, permanece uma linha isotrópica, pouco intensa, com fator igual a (2.006 ± 0.001) e largura igual a (7.0 ± 0.2) gauss. Essa linha não desaparece mesmo que a amostra seja aquecida até 900° C por várias horas.

Fig. 4.1 - Espectro de RPE da sodalita natural.

Para obter a energia de ativação térmica do centro paramagnético responsável pela linha A, foram feitos tratamentos térmicos à temperatura de 573, 607, 627, 641, 647, 659, 675 e 683°K. As medidas do decaimento térmico da intensidade da linha A foram feitas aquecendo a amostra à temperatura desejada por intervalos regulares de tempo e tirando o espectro à temperatura ambiente. As medidas de intensidade de linha foram feitas usando como padrão secundário a linha do Cr^{3+} em MgO, cujo fator g é igual a 1.9797, não se superpondo assim com a linha A. O gráfico da figura 4.2 apresenta uma curva típica do decaimento térmico da intensidade relativa da linha A em função do tempo de aquecimento. Essa curva mostra que o decaimento ocorre através de dois processos independentes (I e II), que seguem o modelo linear. Nesse modelo, a taxa de destruição dos centros é proporcional ao número de centros presentes:

$$\begin{aligned}\frac{dN_I}{dt} &= -\alpha_I(T) N_I(t) \\ \frac{dN_{II}}{dt} &= -\alpha_{II}(T) N_{II}(t)\end{aligned}\quad (4.1)$$

onde $\alpha_I(T)$ e $\alpha_{II}(T)$ são os coeficientes de decaimento. As soluções das equações (4.1) são dadas por

$$\begin{aligned}N_I(t) &= N_{OI} e^{-\alpha_I(T)t} \\ N_{II}(t) &= N_{OII} e^{-\alpha_{II}(T)t}\end{aligned}\quad (4.2)$$

Como o número de centros é proporcional à intensidade da linha, temos:

$$I(t) = I_{OI} e^{-\alpha_I(T)t} + I_{OII} e^{-\alpha_{II}(T)t}\quad (4.3)$$

Fig. 4.2 - Decaimento térmico da linha A para $T = 607^{\circ} \text{ K}$.
A curva II é obtida através da diferença entre os pontos experimentais da curva de decaimento e os respectivos valores da curva I.

Mas os coeficientes de decaimento obedecem a equação de Arrhenius

$$\begin{aligned}\alpha_I(T) &= \alpha_{OI} e^{-\Delta E_I/kT} \\ \alpha_{II}(T) &= \alpha_{OII} e^{-\Delta E_{II}/kT}\end{aligned}\quad (4.4)$$

onde α_{OI} e α_{OII} são os fatores de frequência para cada curva de decaimento e ΔE_I e ΔE_{II} são as respectivas energias de ativação.

Assim podemos determinar através das curvas de decaimento os $\alpha(T)$'s (equação 4.3) e a partir destes o valor de ΔE (equação 4.4) e α_O . Podemos ainda determinar a meia-vida do centro, isto é, o tempo para que a intensidade do sinal de RPE decaia por um fator de dois. Pela equação 4.3, podemos escrever

$$t_{1/2}(T) = \tau_O \ln 2 e^{\Delta E/kT} \quad (4.5)$$

O gráfico da figura 4.3 apresenta os resultados experimentais de $\alpha(T)$ versus T^{-1} para as curvas I e II. Através do método dos mínimos quadrados, foram encontrados os seguintes valores (Tabela II).

TABELA II - DADOS DO DECAIMENTO TÉRMICO DA LINHA A

PROCESSO	ΔE (eV)	τ_O (seg)	$t_{1/2}$ a 300°K (anos)
II	1.2 ± 0.1	~ 10 ⁻⁶	10 ⁷
I	1.56 ± 0.05	~ 10 ⁻⁸	10 ¹⁰

Para caracterizar melhor o centro paramagnético responsável pela linha A, tentamos medir o tempo de relaxação spin-rede usando a técnica de microonda pulsada. Mas mesmo à temperatura de hélio líquido não conseguimos saturar completamente o sinal, significando que o tempo de relaxação é muito curto.

Quando uma amostra de sodalita natural é mantida a 450° C por cerca de uma hora, ela perde a coloração azul, ficando branca. Ela recupera a cor natural se exposta a um feixe de raios-x ou

Fig. 4.3 - Variação do coeficiente de decaimento com a temperatura da linha A, para os processos I e II.

eletrons. O tempo de exposição ao raio-x, produzido por um tubo de tungstenio, com tensão de placa de 90 kV e corrente de filamento de 10 mA, que permite a recuperação da cor natural é de cerca de cinco minutos (a esse processo de irradiação abreviaremos por RX,W,90,10,5). Isso corresponde a uma dose de aproximadamente 10 krad para amostras com área de exposição de cerca de $0,3 \text{ cm}^2$.

O tempo de exposição ao feixe de eletrons de 2 MeV de energia produzido pelo acelerador linear do DFCM que permite a recuperação da cor natural é de cerca de um minuto. Como os efeitos produzidos pelos dois tipos de radiações são idênticos para os nos sos propósitos, usamos somente raios-x.

O espectro de RPE da sodalita branqueada a 450° C e irradiada com RX,W,90,10,5 apresenta, à temperatura ambiente (ver figuras 4.4, 4.5 e 4.6):

- a) uma linha Lorentziana, isotrópica, intensa, com fator g igual a (2.011 ± 0.001) e largura de linha igual a (12.0 ± 0.2) gauss, que chamaremos de linha C. A dependência da área da linha C com a temperatura é da forma T^{-1} , obedecendo a lei de Curie e sua largura de linha não sofre nenhuma variação brusca no intervalo de temperaturas entre 150° K e 423° K .
- b) uma linha com g igual a (2.001 ± 0.001) e largura igual a (18.0 ± 0.5) gauss, que chamaremos de linha D.
- c) um conjunto de treze linhas (que chamaremos de linhas E), com fator g igual a (2.001 ± 0.001) , completamente superpostas à linha D. A separação entre as componentes do conjunto é de (3.5 ± 0.1) gauss enquanto que a largura de linha varia de (1.0 ± 0.1) gauss para as linhas menos intensas (nas extremidades do conjunto) a (1.8 ± 0.1) gauss para as

Fig. 4.4 - Espectro de RPE da sodalita irradiada com raios-x-banda X

Fig. 4.5 - Espectro de RPE da sodalita irradiada com raios-x - banda Q.

