

Espodumênio Brasileiro Natural e Tratado: Um Estudo dos Centros de Cor e Coloração Artificial

Guilherme Osvaldo Dias

Orientador: Prof. Klaus Krambrock

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a
obtenção do grau de Mestre em ciências.

Belo Horizonte, outubro de 2002.

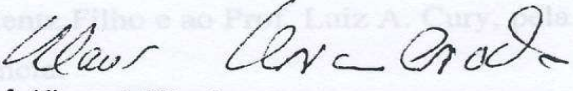



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Curso de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

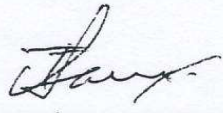
Telefone (xx) (31) 3499 5637
(xx) (31) 3499 5633
Fax (xx) (31) 3499 5688
(xx) (31) 3499 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

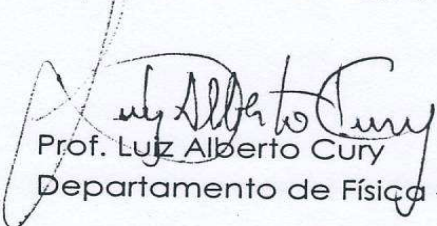
A presente dissertação, intitulada **"ESPODUMÊNIO BRASILEIRO NATURAL E TRATADO: UM ESTUDO DOS CENTROS DE COR E COLORAÇÃO ARTIFICIAL"** de autoria de **GUILHERME OSVALDO DIAS**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em 30 de outubro de 2002.

Belo Horizonte, 30 de outubro de 2002.


Prof. Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock
Presidente da Comissão
Departamento de Física/UFMG


Prof. Flávio Orlando Plentz Filho
Departamento de Física - UFMG


Prof. José Francisco de Sampaio
Departamento de Física - UFMG


Prof. Luiz Alberto Cury
Departamento de Física - UFMG

Agradecimentos

A toda equipe do Laboratório de Ressonância Paramagnética: Maurício, Digeórgia, Simone, Edvar, Olival, José Geraldo, Henrique, Flávia, Prof. Klaus, Kassílio, pela terna amizade.

Em especial ao Prof. Klaus e ao amigo Kassílio, pelo inestimável apoio, sem o qual nenhuma realização teria sido possível.

Ao Prof. Joachim Karfunkel, pelo fornecimento das amostras.

Ao Prof. Flávio O. Plentz Filho e ao Prof. Luiz A. Cury, pela disponibilidade para as medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Aba I. Cohen Persiano, ao Willian e a toda a equipe do Laboratório de Microsonda e Microanálises, pelas análises químicas do espodumênio.

À minha esposa Flávia e aos meus filhos Pedro Ivo e Ana Clara, pela compreensão, força e apoio.

Dedicatória

Dedico todo este trabalho aos meus pais,
José Osvaldo e Divina Palmira Dias,
Sem os quais não estaria aqui,
Brindando à beleza.

Índice

| | |
|---|----|
| Resumo:..... | i |
| Abstract:..... | ii |
| Capítulo 1: Introdução | 1 |
| Capítulo 2: O Espodumênio | 3 |
| 2.1: Ocorrência e propriedades mineralógicas | 3 |
| 2.2: Propriedades físicas e ópticas | 4 |
| 2.3: Cristalografia | 5 |
| 2.4: Centros de cor | 8 |
| Capítulo 3: Técnicas Experimentais | 13 |
| 3.1: Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) | 13 |
| 3.1.1: Os Fundamentos | 13 |
| 3.1.2: O Hamiltoniano de Spin | 16 |
| 3.1.3: Interação Zeeman Eletrônica | 18 |
| 3.1.4: Interação Fina | 19 |
| 3.1.5: Interação Hiperfina | 20 |
| 3.1.6: O Espectrômetro de EPR | 22 |
| 3.2: Absorção Óptica | 25 |
| 3.3: Luminescência | 26 |
| Capítulo 4: Resultados Experimentais | 29 |
| 4.1: Preparação e Tratamentos das Amostras | 29 |
| 4.2: Análise por Microsonda Eletrônica | 31 |
| 4.3: Absorção Óptica | 32 |
| 4.4: Fotoluminescência | 47 |
| 4.5: Ressonância Paramagnética Eletrônica | 53 |
| Capítulo 5: Discussão | 63 |
| Capítulo 6: Conclusões | 67 |
| Referências:..... | 69 |

Resumo

O presente trabalho teve como propósito correlacionar as cores em variedades de espodumênio gema, oriundas de Minas Gerais, com seus causadores (centros de cor) a fim de estabelecer modelos seguros para esses centros de cor e sugerir tratamentos para a melhoria e variação da cor dessas gemas. Foram estudadas as variedades amarela, verde (hiddenita) e rosa (kunzita). O espodumênio tem fórmula química LiAlSiO_4 e simetria monoclinica com quatro moléculas por célula unitária.

Para o estudo da cor e os centros causadores utilizamos as técnicas Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), fotoluminescência e absorção ótica em amostras naturais, tratadas termicamente e com irradiação gama de alta dosagem.

A análise das dependências angulares dos espectros de EPR nas amostras de espodumênio se mostrou extremamente complicadas devido a baixa simetria e devido às inúmeras linhas de Mn^{2+} e Fe^{3+} . A análise das transições de EPR do Fe^{3+} foi feita para os planos cristalinos *ab* e *ac*, permitindo uma clara identificação deste centro. Obtivemos os parâmetros do seu Hamiltoniano de spin e a identificação da simetria do sítio ocupado. O centro paramagnético, Fe^{3+} , pôde ser associado à cor amarela em espodumênios amarelos.

O Mn^{2+} , observado nos espectros de EPR, foi conclusivamente excluído de ser o causador da cor rosa nas kunzitas. Esta cor pode provavelmente estar associada ao Mn^{4+} que não foi identificado nos espectros de EPR. O centro Mn^{3+} poder ser responsável pela cor verde observada na kunzita após a irradiação gama.

O centro Cr^{3+} não se mostrou como simples causador da cor verde nas hiddenitas e além disso só pôde, surpreendentemente, ser observado através da técnica de fotoluminescência, provavelmente devido à baixa concentração de cromo em nossas amostras. Não podemos, entretanto, excluir outros centros de cor não-paramagnéticos, intrínsecos ou extrínsecos.

Abstract

In this work we propose to correlate the color of spodumene gem varieties with their color causing defect centers (color centers) and to suggest treatments to enhance and modify the color of these gems. Yellow, green (hiddenite) and pink (kunzite) spodumene varieties from Minas Gerais, Brazil, were investigated. The chemical formula of spodumene is $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ with monoclinic group symmetry and four molecules per unit cell.

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) was used to study the defect center structures and Photoluminescence (PL) and Optical Absorption (OA) the optical properties of natural and high-dose γ -irradiated samples. Furthermore, the same samples were also thermally treated and investigated.

The analysis of EPR angular dependences on spodumene samples is very complex due to the low symmetry of spodumene and great number of EPR transition lines related to Mn^{2+} and Fe^{3+} . The analysis of EPR transitions of Fe^{3+} was work out for *ab* and *ac* crystalline planes, giving a clear identification of this center. The spin Hamiltonian parameters were determined and the symmetry of the occupied site identified. The paramagnetic center Fe^{3+} was associated with the yellow color of yellow spodumene variety.

Mn^{2+} observed in EPR spectra in different local sites due to charge compensation was conclusively excluded as origin of pink color in kunzites. This color can be probably associated to the Mn^{4+} center, which was not observed in the EPR spectra. Mn^{3+} could be responsible for the green color observed after irradiation of kunzite.

The green color in hiddenites does not originate simply from Cr^{3+} centers. It is somewhat puzzling that it was not observed by EPR, probably because of low concentration of chromium in our samples and many EPR lines due to Mn^{2+} and Fe^{3+} . The Cr center was only detected through photoluminescence technique. However, we cannot exclude other intrinsic or extrinsic centers as possible candidates for color centers.

Capítulo 1

Introdução

Os *minerais* são definidos como materiais formados de elementos químicos ou compostos de elementos químicos compondo uma estrutura cristalina normalmente formada através de processos inorgânicos. Dos aproximadamente 3000 minerais conhecidos por volta de 70 podem ser classificados como espécies gema, sendo que a maior parte de todas as gemas conhecidas são de natureza mineral. No entanto um mineral de espécie gema só será considerado uma *gema* após passar pelos processos de corte e polimento. Os critérios mais importantes na avaliação de uma gema são *beleza*, *durabilidade* e *raridade*. Sendo beleza algo tão subjetivo os critérios para esse parâmetro são a cor, o brilho e a transparência da gema. Quanto à durabilidade avalia-se a dureza, a estabilidade (que diz respeito à capacidade da gema em manter sua cor) e a resistência mecânica da gema. Dentre essas características a que causa maior fascínio é sua cor, como consequência é a que mais importância tem na avaliação de uma gema.

A principal causa de cor nas gemas são impurezas, chamadas defeitos *cromóforos* (em geral metais de transição, sendo os mais comuns V, Fe, Cr, Mn), que normalmente existem na rede como substituintes de algum íon presente na fórmula química do cristal. Outra causa de cor em gemas são os centros de cor intrínsecos, que são imperfeições na rede cristalina, como vacâncias, que podem aprisionar um elétron ou um buraco, carência ou excesso de íons de um elemento em relação à quantidade requerida na fórmula química ou mesmo uma impureza que pode ocupar uma posição na rede onde houve uma distorção na rede cristalina [1]. Em todo caso um centro de cor, quando introduzido, é uma vacância de ânion que pode aprisionar um elétron (centro F) ou um buraco (centro V_k) e estes, como as impurezas cromóforas, podem sofrer transições na faixa óptica. Atualmente considera-se mais adequado utilizar o termo *centros de cor* para definir tanto impurezas cromóforas quanto os centros intrínsecos responsáveis pela cor nos cristais. Enfim, a cor nas gemas depende do número de coordenação do centro de cor – e sua interação com a rede cristalina – e simetria e, no caso de impurezas cromóforas, da identidade do metal de transição e seu estado de carga.

Em geral os centros de cor podem ser criados através de irradiação de alta energia (natural ou artificial) e destruídos através de aquecimento. Estes tratamentos

também podem mudar o estado de carga de determinada impureza cromófora ou mesmo criar distorções na rede cristalina do mineral provocando mudanças na cor da gema.

O Brasil, e em especial o estado de Minas Gerais, tem em seu território uma das maiores reservas de minerais de espécie gema do mundo e sua exploração é bastante intensa. No entanto este material é exportado em seu estado bruto, de baixo valor econômico, o que se deve principalmente ao fato de não existir no Brasil técnicas adequadas para tratamento de gemas, o que pode elevar em várias vezes o seu valor e colocar o país numa posição mais vantajosa nesse mercado específico. O desenvolvimento de tecnologia para tratamento de minerais de espécie gema passa por um estudo detalhado de seus componentes e estrutura afim de identificar os elementos responsáveis pela característica que se deseja tratar, em especial a sua cor.

Através da correlação dos resultados obtidos por meio de técnicas como absorção óptica, fotoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica (EPR), podemos caracterizar devidamente a cor de uma amostra e identificar os elementos ou centros de cor intrínsecos responsáveis pela cor. Pode-se então desenvolver modelos para explicar as cores observadas e propor tratamentos para a melhoria da qualidade desses minerais gema, como por exemplo torná-los mais corados ou mesmo modificar sua cor.

O propósito do presente trabalho é justamente identificar os centros de cor em monocristais de espodumênio, para um posterior desenvolvimento de tratamentos para a melhoria da qualidade desses minerais. Para o capítulo 2 reservamos uma apresentação do material de estudo do nosso trabalho: o espodumênio. Serão apresentados aspectos da mineralogia e cristalografia deste mineral bem como uma revisão da literatura sobre as cores no espodumênio e as explicações propostas. No capítulo 3 discorreremos sobre as técnicas experimentais usadas em nosso estudo e as informações que podemos obter a partir da análise dos resultados de cada uma. Logo em seguida, no capítulo 4, apresentaremos os resultados e as análises de nossas medidas.

Estudos dessa natureza, além de representar avanços na área de Física da Matéria Condensada (muitas propriedades de materiais são diretamente relacionadas com defeitos intrínsecos ou extrínsecos), podem contribuir para exploração adequada de um enorme potencial econômico nacional. Pode-se claramente considerar como mais um dos grandes absurdos do Brasil a negligência com relação a esses estudos, e à aplicação de seus resultados, que podem em um prazo de tempo relativamente curto trazer benefícios sociais, econômicos e, como já dito, científicos.

Capítulo 2

O Espodumênio

2.1 Ocorrência e propriedades mineralógicas

O nome *espodumênio* tem origem no grego σποδυμενος (spodumenos) e significa “queimado até as cinzas”, em alusão à cor cinza do mineral não gemológico primeiramente encontrado.

O mineral espodumênio é interessante do ponto de vista da mineralogia como uma das principais fontes do mais leve de todos os metais, o Lítio. Do ponto de vista da gemologia o interesse pelo espodumênio se deve a que ele pode ser encontrado na forma de cristais transparentes de belas colorações e de qualidade gema. É um inossilicato¹ pertencente ao grupo dos piroxênios² e é representado pela fórmula química $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, podendo apresentar diversas impurezas em sua rede cristalina. Espodumênios com características gemológicas são raros, porém são encontrados em diversas regiões do mundo. No Brasil ocorrem especialmente em pegmatitos³ heterogêneos no interior da zona feldspática⁴ de vários depósitos na Província Pegmatítica Oriental Brasileira. Esta é uma região conhecida como um dos sítios de minerais raros e de qualidade gema do mundo e sua maior parte se encontra na porção nordeste do estado de Minas Gerais (fig. 2.1)[2]. Suas variedades gema raramente atingem dimensões maiores que 25cm (apesar que espodumênios não gemológicos já foram encontrados com comprimentos da ordem de metros e pesando por volta de 90 toneladas), são cristais prismáticos e apresentam-se naturalmente em forma alongada ao longo da direção *c* tendo a superfície estriada também ao longo de *c* e são normalmente ásperos e com faces rudes. A clivagem é perfeita segundo os planos {110}, com ângulos de 87⁰ e 93⁰ entre eles, podendo esta informação ser usada para orientar devidamente os cristais.

¹ Inossilicatos – Silicatos com estrutura cristalina em forma de cadeia.

² Piroxênios – Incluem espécies que se cristalizam nos sistemas ortorrômbico e monoclinico, sendo, entretanto, estreitamente relacionados na estrutura cristalina.

³ Pegmatito – Rocha feldspática de cor clara e textura granular.

⁴ Feldspato – Nome comum a vários silicatos naturais de alumínio de várias cores. São constituintes essenciais de quase todas as rochas cristalinas.

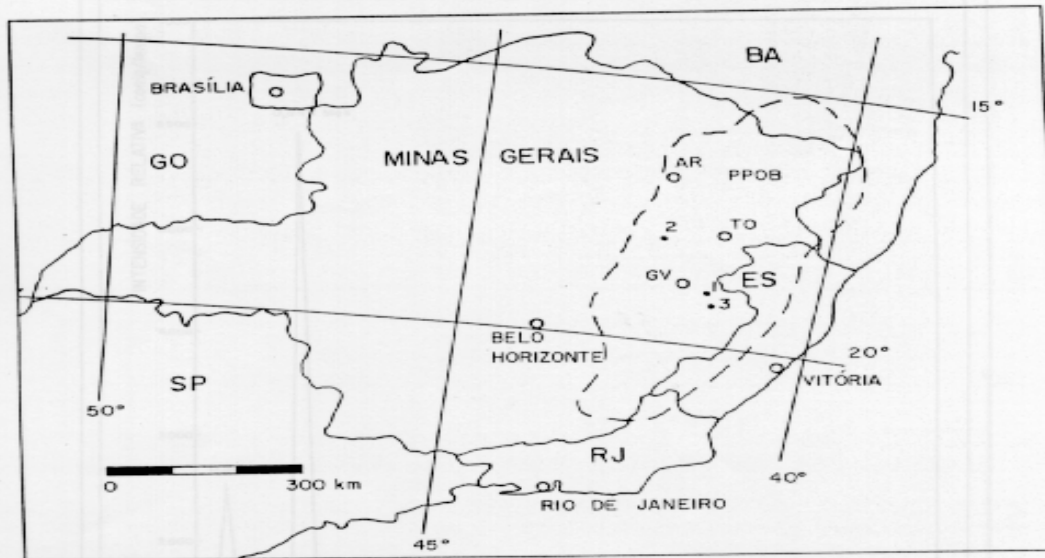


FIGURA 1 - Limites aproximados da Província Pegmatítica Oriental Brasileira (PPOB), segundo Chaves (1992), mostrando a localização das três principais jazidas de espodumênio-gema de Minas Gerais: (1) Córrego do Urucum (Galiléia); (2) Fazenda Anglo (Água Boa) e; (3) Lavra da Kunzita (Conselheiro Pena).
 Legendas: AR = Araçuaí;
 TO = Teófilo Otoni;
 GV = Governador Valadares.

Fig. 2.1

2.2 Propriedades físicas e óticas

O espodumênio tem dureza de 6.5 a 7 na escala de Mohs, que tem como valor máximo 10. Sua gravidade específica (G.E.) varia de 3.17 a 3.23. Apresenta pleocroísmo, ou seja, a cor ou a tonalidade da cor muda dependendo do ângulo segundo o qual se observa uma amostra em relação a seus eixos cristalinos. Quanto à cor as variedades mais conhecidas são a rosa ou lilás, chamada kunzita, a verde, chamada hiddenita, e a amarela. É um mineral alochromático, isto é, deve sua cor à impurezas químicas no material. Seus índices de refração variam para cada eixo ótico sendo 1.648-1.663 para o eixo α , 1.655-1.669 para o eixo β e 1.662-1.679 para o eixo γ . Os valores encontrados para birrefringência estão na faixa 0.014-0.027 [3].

A tabela 2.1 resume as propriedades físicas e óticas do espodumênio.

Tabela 2.1: Propriedades físicas e óticas do espodumênio

| | | |
|---------|---------------|---------------|
| G.E. | 3.17 – 3.23 | |
| Dureza | 6.5 – 7 | |
| Birref. | 0.014 – 0.027 | |
| I.R. | α | 1.648 – 1.663 |
| | β | 1.655 – 1.669 |
| | γ | 1.662 – 1.679 |

2.3 Cristalografia

Pertencente ao sistema monoclinico e ao grupo espacial C2/c (C_{2h}^6) o espodumênio tem como parâmetros de célula unitária $a = 9.52\text{Å}$, $b = 8.32\text{Å}$, $c = 5.25\text{Å}$ e $\beta = 69^{\circ}40'$. A tabela 2.2 dá a coordenada fracionária de cada um dos átomos não equivalentes que compõem a rede cristalina do espodumênio em relação a um sistema de coordenadas cartesianas. Toda a rede pode então ser gerada aplicando-se as operações de simetria do grupo espacial C2/c sobre os átomos indicados na tabela.

Tabela 2.2: Posições dos átomos na célula unitária[3].

| Átomo | Posição | x | y | z |
|-------|---------|------|-------|---------------|
| Li | (4e) | 0 | -0.31 | $\frac{1}{4}$ |
| Al | (4e) | 0 | 0.09 | $\frac{1}{4}$ |
| Si | (8f) | 0.21 | 0.41 | 0.25 |
| O(1) | (8f) | 0.39 | 0.41 | 0.14 |
| O(2) | (8f) | 0.13 | 0.25 | 0.32 |
| O(3) | (8f) | 0.14 | 0.49 | 0.00 |

As figuras 2.2 e 2.3 mostram, respectivamente, a célula unitária do espodumênio e uma porção da sua rede cristalina, vista pelo plano ab . Pode-se ver o tetraedro de Si, coordenados por átomos de oxigênio.

Sua estrutura cristalina é baseada em cadeias longas e simples de tetraedros SiO_4 alternados compartilhando dois dos quatro átomos de oxigênio, o que resulta em uma razão total de $\text{Si}:\text{O} = 1:3$. As cadeias crescem paralelas à direção c , sendo portanto esse o eixo de crescimento dos cristais. São identificados dois tipos de sítios de cátions na estrutura cristalina, chamados M1 e M2. O sítio M1, ocupado pelo Al, é um octaedro relativamente regular e o sítio M2, ocupado pelo Li, é um poliedro irregular de coordenação 8. Os cátions nos sítios M1 são todos coordenados por átomos de oxigênio de duas cadeias opostas de SiO_3 de maneira que formam uma fita tetraedro-octaedro-tetraedro (“t-o-t”). Os cátions nos sítios M2, entretanto, estão de tal maneira que muitas dessas fitas t-o-t são ligadas ao revés (fig. 2.4 e 2.5).

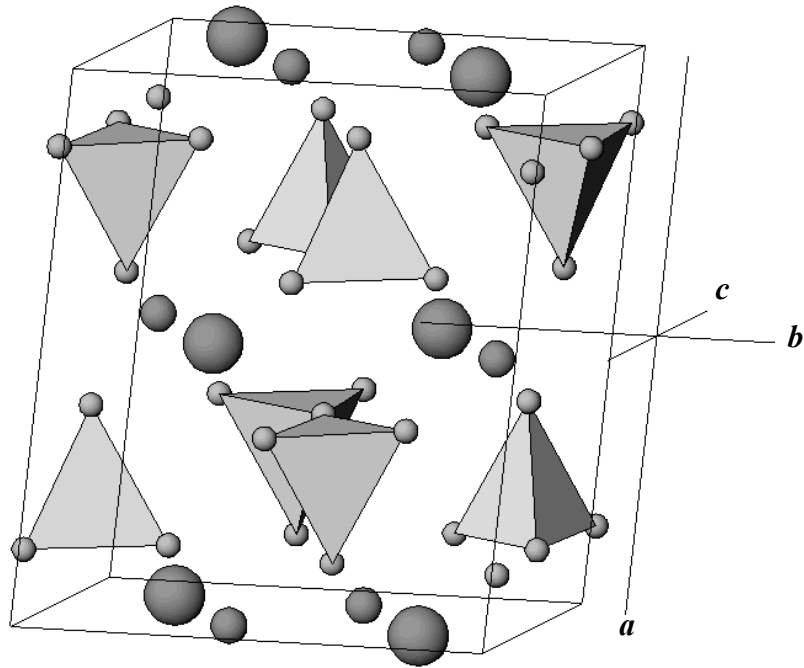


Fig. 2.2: Célula unitária do espodumênio. No centro dos tetraedros mostrados estão os átomos de silício, coordenados por átomos de oxigênio. Os outros átomos que aparecem são o Lítio e o Alumínio.

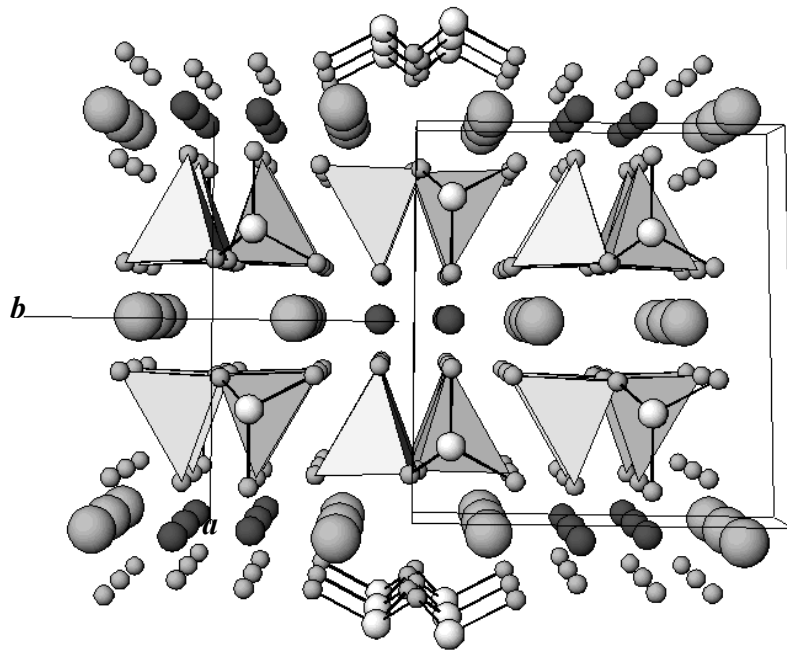


Fig. 2.3: Porção da rede cristalina do espodumênio mostrando uma célula unitária e a posição dos eixos cristalográficos *a* e *b*.

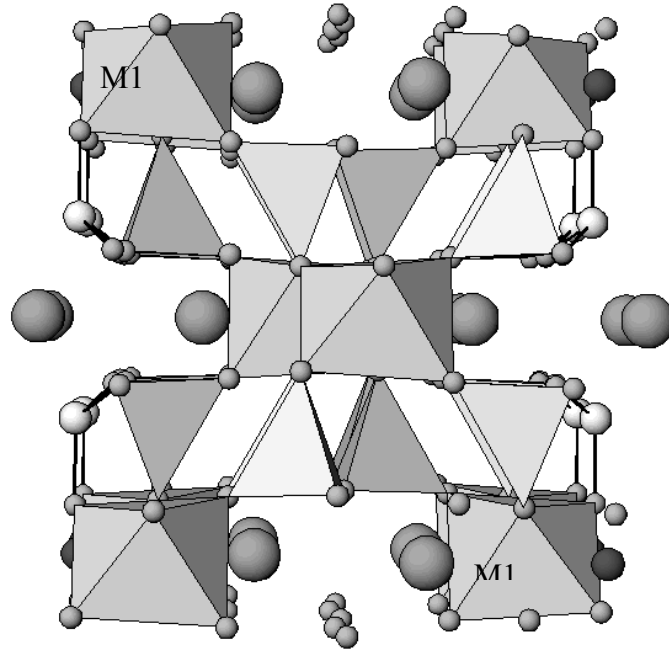


Fig. 2.4: Estrutura cristalina do espodumênio mostrando os tetraedros de silício e os octaedros de alumínio (sítio M1), coordenados por átomos de oxigênio.

