

*Pequenos Polarons Ligados e Centros de Cor
em Topázio*

Aluno: Leonardo Gentil Menezes Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Klaus Krambrock

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Física.

Belo Horizonte, agosto de 2010.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais – Gentil Pai e Gentil Mãe – e ao meu irmão e companheiro, Fred, pelos ensinamentos e por me apoiarem nesta longa caminhada até aqui. Ao meu orientador, Prof. Dr. Klaus Krambrock, pelo apoio, dedicação, motivação, disponibilidade e por tudo que aprendi nesses anos. Ao Prof. Maurício pelas discussões dos resultados e pelos puxões da orelha.

Agradeço aos meus colegas de laboratório que tornam o dia-a-dia muito bem-humorado. Ao Prof. Luiz Orlando e à Prof. Ariete por ajudarem sempre que solicitados e ao Alexandre Leal pelas irradiações com nêutrons.

Agradeço aos meus tios, primos e avós pelo apoio e pela confiança, em especial à minha prima Maíra que me ajudou na correção, aos meus amigos e colegas de curso Ana, Douglas, Ricardo, Dani e Breno. Agradeço também aos meus amigos do Anta Vesga e a todos outros amigos que não foram citados.

Resumo

Neste trabalho, estudamos os processos de beneficiamento da cor de topázio incolor, mineral-gema abundante no Brasil. O topázio de cor azul é o mineral-gema mais comercializado internacionalmente no mercado de gemas e jóias, atingindo cerca de 100 milhões de quilates por ano. Quase 100% dos topázios azuis recebem algum tipo de tratamento para a melhoria da cor que, em geral, envolve algum tipo de irradiação e tratamento térmico. Apesar destes tratamentos serem feitos há mais de quarenta anos, ainda se sabe muito pouco sobre o centro causador da cor e os detalhes dos processos físicos para sua criação, gerando assim a motivação para o presente trabalho.

O topázio possui fórmula química $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ com simetria ortorrômbica e, em sua grande maioria, é naturalmente incolor. Para este trabalho, utilizamos amostras de quatro regiões brasileiras: Tocantins, Rondônia, Marambaia (Minas Gerais) e Hematita (Minas Gerais). Tratamos essas amostras com radiação gama, com elétrons rápidos e com nêutrons, além da realização de tratamentos térmicos. Para a caracterização foram utilizadas as técnicas de Absorção Óptica (AO), na região da luz no espectro visível, e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

Através da EPR, identificamos quatro centros paramagnéticos em topázio (Fe^{3+} , O_2^- , X e O^-) e analisamos seus comportamentos com os tratamentos utilizados. Os centros Fe^{3+} e O_2^- não mostram relação com a cor do topázio, sendo o primeiro uma impureza substituindo íons de Al^{3+} e o segundo criado por nêutrons rápidos. O centro X é produzido por raios gama e relacionado com a cor marrom, ambos apresentando baixa estabilidade térmica. Sua concentração depende fortemente da origem da amostra. Mostramos que o centro O^- é o causador da cor azul e pode ser criado através de radiação gama, elétrons ou nêutrons rápidos, sendo que a geração com elétrons e nêutrons rápidos é mais eficiente e independe da origem do topázio.

A produção dos centros O^- e X é independente. As suas bandas de absorção óptica foram explicadas através do modelo de pequenos *polarons* ligados, que significam transferências de cargas (buracos) entre sítios equivalentes de oxigênio. O primeiro *polaron*, O^- , causa uma banda de absorção óptica em 620 nm e envolve seis oxigênios em simetria octaédrica, enquanto o segundo, X, causa uma banda em 460 nm e envolve quatro oxigênios em simetria tetraédrica.

Abstract

In the present work we studied the color beneficiation processes of colorless topaz, an abundant gemstone in Brazil. Blue topaz is the most internationally traded gemstone in the gem and market, reaching about 100 million carats per year. Almost 100% of blue topaz received some treatment to improve the color that, generally, involves some type of irradiation and heat treatment. Although these treatments have been done for more than forty years, we still know very little about the center causer of the color and details of physical processes for their creation, thus generating the motivation for this work

Topaz has the chemical formula $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ with orthorhombic symmetry and, mostly, it is naturally colorless. For this work we used samples from four regions of Brazil: Tocantins, Rondônia, Marambaia (Minas Gerais) and Hematita (Minas Gerais). We treated these samples with gamma radiation, with fast electrons and neutrons, and thermal treatments. For characterization, we have used Optical Absorption (OA), in the region of light in the visible spectrum, and Electron Paramagnetic Resonance (EPR).

By EPR, we identified four paramagnetic centers in topaz (Fe^{3+} , O_2^- , X and O^-) and analyzed their behavior with the treatments. The centers Fe^{3+} and O_2^- show no relation with the color of topaz, the first being an impurity substituting Al^{3+} ions and the second created by fast neutrons. The X center is produced by gamma rays and related to the brown color, both presenting low thermal stability. Its concentration strongly depends on the origin of the sample. We showed that the O^- center is the cause of blue color and it can be created using gamma radiation, electrons or fast neutrons, the generation with fast neutrons and electrons being more efficient and not depending on the origin of topaz.

The production of O^- and X centers is independent and their optical absorption bands were explained through the model of small bound *polarons*, which means charge transfers (holes) between equivalent oxygen sites. The first *polaron*, O^- , causes an optical absorption band at 620 nm and involves six oxygens in octahedral symmetry, while the second, X, causes a band at 460 nm and involves four oxygens in tetrahedral symmetry.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – O topázio, estrutura e centros de cor	4
2.1 – O Topázio	4
2.2 – Cor e centros paramagnéticos	5
2.2.1 – Causas das cores nos minerais	5
2.2.2 – Cor e centros paramagnéticos no topázio	6
2.3 – Tipos de Irradiação	7
Capítulo 3 – Técnicas Experimentais	10
3.1 – Absorção óptica	10
3.2 – Ressonância Paramagnética eletrônica	11
3.2.1 – Introdução	11
3.2.2 – Hamiltoniano de spin	13
3.2.3 – Interação Zeeman eletrônica e nuclear	14
3.2.4 – Estrutura hiperfina e estrutura superhiperfina	14
3.2.5 – O espectrômetro de EPR	15
3.2.6 – Calibração dos sinais de EPR	16
Capítulo 4: Parte experimental	20
4.1 – Introdução.....	20
4.1.1 – Motivação.....	20
4.1.2 – Preparação de amostras.....	20
4.2 – Resultados experimentais	22
4.2.1 – Irradiação com raios gama	22
4.2.1.1 – Absorção óptica	22
4.2.1.2 – Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	23
4.2.2 – Irradiação com Nêutrons	30
4.2.2.1 – Absorção óptica	30
4.2.2.2 – Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	32
4.2.3 – Irradiação com Elétrons	34
4.2.3.1 – Absorção óptica	34