Fig. 4.6 - Espectro de RPE das linhas E em banda Q.

linhas mais intensas (no centro do conjunto). Essas linhas apresentam forte variação angular na intensidade, apesar de o fator g , a separação entre elas e suas larguras de linha permanecerem constantes (ver figura 4.7).

À temperatura de nitrogênio líquido o espectro de RPE da amostra irradiada à temperatura ambiente com raios-x apresenta a mesma linha C com sua largura modificada para 7.0 gauss e a linha D um pouco estreitada. As linhas E não aparecem a essa temperatura pois já a aproximadamente 150° K suas larguras passam a 3.0 gauss, diminuindo assim suas intensidades.

Quando a amostra é irradiada por períodos de tempos maiores que cinco minutos, a linha D torna-se bastante intensa, enquanto que as linhas E chegam a desaparecer (ver figura 4.8). A curva de crescimento das linhas C e D com o tempo de exposição ao raio-x é mostrada no gráfico da figura 4.9.

Se a amostra branqueada a 450° C e irradiada com RX, W, 90,10,5 for aquecida a 450° C por cerca de uma hora, ela perde a coloração azul, tornando-se branca. O espectro de RPE apresenta somente uma linha isotrópica, pouco intensa, com fator g igual a (2.006 ± 0.001) e largura igual a (7.0 ± 0.1) gauss.

Para a determinação das energias de ativação térmica dos centros responsáveis pelas linhas C e E, foram feitos tratamentos térmicos às temperaturas de 609, 626, 643, 658, 673 e 693° K para o primeiro e às temperaturas de 393, 403, 410, 418 e 423° K para o segundo. As medidas do decaimento térmico das intensidades relativas às linhas C e E foram feitas aquecendo a amostra à temperatura desejada por intervalos regulares de tempo e tirando os espectros à temperatura ambiente. É interessante frisar que a coloração da amostra é insensível à presença do centro E.

O gráfico da figura 4.10 apresenta uma curva típica do

Fig. 4.8 - Espectro de RPE da sodalita irradiada com raios-x durante 5 horas.

Fig. 4.9 - Curvas de crescimento da intensidade das linhas C e D de RPE em função do tempo de irradiação com raios-x.

Fig. 4.10 - Decaimento térmico da linha C para $T = 658^{\circ} \text{ K}$

decaimento térmico da intensidade da linha C, exibindo dois processos de decaimento, e o gráfico da figura 4.11 apresenta uma curva de decaimento da intensidade relativa às linhas E.

Usando o modelo linear para o decaimento, os valores das energias de ativação e tempos de relaxação foram determinados através do método dos mínimos quadrados (ver figuras 4.12, 4.13 e tabela III).

TABELA III - DADOS DO DECAIMENTO TÉRMICO DA LINHA C

CENTRO	PROCESSO	ΔE (eV)	τ_0 (seg)	$t_{1/2}$ a 300°K (anos)
C	II	1.3 ± 0.1	10^{-7}	10^7
	I	1.50 ± 0.05	10^{-8}	10^{10}
E		1.0 ± 0.1	10^{-9}	1

Usando a técnica de microonda pulsada, tentamos medir o tempo de relaxação spin-rede do centro responsável pela linha C à temperatura de helio líquido. Mas não conseguimos saturar a linha com potencia de microonda, significando assim que T_1 é muito curto. No entanto, o mesmo não ocorre com a linha D, e o tempo de relaxação medido a 4.2° K é de 15 ms.

Amostras de sodalita branqueadas a temperaturas de 600°C ou mais (até 900° C) e irradiadas com RX,W,90,10,5 apresentam uma coloração azul-rôseo, diferente da coloração adquirida pela amostra quando ela é branqueada a 450° C. O espectro de RPE apresenta, à temperatura ambiente:

- a) a linha C ($g = 2.011$) com largura modificada para 7.0 gauss.
- b) a linha D
- c) um novo conjunto isotrópico de 13 linhas, com fator g

Fig. 4.11 - Decaimento térmico da linha central do conjunto de linhas E, para $T = 410^{\circ} \text{ K}$

Fig. 4.12 - Variação do coeficiente de decaimento com a temperatura da linha C, para os processos I e II.

Fig. 4.13 - Variação do coeficiente de decaimento com a temperatura das linhas E.

igual a 2.001, separadas de (32.0 ± 0.1) gauss e que chamaremos de linhas G (figura 4.14)

- d) o conjunto de linhas E só aparece quando o tratamento térmico (a 700°C) é feito por curto período de tempo (~ 10 minutos). Para tratamento térmico prolongado (uma hora ou mais) o centro E é definitivamente destruído, dando lugar as linhas F.

A coloração dessas amostras perde o tom róseo em poucos minutos de exposição à luz solar ou lâmpada de filamento permanecendo, no entanto, a cor azul semelhante à da amostra natural ou da branqueada a 450°C e irradiada. Simultaneamente, ocorre o desaparecimento das linhas G.

4.2 - Resultados Obtidos com a Técnica de Absorção Óptica

O espectro de absorção óptica da sodalita natural sem qualquer tratamento térmico apresenta, à temperatura ambiente (ver figura 4.15):

- a) na região do visível, duas bandas parcialmente superpostas, a 600 e 645 nm.
- b) na região ultra-violeta, uma banda a 205 nm.

Os espectros tirados a baixas temperaturas (até 4.2°K) são bastante semelhantes aos espectros à temperatura ambiente sendo, entretanto, um pouco melhor resolvidos.

O aquecimento da amostra natural a 450°C por cerca de uma hora faz com que sua cor passe de azul a branca, enquanto que as bandas a 600 e 645 nm desaparecem. A banda a 205 nm permanece, no entanto, inalterada com o tratamento térmico.

Para obter a energia de ativação térmica dos centros associados com as bandas de absorção óptica no visível, foram feitos

Fig. 4.14 - Espectro de RPE, à temperatura ambiente, de uma amostra branqueada a 700° C e irradiada com raios-x.