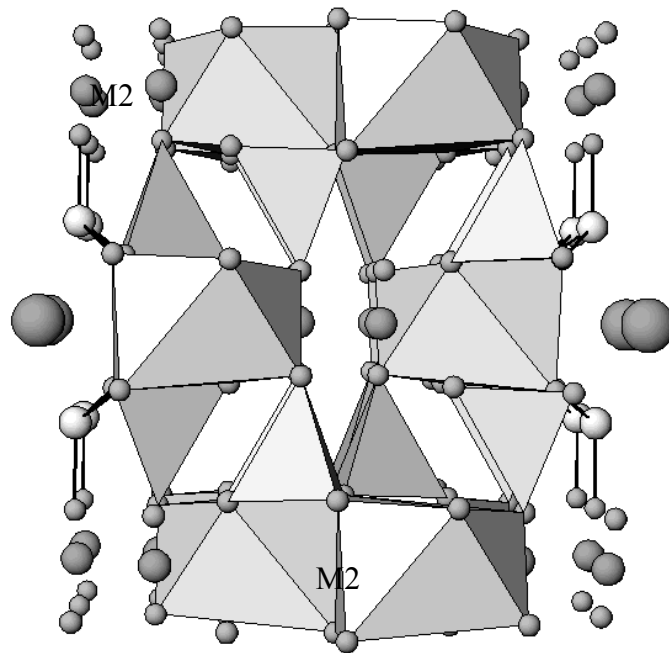


Fig. 2.5: Estrutura cristalina do espodumênio mostrando os tetraedros de silício e os poliedros de lítio (sítio M2), coordenados por átomos de oxigênio.

2.4 Centros de cor

Metais de transição como o Fe, Mn e Cr já foram identificados no espodumênio e analisados por diferentes técnicas como EPR, fotoluminescência e absorção ótica. Eles estão presentes em diferentes concentrações sendo, até o momento, considerados como os principais responsáveis pelas diferentes cores observadas nesse mineral. Já se tem como identificado também o íon vanádio, porém este ocorre com menor frequência e não existem até o momento análises deste elemento em espodumênio. Estes metais de transição têm o sub-nível *d* incompleto e sofrem transições na faixa ótica.

Apesar de haver uma compensação direta de carga na substituição do Al^{3+} pelo Fe^{3+} não se pode fazer esta conclusão, segundo Manoogian *et al.* [5]. Seus estudos foram feitos comparando o fator de assimetria $\eta = b_2^2/b_2^0$ obtido através dos parâmetros do Hamiltoniano de spin para o Fe^{3+} com o mesmo parâmetro η obtido através dos dados de ressonância do quadrupolo nuclear. A partir desse método não foi possível ajustar o sítio do Fe^{3+} a nenhum dos dois sítios catiônicos disponíveis, Li^+ ou Al^{3+} .

Análises de EPR para o Fe^{3+} foram feitas posteriormente por J.M. Gaite e J. Michoulier [6] através de um método diferente do anterior. As constantes de quarta ordem do hamiltoniano de spin são sensitivas principalmente à vizinhança imediata do Fe^{3+} . Assim, pode-se encontrar a pseudosimetria dos termos de quarta ordem do hamiltoniano de spin e com isso definir a orientação dos complexos Fe-O_n na estrutura e localizar o Fe^{3+} no cristal. Através deste método chegou-se à conclusão de que o Fe^{3+} localiza-se realmente no sítio M1, como já se esperava pelo argumento da compensação de carga.

Também por EPR foram identificados 11 complexos de Mn^{2+} , assim chamados devido ao fato de o Mn^{2+} ocorrer em associação com elementos compensadores de carga. Desses, 10 se reduzem a 5 através da operação de rotação em torno do eixo cristalográfico *b*, [010], no plano (010), resultando em seis complexos magneticamente inequivalentes. O espectro que permanece inalterado ao longo da rotação em torno de *b* é chamado I, designou-se de II até V os espectros mais intensos e de VI o menos intenso de todos. O ajuste dos espectros através de um hamiltoniano ortorrômbico mostrou que o espectro VI pode estar associado ao Mn^{2+} situado no sítio do Si, enquanto os espectros I a V devem-se ao Mn^{2+} situado no sítio M1. Os mecanismos de compensação de carga estão presentes, porém a identidade e localização dos cátions compensadores não foram esclarecidas no trabalho [7].

Estudos realizados através das técnicas de absorção ótica e fotoluminescência também reportaram à literatura a existência de impurezas nos cristais de espodumênio e, mais, sua relação com a cor, através da proposição de alguns modelos físicos. Tsuneo e Isotani [8] e Isotani *et al.* [2] registraram através do estudo da cinética de bandas de absorção (dependência com a temperatura para absorção de luz não polarizada e dependência com a direção de polarização para a absorção de luz polarizada) em amostras de espodumênio natural, irradiado e tratado termicamente a presença de Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} que, juntamente com alguns íons compensadores de carga, formariam os defeitos responsáveis pela cor em variedades rosa, verde, amarela e incolor irradiada, provenientes de Minas Gerais. Centros paramagnéticos como Mn^{2+} e Cr^{3+} apesar de presentes nessas amostras não foram associados a centros causadores de cor no espodumênio. Os modelos físicos propostos por Isotani *et al.* para explicar as cores observadas seguem abaixo como uma breve descrição.

O Fe^{2+} deve ocupar o sítio do Al^{3+} , podendo ter como compensação de carga um íon Ca^{2+} localizado no sítio do Li^+ ou um íon, chamado X^{2+} , localizado entre os sítios do Al^{3+} e do Li^+ , no mesmo plano dos $LiAl$ (paralelo com o plano bc). Li^+ e Al^{3+} são vizinhos ao longo dos eixos c e b , respectivamente, a distâncias em torno de 2.6Å e 3.3Å. Ambos os íons, Li^+ e Al^{3+} , são coordenados por átomos de oxigênio com 3 íons O^{2-} comuns. A maior estabilidade, que apresenta menor distorção do sítio, é alcançada para a menor distância $X^{2+} - Fe^{2+}$, logo sugere-se a formação do defeito $X^{2+} : [Fe^{2+}]$ (fig. 2.6) ao longo do eixo c ([] significa octaedro de O^{2-}). As transições eletrônicas para este sítio dão origem às bandas em $6100cm^{-1}$ e $9000cm^{-1}$, consistente com o que foi observado experimentalmente para o espodumênio amarelo, verde e incolor I estudados por Tsuneo e Isotani [8]. A substituição do Li^+ pelo Ca^{2+} não deve permitir absorção ótica, pois os sub-níveis do Ca^{2+} estão completos.

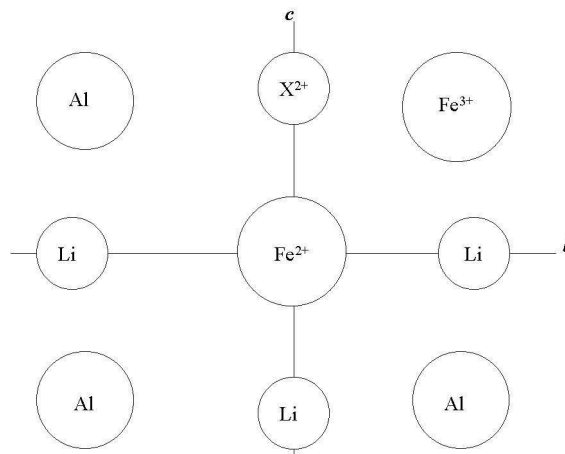


Fig. 2.6: Esboço do modelo $X^{2+} : [Fe^{2+}]$ proposto.

Para as amostras amarela e verde observou-se bandas associadas à transição eletrônica do Fe^{2+} e à transferência de carga $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ [8]. Por outro lado para as amostras incolores só foi observada a banda associada ao Fe^{2+} . Com isso foi proposto que o Fe^{3+} deve ocupar o sítio do Al^{3+} (fig. 2.7), pois nesse sítio existe uma probabilidade pequena de transição na faixa visível para esse íon, o que concordaria com os dados de concentração de Fe nas amostras amarela, verde e incolor I, já que uma menor concentração de Fe (como ocorre para a amostra incolor I) favoreceria uma menor possibilidade de transição por transferência de carga e a transição de Fe^{2+} ocorre no infravermelho. O modelo concorda também com o fato de o Fe^{3+} não sofrer alteração com irradiação e aquecimento, como observado nos espectros de EPR feito em amostras tratadas termicamente [9].

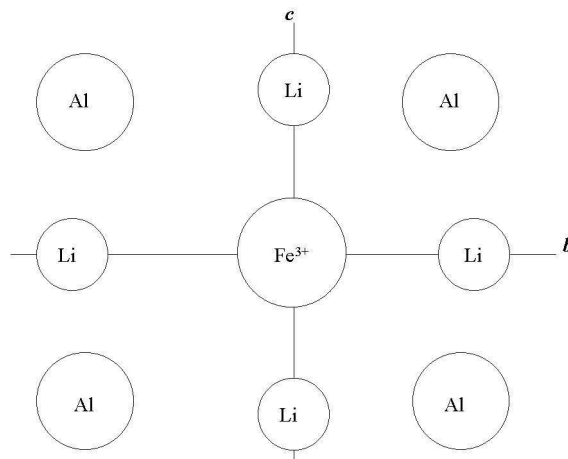


Fig. 2.7: Esboço do modelo para substituição do Al^{3+} pelo Fe^{3+} .

Assim, para explicar as transições que têm o Fe associado, foi proposto o seguinte modelo final:

O grupo $[\text{Fe}^{3+}]$ se localiza próximo ao Li^+ ao longo do eixo b , com o eixo $\text{Li}^+ - \text{Fe}^{3+}$ perpendicular ao eixo c e com o eixo $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ orientado por volta de 128° do eixo c . Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} têm três O^{2-} comuns, estes tornam possível um acoplamento entre o Fe^{2+} e o Fe^{3+} via uma interação de troca com oxigênio. Enfim a concentração deste defeito, chamado $\text{X}^{2+}:[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ (fig. 2.8), que vai depender tanto da concentração de $\text{X}^{2+}:[\text{Fe}^{2+}]$ quanto da concentração do grupo $[\text{Fe}^{3+}]$ pode explicar as bandas de absorção nas variedades verde, amarela e incolor I do espodumênio.

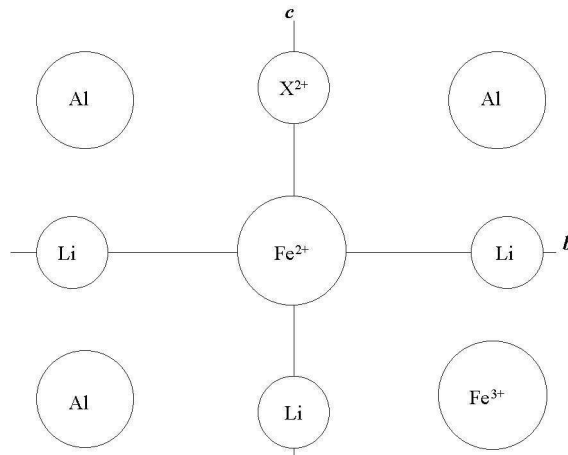


Fig. 2.8: Esboço do modelo do defeito $\text{X}^{2+} : [\text{Fe}^{2+}] : [\text{Fe}^{3+}]$.

Para o Mn foram propostos dois modelos chamados: i-) $\text{v}^0 : [\text{Mn}^{4+}]$ (defeito L)

ii-) $\text{Z}^{2+} : [\text{Mn}^{4+}]$ (defeito G)

No primeiro modelo (fig. 2.9) temos o $[\text{Mn}^{4+}]$ substituindo o Al^{3+} o que introduz uma carga $+1e$ no sítio M1, então uma vacância, v^0 , de um Li^+ vizinho faz a compensação de carga. Esta vacância juntamente com a presença o íon Mn^{4+} no sítio M1 introduz uma distorção neste sítio que faz com que a probabilidade de transição óptica para o Mn^{4+} deixe de ser zero. Este modelo explica, dentre outras coisas, algumas bandas de absorção como a que ocorre em 18.600cm^{-1} , atribuída ao centro $\text{v}^0 : [\text{Mn}^{3+}]$ que surge após a captura de um elétron pelo centro precursor $\text{v}^0 : [\text{Mn}^{4+}]$, induzida por radiação. Também fornece uma explicação para o fato da banda em 18.600cm^{-1} estar ausente em amostras ricas em Fe, pois neste caso as maiores quantidade de Fe^{2+} presentes no cristal são possivelmente estabilizadas por íons como Na^+ intersticiais. Assim as altas concentrações de íons alcalinos impedem a formação de vacâncias de Li^+ e a conseqüente formação do defeito $\text{v}^0 : [\text{Mn}^{3+}]$.

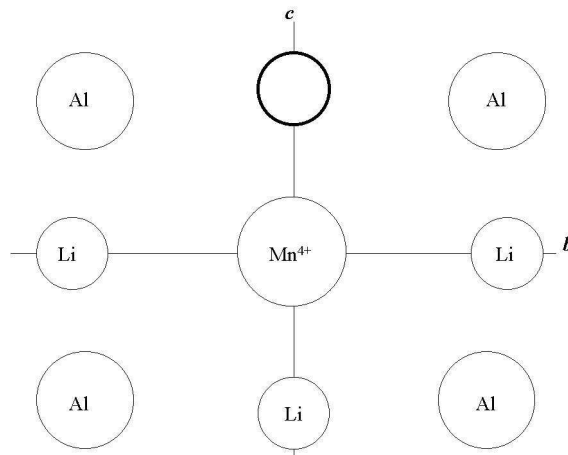


Fig. 2.9: Esboço do modelo para o defeito $\text{v}^0 : [\text{Mn}^{4+}]$.

O segundo modelo (fig. 2.10) é menos estável que o primeiro, porém pode explicar algumas bandas como a que ocorre por volta de 15.600cm^{-1} , que é associada ao centro $Z^{2+} : [\text{Mn}^{3+}]$, originado pelo aprisionamento de um elétron pelo centro precursor $Z^{2+} : [\text{Mn}^{4+}]$. Aceita-se contudo como preferencial o modelo $v^0 : [\text{Mn}^{4+}]$, devido a sua maior estabilidade.

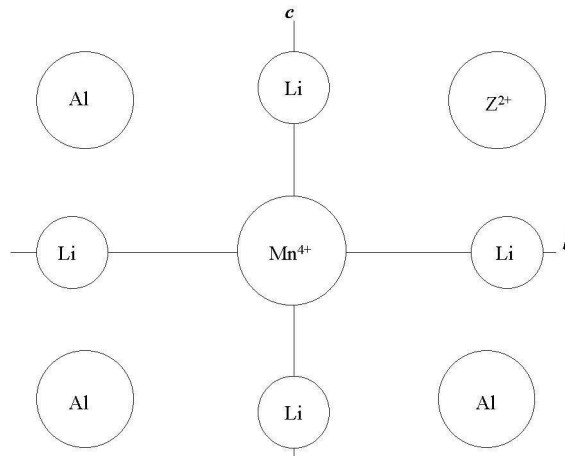


Fig. 2.10: Esboço do modelo para o defeito $Z^{2+} : [\text{Mn}^{4+}]$.

G. Walker *et al.* [10], através de espectros de emissão e excitação de luminescência de algumas amostras de espodumênio natural a baixas temperaturas e temperatura ambiente, indentificaram Cr^{3+} e Mn^{2+} em suas amostras, originárias do Brasil, Califórnia (EUA), Carolina do Norte (EUA) e de Pamir (região montanhosa que se estende pelas repúblicas do Tadjikistão e Kirguistão). Segundo suas análises o Mn^{2+} ocupa principalmente o sítio M2, ao invés do M1, produzindo nesse sítio uma larga emissão centrada em 600nm. Na maioria das amostras foram observadas linhas-R de emissão do Cr^{3+} , a 100K, com linhas de fônons nos limites dessas bandas. Nas amostras ricas em Mn muitas linhas R1 foram observadas em temperaturas abaixo de 40K, mas nas amostras ricas em Cr^{3+} só se observou uma linha R1 e a emissão por Cr^{3+} é evidente mesmo em temperatura ambiente.

Enfim, vemos que não, existe na literatura disponível atualmente, uma total consistência na relação de impurezas e/ou centros intrínsecos com a cor propriamente dita do cristal espodumênio. Posteriormente discutiremos como é possível através do cruzamento de dados experimentais provenientes de medidas de naturezas diversas, feitas em uma mesma amostra, preencher certas lacunas afim de obter modelos mais seguros para os centros de cor em cristais.

Capítulo 3

Técnicas experimentais

3.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é uma técnica amplamente utilizada tanto em experimentos na área de física da matéria condensada quanto em química, biofísica, mineralogia, dentre outras áreas. Trata-se da absorção ressonante de radiação eletromagnética, na presença de um campo magnético estático \vec{B}_{ext} , por sistemas que apresentam um spin eletrônico efetivo não nulo, como é o caso, por exemplo, dos íons de terras raras e metais de transição, dos radicais livres em líquidos e sólidos, dos defeitos pontuais em sólidos (como centros de cor ou átomos intersticiais) e, enfim, de todos os sistemas que contenham elétrons desemparelhados. Esta técnica é uma das mais poderosas na identificação de defeitos paramagnéticos em sólidos. Isto se deve ao fato de que o espectro de EPR possui informações detalhadas sobre a estrutura eletrônica dos defeitos como sua simetria local, dada pelo arranjo dos átomos ou íons na vizinhança próxima, e a distribuição da densidade de spin. Graças à técnica de EPR um conhecimento razoável tem sido obtido para um número enorme de defeitos intrínsecos e extrínsecos em uma vasta gama de materiais [11].

3.1.1 Os fundamentos

O spin eletrônico tem a ele associado um momento magnético dado por

$$\mu_e = -g_e \beta \vec{S} \quad (1)$$

onde o termo g_e é uma constante adimensional chamada fator g eletrônico e β é o magnéton de Bohr ($\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$).

Este momento magnético, quando colocado na presença de um campo magnético externo sofre uma interação, como o momento magnético clássico, descrita pelo Hamiltoniano

$$H = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_{ext} \quad (2)$$

e substituindo (1)

$$H = g_e \beta B_{ext} S_z \quad (3)$$

para o campo magnético orientado na direção \mathbf{z} . A componente do momento magnético de spin na direção do campo magnético pode ser dada por

$$\mu_s = g\beta M_s \quad (4)$$

onde M_s é número quântico magnético do spin eletrônico. Então a energia de interação, dada pelo operador Hamiltoniano, entre um campo \vec{B}_{ext} e um dipolo magnético com momento $\vec{\mu}_s$ (fig. 3.1) é

$$E = \mu_s B_{ext} \cos\theta \quad \text{ou} \quad E = g\beta B_{ext} M_s \quad (5)$$

Considerando as regras de seleção para transições eletrônicas ($\Delta M_s = \pm 1$, com $M_s = -S, -S+1, \dots, S$) chegamos à equação para a energia de transição entre dois níveis de energia do spin eletrônico, bem como podemos encontrar também a frequência de ressonância e o valor do campo magnético na transição

$$E_2 - E_1 = g\beta B_{ext} \quad (6)$$

A frequência de precessão ω_0 do dipolo magnético $\vec{\mu}_s$ em um campo \vec{B} (precessão de Larmor) é dada por

$$\omega_0 = \gamma B \quad (7)$$

onde γ é a razão giromagnética ($\gamma = \frac{e}{mc} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Gauss}^{-1}$). Quando a frequência de precessão do dipolo magnético eletrônico no campo \vec{B} se iguala à frequência da radiação eletromagnética atinge-se a condição de ressonância e a transição ocorre, ou

seja, teremos $(E_2 - E_1)/\hbar = \omega_0$ (fig 3.1). Se substituirmos em (7) $\gamma = g\beta/\hbar$ e $\omega = 2\pi\nu$, obtemos [3]

$$\nu = \frac{g\beta B}{h} \quad \text{ou} \quad h\nu = g\beta B \quad (8)$$

Logo, por essa abordagem temos novamente a energia de transição e a frequência de ressonância, como funções da intensidade do campo magnético \vec{B} ($= B_{ext}$).

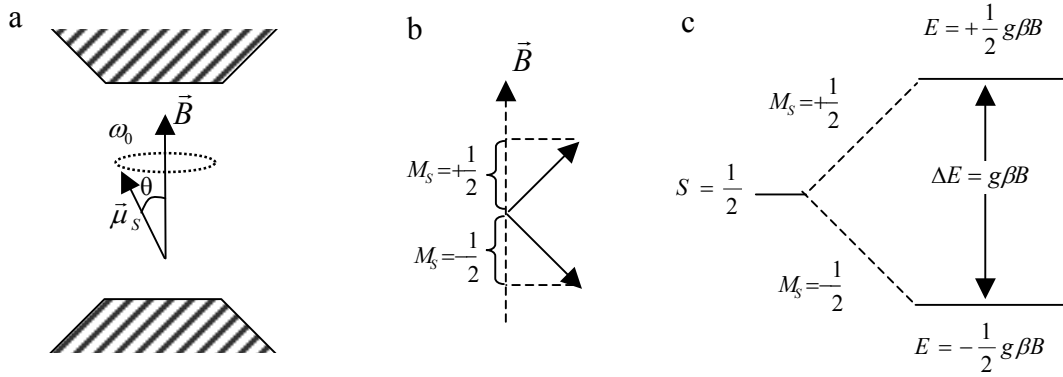


Fig. 3.1: Modelo vetorial de um elétron em um campo magnético: **a)** Precessão do dipolo magnético μ_S em torno da orientação da campo magnético externo \vec{B}_{ext} (ω_0 é a frequência da precessão de Larmor); **b)** quantização espacial do momento magnético de spin do elétron para $S = 1/2$. **c)** Formação de dois subníveis de energia de spin para o caso de $S = 1/2$.

Considerando por exemplo $S = 1/2$, teremos $M_S = \pm 1/2$. Se rotularmos de $|\alpha_e\rangle$ o estado com $M_S = +1/2$ e $|\beta_e\rangle$ o estado com $M_S = -1/2$, ao aplicarmos o operador Hamiltoniano nesses estados teremos,

$$H|\alpha_e\rangle = E_{\alpha_e}|\alpha_e\rangle = g\beta B S_z|\alpha_e\rangle = +\frac{1}{2}g\beta B|\alpha_e\rangle \quad (9)$$

e

$$H|\beta_e\rangle = E_{\beta_e}|\beta_e\rangle = g\beta B S_z|\beta_e\rangle = -\frac{1}{2}g\beta B|\beta_e\rangle \quad (10)$$

onde temos as energias típicas desta interação, chamada interação Zeeman eletrônica (fig 3.1).

Assim quando aplicarmos no sistema uma radiação com frequência ν que respeite a relação $h\nu = g\beta B$ teremos uma absorção da energia da radiação. Esta absorção será máxima quando o vetor da componente magnética da radiação estiver orientado perpendicularmente à direção do campo magnético estático \vec{B}_{ext} .

Discutimos até agora somente a interação Zeeman, como uma ilustração para a exposição do princípio básico da técnica de EPR. No entanto ao montarmos o Hamiltoniano para um sistema de spins imerso em uma estrutura cristalina, como uma impureza ou um defeito intrínseco, devemos levar em conta outras interações, como, por exemplo, as interações spin-rede e spin-órbita. Na seção seguinte faremos uma discussão do Hamiltoniano de spin e as interações consideradas neste operador.

3.1.2 O Hamiltoniano de spin

A solução da equação de Schrödinger para uma impureza atômica ou um defeito intrínseco em uma rede cristalina, considerando todas as interações entre a impureza (ou o defeito intrínseco) e o ambiente da rede, bem como as interações internas, como as interações spin-órbita, é muito complicada para ser aplicável à interpretação dos espectros de EPR. Portanto algumas simplificações são introduzidas, as quais levam ao conceito de spin efetivo e de Hamiltoniano de spin.

As energias disponíveis para induzir transições de dipolos magnéticos são, em geral, da ordem de 1cm^{-1} a 10cm^{-1} . A diferença de energia entre o estado fundamental e a maioria dos estados excitados do defeito é várias ordens de grandeza maior, sendo tipicamente da ordem de 10^4cm^{-1} a separação de energia entre os estados, o que também excede em muito a energia térmica (kT) para temperaturas entre 4K e 300K. Em vista disso, dizemos que na espectroscopia EPR convencional estamos tratando apenas com o estado fundamental do defeito.

O spin verdadeiro de um defeito tem contribuições tanto do momento angular de spin quanto do momento angular orbital. Porém, a função de onda total deste spin tem quase as mesmas propriedades de transformação do momento angular de spin, pelo menos para os propósitos práticos. Assim, para evitar entrar nos detalhes com relação ao complicado esquema de acoplamento entre o spin, o momento orbital e \vec{B}_{ext} , chamamos de *spin efetivo* S^* o momento angular de spin do sistema do defeito. Neste caso teremos $(2S^* + 1)$ níveis de energia degenerados, que se justifica somente para os estados que formam dubletos de Kramer, que é o nosso caso.