4.2.3.2 – Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	34
4.2.4 – Correlação espacial entre os centros e cores.....	43
Capítulo 5: Discussão	45
5.1 – Espectros ópticos e cor: <i>Polarons</i>	45
5.1.1 Propriedades de pequenos <i>polarons</i> ligados	45
5.1.2 Produção de pequenos <i>polarons</i> : o caso dos centros $O^{\cdot -}$	46
5.1.3 - Centros paramagnéticos $O^{\cdot -}$: EPR	47
5.1.4 - Espectros ópticos de pequenos <i>polarons</i> ligados	47
5.2 – Centro paramagnético $O^{\cdot -}$	49
5.2.1 – <i>Polarons</i> no centro $O^{\cdot -}$	51
5.3 – Centro Paramagnético $O_2^{\cdot -}$	52
5.4 – Centro paramagnético X	52
5.5 – Vantagens e desvantagens dos tipos de irradiação	55
Capítulo 6: Conclusões	57
Referências bibliográficas	60

Capítulo 1 – Introdução

Minerais-gemas transparentes, chamados de pedras preciosas ou semi-preciosas quando em forma lapidada, são utilizadas desde a antiguidade como adorno. A preciosidade depende não apenas da raridade, mas também da dureza, cor, brilho, pureza e lapidação. Dentre essas características, as únicas que podem ser modificadas são a lapidação e a cor. Segundo o Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos (IBGM), o Brasil é o maior exportador mundial de pedras preciosas no estado bruto, embora ocupe apenas a sexta posição na exportação dessas prontas para o mercado de gemas e joias. Estas duas informações mostram que o nosso país possui abundante reserva mineral cuja riqueza não é comercialmente bem explorada.

O tratamento de minerais-gemas e pedras preciosas é muito importante para a agregação de valor comercial. Quando esses possuem colorações mais intensas e estão lapidados, podem adquirir um valor de dez a cem vezes maior do que os minerais-gemas de cor fraca e sem tratamento algum. Uma melhor compreensão sobre os tratamentos de pedras preciosas tem grande valor na tentativa de reverter esse quadro junto aos empresários, pois fornece a base para a criação e aperfeiçoamento de processos que viabilizem esta prática. Dessa forma, é possível valorizar a comercialização de minerais-gemas no Brasil sem o intermédio de empresas estrangeiras que retêm lucro ao processá-las.

Uma das características mais importantes dos minerais-gemas, no âmbito comercial, é sua cor, não só a tonalidade, mas também a estabilidade. Essas características podem ser estudadas e compreendidas com base na estrutura cristalina e nas impurezas dos minerais-gemas. De acordo com isso, o desenvolvimento de técnicas de tratamento viáveis e com boa relação custo-benefício pode ser realizado.

O topázio, uma gema bem conceituada e abundante no Brasil, é o alvo de estudo deste trabalho. Esse mineral-gema é encontrado na natureza, na grande maioria das vezes, sem cor alguma, embora possa apresentar algumas tonalidades. A mais comum é representada pela tonalidade azul (figura 1.1). Os topázios azuis naturais possuem, normalmente, uma tonalidade fraca, pouco atraente. Entretanto, existem técnicas de tratamento que geram tonalidades azuis mais fortes, o que desperta maior interesse e agrega maior valor a essas gemas. Acredita-se que na atualidade quase todos os topázios

azuis receberam algum tratamento para o beneficiamento da cor. Estima-se que cerca de 100 milhões de quilates de topázio azul são comercializados por ano.

Além do topázio incolor, existe uma variedade rara de topázio denominada topázio imperial, cujas cores podem variar entre amarelo, rosa e rosa alaranjado. As únicas ocorrências dessa variedade de topázio são a cidade de Ouro Preto em Minas Gerais, Brasil, e o Paquistão, e por essa raridade recebe grande valorização. A composição química é ligeiramente diferente por ser mais rico em hidroxila e possuir grande abundância de impurezas do grupo de metais de transição como o Cr^{3+} .

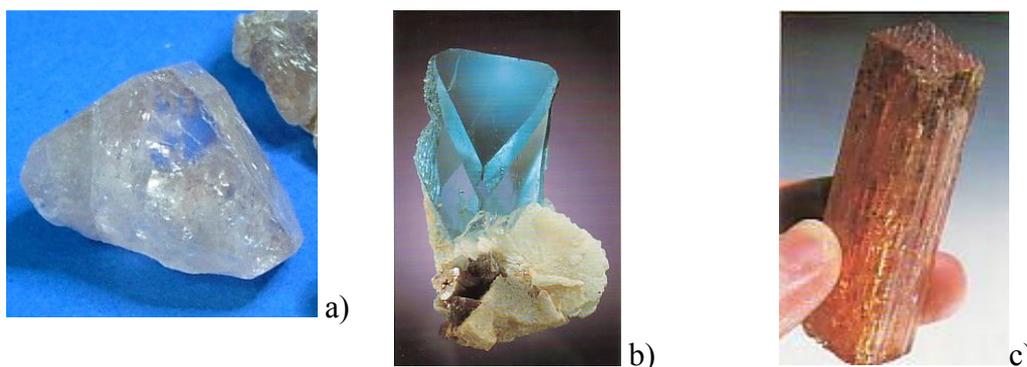


Figura 1.1 – Topázios naturais a) incolor (2 cm, Massangana, RO); b) azul (13 cm, Virgem da Lapa, MG); c) imperial (7,5 cm, Mina Capão do Lana, Ouro Preto, MG).

Para o presente estudo, utilizamos topázios incolores de quatro diferentes localidades do país: Tocantins, Rondônia, Hematita (MG) e Marambaia (MG). Todos os topázios estudados fazem parte da grande maioria que apresenta alta concentração do elemento químico flúor, cuja importância na estrutura cristalina será descrita nos capítulos seguintes.

Os topázios possuem algumas propriedades diferentes entre si, de acordo com a sua região de origem. No Brasil, os topázios incolores mais valorizados são aqueles provenientes de Minas Gerais e de Rondônia, por serem conhecidos como topázios que adquirem tonalidades azuis quando irradiados com radiação gama.

Um defeito na estrutura do topázio, um centro paramagnético O^- gerado a partir de irradiação com nêutrons, foi sugerido recentemente pelo nosso grupo (da Silva et al. 2005) como o centro responsável pela cor azul deste mineral. Entretanto, algumas questões ainda ficaram em aberto, como a possibilidade de outros tipos de irradiação (raios gama e radiação com elétrons) gerarem esse centro, a relação dose-concentração de centros, e a influência da região de origem da amostra e entre outras questões. A

partir disso, estudamos a participação efetiva deste centro na produção da cor azul, além das questões técnicas que influenciam, de forma a facilitar ou dificultar a formação deste centro. Procedemos a uma discussão de possíveis modelos alternativos que geram tonalidades um pouco diferentes, através de técnicas diferentes. Estudamos as condições de formação de outro defeito, denominado centro paramagnético X, e sua relação com as cores azul e marrom.

O modelo utilizado na discussão sobre os centros de cor X e O^- é baseado em *polarons*. Estes são quasipartículas compostas por elétrons ou buracos que se movem em baixas velocidades em um dielétrico, acompanhadas pela polarização que causam na rede. Aplicamos a teoria desenvolvida por Schirmer sobre pequenos *polarons* ligados (Schirmer 2006) e obtivemos resultados condizentes com nosso modelo.