Fig. 4.15 - Espectro da absorção óptica, na região visível, da sodalita natural.

tratamentos térmicos às temperaturas de 613, 633, 658, 673 e 684° K. As amostras foram aquecidas à temperatura desejada por intervalos regulares de tempo e o espectro registrado à temperatura ambiente. O gráfico da figura 4.16 apresenta uma curva típica do decaimento térmico da densidade óptica em função do tempo de aquecimento para as bandas a 600 e 645 nm. Admitindo o modelo de decaimento linear (equação 4.4) e usando o método dos mínimos quadrados (figura 4.17), os valores da energia de ativação, tempo de relaxação e meia-vida obtidos foram (tabela IV):

TABELA IV - DADOS DO DECAIMENTO TÉRMICO DAS BANDAS ÓPTICAS

BANDA	ΔE (eV)	τ_0 (seg)	$t_{1/2}$ a 300° K (anos)
600 nm	1.6 ± 0.1	10^{-9}	10^{10}
645 nm	1.3 ± 0.1	10^{-7}	10^7

Amostras branqueadas a 450° C e irradiadas com RX,W,90, 10 por vários períodos de tempo apresentam o espectro de absorção idêntico ao espectro da amostra natural para pequenas doses de radiação. Mas para tempos de exposição maiores que vinte minutos aparecem duas novas bandas a 270 e 310 nm. A curva de crescimento das bandas a 600 e 645 nm em função do tempo de irradiação é mostrado na figura 4.18. É interessante salientar que o espectro de amostras irradiadas só é sensível a tratamentos térmicos à temperaturas de 300° C ou mais (como a amostra natural), sendo totalmente insensível a tratamentos a temperaturas da ordem de 150° C.

Amostras que foram branqueadas a 600° C ou mais (até 900° C) e irradiadas com RX,W,90,10,5 apresentam uma coloração azul-róseo. No espectro de absorção óptica, além das bandas já mencionadas, surge também uma banda bem resolvida a 530 nm (ver figura 4.19). A exposição da amostra à luz solar ou de uma lâmpada de fi-

Fig. 4.18 - Curvas de crescimento das bandas de absorção óptica em função do tempo de irradiação com raios-x.

Fig. 4.19 - Espectro de absorção óptica, na região visível, de sodalita branqueada a 700° C e irradiada com raios-x.

lamento faz com que o tom róseo e a banda a 530 nm desapareçam, enquanto que as outras bandas permanecem inalteradas.

Na região do infra-vermelho, o espectro da sodalita natural apresenta, à temperatura ambiente, picos de absorção em 3540, 3040, 2050, 2025 e 1940 cm^{-1} , além dos picos característicos da estrutura da sodalita, que se situam na região de 1200 a 300 cm^{-1} (41). Quando a amostra é branqueada a 450°C por cerca de 1 hora, surge uma nova banda, pouco intensa, a 2340 cm^{-1} .

A região entre 300 cm^{-1} e 10 cm^{-1} está sendo estudada pelo grupo do Laboratório de Infra-Vermelho Distante do DFCM e que será concluído posteriormente.

4.3 - Resultados Obtidos com a Técnica de ITC

As medidas de ITC foram feitas em dois intervalos de temperatura:

4.3.1 - Entre 12°K e 70°K, o espectro de ITC da sodalita apresenta bandas a 19,9°K e a 49,3°K (ver figuras 4.20 e 4.21). Através de um programa de computação adequado (28) foram calculados o tempo de relaxação e energia de ativação para as duas bandas (ver tabela V). A área integrada das bandas apresenta uma típica dependencia linear com o campo elétrico de polarização.

As figuras 4.22 e 4.23 mostram o gráfico do logarítmo do tempo de relaxação versus o inverso da temperatura, indicando um processo clássico de ativação térmica.

Quando a amostra de sodalita natural azul é branqueada a 450°C por cerca de uma hora, a área integrada das bandas de ITC aumentam por um fator de aproximadamente 1,8. Mas a área das bandas diminui quando a amostra é exposta a raios-x. As figuras 4.24 e 4.25 mostram um gráfico da área (em unidades arbitrárias, U.A.) veru

Fig. 4.22 - Variação do tempo de relaxação com a temperatura para a banda de ITC a $49,3^\circ \text{K}$.

Fig. 4.24 - Variação da área integrada da banda de ITC com o tempo de irradiação com raios-x.

Fig. 4.25 - Decaimento da área da banda de ITC
com o tempo de exposição a raios-x.

sus tempo de irradiação com RX, W, 90, 10.

TABELA V* - RESULTADOS DAS MEDIDAS DE ITC

BANDA A 49,3° K						
AMOSTRA	V _p (Volts)	T _p (°K)	T _m (°K)	H (meV)	τ ₀ (seg)	b (°K/seg)
azul	400	65	50,0	138	0,7x10 ⁻¹²	0,03
azul	600	65	49,4	119	7,1x10 ⁻¹¹	0,02
azul	800	65	50,0	125	1,4x10 ⁻¹¹	0,03
azul	1000	65	49,5	138	0,5x10 ⁻¹²	0,03
branca	400	65	49,7	116	1,0x10 ⁻¹⁰	0,03
branca	600	65	49,3	114	1,2x10 ⁻¹⁰	0,03
branca	800	65	47,0	109	4,5x10 ⁻¹⁰	0,02
branca	1000	65	49,3	112	2,4x10 ⁻¹⁰	0,02
H = (121 ± 9) meV, τ ₀ ~ 10 ⁻¹⁰ seg						
BANDA A 19,9° K						
AMOSTRA	V _p (Volts)	T _p (°K)	T _m (°K)	H (meV)	τ ₀ (seg)	b (°K/seg)
azul	400	65	18,7	26	3,7x10 ⁻⁶	0,05
azul	600	65	19,7	31	0,4x10 ⁻⁶	0,04
azul	800	65	19,9	38	2,0x10 ⁻⁸	0,03
azul	1000	65	19,8	35	1,6x10 ⁻⁷	0,03
branca	400	65	19,8	27	2,8x10 ⁻⁶	0,04
branca	600	65	20,4	33	1,0x10 ⁻⁷	0,04
branca	800	65	19,9	24	1,6x10 ⁻⁵	0,05
branca	1000	65	21,0	30	2,3x10 ⁻⁷	0,02
H = (30 ± 4) meV, τ ₀ ~ 10 ⁻⁶ seg						

Se a amostra é submetida a tratamento térmico a 200° C por até 200 horas (TT 200° C/200 h), a área integradas das bandas

*Ver definição de V_p, T_p, H, τ₀ e b na secção 2.3. T_m é a temperatura do pico da banda.

crece novamente, tornando-se insensíveis a um tratamento térmico a 450°C por 2 horas (TT $450^{\circ}\text{C}/2$ horas). Os valores da energia de ativação e tempo de relaxação permanecem dentro dos valores apresentados na tabela IV. Na tabela V apresentamos os resultados experimentais do que foi exposto acima.