O operador Hamiltoniano do spin efetivo é chamado de *Hamiltoniano de spin*. Ele é introduzido para descrever o comportamento do múltiplo estado fundamental do defeito (obtido pela aplicação do campo estático externo sobre uma amostra contendo defeitos paramagnéticos) como medido no espectro de ressonância paramagnética. Como os elétrons desemparelhados do defeito não estão no espaço livre mas imersos num ambiente cristalino eles não têm o comportamento isotrópico de um spin livre. Os níveis de energia do estado fundamental dependerão dos ângulos entre os eixos cristalinos e a direção do campo magnético.

Em princípio, os termos do Hamiltoniano de spin têm a forma $B^i S^j I^k$, onde os i, j, k são as potências dos operadores. Esses expoentes devem obedecer a certas restrições devido às propriedades de simetria e à multiplicidade de vários estados de momento angular.

Para a maioria dos casos é suficiente considerar a forma bilinear e quadrática de $B^i S^j I^k$. Os mais importantes termos que constituem o Hamiltoniano de spin para um defeito paramagnético num cristal de espodumênio são:

$$H = H_{EZ} + H_{EF} + H_{IH} + H_{ZN} + H_Q, \quad (11)$$

$$H_{EZ} = \beta \mathbf{S} \cdot \tilde{g} \cdot \mathbf{B}, \text{ interação electron-Zeeman} \quad (12)$$

$$H_{EF} = \mathbf{S} \cdot \tilde{D} \cdot \mathbf{S}, \text{ interação fina} \quad (13)$$

$$H_{IH} = \mathbf{I} \cdot \tilde{A} \cdot \mathbf{S}, \text{ interação hiperfina} \quad (14)$$

$$H_{ZN} = g_n \beta_n \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}, \text{ interação Zeeman nuclear} \quad (15)$$

$$H_Q = \mathbf{I} \cdot \tilde{Q} \cdot \mathbf{I}, \text{ interação quadrupolo nuclear} \quad (16)$$

onde \tilde{g} , \tilde{D} e \tilde{A} são tensores simétricos no espaço tridimensional.

Como estaremos sempre tratando do spin efetivo S^* do defeito nos referiremos a ele, a partir de agora, simplesmente como o spin S do sistema do defeito. O spin efetivo às vezes pode ser identificado com o spin verdadeiro do defeito, mas pode também significar algo bem diferente. É o caso, por exemplo, de quando temos uma contribuição significativa do momento orbital para o spin total do defeito (neste caso os elementos da diagonal do tensor \tilde{g} diferem significativamente de 2.002319, que é o valor de g para o elétron livre).

O ganho em introduzir o conceito de Hamiltoniano de spin está na habilidade que conseguimos para analisar os espectros de EPR sem o conhecimento detalhado da verdadeira função de onda do sistema do defeito. Toda dificuldade associada com esse desconhecimento está, em certo sentido, escondida nos tensores de interação \tilde{g} , \tilde{D} , \tilde{A} e \tilde{Q} . Seus elementos contêm informações sobre a verdadeira função de onda do sistema do defeito [12].

Nas próximas seções discutiremos as interações citadas acima, sua influência nos espectros de EPR e as informações que podemos obter de cada uma.

3.1.3 Interação Zeeman eletrônica

Para um elétron livre temos um fator g isotrópico $g_e = 2.002319$ e a interação Zeeman eletrônica pode ser descrita por

$$H = g_e \beta \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (17)$$

A equação (17) no entanto não é suficiente para descrever a interação Zeeman eletrônica para uma impureza paramagnética num cristal, pois devemos levar em conta a interação spin-órbita (H_{LS}). A sua influência pode ser percebida mesmo em um átomo livre, devido ao acoplamento dos momentos angulares de spin e orbital.

Temos que o desvio provocado no fator g_e pode ser dado por $\Delta g = g - g_e$. Este desvio é abaixado pela influência do campo eletrostático (cristalino) no sítio do defeito. Isso porque o campo cristalino limita o movimento orbital do elétron a certos planos impedindo que se tenha contribuições de outros no momento angular orbital total. A interação spin-órbita é dada por

$$H_{LS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (18)$$

onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita. A energia entre os níveis que tiveram a degenerescência levantada pelo campo cristalino é dada por

$$\langle p | H_{cc} | p \rangle = \pm \Delta \quad (19)$$

onde H_{cc} é o operador que dá a energia do campo cristalino e os sinais positivo ou negativo estão associados com as cargas (positiva ou negativa) num determinado orbital (p_x, p_y ou p_z , por exemplo). Pode-se então mostrar que o desvio em g pode ser calculado por $g = g_e - \delta g$, onde $\delta g = \frac{\lambda}{\Delta}$.

Para uma impureza paramagnética tipo metal de transição, com uma configuração $3d^n$, temos tipicamente $\delta g \approx 10^{-2} \dots K \times 10^{-1}$, onde K é uma constante. Neste caso $\lambda \approx 10^2 \dots 10^3$, num campo cristalino forte, como aqueles existentes nos cristais iônicos.

Dessa forma podemos justificar nosso uso prático do conceito de spin efetivo, devido ao pequeno desvio que será observado no spin verdadeiro de um íon de metal de transição imerso em um campo cristalino.

3.1.4 Interação fina

Para defeitos paramagnéticos com $S > \frac{1}{2}$ uma interação adicional pode ocorrer, a qual é chamada comumente de interação de estrutura fina (EF). Sua origem física está na influência do campo cristalino sobre a interação spin-órbita e a interação magnética dipolo-dipolo entre os momentos magnéticos dos spins eletrônicos. Esta estrutura fina leva a um desdobramento das linhas de EPR medidas em campo magnético zero ($B_{ext} = 0$, desdobramento de campo zero). Na espectroscopia EPR somente aquelas energias de estrutura fina que estão na faixa de energia das microondas ($\approx 1cm^{-1}$) podem ser discutidas. Uma discussão apropriada dos efeitos da interação de estrutura fina no espectro de EPR é um tanto complicada e esta complicação depende da simetria do defeito, do seu spin e do tamanho da estrutura fina em relação à energia Zeeman eletrônica.

Logo, o Hamiltoniano de spin incluindo o termo de estrutura fina de mais baixa ordem, torna-se

$$H = \mu_B \mathbf{S} \tilde{g} \mathbf{B} + \mathbf{S} \tilde{D} \mathbf{S} \quad (20)$$

onde \tilde{D} é o tensor de estrutura fina. O traço do tensor de estrutura fina é arbitrariamente ajustado para zero, já que ele provoca um desvio apenas na energia total dos estados multipletos fundamentais. Este desvio não é percebido nas transições de EPR.

O termo H_{EF} , expresso em termos dos eixos principais x, y, z , da estrutura fina é

$$H_{EF} = D_{xx}S_x^2 + D_{yy}S_y^2 + D_{zz}S_z^2 \quad (21)$$

Uma vez que o traço de \tilde{D} é nulo há somente dois elementos da diagonal independentes:

$$\begin{pmatrix} D_{xx} & & \\ & D_{yy} & \\ & & D_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}D + E & & \\ & -\frac{1}{3}D - E & \\ & & +\frac{2}{3}D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & & \\ & -E & \\ & & D \end{pmatrix} - \frac{1}{3}D \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \quad (22)$$

Isto leva a

$$H_{EF} = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2], \quad (23)$$

onde D é a parte simetricamente axial, e E é o parâmetro de assimetria da interação de estrutura fina. Se $H_{EZ} \gg H_{EF}$, a energia de (20) pode ser calculada pela teoria de perturbação de primeira ordem [12].

3.1.4 Interação hiperfina

A interação hiperfina (IH) é a interação entre o momento magnético do elétron desemparelhado (ou do buraco) e os momentos magnéticos dos núcleos vizinhos. Esta interação é descrita pelo tensor de interação hiperfina \tilde{A} . Se existir uma interação hiperfina com o núcleo central do átomo de uma impureza, então de acordo com (11 a 16) o Hamiltoniano de spin se torna, para $S = \frac{1}{2}$ (isto é, na ausência da interação de estrutura fina) e um fator g isotrópico,

$$H = \mu_B g \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \tilde{A} \mathbf{S} - g_n \mu_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{I} \quad (24)$$

O segundo termo em (24) representa a interação hiperfina. O último termo descreve a interação Zeeman nuclear (o que não interessa em nosso caso). É conveniente decompor o tensor \tilde{A} em uma parte isotrópica e outra anisotrópica,

$$\tilde{A} = (a\mathbf{1} + \tilde{B}) \quad (25)$$

O termo escalar a é o termo de contato de Fermi. O tensor hiperfino anisotrópico \tilde{B} é um tensor de traço nulo e freqüentemente descrito em seu sistema de eixos principais por duas constantes de interação hiperfina b e b' .

$$\tilde{B} = \begin{pmatrix} -b+b' & & \\ & -b-b' & \\ & & 2b \end{pmatrix} \quad (26)$$

Daí segue que,

$$b = \frac{1}{2} B_{zz} \quad (27)$$

$$b' = \frac{1}{2} (B_{xx} - B_{yy}) \quad (28)$$

onde b' descreve o desvio da simetria axial.

O termo de contato de Fermi ou interação hiperfina isotrópica em um núcleo ocupando um sítio localizado numa posição r_l é:

$$a_l = \frac{2}{3} \mu_0 g_e \mu_B g_n \mu_n |\psi(r_l)|^2, \quad (29)$$

onde $\psi(r)$ é a função de onda do defeito na aproximação de uma partícula. Então, o termo de contato de Fermi descreve a densidade de spins desemparelhados no sítio do núcleo. Os elementos do tensor anisotrópico são dados por

$$B_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B g_n \mu_n \int \left(\frac{3x_i x_j}{r^5} - \frac{\delta_{ij}}{r^3} \right) |\psi(r)|^2 dV. \quad (30)$$

Assim, as constantes hiperfinas de anisotropia b e b' , de acordo com (27-28), descrevem essencialmente a média sobre $(1/r^3)$ calculada com a função de onda do defeito, e reflete o quanto a função de onda cai na direção radial.

Para analisar a estrutura hiperfina e determinar a estrutura do defeito, é importante perceber que todas as constantes hiperfinas são em primeira ordem proporcionais a g_n [12]. Portanto, as constantes hiperfinas de diferentes isótopos do mesmo elemento estariam na razão de seus respectivos valores g_n . Esta é uma ferramenta importante na identificação química de impurezas do espectro de EPR [11].

Os tensores de interação Zeeman e hiperfina podem ter suas nove componentes diferentes [12]. Não encontramos na literatura a necessidade de se usar tensores assimétricos nos ajustes de resultados de EPR. Portanto, eles serão considerados simétricos, apresentando então seis parâmetros independentes. Quando esses tensores são expressos nos seus sistemas de eixos principais, eles se apresentam na forma diagonal. Assim o número de parâmetros aparentemente se reduz a três ou a dois se o traço é nulo. Mas deve-se lembrar que, para definir a orientação dos eixos principais em relação a um sistema de referência, mais três parâmetros serão necessários. O mais comum é usar os três ângulos de Euler para relacionar o sistema de referência com os eixos principais do tensor [11].

3.1.5 O Espectrômetro de EPR

Como discutido até agora, a detecção da absorção ressonante por um sistema composto por elétrons desemparelhados requer um espectrômetro que inclui um campo magnético estático. Além disso, como qualquer outro espectrômetro, o de EPR também deve incluir uma fonte de radiação e algum meio de detecção da absorção pela amostra.

A maior parte dos espectrômetros de EPR trabalha numa frequência fixa. A radiação é produzida num gerador de frequência Klystron, que produz radiação monocromática. Logo, o que em geral se faz é variar de forma contínua o “campo estático”, ou seja, faz-se uma variação do campo magnético externo de forma a se alcançar a condição de ressonância $h\nu = g\beta B$. A princípio a condição de ressonância é válida para qualquer frequência, porém algumas considerações limitam a escolha da frequência da radiação. A primeira consideração se refere à sensibilidade. Quanto maior a frequência maior a sensibilidade do aparelho de medida, que cresce com ν^2 . No entanto como a amostra a ser medida fica dentro de uma cavidade ressonante, e esta para frequências na faixa de 30GHz a 40GHz deve ter um tamanho da ordem de milímetros, assim temos uma limitação para a frequência a ser usada, o tamanho da amostra (que deve ter um volume razoável, como cm^3). Também, para frequências altas

devemos ter campos muito altos, o que tem uma limitação instrumental, pois eletroímãs convencionais podem produzir campos da ordem de 25kG e magnetos supercondutores podem alcançar valores da ordem de centenas de kG, não superando isso. Por fim, temos que para amostras aquosas a absorção dielétrica prejudica seriamente a sensibilidade quando a frequência aumenta [13].

Os modelos de espectrômetros de EPR mais utilizados atualmente são os que operam em faixas de frequência em torno de 9.5GHz (banda X), 24GHz (banda K) e 35GHz (banda Q).

Neste trabalho utilizamos um espectrômetro de banda X, esquematizado na fig. 3.2, tendo como gerador de microonda um Klystron do tipo refletor. Um Klystron pode operar em vários modos (potência de saída x frequência) e é alimentado por uma fonte de alta tensão variável. Dessa forma pode-se obter vários modos de operação para o Klystron ajustando-se a tensão aplicada ao seu refletor, sendo que normalmente o ajuste de tensão é feito de maneira a se obter a mais alta potência de saída. Ajustando-se a geometria da cavidade do Klystron podemos gerar microondas dentro da faixa de 8,8GHz a 10GHz. O controle da potência incidente na cavidade ressonante é feito por um atenuador.

A cavidade ressonante utilizada (Bruker) é cilíndrica e opera no modo TE_{011} . Seu fator de qualidade, Q , é da ordem de 10.000.

O sistema cavidade-amostra é acoplado de maneira a não refletir qualquer sinal. Quando se alcança a frequência de ressonância, ocorre absorção de microonda, o acoplamento é destruído e um pequeno sinal é refletido para fora da cavidade. Dois diodos de microondas operando na região linear de sua curva característica detectam este sinal.

Uma modulação com frequência de 100kHz aplicada no campo magnético da microonda seguida de uma de modulação através de um detector sensível a fase (Lock-in) é utilizada para se aumentar a sensibilidade na medida do sinal refletido. Este método é utilizado para filtrar os sinais fora de fase com a modulação aplicada, eliminando assim boa parte do ruído. O sinal de absorção normalmente é dado por uma linha Lorentziana ou Gaussiana. A modulação transforma o sinal de absorção em sua derivada primeira, mais sensível ao desdobramento das linhas.

Uma unidade de controle automático de frequência (CAF) é utilizada para manter a frequência da microonda gerada pelo Klystron igual à frequência de ressonância da cavidade. Para isto modula-se a microonda com um sinal de 8kHz. Um amplificador Lock-in (EG&G Princeton) compara a fase do sinal detectado com o sinal

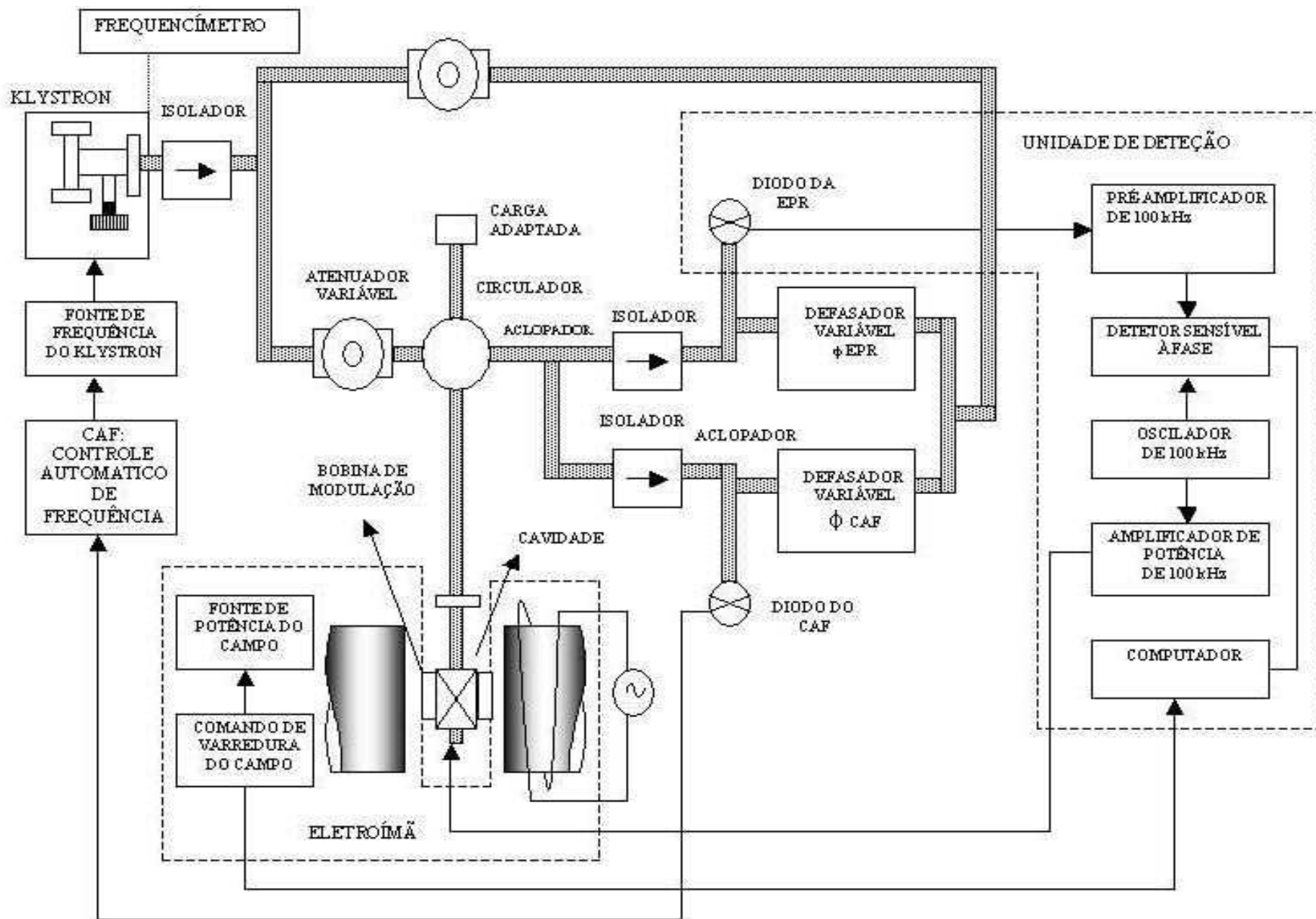


Fig. 3.2: Esquema de um espectrômetro de EPR.

da modulação de 8kHz. Quando os sinais estão fora de fase o sistema gera uma tensão erro, proporcional à diferença de frequências, que é aplicada ao refletor do Klystron corrigindo assim a frequência da microonda.

O eletroímã é alimentado por uma fonte de tensão (Varian). O controle do campo magnético é realizado por uma sonda Hall. O campo magnético gerado varia de 0 a 8kG, com homogeneidade de uma parte em 10.000 no volume de alguns centímetros cúbicos. Além das bobinas do campo estático são colocadas sobre as peças polares duas bobinas alimentadas com uma tensão de 60Hz. Esta terceira modulação permite observar o sinal no osciloscópio e ajustar a fase.

3.2 Absorção ótica

As cores nos minerais são causadas pela combinação dos comprimentos de onda transmitidos ou refletidos, que não foram absorvidos pelo material. À absorção de determinados comprimentos de onda do espectro ótico devido às transições eletrônicas internas de metais de transição e vacâncias aprisionadoras de elétrons dá-se o nome de *absorção seletiva*. Este fenômeno pode ser medido através de um instrumento chamado espectrômetro que consiste em uma fonte luminosa acoplada a uma série de prismas ou redes de difração, e um detector de intensidade luminosa de ampla faixa espectral. Com este equipamento analisa-se a luz que passa através da amostra (luz transmitida). Alguns espectrômetros permitem também que se analise a luz refletida pela amostra, o que é muito útil para minerais e gemas opacas. O resultado final deste tipo de análise é o chamado espectro de absorção ou vales de transmissão. A posição e intensidade destas bandas são determinadas pela natureza do centro de cor ou metal de transição, pela simetria e intensidade do campo cristalino. As larguras das bandas de absorção, por sua vez, se devem a fatores como o acoplamento elétron-fônon, sendo conseqüentemente função da temperatura. A fig. 3.3 mostra um esquema simplificado de um espectrômetro de absorção ótica onde temos uma fonte de luz, o monocromador (um prisma ou uma rede de difração com uma fenda), a amostra, um detector (célula fotoelétrica e amplificador) e um registrador (um PC ou uma impressora, por exemplo).

As medidas de absorção ótica são feitas primeiramente tirando-se uma linha de base, ou seja, o espectro sem amostra. Esta linha de base corresponde ao espectro da luz incidente I_0 que será usada para se normalizar o espectro o espectro da luz transmitida, I_T , permitindo o cálculo da densidade ótica ou absorbância (D.O.). Dessa forma elimina-se no espectro final, simultaneamente, a influência do espectro da lâmpada e do

detector. Após medida a linha de base, coloca-se a amostra entre o prisma ou rede de difração e mede-se a intensidade da luz transmitida. A densidade ótica (D.O.) é calculada tirando-se o logaritmo da intensidade da luz incidente sobre a intensidade da luz transmitida, ou seja,

$$D.O. = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) \quad (31)$$

A densidade ótica é também proporcional ao coeficiente de absorção (α) através da relação $\alpha = \frac{D.O.}{d}$, onde d é a espessura da amostra. O espectro de absorção ótica consiste portanto na dependência espectral de $D.O.(\lambda)$ (ou $\alpha(\lambda)$, caso a espessura da amostra seja conhecida).

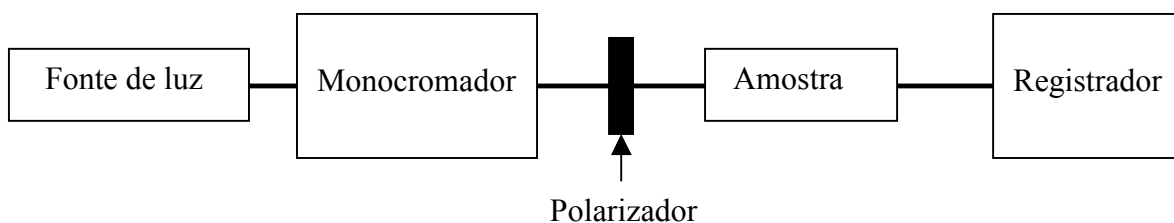


Fig. 3.3: Esquema de um espectrômetro de absorção ótica.

A utilização de um polarizador nos permite fazer as medidas tendo a amostra orientada em relação ao campo \vec{E} do feixe de luz.

3.3 Luminescência

O fenômeno da luminescência é comum a uma variedade extremamente grande de materiais, desde aqueles de natureza orgânica e inorgânica aos materiais sintéticos. Por essa razão os mecanismos que produzem a luminescência são bastante distintos, dependendo do material onde o fenômeno é observado. Mesmo a luminescência produzida por materiais de uma mesma natureza mineral, como fluorita, esfalerita e esquelita têm origem em processos bastante diferentes.

A característica comum a todos esses processos é a emissão de radiação, devida a uma transição eletrônica (ocorrida em um ânion, uma molécula, ou um cristal) de um estado excitado para o fundamental ou qualquer outro de menor energia. Essa *transição radiativa* é um dos dois meios de desativar estados eletrônicos excitados. O outro sendo

as transições não-radiativas, resultantes de interações com a rede, através, por exemplo, da produção de fônons, ou a transferência de energia de um íon para outro.

A propriedade da luminescência que determina sua aplicação é a transformação de diversos tipos de emissões eletrônicas ou corpusculares, como as de natureza elétrica, mecânica ou química, em luz visível. Sua aplicação em minerais pode nos dar informações a respeito de sua composição e estrutura.

O esquema mostrado na fig. 3.4a representa um íon em um cristal que passa de um nível excitado para níveis de energia mais baixos. As transições dos níveis 4T_1 e 4T_2 para o nível 2E são não-radiativas e a transição do nível 2E para o fundamental (4A_2) ocorre seguida de emissão radiativa. A posição de uma banda de emissão em um espectro de luminescência não depende do método de excitação, sendo determinada apenas pelo espaçamento entre os níveis, porém uma ou outra banda pode estar manifesta ou ausente do espectro dependendo do modo de excitação (frequência da fonte).

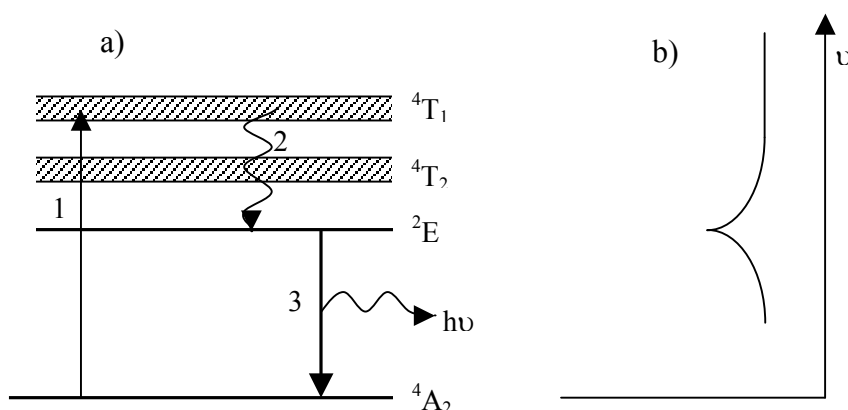


Fig. 3.4: a) Diagrama representativo das transições eletrônicas para um íon em um cristal: 1) Excitação. 2) Transição não-radiativa. 3) Transição radiativa. b) Espectro de luminescência mostrando o pico que representa a transição ${}^2E - {}^4A_2$.