Neste trabalho, utilizamos as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica, Absorção Óptica, além de irradiações com raios gama, com nêutrons e com elétrons, e tratamentos térmicos. No capítulo 2, apresentamos o nosso objeto de estudo, caracterizando o topázio, os centros de cor nele produzidos e os efeitos que a radiação pode gerar. No capítulo 3 falamos sobre as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização. No capítulo 4 mostramos o trabalho experimental e seus resultados, e em seguida, no capítulo 5, procedemos à discussão dos resultados obtidos e, então, no capítulo 6 concluímos este trabalho.

Capítulo 2 - O topázio, cor e tipos de irradiação

2.1 - O topázio: características e propriedades

O topázio é um silicato de alumínio e flúor, cuja fórmula química é $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$, na qual a hidroxila pode substituir o flúor em até 30%. Esse mineral-gema pode ser incolor, azul, laranja, rosa, amarelo ou marrom. A ocorrência pode ser em cavidades em rochas como granito, em pegmatitos (rochas ígneas de grão grosseiro), veios de quartzo de alta temperatura, ou também pode ser encontrado junto com cassiterita ou fluorita. O topázio possui uma densidade de 3,5 a 3,6 g/cm^3 , uma dureza 8 na escala de Mohs e quatro moléculas por célula unitária (Hoover 1992).

A estrutura fundamental dos silicatos são os tetraedros constituídos de SiO_4 . Nos topázios, esses tetraedros são interligados por cadeias de octaedros irregulares de AlO_4F_2 (figura 2.1). Os octaedros possuem arestas comuns e os dois átomos de flúor neles são adjacentes. O plano existente nas ligações F-Al tem uma ligação química fraca, fazendo com que o cristal apresente uma clivagem perfeita nesse plano (001), perpendicular ao eixo c .

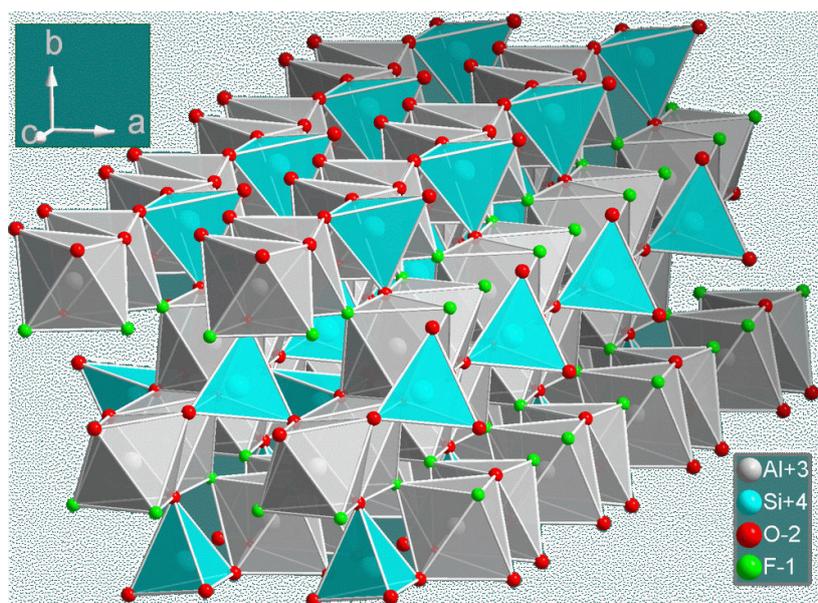


Figura 2.1 – Estrutura do topázio sem substituição OH-F: octaedros de AlO_4F_2 e tetraedros de SiO_4 .

O topázio pertence ao sistema cristalino ortorrômbico dipiramidal, ou seja, os três eixos do cristal são perpendiculares, mas possuem comprimentos diferentes: $a = 4,64 \text{ \AA}$, $b = 8,80 \text{ \AA}$ e $c = 8,38 \text{ \AA}$. Entretanto, à medida que a hidroxila substitui o flúor, a distância entre os átomos varia, a simetria local é reduzida e ele pode se tornar um cristal triclinico (Pinheiro et al. 2002). Ele possui birrefringência axial com valor $\delta = 0,009-0,010$. Os índices de refração também estão ligados à razão F/OH: quanto maior esta razão, maior o índice de refração. Eles valem $n_{\alpha} = 1,606-1,629$, $n_{\beta} = 1,609-1,631$, $n_{\gamma} = 1,616-1,638$ (www.webmineral.com/data/topaz.shtml 2010).

2.2 – Cor e centros paramagnéticos

2.2.1 – Causas das cores nos minerais

As cores dos minerais-gemas transparentes podem ser determinadas por todos os comprimentos de onda transmitidos pelo material. Subtraindo os comprimentos de onda absorvidos pelo material dos comprimentos de onda emitidos pela fonte de luz, obtemos a cor resultante dos minerais-gemas. Neste trabalho, utilizamos espectros de absorção óptica, espectros complementares aos de transmissão.

Existem dois grupos de minerais: os idiocromáticos e os alochromáticos. Nos idiocromáticos, a cor é causada por elementos constituintes do mineral (transições eletrônicas em metais de transição ou terras raras ou materiais que possuem um *gap* de energia na faixa visível do espectro), enquanto nos alochromáticos ela é causada por impurezas presentes no cristal. Uma forma simples de saber se o mineral é idiocromático ou alochromático é analisar seu pó. Se o pó for da cor do mineral, ele será idiocromático. Se for branco, ele será alochromático (Nassau 1983).

As impurezas podem gerar a cor do mineral através de transições eletrônicas ocorridas nelas mesmas (por exemplo transições d-d, s-p, etc.) ou podem realizar uma transferência de carga entre íons de valências diferentes. Outra forma de geração de cor nos minerais-gemas é através de defeitos estruturais, como, por exemplo, vacâncias, que podem ser causadas por impurezas ou por irradiação e que podem capturar elétrons ou buracos em seu sítio. Quando estes defeitos são criados através das impurezas

substituindo íons da rede, dizemos que são defeitos substitucionais. De modo semelhante, quando eles são localizados em espaço vazio da rede, dizemos que os defeitos são intersticiais. Esses defeitos estruturais podem gerar centros de cor (semelhantes aos centros F, do alemão *Farbzentrum* em haletos alcalinos) que ocorrem quando um íon ou vacância aprisiona um elétron ou um buraco em um sítio de configuração relativamente estável (Nassau 1983). Quando as transições efetuadas no sítio onde se encontra o elétron aprisionado são responsáveis pela cor do mineral, o centro de cor é denominado centro-elétron. Da mesma forma, quando as transições responsáveis pela cor ocorrem no sítio onde se encontra um buraco, o centro de cor é denominado centro-buraco.

2.2.2 – Cor e centros paramagnéticos no topázio

No topázio, os defeitos estruturais relativos às imperfeições da rede, ausência, excesso ou substituição de íons, em geral, não geram cor, mas podem permitir a criação de centros de elétron ou buraco que produzem cor. Esses centros podem ser gerados a partir de radiação ionizante ou por processos químicos e resultam, geralmente, em centros paramagnéticos.