TABELA VI - VARIAÇÃO DAS ÁREAS DAS BANDAS DE ITC COM IRRADIAÇÃO COM RAIOS-X E TRATAMENTOS TÉRMICOS

CONDIÇÕES DA AMOSTRA	ÁREA DA BANDA DE ITC A $49,3^{\circ}\text{K}$ (U.A.)	ÁREA DA BANDA DE ITC A $19,9^{\circ}\text{K}$ (U.A.)
Natural	320	105
TT $450^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$	540	190
$t_i = 3\text{ min}$	330	115
$t_i = 8\text{ min}$	320	95
$t_i = 13\text{ min}$	235	80
$t_i = 20\text{ min}$	220	70
$t_i = 30\text{ min}$	200	65
TT $200^{\circ}\text{C}/10\text{ h}$	330	110
TT $200^{\circ}\text{C}/200\text{ h}$	370	125
TT $450^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$	360	125

4.3.2 - Entre temperaturas de nitrogênio líquido e ambiente, o espectro de ITC da sodalita apresenta duas bandas parcialmente superpostas a 156°K e 176°K e uma terceira, bastante larga, a 266°K , todas muito intensas. Essas três bandas, por se mostrarem insensíveis a tratamentos térmicos a 450°C ou a exposição a raios-x, não foram objeto de estudo detalhado. No entanto, a alta polarizabilidade das mesmas sugeriu que fizéssemos medidas de condutividade elétrica, que serão descritas na seção seguinte.

4.4 - Resultados de Medidas de Condutividade Elétrica DC

As medidas de condutividade elétrica foram feitas no intervalo de temperaturas entre nitrogênio líquido e 500° C, em amostras de sodalita natural, branqueadas e irradiadas com RX,W,90, 10,5.

Utilizando a montagem do esquema da figura 3.5, e aplicando uma tensão V_0 ao circuito, mediu-se a corrente $I(T)$ em função da temperatura. O valor da condutividade elétrica $\sigma(T)$ foi obtida através da lei de Ohm:

$$\sigma(T) = \frac{I(T) \cdot d}{V_0 A}$$

sendo d a espessura da amostra ($\sim 0,5$ mm) e A a área dos eletrodos ($\sim 0,9$ cm²).

Após um levantamento da linearidade da corrente I com a tensão aplicada V , para temperaturas de 18° C e 470° C (ver figura 4.26), foi escolhida a tensão de trabalho V_0 igual a 20 volts.

O comportamento da condutividade elétrica com a temperatura se mostrou insensível aos tratamentos térmicos até 500° C e à exposição a raios-x. A figura 4.27 mostra uma curva típica do logaritmo do produto da condutividade elétrica pela temperatura versus o inverso da temperatura.

Admitindo que a condutividade elétrica dependa da temperatura através de uma equação do tipo (ver secção 2.4)

$$\sigma \cdot T = A e^{-E/kT}$$

pode-se notar a existência de três regiões (I, II e III) com energias de ativação distintas:

Fig. 4.26 - Gráficos corrente contra tensão

REGIÃO	E (eV)
I	0.02
II	0.32

A mudança brusca da condutividade elétrica entre as regiões I e II sugere um estudo mais detalhado, e que está sendo desenvolvido pelo grupo de Ressonância Magnética do DFCM, utilizando a técnica de RNM pulsado. Com esta técnica é possível estudar a mudança da mobilidade com a temperatura dos átomos de Na e Al através de medidas de tempos de relaxação.

4.5 - Resultados das Medidas de Ressonância Nuclear Magnética

O espectro de RNM da sodalita natural apresenta uma única linha de ressonância do Na^{23} e uma linha do Al^{27} , tanto à temperatura ambiente quanto à temperatura de hélio líquido bombeado (1.5°K). O espectro é isotrópico e insensível a tratamentos térmicos a 450°C (ver figuras 4.28 e 4.29).

Os valores medidos de γ são 11.262 ± 0.002 para o Na^{23} e 11.094 ± 0.002 para o Al^{27} , com larguras de linha (7.0 ± 0.2) gauss e (8.0 ± 0.2) gauss respectivamente.

O espectro apresenta também uma linha com $\gamma = 11.313 \pm 0.002$, que foi atribuída ao Cu^{63} das espiras da bobina da amostra.

Fig. 4.29 - Linhas de RNM do Na^{23} e Al^{27} da sodalita natural a 1.5 °K.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO

5.1 - Correlação entre os Resultados Experimentais - Discussão

Apresentamos no capítulo anterior os resultados das várias técnicas que usamos para estudar a sodalita. Vimos que o espectro de RPE da amostra natural azul, sem qualquer tratamento, apresenta uma linha e com $g = 2.011$ (linha A, figura 4.1), enquanto que o espectro de absorção óptica apresenta, na região visível, duas bandas de absorção a 600 nm e 645 nm (figura 4.15), e que são as responsáveis pela cor azul. A linha A e as bandas de absorção desaparecem simultaneamente quando a amostra é tratada termicamente, indicando portanto uma correlação entre ambas. O decaimento térmico da linha A ocorre por dois processos: um mais rápido, com energia de ativação térmica de (1.2 ± 0.1) eV e outro mais lento, com energia de ativação de (1.56 ± 0.05) eV. Esses valores são iguais, dentro do erro experimental, às energias de ativação térmicas das bandas ópticas a 654 nm e a 600 nm, isto é, (1.3 ± 0.1) eV e (1.6 ± 0.1) eV respectivamente. Além dos valores das energias de ativação, os valores dos tempos de relaxação e meia-vida também são bastante semelhantes (tabelas II e IV). A semelhança entre esses valores sugere que o centro de cor da amostra natural é também um centro paramagnético e responsável pela linha A.