O espectro de emissão mostrado na fig. 3.4b apresenta apenas uma linha fina, devida à transição do estado excitado 2E para o estado fundamental 4A_2 . Os níveis largos 4T_1 e 4T_2 não são emissivos e a energia absorvida pelo íon, causando transições entre estes e outros níveis, é dissipada através de transições não-radiativas até que ela alcance o nível de emissão 2E [3].

Na fig. 3.5 mostramos um esquema simplificado de um espectrômetro de luminescência. Utilizamos como fonte de radiação para a excitação um laser de *Ar* com emissão em 488nm ($\sim 2,55$ eV), a radiação luminescente foi captada por uma célula fotomultiplicadora de *AsGa*, após passar por um monocromador, de forma a selecionar as frequências que não são a da fonte de excitação.

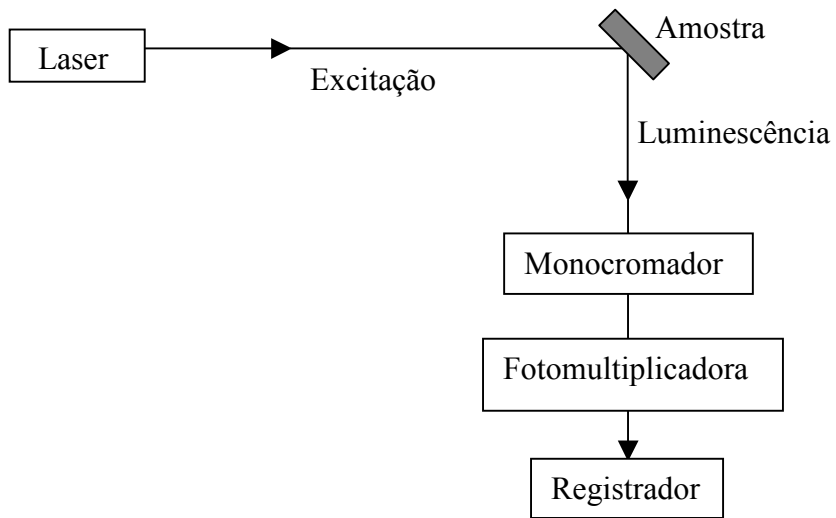


Fig. 3.5: Esquema de um espectrômetro de luminescência.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

4.1 Preparação e Tratamentos das Amostras

Foram preparados três lotes de amostras com três variedades de espodumênio: kunzita, hiddenita e espodumênio amarelo. O primeiro lote (lote-1) foi preparado para uma pré-análise através da microsonda eletrônica; este lote não precisou de preparação mais detalhada sendo composto de amostras naturais cortadas de suas matrizes. Nos outros dois lotes (lote-2 e lote-3) as amostras foram clivadas, cortadas na forma de paralelepípedos e logo após receberam polimento óptico em todas as faces. Obtivemos então, para estes dois últimos lotes, monocristais polidos e orientados através dos planos de clivagem, que nos permitem encontrar facilmente o eixo cristalográfico c e com relativa facilidade os eixos a e b . As variedades kunzita e espodumênio amarelo foram ainda divididas, cada uma, em duas, digamos, sub-variedades, de acordo com as concentrações diferentes para os óxidos FeO e MnO. Dessa forma nomeamos as amostras da maneira apresentada na tabela 4.1 abaixo, seguindo o critério de variedades e sub-variedades.

Tabela 4.1: Nomes adotados para cada amostra e suas respectivas concentrações de MnO e FeO determinados através de microsonda eletrônica em porcentagem de peso.

| Amostra | MnO % de peso | FeO % de peso | Nome |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|
| Kunzita 1 | 0,16 | 0,05 | Kun1 |
| Kunzita 2 | 0,05 | 0,01 | Kun2 |
| Espodumênio amarelo 1 | 0,08 | 0,58 | Ysp1 |
| Espodumênio amarelo 2 | 0,09 | 0,52 | Ysp2 |
| Hiddenita | 0,06 | 0,17 | Hid |

O lote-2 foi reservado para tratamento por irradiação gama, tendo recebido na Companhia Brasileira de Esterilização (CBE) em São Paulo uma dosagem de 5 MGy de um irradiador panorâmico de ^{60}Co . O lote-3 foi mantido na sua forma natural. Estes dois últimos lotes foram submetidos a todas as medidas por nós realizadas (absorção óptica, luminescência, EPR). Posteriormente o lote-3 foi submetido a tratamentos térmicos e foram refeitas algumas medidas neste lote para a análise de alguns supostos centros de cor. A razão desses tratamentos deve-se a que a maioria das gemas alochromáticas pode

apresentar várias mudanças em sua coloração quando recebem tratamentos térmicos ou por radiações. Assim quando nossas variedades de espodumênio foram submetidas a tratamentos térmicos ou irradiação, algumas delas sofreram mudanças nas colorações originais. A tabela 4.2 apresenta as mudanças na cor de nossas amostras em função do tratamento recebido.

Após o tratamento por irradiação somente os espodumênios amarelos (Ysp1 e Ysp2) não sofreram mudança na cor natural. Observamos que a Kun2 adquiriu uma cor verde e manteve a cor após a irradiação por um longo período de tempo na temperatura ambiente e no escuro (da ordem de meses), ainda que sua tonalidade tenha diminuído bastante. Para a Kun1 e a Hid o tempo de perda da cor foi da ordem de dias.

Tabela 4.2: Cores observadas nas amostras de espodumênio antes e após tratamentos nas amostras naturais (irradiação gama com dose de 5 MGy e tratamentos térmicos em 720 K e 1020 K por 1h).

| Amostra | Cor natural | Tratamento | Cor adquirida |
|----------------|--------------------|-------------------|----------------------|
| Kun1 | Rosa | Irradiação | Verde intenso |
| | | Térmico | Incolor |
| Kun2 | Rosa | Irradiação | Verde intenso |
| | | Térmico | Incolor |
| Ysp1 | Amarelo | Irradiação | Amarelo |
| | | Térmico | Amarelo |
| Ysp2 | Amarelo | Irradiação | Amarelo |
| | | Térmico | Amarelo |
| Hid | Verde | Irradiação | Verde-amarelo |
| | | Térmico | Verde |

Termicamente as amostras foram tratadas a temperaturas de 720 K e 1020 K. Foram colocadas dentro de um tubo de quartzo e este colocado dentro de um forno com uma rampa de subida de temperatura de taxa 5 K/min. Permaneceram por volta de 1 hora na temperatura desejada e depois o forno foi desligado. Novamente uma mudança significativa de cor só foi observada nas kunzitas (Kun1 e Kun2), o que já era de se esperar considerando os dados da literatura [10]. Estas amostras perderam sua cor rosa tornando-se totalmente incolores em 720 K. As amostras Ysp1, Ysp2 e Hid mantiveram ou voltaram a sua cor natural após todos os tratamentos térmicos.

4.2 Análise por microsonda eletrônica

Na tabela 4.3 abaixo temos as concentrações dos elementos encontrados nas amostras, com exceção do H e do Li, que não são detectáveis pela microsonda. Por isso a porcentagem total de peso das amostras não atinge os 100%. As proporções dos elementos são dados em porcentagem de peso. Os elementos são mostrados na forma dos óxidos mais abundantes na natureza, o que significa que podemos ter na concentração total de cada elemento mais de um ou mesmo vários estados de valência.

Tabela 4.3: Resultado da análise por microsonda eletrônica. Para cada amostra foram feitas 6 pontos de medida. Na primeira coluna temos a amostra analisada e cada linha da tabela mostra as concentrações, em % de peso, dos óxidos indexados na primeira linha (com valência mais provável na natureza).

| Amostra | SiO ₂ | FeO | Na ₂ O | MnO | Cr ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Total |
|---------|------------------|------|-------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| Kun1 | 65,26 | 0,05 | 0,11 | 0,16 | 0,01 | 27,41 | 93,03 |
| Kun2 | 65,03 | 0,01 | 0,12 | 0,05 | 0,00 | 27,80 | 93,04 |
| Ysp1 | 65,17 | 0,58 | 0,11 | 0,08 | 0,00 | 27,44 | 93,39 |
| Ysp2 | 64,00 | 0,52 | 0,10 | 0,09 | 0,00 | 27,41 | 92,04 |
| Hid | 64,91 | 0,17 | 0,12 | 0,06 | 0,01 | 27,46 | 92,77 |

Notamos, através dos resultados da microsonda eletrônica, que a Kun1 contém mais FeO e MnO comparado com a Kun2. Na Kun2 a concentração de FeO está dentro da margem de erro da microsonda (0,01 % de peso). Além disso, a razão FeO/MnO para a Kun1 é quase o dobro daquela para a Kun2 ($[\text{FeO/MnO}]_{\text{Kun1}} = 0,31$ e $[\text{FeO/MnO}]_{\text{Kun2}} = 0,20$), o que pode estar ligado com a diferença no tempo de perda da cor nestas amostras irradiadas, já que Fe e Mn são registrados na literatura como importantes centros de cor em gemas. Mais adiante verificaremos novamente esta razão para íons de valência específica, como Fe³⁺ e Mn²⁺, através dos dados obtidos dos espectros de EPR. Notamos também a partir dos resultados da microsonda, que a concentração do ferro é maior nas amostras de espodumênio amarelo. A concentração do manganês é elevada somente na amostra Kun1, estando presente em quantidades equivalentes em todas as outras. É interessante observar que dentro da margem de erro nenhuma amostra – especialmente a Hid – contém cromo. A cor verde da hiddenta é considerada proveniente das transições do cromo, apesar de ser citada também variedade verde de espodumênio cuja cor é considerada induzida, artificial ou naturalmente, sem que exista cromo em sua composição [15].

4.3 Absorção óptica

A cor de uma gema é dada pela radiação incidente, a luz absorvida, refletida e transmitida e pela sensibilidade do nosso olho na faixa de comprimentos de onda na região visível (entre 400 e 700 nm). Como já dito anteriormente, podemos utilizar um espectrofotômetro para medir a intensidade e os comprimentos de onda das bandas de absorção de radiação eletromagnética do material. Sendo assim, os vales entre essas bandas de absorção significam transmissão ou reflexão de radiação, o que depende do tipo de espectrofotômetro utilizado. No nosso caso eles significam transmissão de luz através do material (de acordo com a fig. 3.3). Com um espectro de absorção em mãos podemos combinar os comprimentos de onda (ou as energias) relativos aos centros dos vales e teremos como resultado a cor da amostra, como percebida por nossos olhos. Isso pode ser feito através de um diagrama de *cromaticidade*, como aquele mostrado na fig. 4.1 [7].

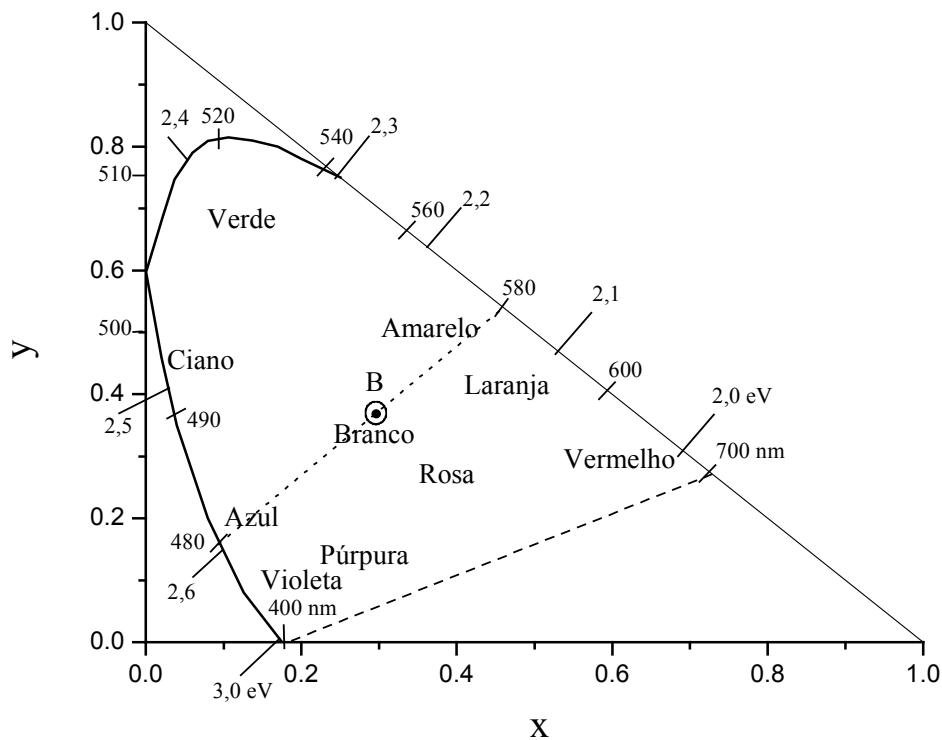


Fig. 4.1: Diagrama de cromaticidade mostrando os comprimentos de onda (nm) e a energia (eV) [12].

Qualquer ponto sobre a linha curva mais externa representa uma cor do espectro visível, chamadas cores saturadas ou tons espectrais; são as cores puras, sem mistura. A linha tracejada na base é formada por tons não espectrais, obtidos pela mistura do violeta e vermelho espectrais. A combinação de duas cores pode ser feita traçando-se um segmento de reta entre os pontos correspondentes sobre a curva, a cor resultante estará numa região intermediária a esses pontos, sendo sua posição sobre o segmento ligante dependente da intensidade de cada uma das cores originais. Pode-se também associar valores de x e y (y é chamado luminância) para uma determinada cor. Um maior valor de luminância significa uma maior sensibilidade dos nossos olhos àquela cor. Por exemplo, pelo diagrama de cromaticidade vemos que o verde (520 nm - $\sim 2,38$ eV) tem maior luminância que o amarelo (580 nm - $\sim 2,14$ eV), ou seja nossos olhos são mais sensíveis ao verde.

As figuras 4.2 e 4.3 apresentam os espectros de absorção óptica para a hiddenita natural e irradiada, respectivamente. As amostras foram medidas na temperatura ambiente tendo o eixo cristalográfico c perpendicular e também paralelo ao vetor campo elétrico E da radiação da fonte. Na tabela 4.4 apresentamos as posições centrais (posições dos máximos) das bandas de absorção. Para melhor localização das bandas ajustamos uma curva teórica sem linha de base com linhas gaussianas. A largura das linhas é dada pelo acoplamento com fônons. O ajuste foi feito marcando as posições das bandas de absorção e deixando a largura das gaussianas livre. O mesmo tipo de ajuste foi feito para todas as amostras estudadas a fim de ver a consistência entre as mesmas bandas em várias amostras.

A figura 4.2 mostra os espectros de absorção óptica da hiddenita natural, que tem cor verde fraca, medido em temperatura ambiente. Observamos na figura que a absorção não depende da polarização da luz. Ajustamos três bandas de absorção centradas em 2,03 eV (610 nm), 2,43 eV (510 nm) e 2,93 eV (420 nm) com larguras de linha de $\sim 0,4$ eV. As posições das linhas, largura de linhas a meia altura e as intensidades são apresentadas na tabela 4.4.

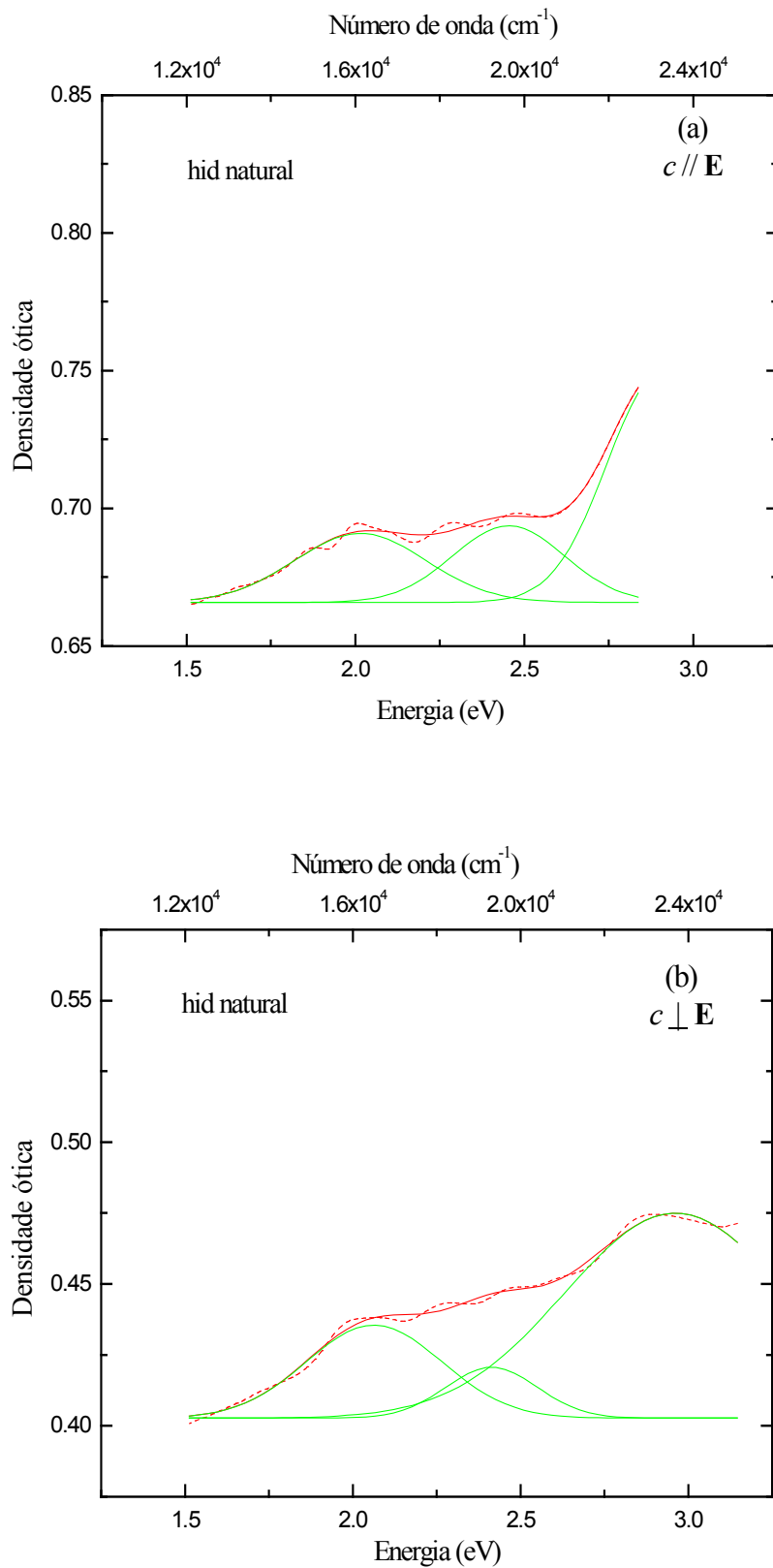


Fig. 4.2: Espectros da densidade óptica para a amostra Hid natural, com $c // \mathbf{E}$ (figura 4.2a) e $c \perp \mathbf{E}$ (figura 4.2b) medidos em temperatura ambiente.

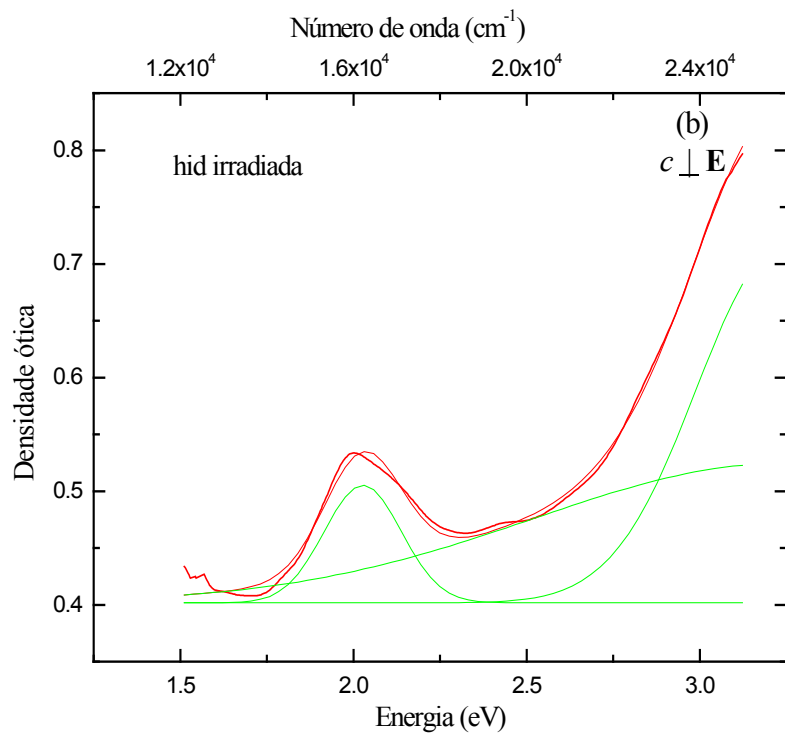
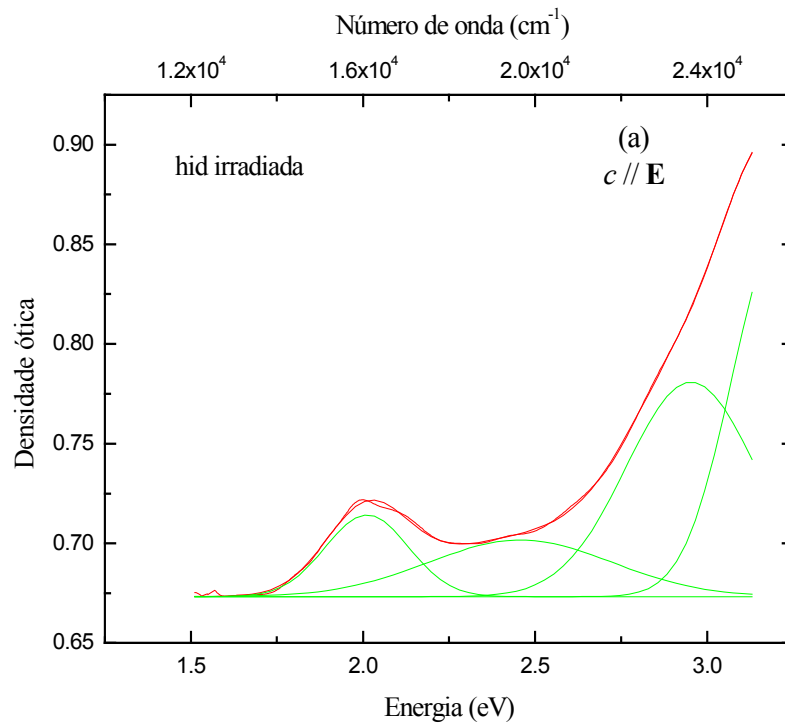


Fig. 4.3: Espectros da densidade ótica para a amostra Hid irradiada, com $c // \mathbf{E}$ (figura 4.3a) e $c \perp \mathbf{E}$ (figura 4.3b) medidos em temperatura ambiente.

Tabela 4.4: Posições centrais das bandas de absorção óptica e largura de linhas para Hid natural e irradiada através de ajustes de curvas gaussianas.

| <i>Amostra</i> | <i>Polarização</i> | <i>Número</i> | <i>Posição (eV)</i> | <i>Largura (eV)</i> | <i>Intensidade</i> |
|----------------------|--------------------|---------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| <i>Hid natural</i> | $E \parallel c$ | 1 | 2.06 | 0.40 | 0.033 |
| | | 2 | 2.41 | 0.27 | 0.018 |
| | | 3 | 2.96 | 0.67 | 0.072 |
| | $E \perp c$ | 1 | 2.01 | 0.39 | 0.025 |
| | | 2 | 2.45 | 0.33 | 0.028 |
| | | 3 | 2.90 | 0.31 | 0.083 |
| <i>Hid irradiada</i> | $E \parallel c$ | 1 | 2.01 | 0.24 | 0.041 |
| | | 2 | 2.45 | 0.53 | 0.028 |
| | | 3 | 2.95 | 0.37 | 0.107 |
| | | 4 | 3.21 | 0.27 | 0.179 |
| | $E \perp c$ | 1 | 2.03 | 0.22 | 0.103 |
| | | 2 | - | - | - |
| | | 3 | - | - | - |
| | | 4 | 3.23 | 0.48 | 0.312 |

Como pode ser observado na figura 4.3 a hiddenita irradiada (dose 5 MGy), tanto para a direção $c \perp E$ quanto para $c \parallel E$, possui bandas de absorção no vermelho próximo 2,00 eV (~620 nm) e fortes bandas de absorção no ultra-violeta 3,26 eV (~380 nm). Essas bandas dão origem a um vale (transmissão) em 2,39 eV (~520 nm), região verde do espectro eletromagnético, que pode ser visto também no diagrama de cromaticidade. Nota-se também que ainda na região do vermelho temos uma queda na absorção, que deve ser considerada como uma leve transmissão pois seu centro se encontra na região do vermelho distante, após 730 nm (baixa luminância). Combinando as tonalidades destas transmissões chegamos a um verde de tom tendendo ao amarelo, concordando com o que foi observado ocularmente nessas amostras irradiadas. Notamos que as posições das bandas não mudam muito na amostra irradiada, mas a intensidade, especialmente na região do vermelho e do U.V., aumentam.