Com a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), já foram identificados diversos centros paramagnéticos no topázio (Dickinson and Moore 1967). Desses, quatro foram atribuídos a defeitos substitucionais, ou seja, uma impureza ocupa o lugar de um íon da rede. Os centros substitucionais identificados são: dois relacionados ao Fe^{3+} , um ao Cr^{3+} e outro ao V^{4+} . Os centros do Fe^{3+} aparecem em topázios azuis, amarelos e incolores, então, provavelmente, esses centros não têm relação com a cor. Já o Cr^{3+} é responsável pela tonalidade rosa (Schott et al 2003).

No topázio existem dois centros paramagnéticos intersticiais do tipo centros de elétron que foram denominados A e B (Dickinson and Moore 1967). Eles são aparentemente responsáveis pela cor amarela e são pouco estáveis, pois se dissipam com luz ultravioleta ou se submetidos a aquecimentos entre 200 e 500°C. Os outros centros intersticiais são do tipo centros-buraco. Um deles foi denominado centro Y e é também responsável pela cor amarela, sendo estável à radiação ultravioleta. Existe um centro constituído por um buraco confinado a um dos oxigênios do tetraedro de silício SiO_4 , rodeado por seis átomos de flúor no plano (010). Outro centro é causado por um

elétron preso em uma vacância de F^- (Fowler, 1968). Três outros centros foram medidos por nós e eles são:

- (i) o radical peroxy (O_2^-), estável até 700°C (Priest et al. 1990),
- (ii) o centro O^- , estável até 500°C (da Silva et al. 2005), e
- (iii) o centro X, cuja estabilidade desconhecíamos (Krambrock et al. 2007).

2.3 – Tipos de irradiação

Uma das técnicas mais utilizadas para a geração de centros de cor e defeitos é a irradiação com fótons ou partículas de alta energia (Nassau 1994). Neste trabalho utilizamos três tipos de irradiação: (i) raios gama, (ii) elétrons e (iii) nêutrons. Cada um deles age de forma diferente nos cristais e, por isso, causa efeitos diferentes.

A irradiação com raios gama é normalmente produzida em um equipamento que possui uma quantidade de ^{60}Co radioativo, com meia-vida de, aproximadamente, cinco anos. A radiação gama gerada consiste em dois fótons de energias de 1,17 MeV e 1,33 MeV e, além disso, é bastante uniforme. Devido ao fato dos fótons possuírem carga elétrica nula, esses conseguem uma profundidade de penetração grande, transferindo pouco momento aos átomos da rede. Como a radiação atinge toda a amostra e transfere pouca energia cinética, a amostra não é muito aquecida e também não é submetida a altos gradientes de temperatura. Em topázios que recebem esse tipo de radiação, podem surgir colorações marrom-amareladas pouco estáveis ou uma tonalidade azul fraca, comercialmente denominada *Sky Blue*, mais estável.

Um feixe de elétrons para irradiação é normalmente produzido em aceleradores lineares de elétrons. Nestes, os elétrons são isolados de seus átomos através de filamentos aquecidos e são acelerados por campos elétricos intensos. Quando bombardeamos um mineral-gema com elétrons, ele se comporta de forma diferente de quando submetido à radiação gama. Os elétrons possuem carga elétrica, o que faz com que eles sejam absorvidos mais rapidamente pela estrutura do material, acarretando uma profundidade de penetração pequena. Dessa forma, a irradiação com elétrons produz efeitos mais superficiais, e um desses efeitos é o aquecimento provocado pela

transferência de energia cinética dos elétrons. Esse aquecimento superficial pode induzir fraturas nas amostras devido ao gradiente de temperatura, mesmo quando submetidas a um resfriamento externo forçado durante a irradiação. Esse tipo de radiação pode provocar no topázio o aparecimento da cor azul comercialmente chamada de *Swiss Blue*, uma tonalidade mais escura que aquela gerada pela irradiação com raios gama. Assim como o aquecimento, a coloração também é um efeito superficial, mas ambos podem aumentar quando elétrons de energias mais altas são utilizados. Normalmente, a energia dos elétrons nesse tipo de irradiação é de 10 MeV, pois ela não é capaz de induzir radioatividade. Em 20 MeV já se observa radioatividade, que pode se reduzir ao valor ambiente em dias ou poucas semanas.

A irradiação com nêutrons se comporta de um terceiro modo. Os nêutrons, por não possuírem carga elétrica, penetram mais nos minerais-gemas, transferindo-lhes energia cinética e aquecendo-os uniformemente o que dificilmente provoca fraturas. Eles transferem uma grande quantidade de momento aos átomos da rede, podendo, ocasionalmente, quebrar ligações ou arrancá-los de seus lugares. Esse tipo de irradiação pode, também, induzir radioatividade em certas impurezas no topázio, que perdura entre alguns meses ou até anos. Em nosso trabalho, o reator utilizado para gerar o fluxo de nêutrons fica localizado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e é o TRIGA MARK 1 IPR-R1 (Training, Research, Isotopes, General Atomics), cujo combustível é hidreto de urânio-zircônio (UZrH) e a potência é de 150 kW. Esse reator foi projetado para operar de forma segura, visto que à medida que a temperatura dos elementos combustíveis sobe, sua eficiência diminui, pois eles absorvem mais nêutrons. A energia cinética dos nêutrons produzidos por esse reator pode chegar a 14 MeV.

O topázio irradiado com nêutrons adquire uma cor azul que varia de acordo com o fluxo integrado de nêutrons, ou seja, com a quantidade de nêutrons que o atingiu, podendo alcançar tonalidades mais escuras, conhecidas como *London Blue*. A figura 2.2 mostra a relação das cores obtidas com os três tipos de radiação.



Figura 2.2 – Topázios irradiados com radiação gama, elétrons e nêutrons (da esquerda para a direita).

Outros tipos menos comuns de partículas também são utilizadas para a irradiação de pedras preciosas. Entre eles estão prótons, dêuterons e partículas alfa. Essas partículas possuem normalmente energias da ordem de 1 MeV e a cor que produzem é superficial e pouco uniforme.

Capítulo 3: Técnicas experimentais

3.1 – Absorção óptica

A cor de um objeto transparente é definida pelos comprimentos de onda visíveis que ele transmite. Os que não são transmitidos são absorvidos devido às transições ópticas dos átomos do material. Quando se mede o espectro da luz que o material transmite, na verdade, é medido o espectro complementar da absorção óptica. Dessa forma, através das bandas de absorção, pode-se determinar com precisão a cor da amostra, além de fazer a correlação entre as bandas e os centros de cor.

A absorbância ou densidade óptica (D.O.) é definida de acordo com a equação 3.1 por:

$$D.O. = \log(I_0 / I_t) \quad (3.1)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente e I_t é a intensidade de luz transmitida.