A irradiação com raios-X sobre uma amostra branqueada a 450° C resulta na formação de um centro paramagnético (linha C do espectro de RPE, figura 4.4) cujas características como fator g , largura de linha e energias de ativação térmica (dois processos

também) são idênticas às da linha A. Além disso, ocorre a recuperação simultânea das bandas ópticas e da cor azul, sugerindo que a linha A e a linha C do espectro de RPE são provenientes do mesmo centro paramagnético. Em outras palavras, o centro de cor presente na amostra natural pode ser produzido artificialmente com raios-X. Isso nos leva a considerar a hipótese de que o centro de cor da amostra natural tenha sido produzido por radiação de fundo natural.

O fato de a linha A (ou linha C) não apresentar desdobramento hiperfino sugere que o centro paramagnético é formado numa posição da rede cristalina que fica distante de íons que possuem spin nuclear com abundância isotópica natural grande. Na sodalita, esses íons podem ser o Na^{23} , com spin nuclear 3/2 e abundância isotópica de 100%, ou o Al^{27} com spin nuclear 5/2 e abundância de 100%. Há ainda o Si^{29} com spin nuclear 1/2, mas a abundância deste isótopo é de somente 4,7%. Esse fato sugere então que o centro paramagnético deva estar altamente localizado ou nos íons de O ou nos íons de Si. Ainda mais, o fator g sendo igual a 2.011, Δg^* é positivo, indicando que o centro paramagnético é um centro de buraco.

Alguns autores⁽¹⁵⁾ têm sugerido que o centro de cor presente na amostra natural seria devido à formação de partículas coloidais de Na, sendo então a linha do espectro de RPE com $g=2.011$ devido aos elétrons de condução. Essas partículas coloidais se formariam devido à coagulação de centros F. Esse modelo, no entanto, não é consistente com nossos resultados experimentais porque:

- a) o centro paramagnético responsável pela cor azul pode ser produzido independentemente da presença prévia de centros F.

* $\Delta g = g - g_e$, onde $g_e = 2.0023$ é o fator g para o elétron livre.

b) não observamos qualquer variação brusca na largura de linha das linhas A ou C quando uma amostra de sodalita foi aquecida (na cavidade ressonante) até 140°C . Se a linha A (ou C) fosse devido a elétrons de condução, a largura de linha deveria sofrer uma variação brusca à temperatura de fusão do sódio, isto é, a 97°C , como foi observado por Vitol⁽⁴²⁾ e colaboradores (ver figura 5.1) em colóides de Na em NaCl. Tampouco verificamos o desaparecimento da linha A (ou C) à temperatura de fusão do sódio, como diz ter observado Hassib⁽¹⁴⁾.

Fig. 5.1 - Variação da largura da linha de RPE de elétrons de condução de Na coloidal em NaCl (Vitol e colaboradores)

c) o espectro de ressonância nuclear magnética apresenta, mesmo à temperatura ambiente, somente uma linha com largura de 7 gauss devido ao Na^{23} fixo na rede

(ver figura 4.28). Se na amostra estivessem presentes partículas coloidais de Na, o espectro deveria apresentar também uma linha estreita devido aos Na coloidais, semelhante ao espectro observado por Knutson⁽⁴³⁻⁴⁴⁾ e colaboradores do Li coloidal em cristais de LiF (figura 5.2), irradiados com neutrons. Na

Fig. 5.2 - Espectro de RNM do Li em cristal de LiF
(Knutson e colaboradores)

figura 5.2, aparece claramente o deslocamento da linha do sódio coloidal devido à interação do seu spin nuclear com os elétrons de condução dos clusters metálicos, isto é, o deslocamento de Knight (Knight Shift).

Bershchov⁽¹¹⁾ e colaboradores propõem que o centro de cor responsável pela cor azul da sodalita natural seja devido a presença do radical SO_4^- substituindo o Cl^- . Esse modelo também não é consistente com nossas observações experimentais, já que as análises químicas da sodalita brasileira não indicam a presença de enxofre. Além disso, os autores não observam o sinal de RPE do SO_4 (na mesma rede hospedeira, isto é, sodalita) à temperatura ambiente, mas somente a 77°K , e nós observamos a li

nha A (ou C) desde 4.2° K até 413° K.

O efeito dos raios-X sobre uma amostra branqueada a 450° C é produzir, além do centro de cor, mais dois centros paramagnéticos: centros D e E (ver figura 4.4). O centro E possui um comportamento bastante original que é a variação angular da intensidade das linhas apesar de o fator g, a largura de linha e a separação entre as componentes do conjunto não apresentarem variação angular observável experimentalmente (ver figura 4.7). Centro paramagnético com comportamento semelhante já foi também observado por Scavarda⁽⁴⁵⁾ e Olivieri⁽⁴⁶⁾ em cristais de KCN irradiado com raios-X. Observação de um centro idêntico foi feito por Magon⁽⁴⁷⁾ em cristais de NaCN irradiado. No entanto, não foi encontrado qualquer menção a esse tipo de centro nos trabalhos publicados sobre sodalita.

É possível que esse centro tenha se formado na sodalita natural, mas devido ao pequeno valor de sua meia-vida (cerca de um ano à temperatura ambiente) não foi observado nas amostras naturais.

O centro E possivelmente seja formado por alguma impureza ou radical livre, sem spin nuclear, com um único elétron magnético, com momento angular zero ou totalmente quenchado, que esteja no sítio do Cl^- , interagindo assim com os spins nucleares $I = 3/2$ dos quatro íons de Na^+ vizinhos. O espectro de RPE de um centro assim formado seria composto de 13 linhas de interação hiperfina, o que está de acordo com nossas observações experimentais. O pequeno valor do parâmetro de interação hiperfina pode ser entendido com base nesse modelo, pois o elétron magnético tem sua função de onda mais localizada sobre o íon ou radical de origem do que no caso de um elétron aprisionado na vacância do Cl^- , que tem sua função de onda mais espalhada pelo cristal e portanto, interagindo mais fortemente com os spins nucleares dos sódios vizinhos.

O fato da largura de linha aumentar com a diminuição da temperatura sugere que o centro E possa estar animado de movimento, de modo semelhante ao observado em centros F em KCN.

Quando a amostra é branqueada a 700°C e irradiada com raios-X, ela apresenta também um centro paramagnético (linhas G da figura 4.14) que possui uma banda de absorção óptica em 530 nm (ver figura 4.19). Centro semelhante já foi observado em sodalita natural e artificial por vários autores^(6,8,9). Tal centro, responsável pelo fotocromismo da sodalita, pode ser identificado como sendo um elétron aprisionado numa vacância do Cl^- , isto é, um centro F.