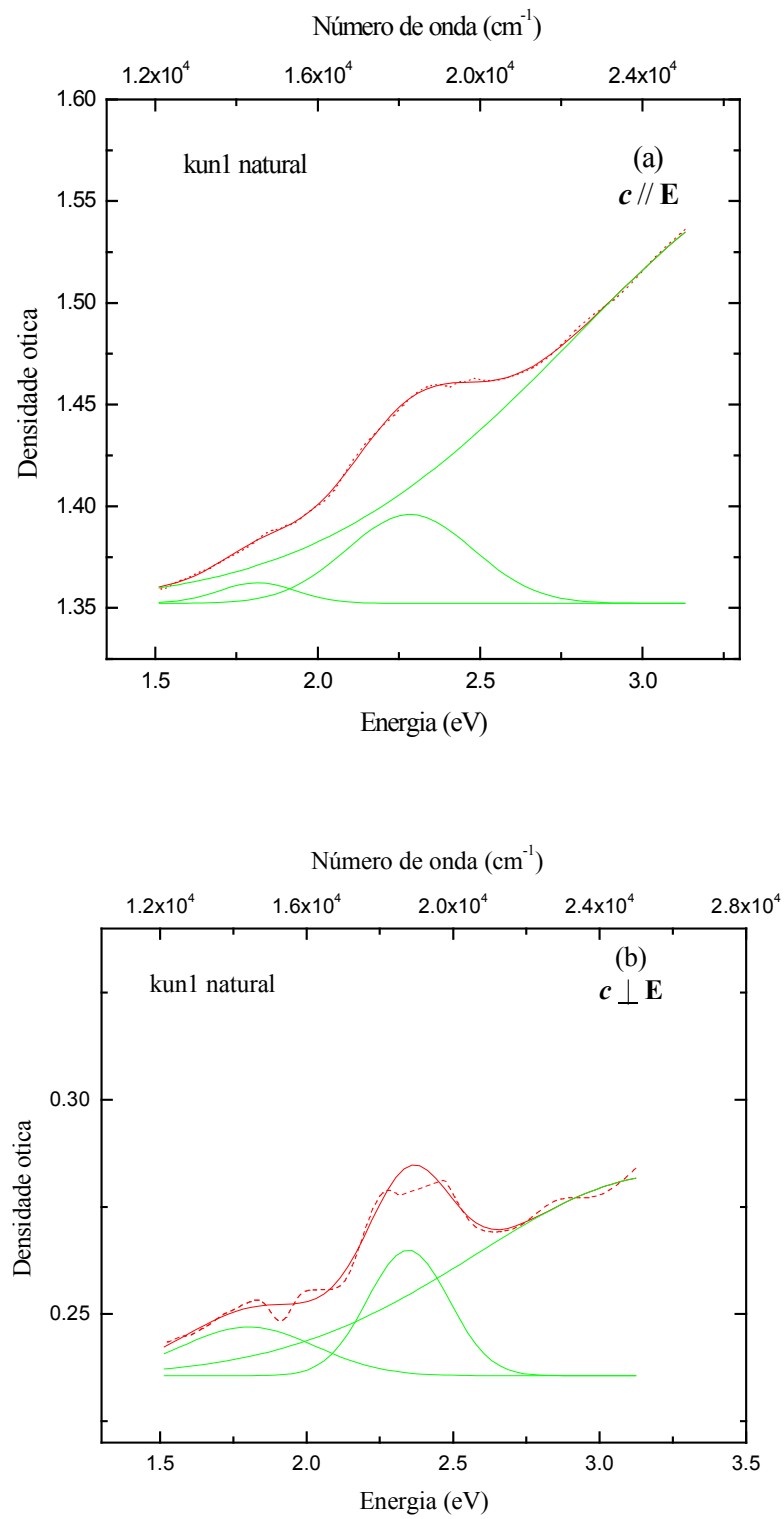


Fig. 4.4: Espectros da densidade óptica para a amostra Kun1 natural, com $c // E$ (figura 4.4a) e $c \perp E$ (figura 4.4b) medidos em temperatura ambiente.

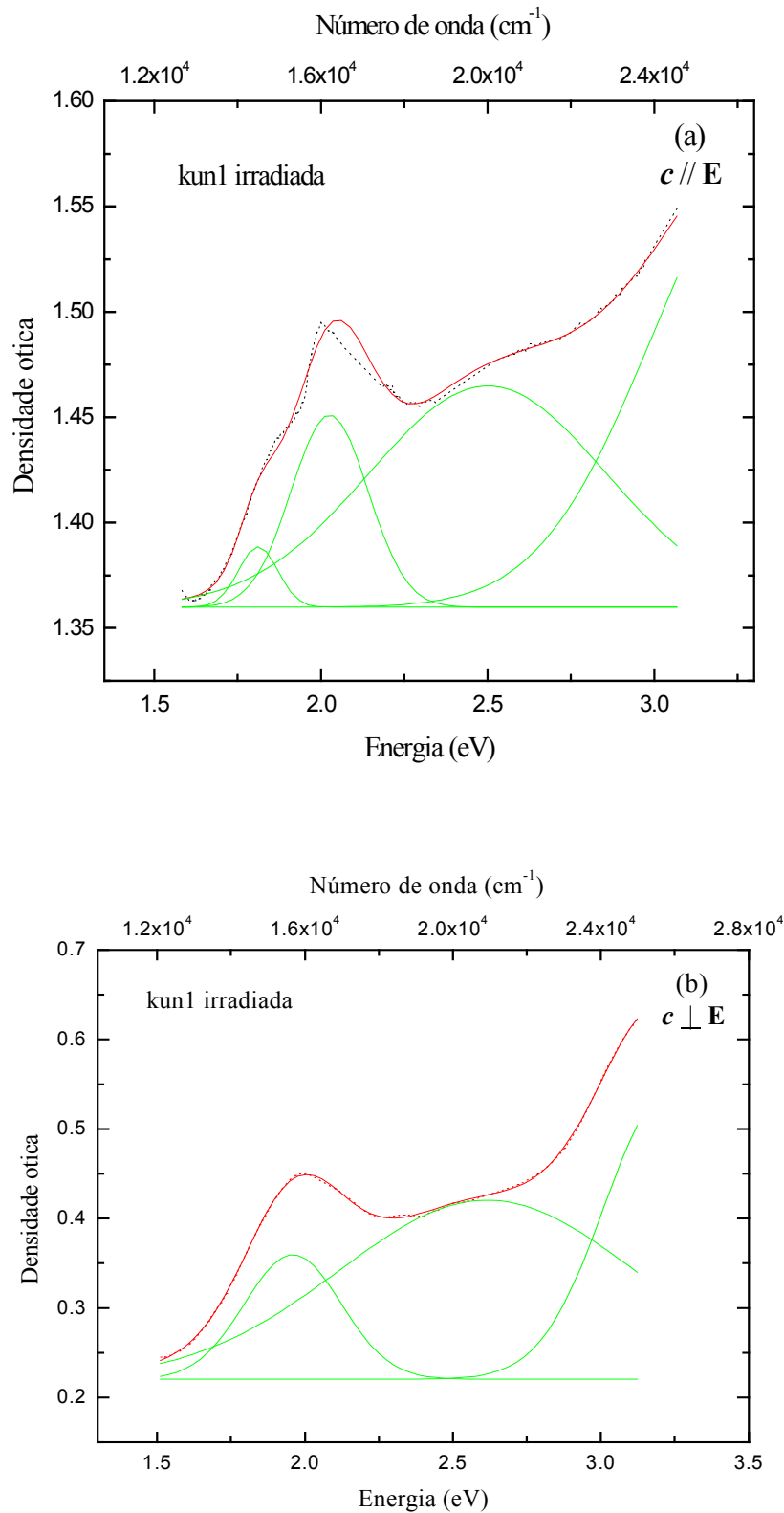


Fig. 4.5: Espectros da densidade óptica para a amostra kun1 irradiada, com $c // E$ (figura 4.5a) e $c \perp E$ (figura 4.5b) medidos em temperatura ambiente.

A amostra Kun1 natural (fig. 4.4), possui apenas uma banda de absorção acentuada em 2,30 eV (540 nm) com largura de linha de 0,35 eV para as duas direções de polarização da luz. Esta banda é responsável pela cor lilás da kunzita. Além dessa banda de absorção observamos uma banda fraca em 1,80 eV (690 nm) e outra banda não muito forte na U.V.. A cor então é devido a transmissões na região do vermelho e do violeta, resultando num rosa pálido tendendo ao púrpura. As posições das bandas de absorção com as larguras a meia altura e as intensidades são mostradas na tabela 4.5.

A kunzita mostra uma forte mudança na cor após da irradiação gama. Como pode ser observado também pelos espectros de absorção óptica para a Kun1 (figura 4.5) temos, para a amostra irradiada, um vale de transmissão bastante largo, formado por dois vales, um na região do azul e outro na região verde. No espectro obtido com $c \perp E$, vemos que a absorção no azul é menor que no verde, porém o verde possui uma luminância maior, o que resulta num tom verde intenso que se sobrepõe a qualquer tonalidade azul. Com a irradiação observamos uma nova banda de absorção em 2,00 eV (620 nm) e fortes bandas no U.V. em 3,28 eV (380 nm). Outra banda não muito acentuada pode ser localizada em 2,55 eV (480 nm). A banda da kunzita natural em 2,30 eV ficou mascarada pelas bandas criadas pela irradiação. Dessa forma vemos que para a Kun1, diferentemente da Hid, teremos a criação de novas bandas de absorção, responsáveis pela notável modificação de cor após o tratamento por irradiação.

Tabela 4.5: Posições centrais das bandas de absorção óptica e largura de linhas para Kun1 natural e irradiada através de ajustes de curvas gaussianas.

| | <i>Polarização</i> | <i>Número</i> | <i>Posição (eV)</i> | <i>Largura (eV)</i> | <i>Intensidade</i> |
|-----------------------|--------------------|---------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| <i>Kun1 natural</i> | $E \parallel c$ | 1 | 1,81 | 0,24 | 0,010 |
| | | 2 | 2,28 | 0,38 | 0,043 |
| | $E \perp c$ | 1 | 1,80 | 0,40 | 0,011 |
| | | 2 | 2,34 | 0,31 | 0,029 |
| <i>Kun1 irradiad.</i> | $E \parallel c$ | 1 | 1,81 | 0,12 | 0,028 |
| | | 2 | 2,03 | 0,23 | 0,091 |
| | | 3 | 2,50 | 0,71 | 0,104 |
| | | 4 | 3,33 | 0,68 | 0,211 |
| | $E \perp c$ | 2 | 1,95 | 0,32 | 0,140 |
| | | 3 | 2,62 | 1,00 | 0,199 |
| | | 4 | 3,22 | 0,43 | 0,317 |

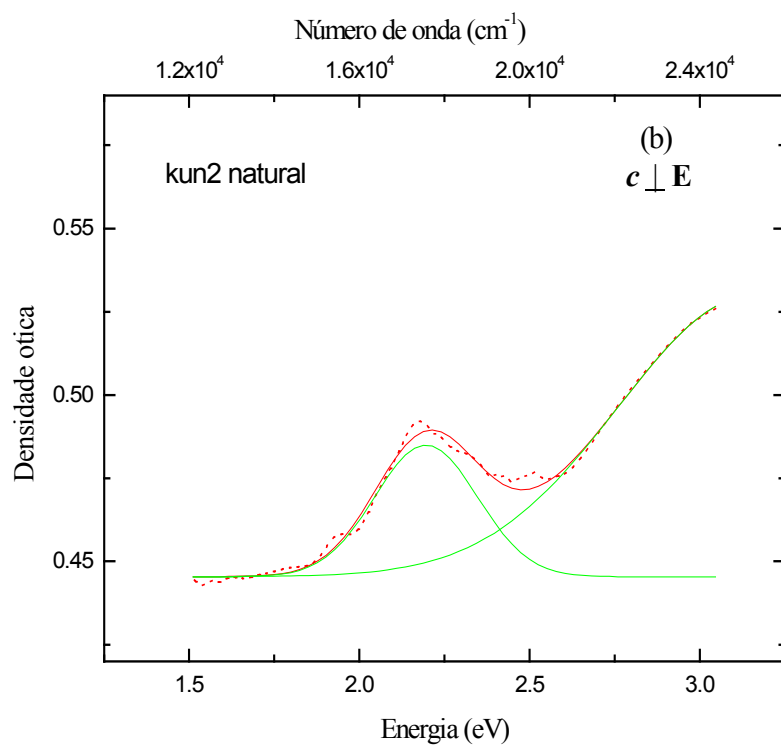
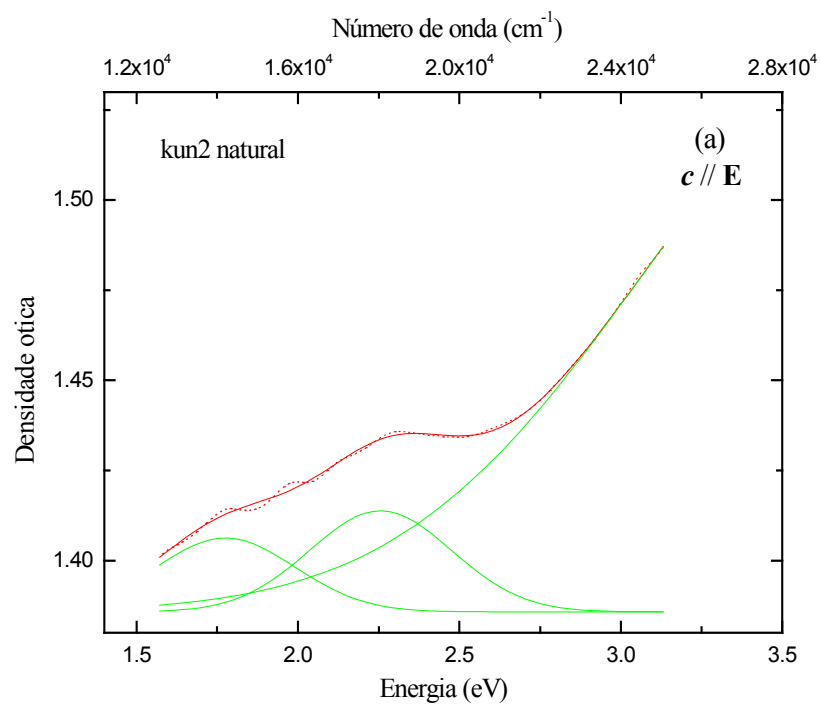


Fig. 4.6: Espectros da densidade óptica para a amostra Kun2 natural, com $c // E$ (figura 4.6a) e $c \perp E$ (figura 4.6b) medidos em temperatura ambiente.

A amostra natural Kun2 apresenta transmissões centradas no vermelho (1,95 eV – para $c // E$ e $c \perp E$) e no azul (2,55 eV – também para as duas direções) como pode ser visto na figura 4.6. Como na amostra Kun1 a banda de absorção centrada em 2,23 eV (560 nm) domina o espectro na faixa de luz visível, além de uma banda no U.V. em 3,25 eV (380 nm). Estas bandas de absorção, e os conseqüentes vales de transmissão, dão a essa amostra a cor rosa. Na tabela 4.6 apresentamos as bandas de absorção para a amostra Kun2 natural.

Podemos ver pelos seus espectros que a amostra Kun2 irradiada apresenta transmissões centradas no verde (2,33 eV para $c // E$ e 2,4 eV para $c \perp E$). As bandas de absorção, e os conseqüentes vales de transmissão, dão a essa amostra a cor verde.

Vemos então que as duas variedades de kunzita, Kun1 e Kun2, apresentam a mesma modificação de cor após o tratamento por irradiação e as mesmas bandas em cada uma das variedades. Existe uma banda de absorção a mais na amostra Kun1 natural em 1.80 eV (690 nm) com pouca influência na cor.

Tabela 4.6: Posições centrais das bandas de absorção óptica e largura de linhas para Kun2 natural e irradiada através de ajustes de curvas gaussianas.

| | <i>Polarização</i> | <i>Número</i> | <i>Posição (eV)</i> | <i>Largura (eV)</i> | <i>Intensidade</i> |
|-----------------------|--------------------|---------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| <i>Kun2 natural</i> | $E // c$ | 1 | 1,77 | 0,43 | 0,020 |
| | | 2 | 2,25 | 0,44 | 0,028 |
| | | 3 | 3,28 | 0,55 | 0,182 |
| | $E \perp c$ | 1 | - | - | - |
| | | 2 | 2,20 | 0,30 | 0,040 |
| | | 3 | 3,16 | 0,79 | 0,084 |
| <i>Kun2 irradiad.</i> | $E // c$ | 1 | 1,99 | 0,30 | 0,153 |
| | | 2 | 2,52 | 0,63 | 0,165 |
| | | 3 | 3,34 | 0,74 | 0,658 |
| | $E \perp c$ | 1 | 2,01 | 0,34 | 0,230 |
| | | 2 | 2,65 | 0,52 | 0,230 |
| | | 3 | 3,18 | 0,42 | 0,570 |

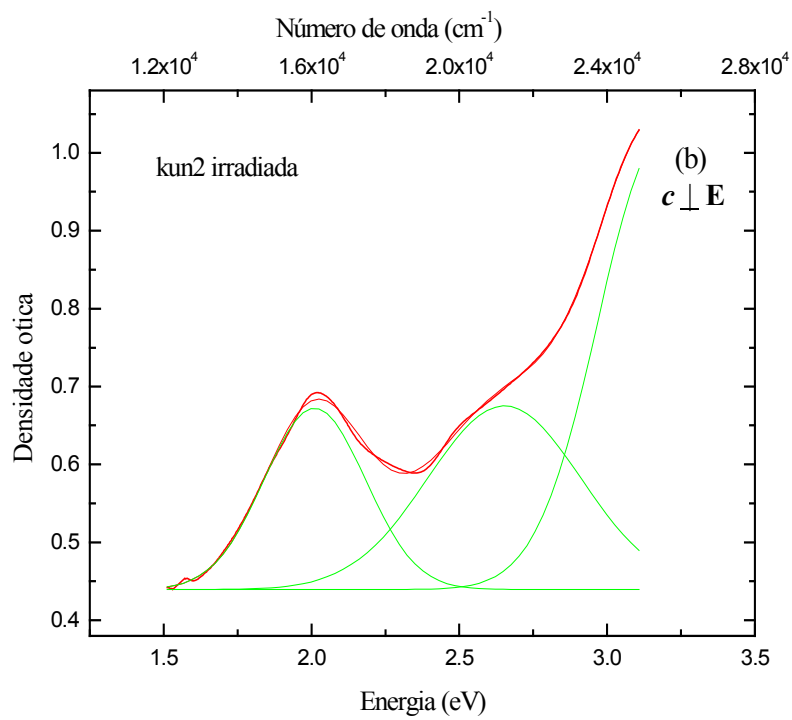
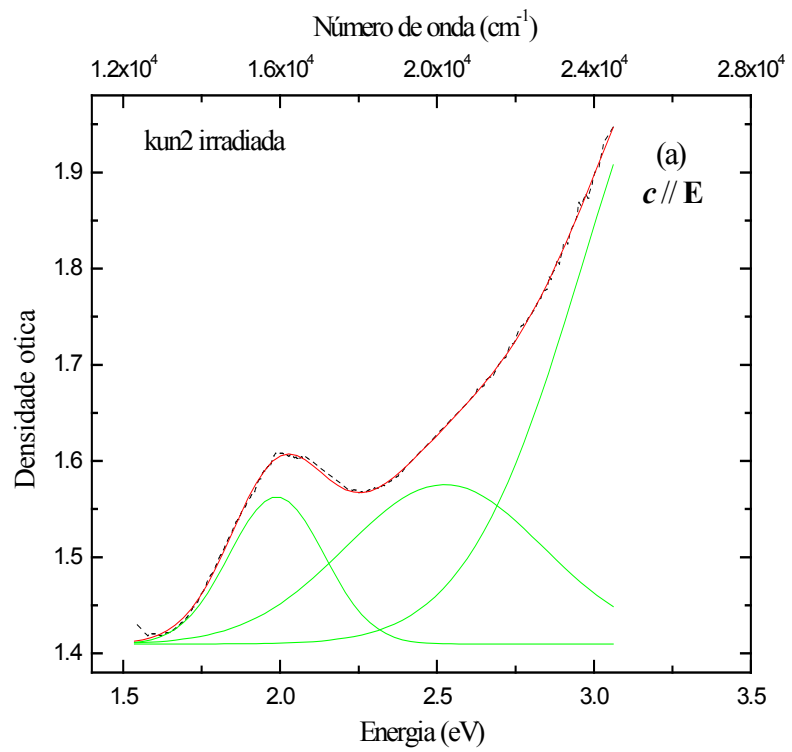


Fig. 4.7: Espectros da densidade óptica para a amostra kun2 irradiada, com $c // E$ (figura 4.7a) e $c \perp E$ (figura 4.7b) medidos em temperatura ambiente.

Os espectros de absorção óptica do espodumênio amarelo, amostra Ysp2, natural são mostrados na figura 4.8 e da amostra irradiada na figura 4.9. Deixamos de mostrar as figuras da amostra Ysp1, pois os espectros são quase idênticos. As bandas de absorção da amostra Ysp2 são listadas na tabela 4.7.

O resultado da combinação dos centros dos vales de transmissão para o Ysp2 natural cai numa região intermediária entre o amarelo e o laranja. Considerando que o amarelo tem uma luminância maior que o laranja, teremos como cor resultante para essa amostra um amarelo com leve tom laranja. As bandas de absorção da amostra Ysp2 na região da luz visível são centradas em 2,35 eV (530 nm) e 2,90 eV (430 nm). As bandas de absorção que aparecem em ~3,5 eV no espodumênio Ysp2 natural não contribuem para a cor pois já estão no U.V., e são as únicas a sofrerem modificação após a irradiação (na verdade são encobertas por uma banda de absorção de alta intensidade com centro no U.V. mais distante). Parece que a banda no U.V. se desloca um pouco para a faixa de luz visível em ~3,2 eV. Dessa forma podemos ver que o tratamento por irradiação não provoca modificação alguma na cor dos espodumênios amarelos.

A amostra de espodumênio amarelo Ysp2 apresentou as bandas listadas na tabela 4.7 abaixo. Interessante notar que a banda de absorção em 2,00 eV (620 nm) observada em kunzita e hiddenita não é criada em espodumênio amarelo com irradiação gama.

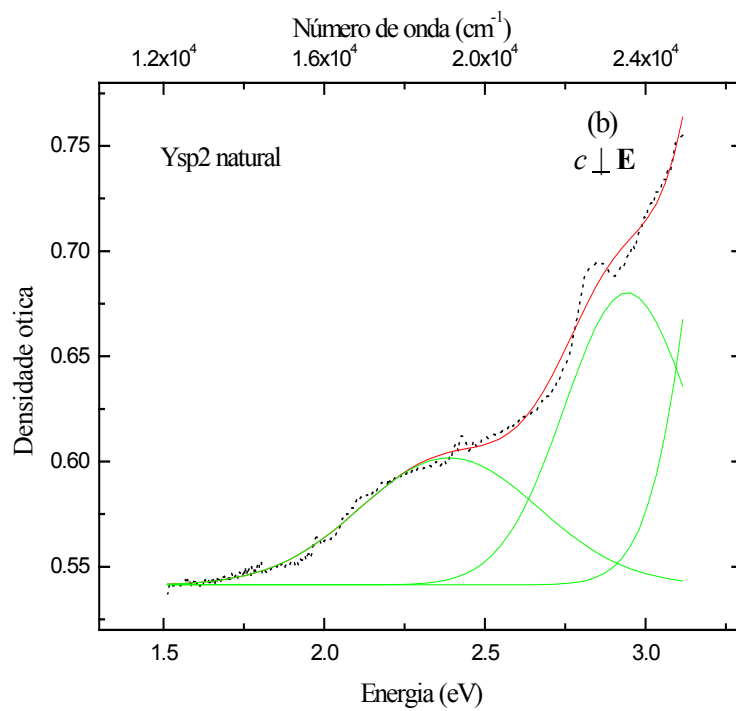
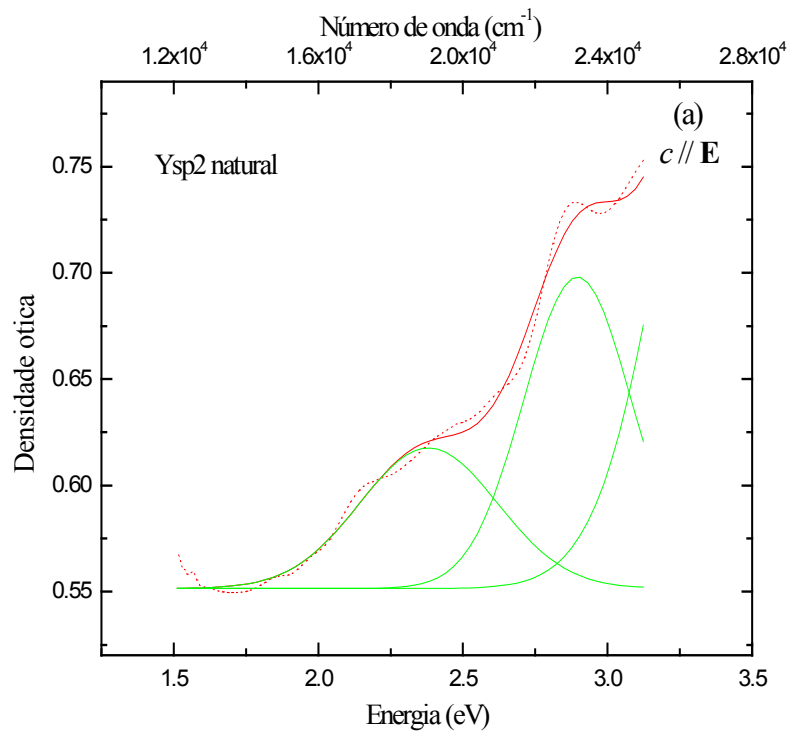


Fig. 4.8: Espectros da densidade óptica para a amostra Ysp2 natural, com $c // \mathbf{E}$ (figura 4.8a) e $c \perp \mathbf{E}$ (figura 4.8b) medidos em temperatura ambiente.