A quantidade de luz absorvida varia de acordo com a espessura da amostra. Sendo assim, para efeito de comparação entre amostras com espessuras diferentes, deve-se usar o coeficiente de absorção óptica (α), dado pela equação 3.2:

$$\alpha = D.O./d \quad (3.2)$$

onde d é a espessura da amostra.

O equipamento utilizado para medir a absorbância é chamado espectrofotômetro. Este é composto por uma fonte de luz, uma rede de difração com uma fenda, um ou mais detectores que medem a intensidade da radiação transmitida e um computador, onde os dados serão registrados.

A figura 3.1 mostra um esquema de um espectrofotômetro de absorção óptica. Neste trabalho foi utilizado o espectrofotômetro (JENWAY, modelo 6400), que funciona na região espectral $320 \text{ nm} < \lambda < 950 \text{ nm}$, abrangendo a luz visível e uma parte pequena do infravermelho e do ultravioleta. Para uma boa medida, a fonte de radiação deve produzir ondas eletromagnéticas com intensidade aproximadamente constante em

toda a faixa de operação. Assim, o modelo do nosso espectrofotômetro apresenta uma lâmpada de tungstênio-halogênio, com alcance de $320 \text{ nm} < \lambda < 950 \text{ nm}$. O espectrofotômetro utilizado possui um detector de fotodiodo.

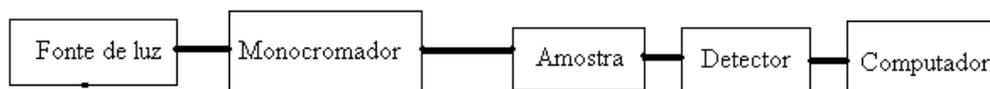


Figura 3.1 – Esquema de um espectrofotômetro de absorção óptica

3.2 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

3.2.1 - Introdução

A ressonância paramagnética eletrônica (EPR, do inglês *Electron Paramagnetic Resonance*, ou ESR, do inglês *Electron Spin Resonance*) é uma técnica utilizada no estudo de compostos que possuem elétrons desemparelhados em centros paramagnéticos (átomos, íons ou moléculas). Esses centros possuem um momento magnético angular resultante, que pode ser tanto orbital quanto de spin, diferente de zero quando aplicamos um campo magnético externo. O diferencial desta técnica é o grande poder de detalhamento da estrutura, identificação e simetria local. Na avaliação das concentrações de centros, essa técnica é capaz de registrar valores baixíssimos, da ordem de até 10^{13} centros paramagnéticos/cm³.

Centros paramagnéticos também existem quando o material apresenta íons de terras raras ou metais de transição, e podem também ser gerados através de radiação ionizante. A EPR, além de necessitar da presença de defeitos paramagnéticos no material, também exige que este não apresente alta condutividade, pois o campo magnético estático e a microonda devem penetrar o material de forma a provocar transições entre os subníveis magnéticos dos defeitos.

Tomando o elétron livre como a nossa partícula paramagnética de interesse, seu spin e sua carga elétrica lhe proporcionam um momento magnético μ_e dado pela equação 3.3:

$$\mu_e = -g\beta\mathbf{S} \quad (3.3),$$

onde g é uma constante adimensional (fator g eletrônico = 2.002319), \mathbf{S} é o momento angular de spin e β é o magnéton de Bohr ($\beta = e\hbar/2m_e$), sendo m_e e $-e$ a massa e a carga do elétron, respectivamente.

Quando o elétron é inserido em um campo magnético \mathbf{B} , ocorre uma interação entre μ_e e \mathbf{B} , devido à energia potencial de um dipolo magnético dentro do campo, regida pelo Hamiltoniano de spin da equação 3.4:

$$H = -\mu_e \cdot \mathbf{B} = g\beta\mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (3.4).$$

Esta interação é conhecida como efeito Zeeman eletrônico. O elétron livre tem spin $\mathbf{S} = \frac{1}{2}$. Quando elétrons estão inseridos em um campo magnético, este campo quebra a degenerescência dos seus níveis de energia, e seu spin precessa paralelamente ($m_s = -1/2$) ou anti-paralelamente ($m_s = +1/2$) com o campo, dando origem a um desdobramento em dois níveis de energia.

Os auto-estados do spin eletrônico com números quânticos $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$ são representados, respectivamente, por $|+\rangle$ e $|-\rangle$. Quando o elétron está inserido num campo magnético orientado na direção do eixo z , ele pode realizar transições entre os estados de spin, dadas pelas equações 3.5:

$$S_z |+\rangle = +1/2 |+\rangle \quad (3.5a)$$

$$S_z |-\rangle = -1/2 |-\rangle \quad (3.5b).$$

A equação de Schroedinger então nos dá as equações 3.6:

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (3.6a)$$

$$H |+\rangle = E_1 |+\rangle = +1/2g\beta B |+\rangle \quad (3.6b)$$

$$H |-\rangle = E_2 |-\rangle = -1/2g\beta B |-\rangle \quad (3.6c).$$

As energias associadas a esses dois estados são então $E_{(\pm)} = \pm 1/2 g \beta B$.

Para induzir uma transição entre esses dois níveis de energia, aplicamos uma radiação eletromagnética com o campo magnético oscilante \mathbf{B}_1 , que de acordo com a regra de seleção deve ser perpendicular ao campo estático \mathbf{B}_0 e com energia $h\nu$ igual à diferença de energia entre os dois níveis de spin do sistema. Sendo assim, para a condição de ressonância, temos pela equação 3.7:

$$\Delta E = h\nu = g \beta B \quad (3.7),$$

que é a equação fundamental da ressonância paramagnética eletrônica. A figura 3.2 mostra um esquema do desdobramento dos níveis de energia para o elétron livre.

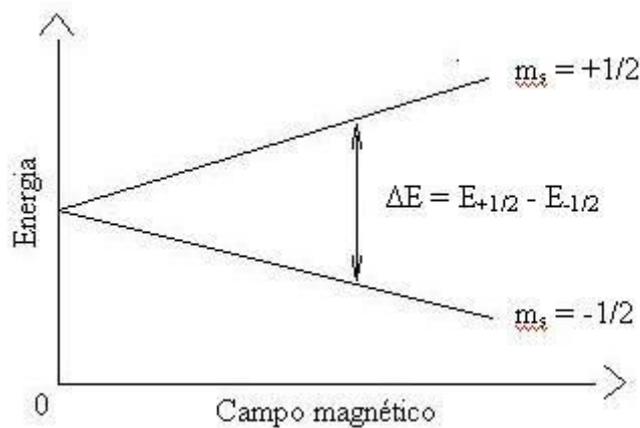


Figura 3.2 – Níveis de energia de um elétron imerso em um campo magnético.