É interessante salientar que a presença do centro F parece excluir a presença do centro E (mas não do centro de cor ou centro D). Esse fato reforça a hipótese de que o centro E seja formado por uma impureza ou radical substitucional ao Cl^- . O tratamento térmico a 700°C provavelmente expulsa essa impureza ou radical da rede cristalina, deixando uma vacância. Ou então, o tratamento térmico a 700°C favorece a formação de alguma reação, combinando a impureza ou radical, formando assim um defeito molecular. Haveria ainda a possibilidade de, durante o tratamento térmico a 700°C , ocorrer alguma difusão para dentro da amostra, com a consequente criação de vacâncias. Mas essa hipótese foi descartada já que o tratamento térmico feito em atmosfera de argônio ou em vácuo leva ao mesmo espectro de RPE.

O espectro de ITC da sodalita apresenta dois picos de relaxação (figuras 4.20 e 4.21) a $49,3^{\circ}\text{K}$ e a $19,9^{\circ}\text{K}$ com energias de ativação térmica de 121 meV e 30 meV, respectivamente. Van den Brom⁽¹⁴⁾ e colaboradores também observaram picos de relaxação semelhantes em sodalita natural. Nossos resultados indicam que as duas bandas são provenientes de dois processos diferentes de relaxação do mesmo centro dipolar, já que as áreas integradas das bandas se-

guem o mesmo comportamento diante de tratamentos térmicos ou à exposição aos raios-X (figuras 4.24 e 4.25).

A existência do centro dipolar parece estar ligada à destruição dos centros D e/ou E, e não à destruição do centro de cor como sugere Van den Brom⁽¹⁴⁾ (ver Tabela V). Essa hipótese está assentada no fato experimental de as áreas das bandas (proporcionais à concentração de centros dipolares) diminuírem com a exposição aos raios-X e aumentarem quando a amostra é tratada termicamente a 200° C. A essa temperatura o centro de cor é bastante estável (a meia-vida para o processo mais rápido de decaimento térmico da linha A (ou C) do espectro de RPE é da ordem de 3000 horas a 200° C), não justificando portanto, o crescimento das bandas de ITC às expensas do centro de cor. Possivelmente o centro E cede (ou recebe) carga através do tratamento térmico a 200° C, para a formação do centro dipolar, tornando-se assim diamagnético. Por efeito dos raios-X, essa carga retorna ao centro E, destruindo o centro dipolar.

Outro fato importante é que as bandas de ITC desaparecem se a amostra é aquecida a temperaturas da ordem de 700° C, provavelmente porque o radical ou impureza que dá origem ao centro E e que também participa da formação do centro dipolar, é expulso da rede ou se combina para formar um centro molecular. O tratamento a 700° C elimina o radical ou impureza que produz o centro E, eliminando desse modo o fornecedor de cargas necessárias à formação do centro dipolar.

5.2 - Defeitos da Rede Cristalina da Sodalita^(48,49)

Quando estudamos minerais naturais, um certo cuidado deve ser tomado em relação às impurezas, pois durante o processo de formação do cristal, a natureza tem à sua disposição uma quantidade razoável de elementos, e não somente aqueles que são necessá-

rios à sua formação. Aliás, em minerais naturais a presença de impurezas deve ser considerada uma regra e não uma exceção. No entanto, a simetria da estrutura cristalina seleciona naturalmente as possíveis impurezas que podem fazer parte do cristal, e portanto, a natureza dos defeitos presentes numa determinada estrutura pode ser avaliada com um certo grau de certeza.

Na estrutura cristalina da sodalita, os defeitos mais comuns que podem ocorrer são:

- a) vacância do íon Cl^-
- b) o íon Cl^- pode ser substituído por OH^- , O_2^- , SO_4^- , S^{2-} , S_3^- , CO_3^- , Br^- , I^- , etc.
- c) vacâncias de Al^{3+} e Si^{4+}
- d) vacâncias de O^{2-}
- e) oxigênio intersticial, que pode estar completamente livre da estrutura do aluminosilicato ou então estar ligado a ela por uma só ligação
- f) Si^{4+} substituído por Al^{3+} é um defeito bastante comum uma vez que não há alternância rigorosa na estrutura da sodalita, entre os íons de Si e Al. Eles estão distribuídos em suas posições de uma forma aleatória.
- g) existe ainda a possibilidade de substituições isomorfas, tais como:
 - g.1 - dois íons Al^{3+} por um íon Mg^{2+} e um íon Si^{4+}
 - g.2 - um íon Na^+ e um íon Si^{4+} substituídos por um íon Ca^{2+} e um íon Al^{3+}
 - g.3 - um íon Na^+ e um íon Al^{3+} por um íon Ca^{2+} e um Mg^{2+}

- g.4 - um íon Si^{4+} substituído por um íon K^+ e um Al^{3+} quando houver na rede espaços vazios que caibam o K^+
- g.5 - um íon Si^{4+} substituído por um íon Ge^{4+} ou um íon Al^{3+} substituído por um íon Ga^{3+} .

Na próxima secção, faremos uso de alguns desses defeitos e da discussão dos resultados experimentais, apresentando um modelo para o centro de cor.

5.3 - Conclusões

Como foi discutido na secção 5.1, nossos resultados experimentais indicam que o centro de cor responsável pela cor azul da sodalita deve ser um centro localizado na rede do aluminossilicato. Dos defeitos apresentados na secção anterior, dois deles acreditamos estarem ligados com a existência do centro de cor:

- a) os íons de Si^{4+} e Al^{3+} não obedecem alternância rigorosa de suas posições na rede cristalina, de modo que um íon de silício pode ser substituído por um íon de alumínio e vice-versa (ver esquema da figura 5.3 uma rede do aluminossilicato simplificada), não havendo necessidade de compensação de carga localizada próximo à substituição (como sugere Van dem Brom) pois a com-

Fig. 5.3 - Rede simplificada do aluminossilicato com íons de silício substituído por alumínio e vice-versa.

pensação é feita no total, havendo pois equilíbrio de cargas. A presença desse defeito em sodalita natural foi confirmado por Bershchov e colaboradores.

- b) a presença de oxigênio intersticial ligado à rede de aluminossilicato por uma só ligação. Esse defeito pode ser produzido por raios-x, que arrancam um elétron de um oxigênio da rede, quebrando uma das ligações e deslocando-o para uma posição intersticial.