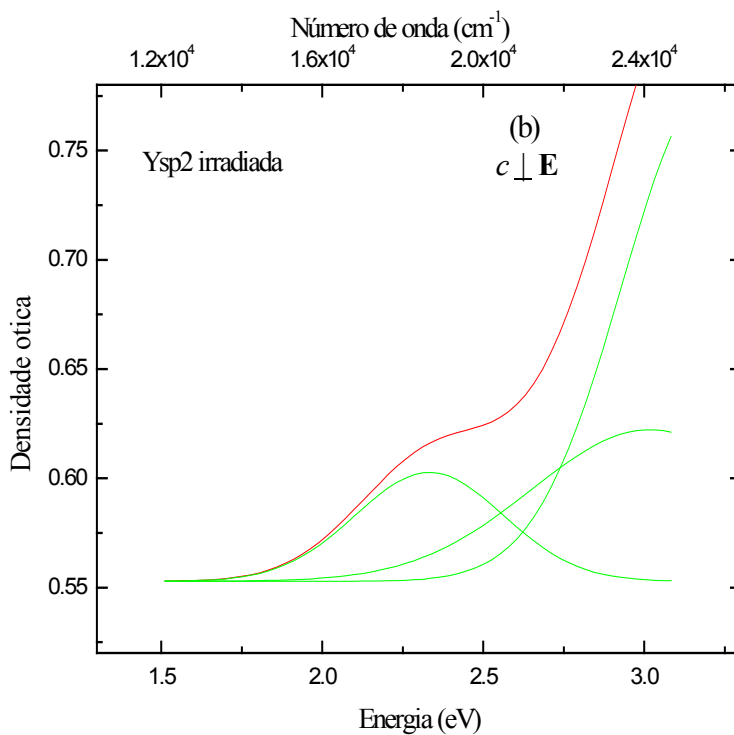
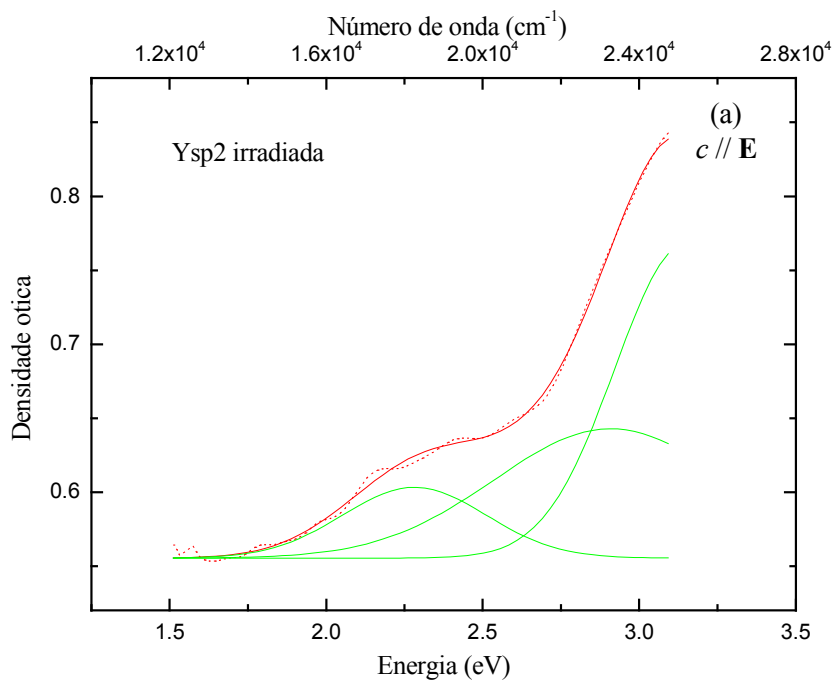


Fig. 4.9: Espectros da densidade óptica para a amostra Ysp2 irradiada, com $c // \mathbf{E}$ (figura 4.9a) e $c \perp \mathbf{E}$ (figura 4.9b) medidos em temperatura ambiente.

Das medidas de absorção óptica podemos concluir que a hiddenita e a kunzita tem sua cor intensificada pela irradiação gama. As únicas amostras que mudam bastante a cor são as kunzitas, tornando-se verdes após o tratamento com irradiação. A cor da hiddenita muda para um verde-amarelado após a irradiação. Interessante é a observação que tanto hiddenita como as amostras de kunzitas irradiadas apresentam uma banda de absorção em torno de 620 nm (~2,0 eV). O centro responsável pela cor aparentemente não foi criado no espodumênio amarelo.

Após os tratamentos térmicos, como já dito anteriormente, as amostras de espodumênio amarelo (Ysp1, Ysp2) e a hiddenita não sofreram alterações na cor e as kunzitas ficaram incolores. Esses comportamentos são o motivo pelo qual não realizamos medidas de absorção óptica nas amostras tratadas termicamente, pois ou não observaríamos alterações nas bandas de absorção ou não teríamos nenhuma banda de absorção, no caso das kunzitas.

Tabela 4.7: Posições centrais das bandas de absorção óptica e largura de linhas para Ysp2 natural e irradiada através de ajustes de curvas gaussianas.

| | <i>Polarização</i> | <i>Número</i> | <i>Posição (eV)</i> | <i>Largura (eV)</i> | <i>Intensidade</i> |
|---------------------|--------------------------|---------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| <i>Ysp2 natural</i> | $\mathbf{E} \parallel c$ | 1 | 2,38 | 0,47 | 0,067 |
| | | 2 | 2,89 | 0,37 | 0,146 |
| | | 3 | 3,52 | 0,53 | 0,394 |
| | $\mathbf{E} \perp c$ | 1 | 2,39 | 0,55 | 0,060 |
| | | 2 | 2,94 | 0,39 | 0,138 |
| | | 3 | 3,47 | 0,38 | 0,212 |
| <i>Ysp2 irrad.</i> | $\mathbf{E} \parallel c$ | 1 | 2,28 | 0,45 | 0,048 |
| | | 2 | 2,91 | 0,74 | 0,088 |
| | | 3 | 3,15 | 0,44 | 0,212 |
| | $\mathbf{E} \perp c$ | 1 | 2,33 | 0,46 | 0,049 |
| | | 2 | 3,01 | 0,73 | 0,069 |
| | | 3 | 3,20 | 0,54 | 0,223 |

4.3 Fotoluminescência

A presença de Cr e Mn em nossas amostras por si só sugere que seja de utilidade a aplicação da técnica de fotoluminescência, já que esses dois elementos são conhecidos centros fotoluminescentes. O Fe ao contrário é um centro que dificulta a fotoluminescência dos outros elementos via transições não-radiativas. Pela análise de microsonda não temos forte evidência da presença de ter Cr na nossa amostra de hiddenita, o qual é sugerido pela literatura como o centro responsável pela cor verde da mesma. Isso motivou-nos a uma análise por fotoluminescência para uma melhor verificação da presença de Cr em nossas amostras. O Cr^{3+} é conhecido em muitos materiais como um centro de laser.

Todas as medidas de fotoluminescência foram realizadas a temperatura ambiente e como fonte de excitação foi utilizado um laser de Argônio de 488nm. Como detector foi utilizada uma fotomultiplicadora de GaAs. A curva de resposta da fotomultiplicadora encontra-se na figura 4.10. Todos os nossos espectros encontram-se na região onde a fotomultiplicadora tem uma resposta quase linear (500 – 850 nm), de forma que a correção feita nos espectros resultou em uma mudança quase insignificante.

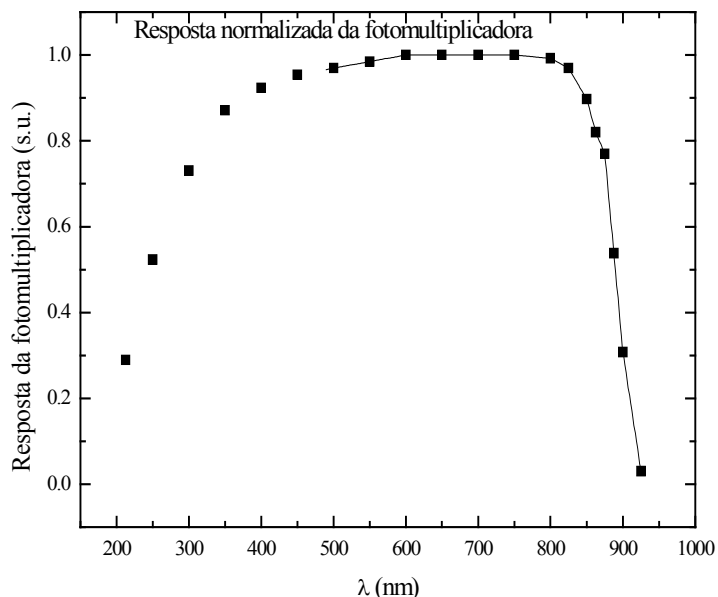


Fig. 4.10: Resposta normalizada da fotomultiplicadora.

A curva de correção foi ajustada através de uma interpolação tendo como valor inicial em λ o mesmo para os espectros de luminescência, foi utilizado no ajuste o mesmo número de pontos obtido nos espectros. Todos os espectros mostrados abaixo são corrigidos pela resposta da fotomultiplicadora.

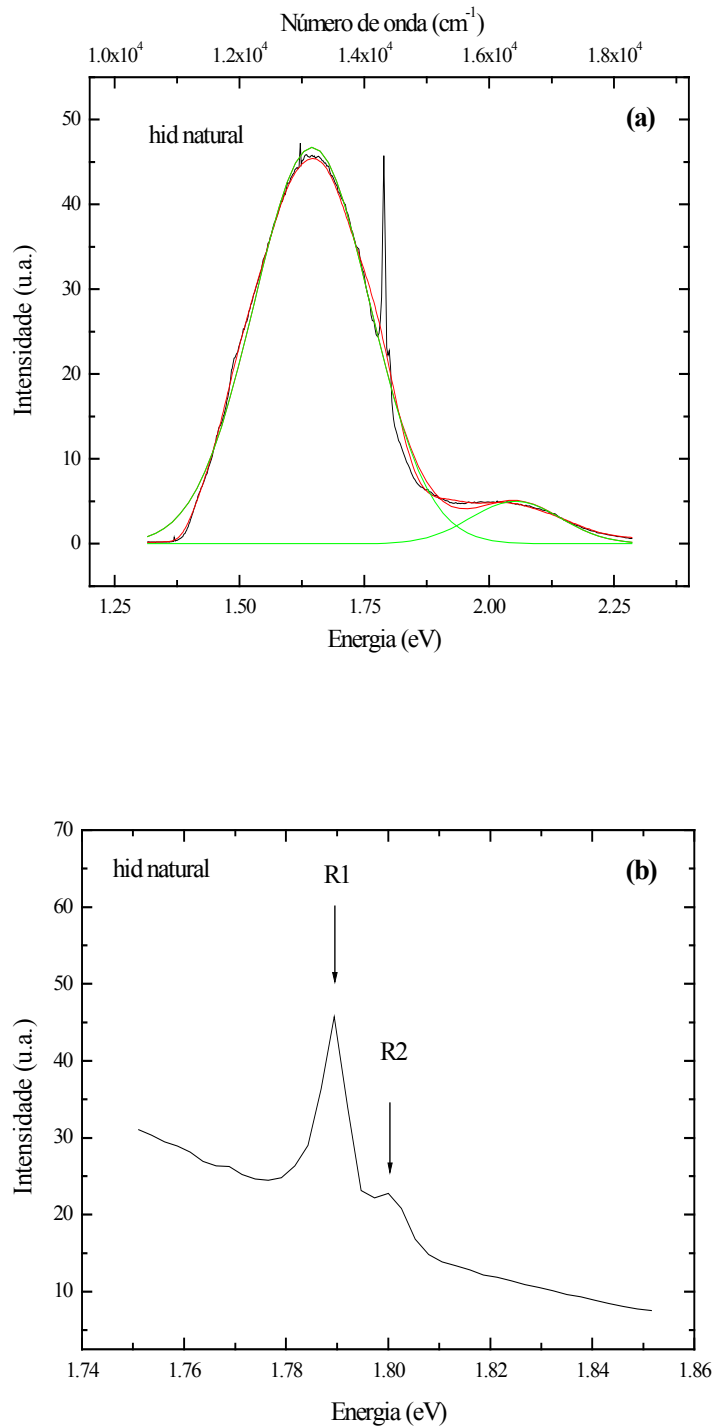


Fig. 4.11: Fotoluminescência para a Hid natural. **(a)** Banda larga centrada em 1,65 eV e linhas R associadas ao Cr³⁺ e banda larga centrada em 2,05 eV. **(b)** Detalhe da fig. 4.11(a) mostrando as linhas R₁ e R₂ associadas ao Cr³⁺.

Na figura 4.11(a) pode-se ver as bandas de luminescência excitadas com um laser de Ar em 488 nm na amostra Hid natural. Observamos duas linhas largas e linhas finas, no detalhe mostrado na fig. 4.11(b). Conseguimos ajustar as duas bandas largas no espectro de fotoluminescência com duas gaussianas, uma centrada em 1,65 eV (750 nm) com largura 0.23 eV, e outra em 2,05 eV (605 nm) com largura 0.18 eV, esta última, presente em todas as amostras, é atribuída ao Mn^{2+} , sem contudo que isso seja consistentemente demonstrado [10]. A princípio poderíamos atribuir a origem desta banda a um centro intrínseco. As linhas finas chamadas de R_1 e R_2 são localizadas em 1,7896 eV (692,9 nm) e 1,8001 eV (688,8 nm), respectivamente. Estas linhas R_1 e R_2 são típicas de Cr^{3+} , sendo relatadas na literatura em amostras de hiddenita (ver tabela 4.8) para medidas em baixa temperatura (acima de 12K) [10]. Estas linhas resultam de transições entre o estado excitado 2E e o estado fundamental 4A_2 do Cr^{3+} , como visto no detalhe mostrado na fig. 4.11(b). Observamos duas transições devido a um desdobramento do estado excitado 2E devido à interação spin-órbita. A banda larga sob as linhas R, segundo a literatura [10], pode ser atribuída ao Cr^{3+} resultando de uma transição ${}^4T_2 - {}^4A_2$, fortemente acoplada a fônons.

Tabela 4.8: Bandas de luminescência e linhas R observadas na hiddenita.

| | Banda1 | Banda2 | R_1 | R_2 |
|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| Nossas medidas | 1,65 eV 750 nm | 2,05 eV 605 nm | 1,7896 eV 692,9 nm | 1,8001 eV 688,8 nm |
| Literatura [10] | | | 1,799 eV 689 nm | 1,809 eV 685 nm |

Conseguimos afirmar este resultado, pois o comportamento da banda centrada em 1,65 eV (transição ${}^4T_2 - {}^4A_2$) é o mesmo das linhas R_1 e R_2 sob os tratamentos térmicos e irradiação de onde podemos supor que essa banda também pertence ao Cr^{3+} . Este comportamento é mostrado nas figuras 4.12(a) e 4.12(b).

A figura 4.12 mostra também que temos uma variação relativa entre as bandas em 1,65 e 2,05 eV quando observadas após os tratamentos térmicos. A intensidade da banda em 2,05 eV aumenta em relação à banda em 1,65 eV com tratamentos térmicos em 720 K e 1020 K. Com a irradiação gama aparentemente a banda (2,05 eV) diminui, deixando inalterada a intensidade da banda larga e das linhas R relacionadas ao Cr^{3+} .

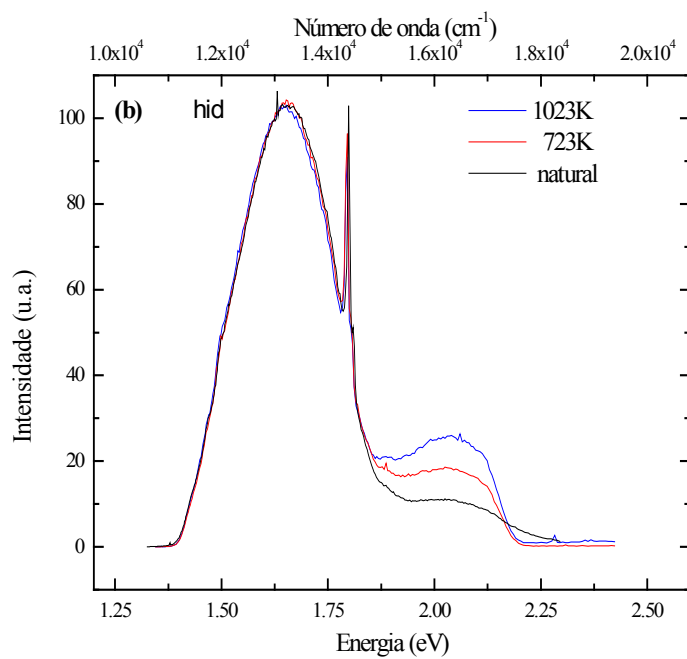
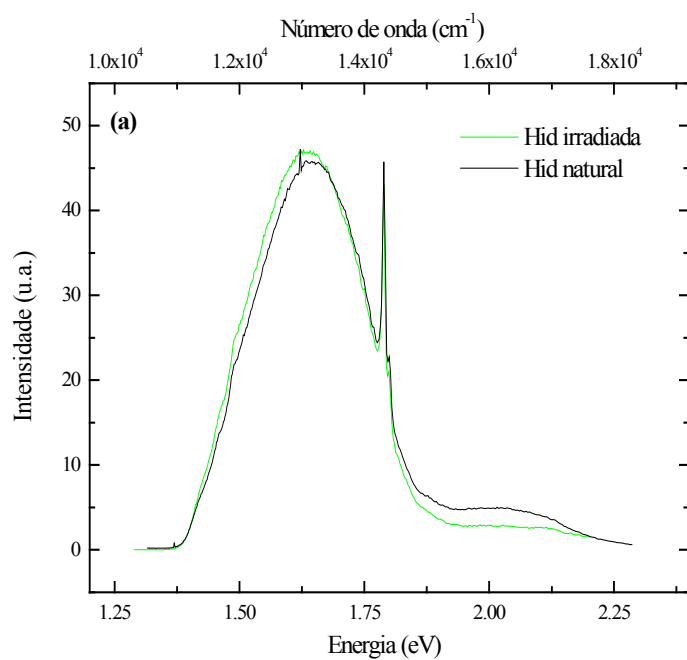


Fig. 4.12: Comportamento das bandas de luminescência e linhas R da hiddenita após (a) irradiação e (b) tratamento térmico.

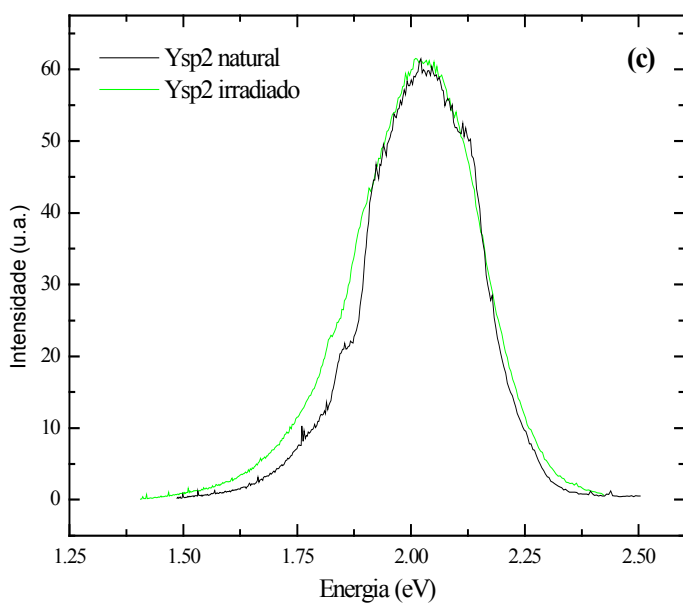
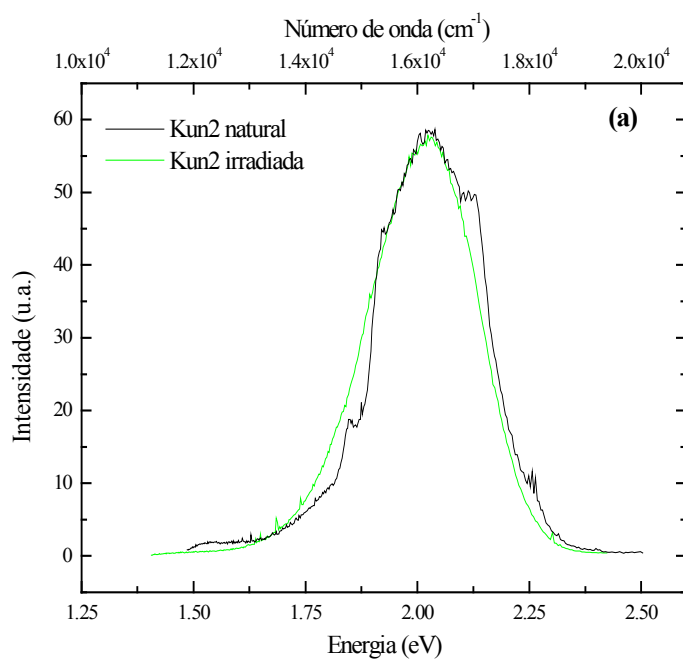


Fig. 4.13: Espectros de fotoluminescência para amostras naturais e irradiadas (a) kun2 e (b) Ysp2 mostrando a banda centrada em 2,05 eV. Medidas feitas à temperatura ambiente.

Nas figuras 4.13 (a) – (b) temos os espectros de luminescência para as amostras kun2 e Ysp2. Nota-se a ausência da banda e das linhas R associadas ao Cr^{3+} nas duas amostras. Temos presente apenas a banda larga em 2,05 eV que já foi vista também na hiddenita. Esta banda, como já dito acima, é atribuída ao Mn^{2+} , conhecido centro

luminescente presente em concentrações significativas em todas as amostras, ou poderia estar associada a um centro intrínseco.

A banda em 2,05 eV existe tanto nas amostras naturais quanto nas irradiadas, o que pode ser visto em todas as figuras desta seção. Assim, se for devida a um centro intrínseco este é pouco sensível a irradiação gama, na dosagem aplicada. O mesmo sendo válido para o Mn^{2+} . Esta banda, no entanto, aumenta de intensidade com o tratamento térmico, quando comparada com a banda em 1,65 eV do Cr^{3+} . Centros intrínsecos, naturais ou criados por irradiação, em geral não se mostram tão estáveis com tratamento térmico, que em nosso caso foi até ~ 1020 K ($750^{\circ}C$).

Por fim, tomando a princípio como exemplo o mineral calcita, onde se encontra presente o Mn^{2+} , vemos, através do diagrama (fig. 4.14) de excitação (absorção) e emissão (luminescência) que o Mn^{2+} após ser excitado com radiação de alta energia (geralmente no UV) sofre várias de-excitações (absorção e reabsorção) até decair a um estado emissor com energia ainda no visível, 1,934 eV (641 nm), o que se aproxima muito do valor por nós encontrado para a banda de luminescência centrada em 2,05 eV (605 nm) presente em todas as amostras.

Esses argumentos nos fazem sugerir fortemente que a banda em 2,05 eV está realmente associada ao Mn^{2+} .

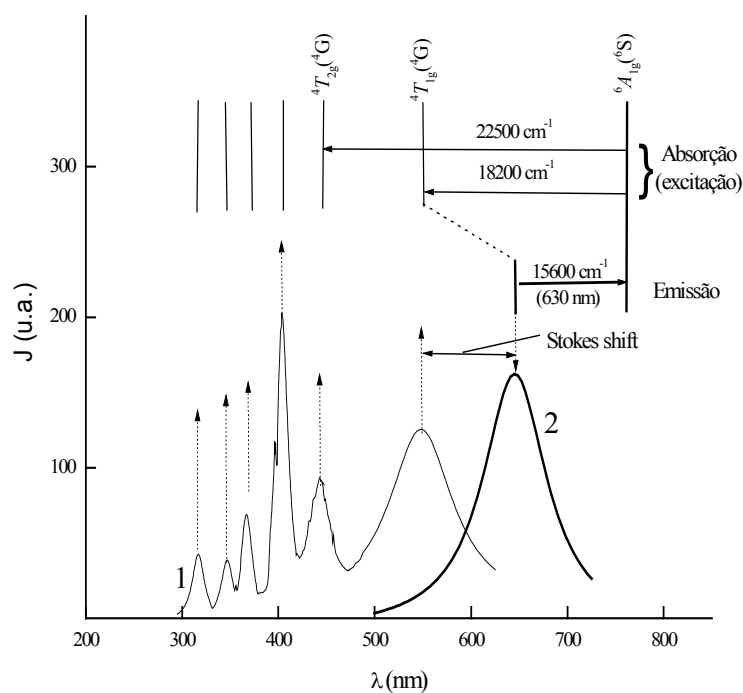


Fig. 4.14: Espectros de excitação e emissão de Mn^{2+} em calcita junto aos níveis de energia e transições. W.L. Medlin, Phys. Rev., 135, 1770 (1964) [14].