A transição entre os dois níveis energéticos ocorre devido à absorção da radiação eletromagnética. Para que isso ocorra, é necessária uma diferença na ocupação dos níveis de energia. Essa ocupação é regida no equilíbrio térmico pela distribuição de Boltzmann dada pela equação 3.8.

$$\Delta N \approx e^{-(\Delta E/2kT)} \quad (3.8).$$

Quando o elétron desemparelhado está em uma rede cristalina, ele é submetido a uma interação spin-órbita e uma com o campo cristalino, o que modifica o valor do fator

g. Quando o interesse é a simetria dos defeitos paramagnéticos de um cristal, deve-se proceder a um estudo tridimensional, girando então esse cristal em relação à direção da radiação eletromagnética e ao campo magnético aplicados. Ao fazer isso, o fator g deve ser interpretado como uma grandeza tensorial simétrica de ordem 2:

$$g = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ & g_{yy} & g_{yz} \\ & & g_{zz} \end{pmatrix}$$

3.2.2 – Hamiltoniano de spin

Ao resolver a equação de Schroedinger (3.6a) para um defeito paramagnético em uma rede cristalina, deve-se levar em conta várias interações entre a rede e o defeito, assim como as interações intrínsecas do defeito como, por exemplo, a interação spin-órbita. Entretanto, o grande número de interações torna a solução da equação muito mais complexa. Visto que a influência de algumas interações é muito maior que outras, uma alternativa é trabalhar na solução do problema através do Hamiltoniano de spin, analisando uma interação por vez, em ordem decrescente de suas intensidades, e somando então seus efeitos. O Hamiltoniano de spin é definido como a soma dos operadores de spin eletrônico, nuclear e das componentes do campo, conforme a equação 3.9.

$$H = H_{EZ} + H_{FS} + H_{HF} + H_{SHF} + H_{NZ} + H_Q \quad (3.9),$$

onde H_{EZ} (interação eletrônica Zeeman) = $\beta S \cdot g \cdot H$

H_{FS} (interação da estrutura fina) = $S \cdot D \cdot S$

H_{HF} (interação hiperfina) = $I \cdot A \cdot S$

H_{SF} (interação superhiperfina) = $\sum I \cdot A \cdot S$

H_{NZ} (interação Zeeman nuclear) = $-g_n \beta_n I \cdot H$

H_Q (Interação de quadrupolo nuclear) = $I \cdot Q \cdot I$

sendo g, D e A tensores de segunda ordem simétricos no espaço. A obtenção das informações da função de onda do defeito na rede cristalina vem dos valores principais dos eixos dos tensores e das suas orientações.

Neste trabalho, os componentes relevantes do Hamiltoniano de spin são a interação Zeeman eletrônica, a hiperfina (hf) e a superhiperfina (shf), que serão descritas a seguir.

3.2.3 – Interação Zeeman eletrônica e nuclear

Vamos definir x, y e z as direções dos eixos principais do tensor g e X, Y e Z os eixos de coordenadas do laboratório. Assim, o Hamiltoniano de spin pode ser escrito nas direções dos eixos principais do tensor g e, desta maneira, ele fica na forma da equação 3.10:

$$H_{EZ} = \beta(S_x B_x + g_{yy} S_y B_y + g_{zz} S_z B_z) \quad (3.10).$$

Para simplificar o cálculo, podemos ainda transformar a orientação do campo magnético $B_0 \parallel Z$ para os eixos principais do tensor g. Assim, a energia Zeeman é dada pela equação 3.11:

$$E_{EZ} = g\beta B_0 m_s \quad (3.11)$$

com $g = [g_{xx}^2 l^2 + g_{yy}^2 m^2 + g_{zz}^2 n^2]^{1/2}$, onde l, m e n são as projeções do campo magnético nos eixos principais do tensor g. Em uma simetria axial temos $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ e $g_{zz} = g_{\parallel}$ e θ é o ângulo entre as direções Z e z. Temos então g dado por:

$$g = [g_{\parallel}^2 \cos^2(\theta) + g_{\perp}^2 \sin^2(\theta)].$$

O mesmo raciocínio é válido para a Interação Zeeman nuclear, substituindo apenas as grandezas eletrônicas g, β e S pelas grandezas nucleares g_n , β_n e I.

3.2.4 – Estrutura hiperfina e estrutura superhiperfina

A interação hiperfina (hf) consiste na interação entre o momento magnético de um elétron desemparelhado (ou de um buraco) e o momento magnético de seu núcleo. Já a interação superhiperfina (shf) consiste na interação entre o momento magnético de um elétron (ou de um buraco) e o momento magnético de outro núcleo da rede.

O Hamiltoniano de spin de um sistema com interações Zeeman, Zeeman nuclear, hiperfina e superhiperfina pode ser escrito na forma da equação 3.12:

$$H = g_e \beta B_0 \cdot S + \sum_{(i=0)}^{(N)} (-g_{n,i} \beta_n B_0 \cdot I_i + I_i A_i S) \quad (3.12),$$

onde A é o tensor que descreve as interações hf ($i=0$) e shf ($i=1$ até N). Podemos decompor este tensor em duas partes, uma isotrópica e outra anisotrópica, onde o tensor B tem traço nulo e pode ser descrito como:

$$A = (aI + B) = aI + \begin{pmatrix} -b + b' & & \\ & -b - b' & \\ & & 2b \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Dessa forma, temos que $b = \frac{1}{2} B_{zz}$ e $b' = \frac{1}{2} (B_{xx} - B_{yy})$.

Então podemos dizer que b' é um escalar que descreve o desvio do tensor hf ou shf em relação à simetria axial. Assim, é possível analisar o tensor A a partir dos seus valores principais dados pelas equações 3.13:

$$A_{\parallel} = a + 2b \quad (3.14a)$$

$$A_{\perp} = a - b \quad (3.14b)$$

onde a é o termo de contato de Fermi, que descreve a densidade de spins desemparelhados no núcleo, e b descreve as interações dipolares.

3.2.5 – O espectrômetro de EPR

Para que ocorra a ressonância paramagnética eletrônica, são necessários dois campos magnéticos perpendiculares: um estático e um oscilante. O estático tem a função de separar os níveis de energia do spin, enquanto o oscilante tem a função de promover as transições de ressonância. Devemos, então, variar ou a frequência do campo magnético oscilante ou a intensidade do campo magnético estático para fazer uma varredura. Por razões técnicas, variamos a intensidade do campo magnético estático. Essa variação é obtida através de um eletroímã (VARIAN) alimentado por uma

fonte de tensão (HEINZINGER) e o seu valor pode variar de 0 a 800 mT. O campo magnético oscilante é obtido através de radiação de microonda, fornecida por um gerador Klystron (VARIAN) com frequência entre 8,9 e 9,5 GHz (chamada de banda X). O armazenamento da energia da onda eletromagnética é feito por uma cavidade cilíndrica ressonante (BRUKER) com dimensões comparáveis ao tamanho do comprimento de onda. Devido à superposição das ondas refletidas nas suas paredes, a cavidade consegue manter um padrão de ondas estacionárias.

O espectrômetro deve obter uma estabilidade boa e precisão alta nas medidas da frequência da microonda e da magnitude do campo magnético estático. Quando a combinação destes valores está longe da condição de ressonância, o sistema amostra-cavidade não está acoplado de forma a não refletir sinal algum. Em contrapartida, quando o sistema está em ressonância, um pequeno sinal é refletido para fora da cavidade. Para melhorarmos a precisão deste sinal, utilizamos uma detecção baseada na modulação em intensidade, com frequência de 100 kHz, do campo magnético estático, seguida de uma amplificação sensível à fase através de um detector Lock-in (EG & G PRINCETON), também utilizado para filtrar os sinais externos fora de fase, eliminando com maior eficácia os ruídos de baixa frequência.