Parte de nossas observações experimentais podem ser compreendidas com base na presença dos dois defeitos acima. O buraco deixado pelo elétron no oxigênio intersticial é o responsável pelo paramagnetismo e cor da amostra natural (bandas de absorção óptica a 600 nm e 645 nm e linhas A ou C do espectro de RPE). Esse centro pode, por um lado, ser formado próximo à dois íons de alumínio e, no outro extremo, ser formado próximo a dois íons de silício (ver esquema figura 5.4).

Fig. 5.4 - Modelo para o defeito responsável pelo centro de cor na sodalita.

Como a densidade de cargas positivas é maior nas proximidades de dois íons de silício, o centro formado próximo aos íons de alumínio é mais estável, ou seja, sua energia de ativação térmica é maior. Esse modelo está de acordo com nossa observação experimental de presença de duas bandas de absorção óptica ligadas à cor azul bem como de haver dois processos de decaimento térmico das li

nhas A e C do espectro de RPE.

A hipótese de o buraco estar ligado a um oxigênio intersticial e não a um oxigênio da rede está assentada no fato de não termos observado interação hiperfina com núcleos de alumínio. Bershchov tem observado um centro de oxigênio em sodalita natural cujo espectro de RPE é composto por onze linhas, que é atribuído a um buraco ligado a um oxigênio de rede, interagindo com dois núcleos de alumínio.

O elétron liberado pelo oxigênio deve ser provavelmente aprisionado pela impureza ou radical substitucional ao íon cloro, destruindo seu caráter dipolar elétrico e tornando-o paramagnético, criando assim o centro E. Qual é essa impureza ou radical, não podemos afirmar com certeza. Sabemos, por exemplo, que das impurezas detectadas pelas nossas amostras, isto é, Fe, Cu, Mg, Ca e K, nenhuma delas normalmente poderia ocupar o sítio de um Cl^- . Resta a possibilidade de ser uma impureza ou radical composta por átomos com número atômico menor que dez, posto que não são tão facilmente detectadas pelos métodos que temos disponíveis. Assim, dessas impurezas, excluindo os que possuem spin nuclear diferente de zero e com abundância isotópica grande, restam carbono e oxigênio. Poder-se-ia pensar em alguma combinação de ambos como CO_2^- , CO_3^- , etc., mas os resultados de espectroscopia de infravermelho* não indicam a presença de tais radicais simultaneamente a presença dos centros E. Uma banda que poderia ser devido a CO_2 aparece somente quando a amostra é tratada a 700°C em vácuo, mas nestas condições o centro E é destruído, dando lugar ao centro F.

Quanto às medidas de condutividade elétrica, verificamos que a condutividade da sodalita é maior que a condutividade de halogenetos alcalinos - um fator de 10^3 em relação ao NaCl . Para de-

*Comunicação privada - Prof. Sergio Zilio (tese de doutoramento)

terminar que íon (ou íons) é responsável por essa condutividade, medidas usando a técnica de RNM pulsado estão sendo feitas nos núcleos de Na^{23} e Al^{27} cujos resultados serão objeto de trabalho posterior.

ANEXO I

DATAÇÃO DA SODALITA NATURAL BRASILEIRA POR RPE

A radiação natural existente no ambiente pode produzir, num sólido, defeitos na rede cristalina que podem ser paramagnéticos. A concentração desses defeitos numa amostra natural é proporcional a dose de radiação recebida e portanto, ao tempo que a amostra ficou exposta, isto é, à sua idade geológica.

Se o defeito criado pela radiação é paramagnético, é possível determinar sua concentração medindo a intensidade da linha a ele associado no espectro de RPE.

O método de datação por RPE consiste em expor a amostra natural à radiação produzida em laboratório (radiação γ do ^{60}Co , raios-X, etc.) e acompanhar o crescimento da intensidade do sinal de RPE em função do tempo de irradiação. Se I_0 é a intensidade do sinal da amostra natural, I é a intensidade do sinal após um tempo de irradiação t e supondo que a concentração de defeitos produzidos pela radiação (I) seja proporcional ao tempo de exposição (dose), podemos escrever

$$I = I_0 (1 + t/t_0) \quad (A_1-1)$$

onde t_0 é o tempo que a amostra (partindo de uma concentração zero de defeitos) deveria ficar exposta a radiação artificial para que a intensidade do sinal de RPE fosse igual a I_0 (ver figura A₁-1).

A idade T da amostra pode ser determinada estimando-se a dose natural, por unidade de tempo, recebida em seu local de origem, D_{nt} e medindo-se, com algum método independente, a dose de radiação artificial D_0 que a amostra receberia num tempo t_0

$$D_0 = T \cdot D_{nt} \quad (A_1-2)$$

Em nossas experiências com a sodalita temos usado raios-X produzidos por um tubo de tungstênio operando com 90kV e 10 mA,

Fig.A₁-1-Crescimento da intensidade da linha de RPE da amostra natural em função do tempo de irradiação com raios-X.

apesar de que a radiação mais indicada para essas medidas ser a radiação γ do ^{60}Co (ver referência 50).

Foi feito um levantamento do crescimento da intensidade da linha A do espectro de RPE da amostra natural (ver figura 4.1) com o tempo de exposição aos raios-X (ver figura A₁-1). Extrapolando-se a curva experimental (a parte linear) até I igual a zero, obtem-se o valor de t_0 como sendo igual a 6,5 minutos. A esse tempo t_0 corresponde uma dose de 13 krads, para uma amostra cuja área é de $0,35 \text{ cm}^2$. Sendo a dose natural, Dnt, da ordem de 0.1 rad por ano⁽⁵¹⁾, a idade da amostra é cerca de 130.000 anos. Devemos ressaltar, entretanto, que o valor de Dnt deve ser obtido com certo cuidado (ver referência 52) através de calibração com outros métodos como o do ^{14}C , termoluminescência, etc... e que não foi feito em nosso caso, sendo portanto, o valor da idade obtido não muito preciso.