4.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A cor no espodumênio, segundo a literatura, está relacionada principalmente à presença de impurezas paramagnéticas no material, como os metais de transição Cr, Fe, Mn e V [13,8,2,15]. Em nossas amostras, como mostrado pelo resultado da análise química feita pela microsonda eletrônica e pelas medidas de fotoluminescência, temos presentes todos esses elementos, com exceção do vanádio. Logo, justifica-se fortemente a utilização da espectroscopia EPR na análise das impurezas paramagnéticas presentes nessas amostras, sendo, além disso, que esta é uma poderosa técnica para identificação do elemento, do seu estado de carga e simetria do sítio ocupado.

Medidas preliminares de EPR foram feitas para seleção das amostras naturais com maior viabilidade de análise dos centros paramagnéticos. Todas as medidas foram feitas usando um espectrômetro com cavidade ressonante cilíndrica TE_{011} de 9.5GHz (banda X). Na figura 4.15 apresentamos espectros de EPR para todas as amostras naturais inicialmente disponíveis para análise medidos a temperatura ambiente. Todos os espectros foram obtidos orientando-se as amostras com aproximadamente $c // B$.

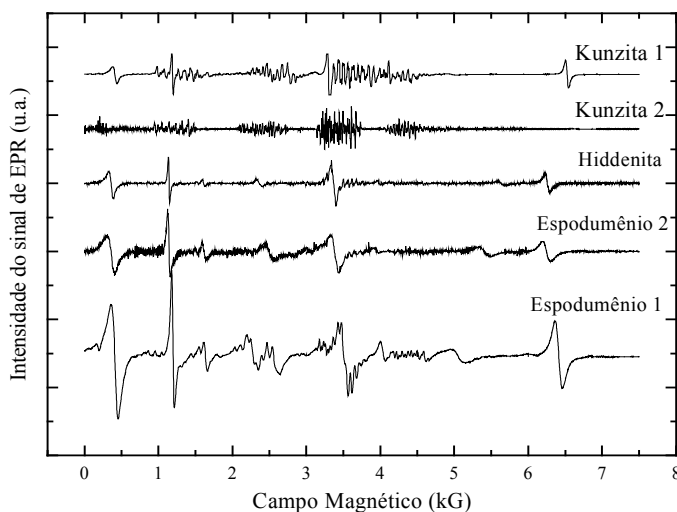


Fig. 4.15: Espectros de EPR obtidos a temperatura ambiente com frequência de microonda ~ 9.5 GHz para amostras orientadas com $c // B$.

Como já mencionado na seção 4.3, a amostra de espodumênio amarelo 1 (Ysp1) não foi utilizada para análise, devido ao fato de não apresentar um comportamento diferente da amostra de espodumênio amarelo 2 (Ysp2) sob os tratamentos realizados. Também aqui justificamos sua não utilização pelo fato de ela apresentar concentrações de Mn e Fe próximas daquelas encontradas no Ysp2 e além disso apresenta muitas

linhas de manganês que se sobrepõem às de ferro, o que dificulta sua análise (fig. 4.15). Dessa forma as amostras utilizadas para análise via espectroscopia EPR foram as Kun1, Kun2, Ysp2 e Hid.

Existem na literatura, identificados e analisados, centros paramagnéticos como Mn^{2+} [16] e F^{3+} [5,6] em amostras de espodumênio natural e Mn^{2+} em espodumênio natural e tratado termicamente [7]. Estes mesmo elementos em outros estados de valência, como o Mn^{4+} ou Fe^{+} , podem também ser medidos por EPR, porém não existe registro na literatura a respeito de sua análise ou identificação via EPR em espodumênio.

O Mn^{2+} apresenta as interações Zeeman eletrônica, fina e também interação hiperfina (veja capítulo 3), devido ao fato de o Mn ter um spin nuclear $I = 5/2$. Logo, como o Mn^{2+} tem um spin eletrônico $S = 5/2$ (sua configuração no estado fundamental é $[Ar]3d5$), seu espectro pode apresentar até cinco pacotes de linhas associadas com as transições da estrutura fina, cada um destes pacotes é formado por seis linhas que estão associadas com as interações da estrutura hiperfina, devido ao spin nuclear $I = 5/2$. O espectro de Mn^{2+} é como aparece na figura 4.17 para a Kun2, com $\sim c // B$.

Os espectros de Mn^{2+} são de difícil análise pois, além de estar presente a interação hiperfina, dando origem a linhas de transição muito estreitas e juntas, prejudicando bastante a resolução do espectro, temos ainda no espodumênio a ocorrência de 11 complexos envolvendo o Mn^{2+} [16], o que ocorre devido à necessidade de compensação de carga do íon, que provavelmente está ocupando o sítio de Al^{3+} . Esses complexos formam 6 centros paramagnéticos magneticamente inequivalentes, ou seja, em cada pacote resultante das interações da estrutura fina, 5 pacotes, e considerando que todos os complexos sejam formados por Mn^{2+} ($S=5/2$), devem existir 6x6 linhas de transição da estrutura hiperfina!

Algumas tentativas foram feitas no sentido de melhorar a resolução dos espectros de Mn^{2+} , como por exemplo medidas em baixa temperatura, o que diminuiria o tempo de relaxação, devido a um menor acoplamento com fônons, ou seja, aumentaria o tempo de relaxação spin-rede e aumentaria a diferença de população entre os níveis, tornando as linhas mais bem definidas. No entanto, como mostra a figura 4.16, não conseguimos melhorar significativamente a resolução dos espectros. Além disso, observamos já a partir de 50 K efeitos de saturação das transições de EPR.

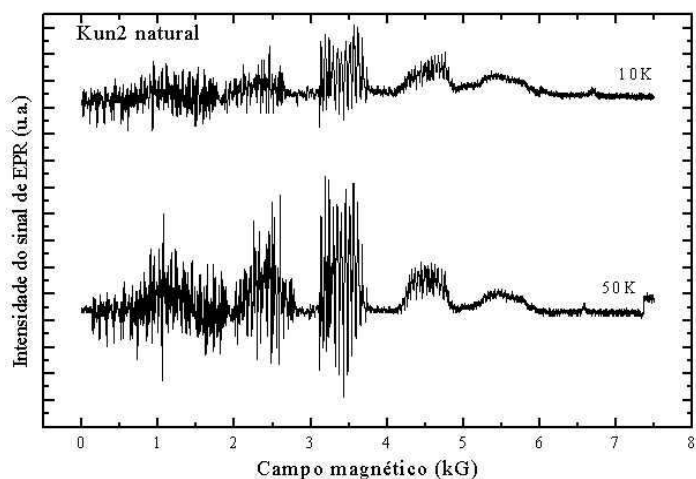


Fig. 4.16: Espectros de EPR obtidos em baixas temperaturas 10 e 50 K para a amostra Kun2, para $\sim c // B$

O Fe^{3+} com mesma configuração eletrônica $3d^5$ do Mn^{2+} ($S = 5/2$) não apresenta interação hiperfina, pois o único isótopo com spin nuclear $I = 1/2$ é o ^{57}Fe que tem apenas 2,15% de abundância natural. Dessa forma os espectros para o Fe são mais simples que o do Mn^{2+} , pois irão apresentar apenas as transições entre os níveis originados das interações Zeeman eletrônica e fina. Então serão espectros com um número menor de linhas, pois teremos menos transições em relação ao Mn^{2+} , e estas serão mais largas. Pode-se esperar então até cinco transições permitidas, pois seu spin eletrônico é $S = 5/2$. Os espectros das amostras Hid, Ysp1 e Ysp2, mostrados na figura 4.15, são formados principalmente por transições de Fe^{3+} , que são as linhas mais largas e intensas. O espectro da Kun1 apresenta, além das linhas de Fe^{3+} , linhas de Mn^{2+} (observe, por exemplo, linhas finas em baixo e alto campo).

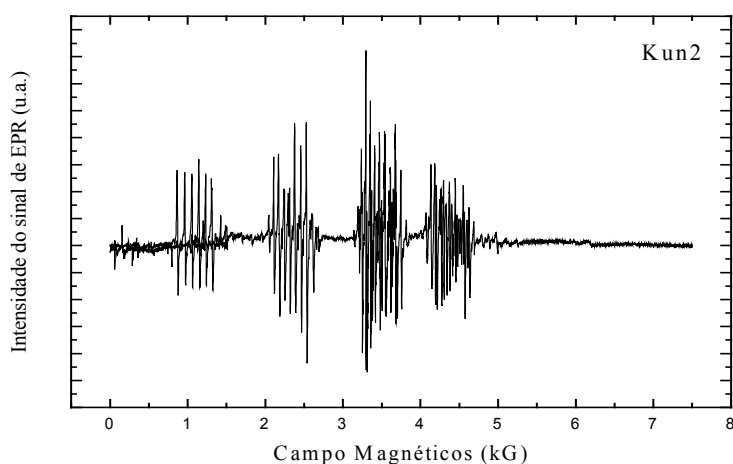


Fig. 4.17: Espectros de EPR para Kun2, com $\sim c // B$.

A cor verde da hiddenita é em geral associada às transições ópticas do cromo. Pela tabela 4.3 da seção 4.2, a presença do cromo não confirmada pela microsonda eletrônica, pois está em quantidade igual ao erro. Porém vimos pelas medidas de luminescência que realmente temos presente na hiddenita o Cr^{3+} . Logo, esperávamos obter espectros de EPR contendo transições deste elemento, considerando que seu spin eletrônico efetivo no seu estado de valência Cr^{3+} é $S = 3/2$, pois sua configuração eletrônica no estado fundamental é $3d^3$. A interação hiperfina no cromo é em geral muito pequena, de forma que não é facilmente observada nos espectros de EPR. Além disso, somente um isótopo tem spin nuclear ^{53}Cr com 9,50% abundância natural. Assim espera-se que as linhas de transição do Cr^{3+} sejam parecidas com as do Fe^{3+} , pois os dois dificilmente apresentarão transições relativas à estrutura hiperfina. Iniciamos então nossas medidas de dependência angular na amostra de hiddenita. Essas medidas nos dão informação sobre a simetria do sítio com relação a um determinado eixo contido no plano no qual o campo magnético \mathbf{B} está variando de posição. Esses são chamados eixos magnéticos. Podemos achar pela dependência angular a relação entre os eixos magnéticos e os eixos cristalográficos.

As medidas foram feitas tendo o eixo cristalográfico \mathbf{b} , (0 1 0), perpendicular ao campo \mathbf{B} , isto é, uma dependência angular no plano ac . Posteriormente orientamos a amostra com \mathbf{c} , (0 0 1), perpendicular a \mathbf{B} , ou seja, fizemos uma dependência angular no plano ab . Após feita toda a dependência angular, com uma variação $\Delta\theta \approx 200^\circ$ (suficiente para nos dar informações sobre a simetria do sítio do defeito), plotamos um gráfico onde os pontos significam valores do campo \mathbf{B} onde ocorrem as transições de EPR para uma determinada posição angular da amostra em relação à direção do próprio campo externo \mathbf{B} . Logo, plota-se os valores de campo onde ocorreram transições para uma direção definida. Nossa dependência angular foi feita tomando-se apenas as linhas relativas às transições da estrutura fina. Assim, pensamos, a princípio, estar plotando pontos relativos a transições do Fe^{3+} e do Cr^{3+} .

A análise de dependência angular é feita através da diagonalização do Hamiltoniano de spin do sistema de defeito. No nosso caso utilizamos como primeira aproximação para o ajuste os parâmetros dados na literatura para o Hamiltoniano de spin do Fe^{3+} . Utilizamos então para o Fe^{3+} seguinte Hamiltoniano de spin [5],

$$H = \beta \mathbf{SgB} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{3} b_2^2 O_2^2 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^0 + \frac{1}{60} b_4^2 O_4^2 + \frac{1}{60} b_4^4 O_4^4,$$

onde o primeiro termo representa a interação Zeeman eletrônica, os outros termos descrevem a interação fina, sendo aqueles com coeficientes b_2^m chamados de tensores de quadrupolo elétrico, na notação de Stevens [17], relacionados com a interação fina de segunda ordem e os b_4^m são os tensores da interação fina de quarta ordem. Estes últimos cinco termos (da interação fina) são os que descrevem como ficará o desdobramento de campo zero. Isto é, quando não temos campo magnético aplicado como estarão desdobrados os níveis do estado de valência do defeito. Estes termos nos dão as energias de interação a campo zero.

Os valores usados inicialmente para os coeficientes desse Hamiltoniano estão na tabela 4.9 [5].

Tabela 4.9: Valores da literatura [5] para os parâmetros do Hamiltoniano de spin do Fe^{3+} .

| Parâmetros | g_x | g_y | g_z | b_2^0 (G) | b_2^2 (G) | b_4^0 (G) | b_4^2 (G) | b_4^4 (G) |
|------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Valores | 2,0086 | 2,0100 | 2,0046 | -1430 | -282 | -20 | 108 | -182 |

Na figura 4.18 podemos ver espectros de dependência angular feitos para o Ysp2 no plano ab .

Utilizando o programa EPR-NMR e os parâmetros da literatura (tab. 4.9) para o Hamiltoniano de spin do Fe^{3+} , ajustamos a dependência angular, como mostrado nas figuras 4.18(a) – (b). Pode-se notar que todos os pontos da dependência angular podem ser ajustados com esses parâmetros, o que nos leva a concluir que só temos transições do Fe^{3+} em nossas amostras, para a faixa de campo disponível em nosso aparelho de medida.

Após os ajustes obtivemos os parâmetros do Hamiltoniano de spin para o Fe^{3+} mostrados na tabela 4.10. Esses valores deveriam ser iguais para ambas as amostras, pois se referem ao *sítio* ocupado pela impureza, porém podemos ver principalmente pela dependência no plano ab , que existe um erro, certamente devido a uma orientação da amostra, pois as curvas não se ajustam muito bem aos pontos em campo alto. Daí deve surgir a diferença entre os valores para os dois planos. Deve-se considerar também que o plano ab é mais difícil de orientar, pois o eixo c , usado na orientação do plano, não está a 90° do eixo a e sim a $69^\circ 40'$, o que realmente gera uma dificuldade de orientação da amostra, ou seja, do plano ab , dentro da cavidade ressonante.

Tabela 4.10: Parâmetros do Hamiltoniano do Fe^{3+} obtidos através do ajuste dos pontos num gráfico de dependência angular para hiddenita.

| Parâmetros | g_x | g_y | g_z | b_2^0 (G) | b_2^2 (G) | b_4^0 (G) | b_4^2 (G) | b_4^4 (G) |
|------------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Valores | 2.057 | 2.014 | 1.989 | 1436.9 | 241.5 | -9.3 | 217.7 | 195.7 |

Como o Fe^{3+} possui o mesmo estado de carga do Al^{3+} , é mais provável que ele ocupe o sítio M1 no espodumênio. O conjunto de parâmetros de estrutura fina que encontramos para o Fe^{3+} confirma esta expectativa. A presença dos parâmetros b_2^0 , b_2^2 , b_4^0 , b_4^2 e b_4^4 é consistente com um sítio de simetria ortorrômbica que é o caso do sítio M1, um octaedro distorcido [17].

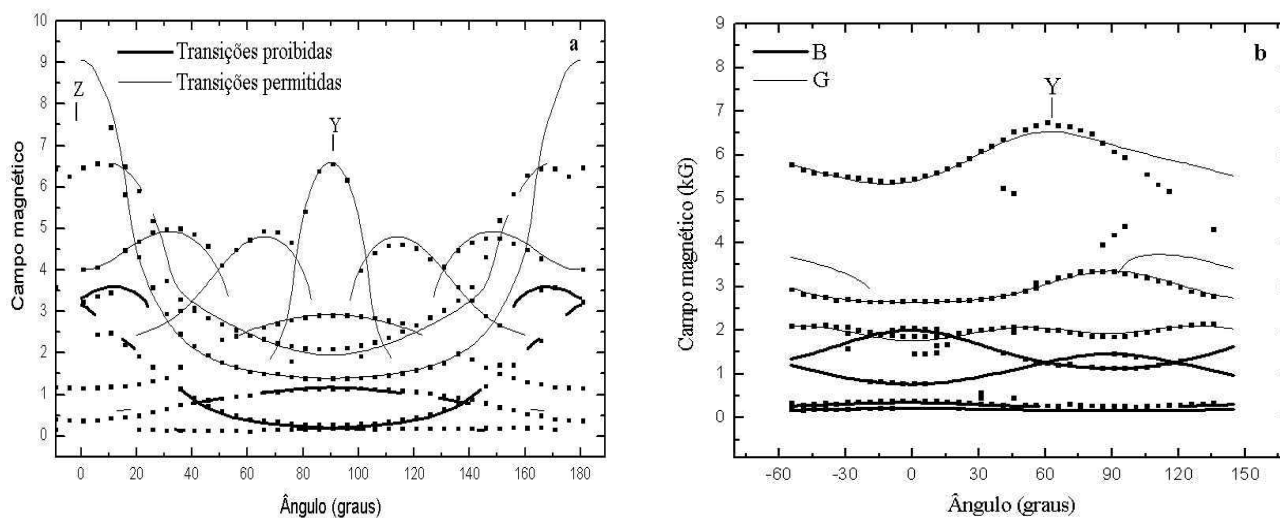


Fig. 4.18: Dependência angular do Fe^{3+} na amostra Hid: (a) plano ac (b) plano ab .

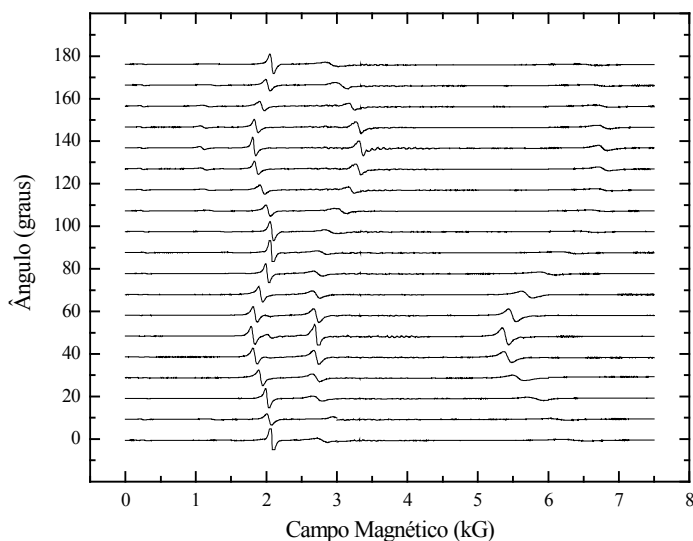


Fig. 4.19: Dependência angular dos espectros de EPR para o Ysp2 .

Conhecidos os valores dos parâmetros do Hamiltoniano de spin para o Fe^{3+} , podemos simular as transições que ocorrerão para uma dada direção do campo \mathbf{B} em relação aos eixos do tensor magnético no seu sítio. Pode-se simular diagramas para os níveis de energia no sítio do Fe^{3+} como “vistos” pelo campo magnético \mathbf{B} , ou seja, para uma determinada direção, como os níveis de energia se desdobram com o aumento da intensidade de \mathbf{B} .

Na figura 4.20 mostramos simulações de espectro do Fe^{3+} para \mathbf{B} na direção $Y+7,5^0$ no plano ab bem como o diagrama dos níveis de energia para a mesma orientação. As setas duplas no diagrama de níveis representam um quantum de energia da microonda e estão ajustadas entre os níveis nas posições de campo onde ocorrem as transições, $h\nu = g\beta B$. As setas tracejadas representam as transições proibidas, que ocorrem entre níveis com $m_{s+1} - m_s > 1$ e em geral em baixo campo magnético. Estas transições proibidas podem também ser vistas na figura 4.20(a), tanto no espectro simulado como no experimental.

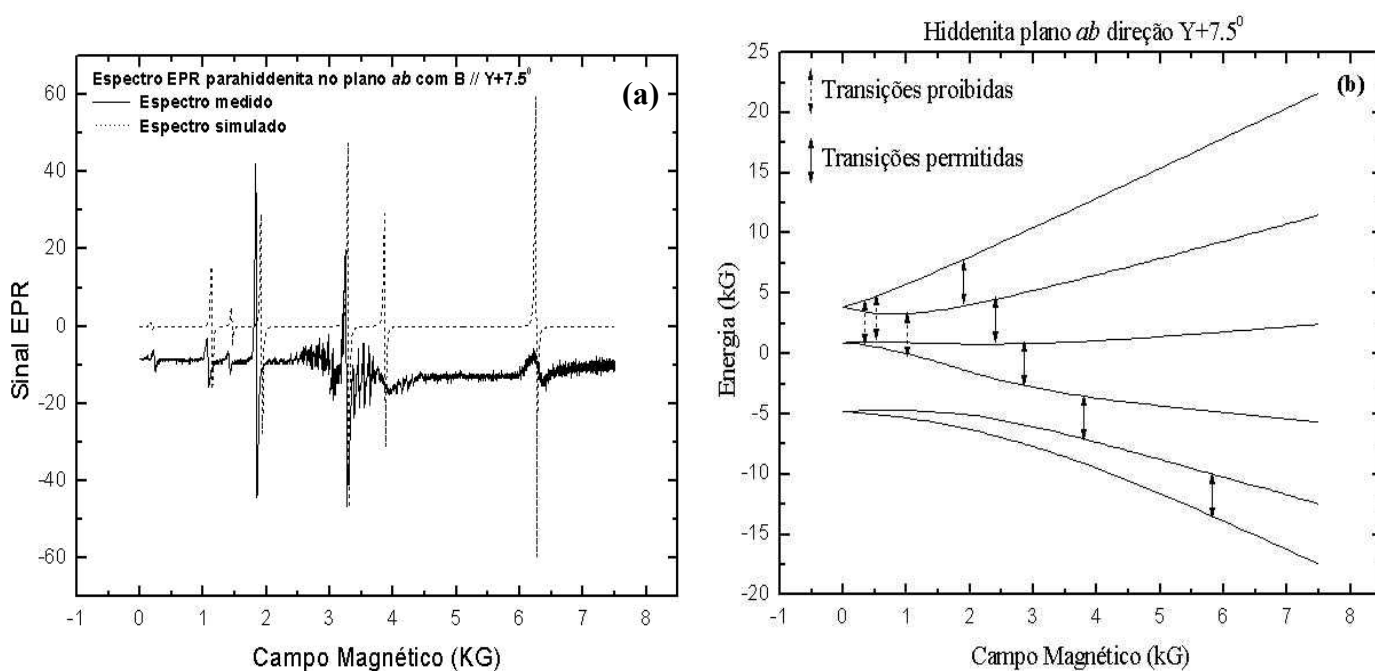


Fig. 4.20: (a) Transições para o Fe^{3+} para a direção $\mathbf{B} // Y+7,5^0$. (b) Níveis de energia para o Fe^{3+} na direção $\mathbf{B} // Y+7,5^0$ mostrando transições permitidas (setas sólidas) e proibidas (setas tracejadas).

Após o tratamento por irradiação realizamos medidas de EPR em temperatura ambiente e em baixa temperatura para verificar se haviam centros paramagnéticos diferentes daqueles observados nas amostras naturais. Usamos também EPR em baixa temperatura por que alguns centros paramagnéticos só podem ser observados em baixa temperatura, devido a um tempo de relaxação spin-rede curto. Procederíamos então a

uma análise mais cuidadosa desses supostos centros que poderiam ou não estar ligados com as mudanças de cor nas amostras. As figuras 4.21(a) – (b) e 4.22 (a) – (b) mostram espectros de EPR para cada uma das amostras analisadas, com Hid orientada com $c \perp \mathbf{B}$ e o restante das amostras com $c \parallel \mathbf{B}$, em temperatura ambiente e baixa temperatura. Nota-se que não há, em baixa temperatura, centros paramagnéticos diferentes daqueles já observados em temperatura ambiente, verifica-se apenas diferenças na intensidade das linhas, o que já era de se esperar pois temos um aumento na diferença de população entre os níveis de energia.

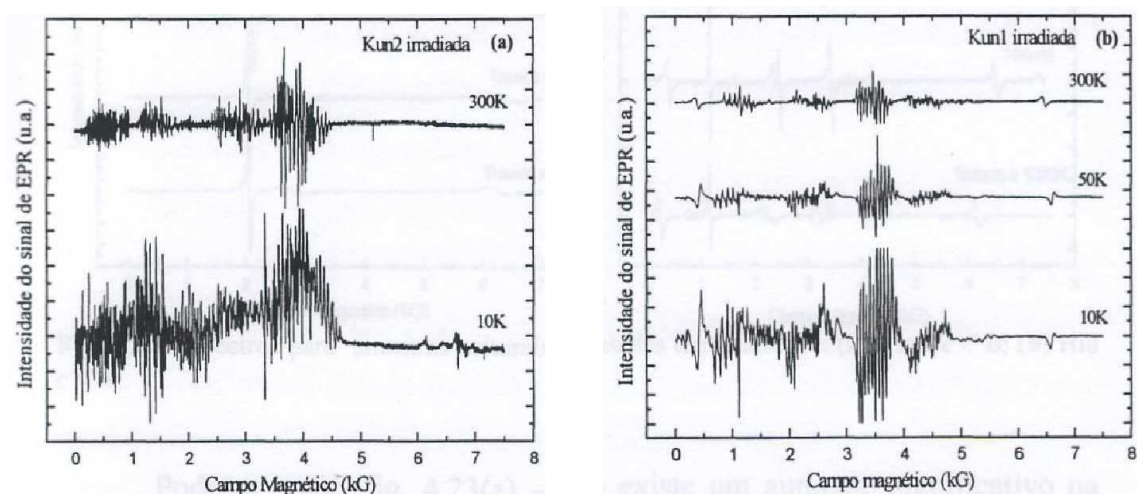


Fig. 4.21: Espectros para amostras irradiadas medidos em temperatura ambiente e a baixa temperatura para: (a) Kun2, $c \parallel \mathbf{B}$; (b) Kun1, $c \parallel \mathbf{B}$.