A forma natural de um sinal de absorção em ressonância é uma lorentziana, mas a modulação transforma esse sinal na sua derivada, com o objetivo de tornar a medida mais sensível ao desdobramento das linhas. Quando existem várias interações não resolvidas, como por exemplo, uma de superhiperfina, a forma de linha em ressonância se torna uma gaussiana. A frequência da microonda gerada pelo Klystron deve ser mantida fixa na frequência de ressonância da cavidade e, para isso, utilizamos um controlador automático de frequência (CAF). Modula-se então a microonda em amplitude com um sinal de 8 kHz, cuja fase será comparada em um amplificador Lock-in com a fase do sinal refletido. Se os sinais estiverem fora de fase, o Lock-in gera um sinal erro e uma voltagem, proporcional à diferença de frequências, aplicada ao refletor do Klystron. Dessa forma, o CAF corrige a frequência da microonda produzida.

Para evitar que o sinal da microonda seja refletido de volta para sua origem, utilizamos um aparelho chamado circulador, cuja função é permitir que a microonda seja transmitida em apenas uma direção. Ele possui três braços dos quais o primeiro é direcionado ao Klystron, o segundo à cavidade e o terceiro ao detector. A cavidade ressonante é montada sobre um criostato de fluxo (OXFORD), juntamente com um aquecedor. Para controlar a temperatura da amostra, podemos variar o fluxo de hélio

líquido como um ajuste grosso e fazer um ajuste mais fino com o aquecedor. Essa temperatura pode variar de 4,2 K (temperatura do hélio líquido) até a temperatura ambiente.

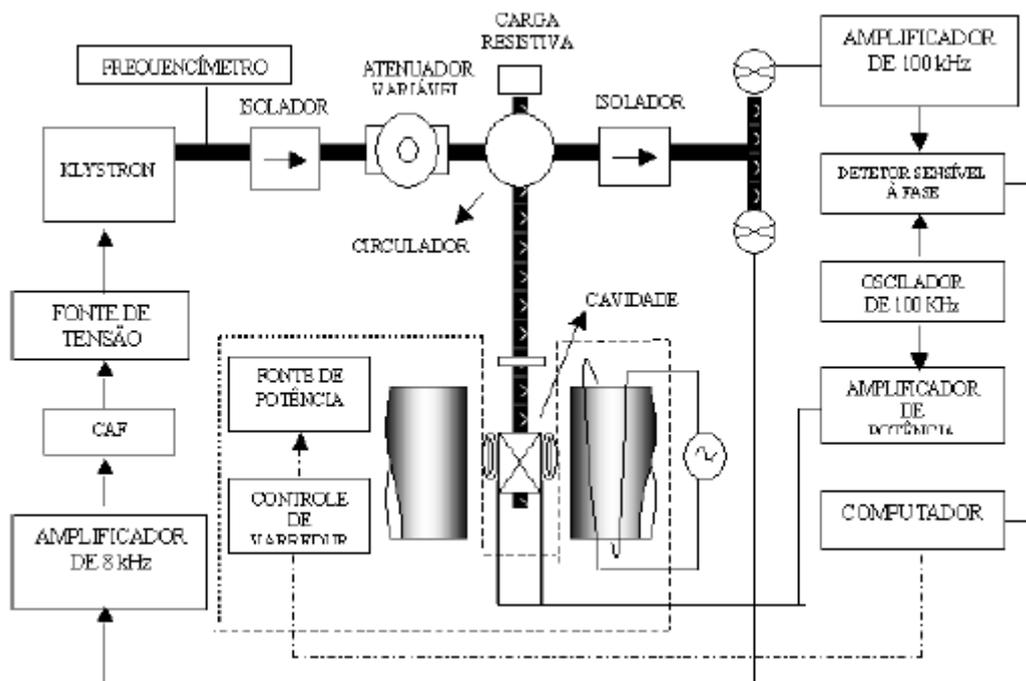


Figura 3.3 – Esquema do espectrômetro de EPR utilizado para este trabalho

3.2.6 – Calibração dos sinais de EPR

O espectrômetro nos fornece a derivada da intensidade do sinal de ressonância e em unidades arbitrárias. A intensidade do sinal de EPR é proporcional ao número de centros paramagnéticos, mas o que nos interessa é a quantidade total desses centros, e por isso devemos tratar os nossos dados experimentais após as medidas. Utilizamos um software para integrar o espectro e subtrair linhas de base que, porventura, possam estar presentes devido a várias questões técnicas. Podemos mensurar então a intensidade do sinal de EPR integrando a área obtida. De posse da intensidade do sinal de EPR, procedemos então, ao cálculo da quantidade de centros paramagnéticos que ela corresponde. Para fazer tal calibração, utilizamos um monocristal de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), onde cada molécula apresenta um centro paramagnético de Cu^{2+} com spin $\frac{1}{2}$. Calculando a massa do cristal e sua massa molar, obtemos a

quantidade de spins, que relacionamos à intensidade do sinal de EPR. Com uma segunda regra de três, obtemos a quantidade de centros paramagnéticos em nossas amostras.

Para efeito de comparação, as concentrações foram normalizadas pelo volume das amostras a partir de sua massa e densidade. Fizemos também, todas as medidas em condições e geometrias muito semelhantes.

Para a calibração do fator g , utilizamos em geral uma amostra conhecida, como o radical estável DPPH (*2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl*), cuja linha é estreita e o fator g é bem conhecido: $g = 2.0037$.

A abordagem da técnica de ressonância paramagnética eletrônica e sua teoria são baseadas em livros textos (Carrington 1967; Spaeth et al. 1992).

Capítulo 4 – Parte experimental

4.1 – Introdução

4.1.1 – Motivação

Um dos trabalhos em topázio realizados pelo nosso grupo de pesquisa foi publicado em 2005 (da Silva et al. 2005) onde é descrita a identificação do centro paramagnético O^- em topázio irradiado por nêutrons e sugerida uma correlação deste com a cor azul. Entre três modelos microscópicos possíveis para a criação deste centro, foi sugerido um no qual o fator responsável pela criação deste centro é a quebra de uma molécula de hidroxila (OH) entre dois íons de alumínio estruturais. É importante lembrar que a estrutura do topázio, $Al_2SiO_4(F,OH)_2$, possui hidroxilas que substituem íons de flúor ligados a dois vizinhos de alumínio.

O presente trabalho teve como propósito entender melhor como ocorre a formação deste centro, os parâmetros físicos e químicos relevantes para sua formação e a interpretação do seu espectro óptico. Além disso, queríamos correlacionar melhor a cor com a concentração do centro O^- e estudar os vários tipos de irradiação para sua formação. Outros centros que porventura pudessem ser criados através das irradiações com nêutrons, elétrons e raios gama, também seriam investigados.