ANEXO II

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Medir a condutividade elétrica em monocristais de sodalita, em particular na direção (111). Nessa direção a estrutura cristalina apresenta "canais" através dos quais possivelmente a mobilidade iônica possa ser bastante alta.
2. Medidas usando a técnica de ENDOR pode ajudar a esclarecer o comportamento do centro E, através de um melhor conhecimento de seu ambiente local dentro da rede da sodalita.
3. Um estudo comparativo do comportamento do centro E em cristais de sodalita, NaCN e KCN poderá ser útil para uma compreensão do centro E e de seu comportamento em cristais hospedeiros diferentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TAYLOR, M.J., MARSHALL, D.J., FORESTER, P.A. e MC LAUGHLAN, S.D., Radio Eletron. Eng. 40, 17 (1970).
2. BORGSTRÖM, L., Geol. För. Förh. 23, 563 (1901).
3. VREDEMBRUG, E., Rec. Geol. Survey of India 31, 43 (1904).
4. WALKER, T.L. e PARSONS, A.L., Univ. of Toronto Geological Series 20, 5 (1925).
5. IVAN LEE, O., Am. Mineral. 21, 764 (1936).
6. MEDVED, D.B., Am. Mineral. 39, 615 (1954).
7. KIRK, R.D., Am. Mineral. 40, 22 (1955).
8. HODGSON, W.G., BRINEN, J.S. e WILLIAMS, E.F., J. Chem. Phys. 42, 3719 (1967).
9. MC LAUGHLAN, S.D. e MARSHALL, D.J., Phys. Letters. 32A, 343 (1970).
10. MC LAUGHLAN, S.D. e MARSHALL, D.J., J. Phys. Chem. 74, 1359 (1970).
11. BERSHOV, L.V., MARTIROSYAN, V.O., PLATONOV, A.N. e TATASHAHAN, A.N., Neorganisch. Mater. 5, 1780 (1969).
12. BALLENTYNE, D.W.G. e BYE, K.L., J. Phys. D: Appl. Phys. 3, 1438 (1970).
13. ACCORSI, A., DEBRON, G., LEGRAND, A.P. e MAURY, R., C.R. Acad. Sc. Paris 271, 1930 (1970).
14. VAN DEN BROM, W.E., KERSSSEN, J. e VOLGER, J., Physica 77, 1 (1974).
15. HASSIB, A., BECKMAN, O. e ANNERSTEN, H., J. Phys. D: Appl. Phys. 10, 771 (1977).
16. KITTEL, C., Introduction to Solid State Physics - Wiley (1966).

17. SEITZ, F., Rev. Mod. Phys. 18, 384 (1946).
18. SEITZ, F., Rev. Mod. Phys. 26, 7 (1954).
19. DEKKER, A.J., Solid State Physics - Prentice-Hall (1957).
20. POOLE JR., C.P., Electron. Spin Resonance. Interscience Publishers (1967).
21. ABRAGAM, A. e BLEANEY, B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions, Oxford, Clarendon Press (1970).
22. LOW, W., Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Physics, Supplement 2 (1960).
23. FARACH, H.A. e POOLE JR., C.P., The Theory of Magnetic Resonance, Wiley - Interscience (1972).
24. BALLHAUSEN, C.J., Introduction to Ligand Field Theory, Mc Graw-Hill (1962).
25. ABRAGAM, A. e PRICE, M.H.L., Proc. Roy. Soc. A, 205, 135 (1951).
26. BLEANEY, B. e STEVENS, K.W.H., Repts. Prog. Phys., vol. 16, 108 (1953).
27. BUCCI, C., CAPPELLETTI, R., FIESCHI, R., GUIDI, G. e PIROLA, L., Supp. il Nuovo Cimento, IV, 607 (1966).
28. LI, M.S., Tese de Doutorado, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP (1978).
29. AZAROFF, L.V., Introduction to Solids, Mc Graw-Hill (1960).
30. BROWN, F.C., Physics of Solids - Benjamin (1967).
31. GALLO, N.J.H., Tese de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP (1979).
32. SEITZ, F., The Modern Theory of Solids, Mc Graw-Hill (1940).
33. ABRAGAM, A., The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, Clarendon Press (1961).

34. SLICHTER, C.P., Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row (1963).
35. ANDREW, E.R., Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge University Press (1955).
36. BOYCE, J.B. e HUBERMAN, B.A., Physics Reports, 51, 190 (1979).
37. PAULING, L., Z. Krist. 74, 213 (1930).
38. DANNA, J.D., Manual de Mineralogia, vol. 2, Tradução de Ao Livro Técnico e Editora da USP (1969).
39. VAN DER WEID, J.P., Rev. Bras. Fís. 6, 1 (1976).
40. SOUZA, D.P., Tese de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP (1980).
41. TAYLOR, M.J., MARSHALL, D.J. e EVANS, H., J. Phys. Chem. Solids 32, 2021 (1971); HENDERSON, C.M.B. e TAYLOR D., Spectrochim. Acta 33A, 283 (1977); STROUD, C.E., STENCEL, J.M. e TODD JR., L.T., J. Phys. Chem. 83, 2378 (1979); BADRINARAYAN, M.K., STENCEL, J.M. e TODD JR., L.T., J. Phys. Chem. 84, 456 (1980); ARIAI, J. e SMITH, S.P.P., J. Phys. C: Solid State Phys. 14, 1193 (1981).
42. VITOL, A. Ya., KHARAKHASHYAN, E.G., CHERKOSOV, F.G. e SHVARTS, K.K., Soviet Phys. Solid St. 13, 1787 (1972).
43. KNUTSON, C.D, HOOPER, H.O. e BRAY, P.J., J. Phys. Chem. Solids 27, 147 (1966).
44. RING, P.J., O'KEEFE, J.G. e BRAY, P.J., Phys. Rev. Lett. 1, 453 (1958).
45. SCAVARDA, L.C., Tese de Doutorado, PUC, Rio de Janeiro (1976) e comunicação privada.
46. OLIVIERI, C.A., comunicação privada.

47. MAGON, C., comunicação privada.
48. BRAAG, L., CLARINGBULL, G.F. e TAYLOR, W.H., Crystal Structures of Minerals - The Crystalline State, vol. IV, Cornell University Press (1965).
49. PAULING, L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press (1960).
50. IKEYA, M., Nature, 255, 48 (1975).
51. IKEYA, M. e MASCARENHAS, S., Anais do II Simpósio Nipo Brasileiro de Ciências e Tecnologia (1980).
52. MASCARENHAS, S., BAFFA FILHO, O. e IKEYA, M., Amer. J. An-trop.- aceito para publicação.