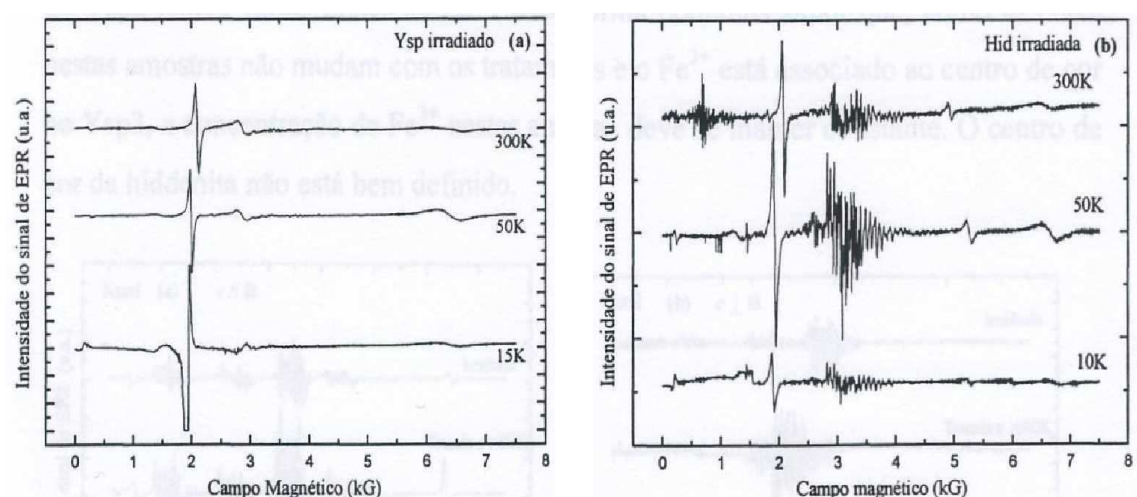


Fig. 4.22: Espectros para amostras irradiadas medidos em temperatura ambiente e baixa temperatura: (a) Ysp2, $c \parallel \mathbf{B}$; (b) Hid, $c \perp \mathbf{B}$.

Os tratamentos térmicos, bem como por radiação, podem mudar os estados de valência dos íons do cristal ou mesmo criar novos centros paramagnéticos. Estes podem

estar diretamente ligados a centros de cor, sendo então os responsáveis pelas alterações de cor ocorrida nas amostras. As figuras 4.23(a) – (b) e 4.24(a) – (b) mostram seqüências de espectros para cada uma das amostras analisadas. É feita uma comparação entre os espectros das amostras naturais, irradiadas e submetidas a tratamentos térmicos.

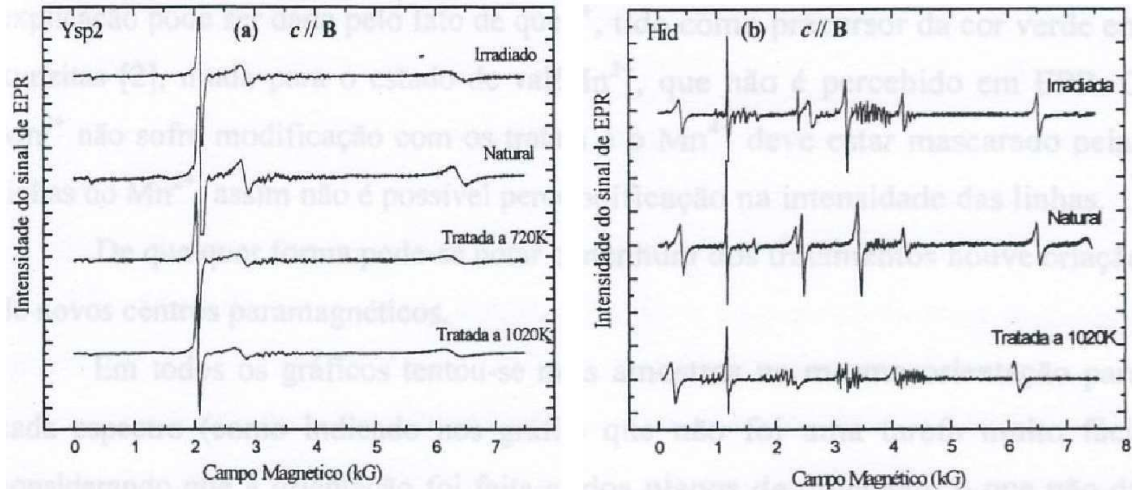


Fig. 4.23: Espectros para amostras naturais, irradiadas e tratadas termicamente: (a) Ysp2, $c // B$; (b) Hid, $c // B$.

Pode-se notar, fig. 4.23(a) – (b), que não existe um aumento significativo na intensidade das linhas de EPR dos centros paramagnéticos presentes nestas amostras, em relação à intensidade das linhas nas amostras naturais. Tanto na amostra Hid quanto no Ysp2 temos várias linhas de Fe^{3+} . Dessa forma podemos supor que, como as cores nestas amostras não mudam com os tratamentos e o Fe^{3+} está associado ao centro de cor no Ysp2, a concentração de Fe^{3+} nestas amostras deve se manter constante. O centro de cor da hiddenita não está bem definido.

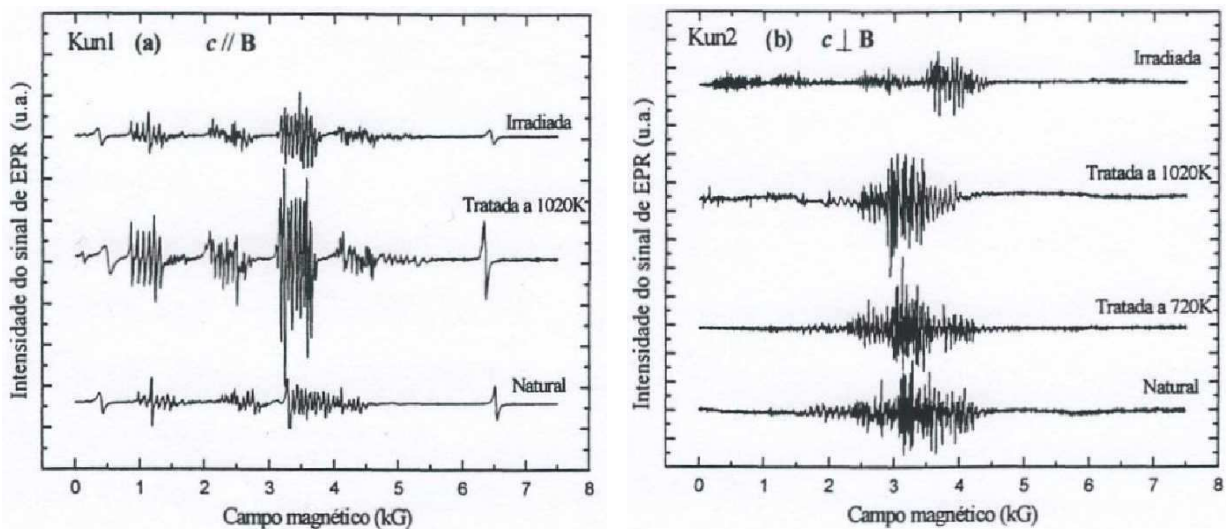


Fig. 4.24: Espectros para amostras naturais, irradiadas e tratadas termicamente: (a) Kun1, $c // B$; (b) Kun2, $c \perp B$.

Nas kunzitas, fig. 4.24(a) – (b), percebe-se que também não há modificação significativa na intensidade das linhas de EPR em relação daquelas da amostra natural (com exceção das Kun1 tratada a 1020K e Kun2 irradiada que estão na verdade com um erro de orientação em relação aos espectros dos outros tratamentos). Neste caso uma explicação pode ser dada pelo fato de que o Mn^{4+} , tido como precursor da cor verde em kunzitas [2], muda para o estado de valência Mn^{3+} , que não é percebido em EPR. O Mn^{2+} não sofre modificação com os tratamentos e o Mn^{4+} deve estar mascarado pelas linhas do Mn^{2+} , assim não é possível perceber modificação na intensidade das linhas.

De qualquer forma pode-se notar que em nenhum dos tratamentos houve criação de novos centros paramagnéticos.

Em todos os gráficos tentou-se manter as amostras na mesma orientação para cada espectro (como indicado nos gráficos), o que não foi uma tarefa muito fácil considerando que a orientação foi feita a partir dos planos de clivagem, o que não dá uma precisão muito grande para medidas de EPR, pois alguns centros paramagnéticos são muito sensíveis à orientação. Além disso as amostras depois de orientadas segundo os planos de clivagem são colocadas dentro da cavidade ressonante, processo no qual se perde também um pouco de precisão na orientação.

Capítulo 5

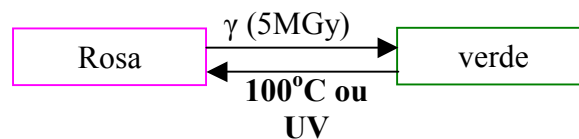
Discussão

5.1 A cor lilás da kunzita

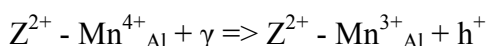
As cores rosa, lilás ou vermelho foram relacionadas com centros de manganês em várias gemas, como a turmalina rosa (rubelita) e o berilo vermelho (bixbita). Até hoje, em nenhuma destas gemas o centro de cor foi diretamente correlacionado com o manganês. Além da dificuldade de correlacionar o centro de cor com o Mn, ainda existem dúvidas sobre o estado de carga e o sítio do Mn envolvido como centro de cor nessas gemas.

A cor lilás da kunzita foi atribuída, através de estudos de absorção óptica em amostras de espodumenios naturais e tratadas, ao centro Mn^{4+} substituindo o Al^{3+} com a necessidade de compensação de carga. A compensação poderia ser feita através de uma vacância de Li^+ (V_{Li}) ou por uma impureza desconhecida Z^{2+} num sítio de Al^{3+} vizinho [2]. O Mn^{3+} , segundo estes autores, é o centro de cor verde, que pode ser criado por irradiação gama ou raios-X. Este centro não é muito estável à luz solar ou temperaturas em torno de 100°C . O Mn^{2+} já foi discutido também como causador da cor lilás na kunzita. Em nosso estudo através de EPR e absorção óptica em amostras naturais, tratadas termicamente e irradiadas, podemos refutar conclusivamente essa relação.

Apresentamos abaixo um esquema que resume os tratamentos e mudanças na cor das kunzitas.



Modelos [2]:



$\text{Mn}^{2+}_{\text{Al}}$ não muda com irradiação γ .

$\text{Mn}^{3+}_{\text{Al}}$ diminui ou desaparece.

Banda de absorção no UV muda de 3,5eV para 3,2eV.

5.2 A cor verde da hiddenita

A hiddenita tem sua cor verde atribuída ao centro de cor Cr^{3+} . O centro é identificado a partir de fotoluminescência devido às linhas R1 e R2. Estas linhas pertencem a uma transição óptica entre o estado excitado ${}^2\text{E}$ e o estado fundamental ${}^4\text{A}_2$. O estado excitado ${}^2\text{E}$ é desdobrado devido à interação spin-órbita. Estas linhas foram observadas em muitos minerais como rubi, esmeralda, e alexandrita [12] e não se deslocam muito entre um e outro mineral. Isso quer dizer que a transição óptica é insensível a diferentes campos cristalinos. A fotoluminescência observada em 1,65eV com largura de linha de 0,23eV corresponde à transição do estado ${}^4\text{T}_2$ para o estado fundamental ${}^4\text{A}_2$, que já sente mais o campo cristalino em diferentes minerais. Na tabela a seguir mostramos alguns valores do campo cristalino nestes três minerais.

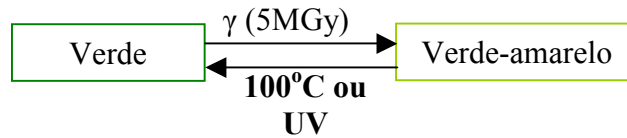
Tabela 5.1: Valores do campo cristalino e energia da transição $4\text{T}_2-2\text{E}$ para Berilo, Alexandrita e Rubi [12].

| Campo cristalino | Berilo | Alexandrita | Rubi |
|--|--------|-------------|-------|
| $10 Dq (\text{cm}^{-1})$ | 16200 | 16800 | 18200 |
| $[{}^4\text{T}_2-{}^2\text{E}] (\text{cm}^{-1})$ | 400 | 800 | 2300 |

A cor verde se deve ao fato das duas absorções com bandas largas entre o estado fundamental ${}^4\text{A}_2$ e os estados excitados ${}^4\text{T}_2$ e ${}^4\text{T}_1$ caírem no azul e no vermelho deixando um vale no verde. As nossas investigações ópticas são consistentes neste modelo. Infelizmente a concentração de cromo na nossa amostra não era significativa, nem as absorções bem acentuadas, mas a fotoluminescência claramente mostra a presença de Cr^{3+} na amostra.

Uma dúvida que fica é que não conseguimos atribuir linhas de EPR a um centro de Cr^{3+} , como era esperado. O Cr^{3+} com estado singleto ${}^4\text{A}_2$, spin $S = 3/2$ e configuração $3d^3$ é um centro bem comum e relativamente fácil de observar por EPR em minerais. Um exemplo é o centro em Rubi (simetria trigonal) onde mostra $g_{\parallel} = 1,984$ e $g_{\perp} = 1,9867$, um quadrupolo elétrico de $D = -5723,5$ MHz e uma estrutura hiperfina de $A_{\parallel} = A_{\perp} = 48,5$ MHz [13]. Em Berilo (simetria hexagonal) e alexandrita (ortorrômbica) os parâmetros são similares. Uma explicação seria a presença das linhas do Mn^{2+} e do Fe^{3+} , que poderiam estar dificultando (mascarando) o espectro do Cr^{3+} .

Esquema de tratamentos e mudanças de cor da hiddenita:



Observações:

Cr^{3+} não observado.

Fe^{3+} formado por irradiação γ .

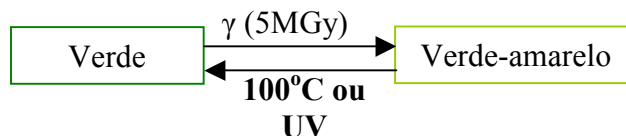
Mn^{2+} não muda com irradiação γ .

5.3 A cor amarela do espodumênio amarelo.

Isotani e outros [8,2] discutiram os centros de cor relacionados com as impurezas Fe e Mn em espodumênio. O íon Fe^{3+} deve substituir o Al^{3+} sem a necessidade de compensação de carga. O Fe^{2+} , em contraste, já precisa ser compensado quando ocupando o sítio do Al^{3+} , pois tem um elétron a mais. Uma possibilidade seria uma vacância de Li^+ próximo do Fe^{2+} . O Fe^{3+} é discutido frequentemente como causador da cor amarela em vários minerais como, por exemplo, o berilo amarelo, em Citrino, a espécie amarela de quartzo, e outros. A cor é explicada pela transferência de carga $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$, a qual espera-se acontecer no ultravioleta próximo. A banda de absorção é larga e permitida, causando uma banda que entra na região azul-violeta da faixa de luz visível deixando a cor amarela.

Após passar por todos os tratamentos o Ysp2 não sofreu modificação alguma na sua cor. A concentração dos Fe^{2+} e Fe^{3+} deve continuar aproximadamente a mesma antes e após os tratamentos, deixando sua cor inalterada.

Esquema de tratamentos e mudanças de cor no espodumênio amarelo:



Modelos: $\text{Fe}^{3+}_{\text{Al}} + \gamma$ (ou aquecimento) $\implies \text{Fe}^{3+} \text{ e-}$ ou

$\text{Fe}^{2+}_{\text{Al}} - \text{Fe}^{3+}_{\text{Al}} + \gamma$ (ou aquecimento) $\implies \text{Fe}^{2+}_{\text{Al}} - \text{Fe}^{3+}_{\text{Al}}$

Mn^{2+} não muda com irradiação γ .

5.4 Considerações finais

Podemos propor algumas tentativas, a serem desenvolvidas futuramente, no sentido de eliminar a dificuldade de observação de certos centros paramagnéticos, como, por exemplo, o Cr^{3+} :

- A obtenção de amostras de espodumênio de várias ocorrências naturais, tendo concentrações variadas de um mesmo centro paramagnético.
- O crescimento de espodumênio sintético em alto-claves, pois poderíamos dopá-lo com impurezas diversas e nas concentrações desejadas.
- A difusão de centros paramagnéticos em espodumênio certamente não é possível pois o espodumênio natural (α -espodumênio) tem uma transição de fase para β -espodumênio (estrutura alcançada em altas temperaturas) numa temperatura por volta de 900°C . Para a difusão seria necessário elevar a temperatura até acima de 1000°C .

Por outro lado, técnicas como ODMR (Optical Detection of Magnetic Resonance) poderia ajudar na identificação mais precisa dos centros de cor, através de uma correlação direta entre a cor (por absorção óptica) e o centro paramagnético (através de ressonância magnética). No entanto, o espodumênio não tem um eixo óptico uniaxial, o que é um requisito para aplicação desta técnica. Porém a técnica pode, em princípio, ser aplicada a vidros de espodumênio, que são isotrópicos.

Posteriormente poderemos também desenvolver alguns cálculos no sentido de esclarecer em que intensidade de campo magnético devem ocorrer as transições de EPR para o Cr^{3+} no campo cristalino do espodumênio.

Parte deste trabalho teve participação no XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada sob o título: Color centers in natural and γ -irradiated spodumene investigated by EPR and optical absorption.

Também faz parte de um trabalho aceito para publicação no periódico alemão de Gemologia “Zeitschrift Deutsche Gemmologische Gesellschaft 51/2 (101-104)”, sob o título “Edelsteine aus dem Gebiet nördlich von Araçuaí (Minas Gerais, Brasilien): Vorkommen, Eigenschaften und Behandlungsmethoden”.

Autores: J. Karfunkel, J. Quéméneur, K. Krambrock, M. Pinheiro, G. O. Dias, R. Wegner.

Conclusões

Investigamos a cor em amostras de espodumênio amarelo, verde (hiddenta) e lilás (kunzita) através de ressonância paramagnética eletrônica, absorção óptica e fotoluminescência. Utilizamos também métodos de tratamentos por irradiação gama (dose 5 MGy) e tratamentos térmicos (720 K e 1020 K) para estudar a influência destes tratamentos na cor destas gemas.

Em todos os tipos de espodumênio observamos e analisamos espectros de EPR relacionados com Fe^{3+} e Mn^{2+} . O Fe^{3+} foi observado apenas em um sítio enquanto o Mn^{2+} apareceu em diferentes configurações. Sugerimos que estes dois íons entram substitucionalmente no lugar do Al^{3+} e os diferentes espectros de EPR do Mn^{2+} estão relacionados com a compensação de carga, consistente com a literatura.

A cor amarela do espodumênio, que não é influenciada por irradiação ionizante (por exemplo, irradiação γ) e tratamentos térmicos até 750 °C, pode ser atribuída ao Fe^{3+} . As bandas de absorção se encontram no U.V. próximo com uma influência na absorção na região visível. Isto é típico de transições de transferência de carga entre íons de Fe.

A cor lilás da kunzita não está relacionada ao Mn^{2+} como foi confirmado por um estudo comparativo combinando EPR e absorção óptica. A literatura informa que a cor da kunzita natural desaparece, tornado-se incolor, por volta de 400 °C. Em nosso tratamento térmico em torno de 450 °C a cor já havia desaparecido completamente, enquanto o espectro de EPR do Mn^{2+} não sofreu alterações significativas. Portanto, se o Mn^{4+} está relacionado com a cor lilás, como sugerido na literatura, o Mn^{2+} não pode ser o ser o seu precursor. A cor verde da kunzita criada por irradiação pode estar relacionada ao Mn^{3+} , sendo o Mn^{4+} considerado como o seu precursor. Neste modelo esperávamos observar o espectro de EPR do Mn^{4+} nas amostras de kunzita natural. Porém, não conseguimos identificar linhas associadas a este centro. Uma explicação seria a presença das inúmeras linhas do Mn^{2+} e Fe^{3+} , que poderiam estar dificultando (ou mascarando) o espectro do Mn^{4+} .

A cor verde da hiddenita é geralmente relacionada com o Cr^{3+} , como por exemplo em esmeralda. Entretanto, não observamos nenhuma linha de EPR que pudesse ser atribuída a este centro paramagnético. Isto pode ser explicado pela baixa concentração de Cr em todas as amostras, como confirmado pela análise da microsonda. A única confirmação da presença de Cr^{3+} nas amostras foi através dos espectros de fotoluminescência, que no caso do Cr tem uma alta probabilidade de transição.

Nos espectros de fotoluminescência, em todas as amostras, observamos a presença de uma banda centrada no vermelho, a qual atribuímos ao Mn^{2+} . Confirmamos que a banda larga centrada em 1,65 eV sob as linhas R do Cr^{3+} , relativa à transição ${}^4\text{T}_2 - {}^4\text{A}_2$ acoplada a fônons, pertence também ao Cr^{3+} .

Os tratamentos térmicos e por irradiação só produziram mudanças significativas na cor das amostras de kunzita. Após a irradiação apareceram duas novas bandas no espectro de absorção centradas em 620 e 480 nm, deixando a amostra com cor verde, mas pouco estável. Essas bandas não parecem estar relacionadas com um centro paramagnético, pois não observamos nenhuma alteração nos espectros de EPR das amostras.

Concluimos que tratamentos comuns para mudar ou melhorar a cor em gemas, como por exemplo tratamentos térmicos e com radiação ionizante, não produzem efeitos significativos em espodumênios. Uma alternativa é a irradiação com elétrons e nêutrons que pretendemos estudar na continuação deste trabalho.

Referências

- [1] Cornelius S. Hurlbut Jr., Harvard University, Robert C. Kammerling, Gemological Institute of America, Santa Monica, California. Gemology, 2nd Edition John Wiley & Sons, Inc..
- [2] Sadao Isotani *et al.*, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 01498, São Paulo, SP, Optical Absorption Study of Radiation and Thermal Effects in Brazilian Samples of Spodumene, An. Acad. Bras. Ci. 63 (2) (1991).
- [3] A.S. Marfunin, Springer-Verlag 1979 – Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals.
- [4] Ralph W. G. Wyckoff, Crystal Structures.
- [5] A. Manoogian, F. Holuj and J. W. Carswell, Department of Physics, University of Windsor, Windsor, Ontario, Electron Spin Resonance of Fe³⁺ in single crystals of spodumene, Canadian Journal of Physics 43, 2262 (1965).
- [6] J. Michoulier, *et al.*, Laboratoire de Spectrométrie Physique, Faculté des Sciences de Grenoble, Grenoble, France, Site Assignment of Fe³⁺ in Low Symmetry Crystals. Application to NaAlSi₃O₈, Journal of Chemical Physics 56, 5205 (1972).
- [7] F. Holuj and A. Manoogian, Department of Physics, University of Windsor, Windsor, Ontario - EPR of Mn⁺⁺ in spodumene. II. Heated crystals - Canadian Journal of Physics 46, 303 (1968)
- [8] Américo Tsuneo Fujii, Sadao Isotani, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 01498, São Paulo, SP, Optical Absorption of Five Varieties of Spodumene, An. Acad. Bras. Ci. 60 (2) (1988).
- [9] J. M. Gaite *et al*, Dep. de Physique, Faculté des Sciences d'Orléans, Orleans la Source, France, Electron Paramagnetic Resonance of Fe³⁺ in diopside and spodumene, Journal of Chemical Physics 59, 488 (1973).

- [10] G. Walker *et al*, Physics Department, UMIST, P.O. box 88, Manchester, M60 IQD, UK, Luminescence spectroscopy of Cr^{3+} and Mn^{2+} in spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), *Journal of Luminescence* 72-74, 278 (1997).
- [11] Guedes K.J., TD, Estudos de Terras Raras e Urânio em Fluoretos por meio de Ressonância Paramagnética Eletrônica – Julho/2000.
- [12] J.-M. Spaeth, J.R. Niklas, R.H. Bartram, Structural Analysis of Point Defects in Solids – Springer Series in Solid-State Sciences 43 – 1992.
- [13] Esther W. Claffy, Naval Research Laboratory, Washington, D.C. – Composition, Tenebrescence and Luminescence of spodumene minerals. *American Mineralogist* 38 (11 – 1): 919 – 931 (1953).
- [14] W. L. Medlin, *Phys. Rev.*, 135, 1770 (1964).
- [15] Mário C. S. C. Chaves, Museu de História Natural da UFMG e R. Stasiulevicius CDTN – CNEN/MG, Espodumênios Gemas do Estado de Minas Gerais Tratados com Radiações Nucleares – Janeiro 1994.
- [16] F. Holuj, Department of Physics, University of Windsor, Windsor, Ontario – EPR of Mn^{++} in spodumene. I. Natural Crystals – *Canadian Journal of Physics* 46, 287 (1968).
- [17] D.G. MacGavin, Chemistry Division, Department of Scientific and Industrial Research – Symmetry Constraints of EPR Spin-Hamiltonian Parameters – *Journal of Magnetic Resonance* 74, 19-55 (1987).