4.1.2 – Preparação de amostras

Foram preparadas séries de amostras de topázio de quatro localidades diferentes: TM, de Marambaia (MG); TH, de Hematita (MG); TT, de Tocantins (TO) e TR de Rondônia (RO). Um cristal de cada região foi cortado em amostras de aproximadamente 6 mm x 3 mm x 2 mm, cuja maior face foi obtida através de clivagem ($\perp c$). Para a clivagem, foram utilizados um martelo e uma lâmina e, para cortar as amostras, utilizamos uma serra com disco diamantado.

As amostras foram separadas em cinco grupos, cada um com uma amostra de cada região. Esses grupos de amostras foram levados para serem irradiados com

nêutrons no CDTN, que é equipado com um reator TRIGA MARK 1 IPR-R1 de potência 150 kW, com fluxo de $4,3 \times 10^{12}$ nêutrons/cm²s nêutrons térmicos (lentos), $4,1 \times 10^{11}$ /cm²s nêutrons rápidos e um fluxo desconhecido de raios gama. A tabela 4.1 apresenta o tempo de irradiação e o fluxo integrado de nêutrons que as amostras de cada grupo receberam.

Tabela 4.1 – Tempo de irradiação com nêutrons e fluxo total integrado em cada grupo de amostras.

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
Tempo de irradiação (horas)	3,5	7	14	35	70
Fluxo total integrado (nêutrons/cm ²)	$5,0 \times 10^{16}$	$1,0 \times 10^{17}$	$2,0 \times 10^{17}$	$5,0 \times 10^{17}$	$1,0 \times 10^{18}$

Foram preparados outros dois grupos de amostras, cada um deles com uma amostra de cada região. O primeiro (grupo 0) visou o estudo das amostras no estado natural, sem serem submetidas a qualquer tipo de irradiação que não fosse durante sua formação. O segundo grupo (grupo 6) foi utilizado para o estudo dos efeitos da irradiação com raios gama. Para estas irradiações, as amostras foram levadas ao CDTN, onde existe uma fonte de cobalto-60 (NORDION), que trabalha à temperatura ambiente e irradia raios gama a uma taxa de 15 kGy/hora. As amostras foram irradiadas com doses crescentes até um máximo de 1000 kGy.

Outro grupo de amostras foi irradiado com elétrons a uma dose total de 8 MGy na empresa Acelétron, localizada na cidade do Rio de Janeiro. Essas amostras são provenientes de Marambaia, em Minas Gerais. A Acelétron tem dois aceleradores lineares de elétrons (LINAC) de 18 kW de potência cada um. A tecnologia do feixe de elétrons utiliza a eletricidade como fonte de energia, não sendo necessário o uso de materiais radioativos. Os elétrons foram acelerados a uma energia de 10 MeV antes de colidirem com as amostras.

4.2 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 – Irradiação com raios gama

4.2.1.1 – Absorção óptica

Todas as medidas de absorção óptica foram feitas a temperatura ambiente com a luz se propagando paralelamente ao eixo c do cristal, o qual é normal ao plano de clivagem. Primeiramente medimos as amostras de referência das várias regiões estudadas: TH (Hematita, Minas Gerais), TT (Tocantins), TR (Rondônia) e TM (Marambaia, Minas Gerais).

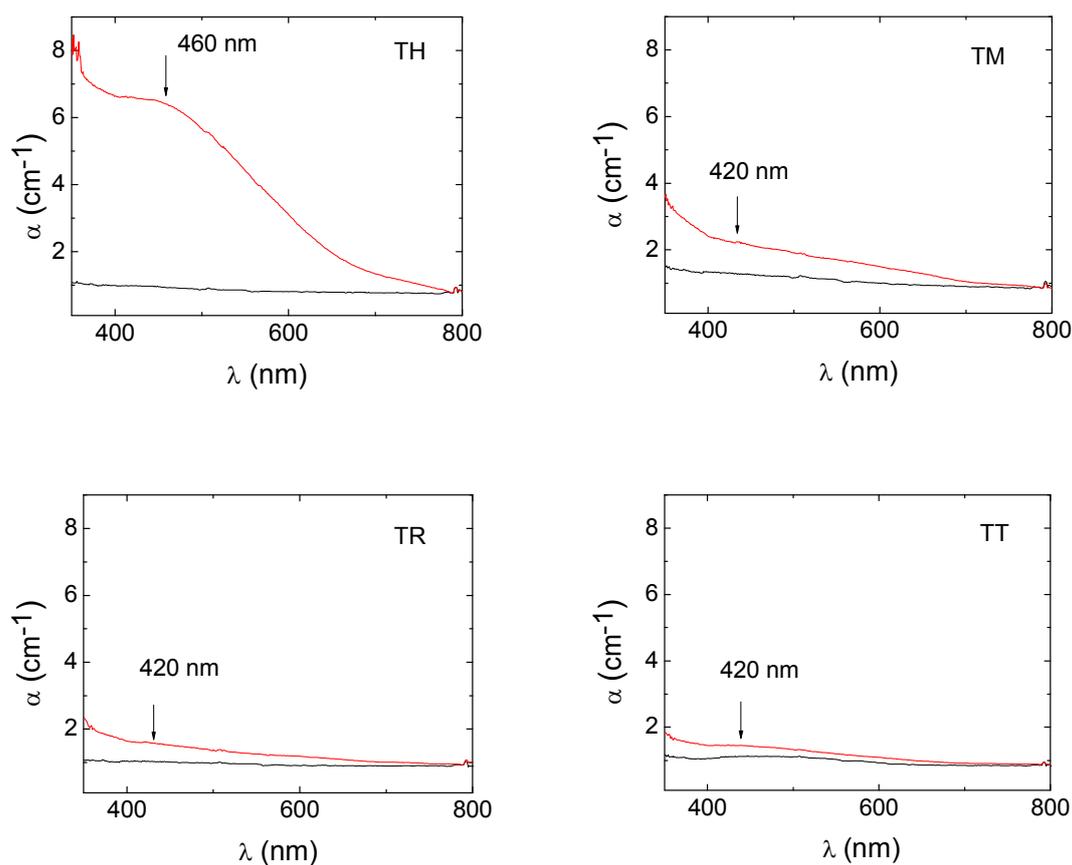


Figura 4.1 – Espectros de absorção óptica de topázios das quatro regiões estudadas, mostrando os espectros antes (em preto) e após (em vermelho) a irradiação com 1000 kGy (todos na mesma escala).

Então, irradiamos com raios gama uma amostra de cada localidade com doses de 250, 500 e 1000 kGy. As amostras TM6, TR6 e TT6 adquiriram ao final do processo (1000 kGy) uma tonalidade fraca acinzentada. A amostra TH6 apresentou uma cor marrom mais escura. A comparação entre as absorções ópticas antes e ao final da irradiação é mostrada na figura 4.1. Para facilitar a comparação entre os espectros, todos são mostrados na mesma escala.

Após irradiação gama, podemos observar uma banda larga de absorção centrada em 420 nm nos espectros de absorção das amostras TR, TM e TT, proporcionando um tom acinzentado. Observamos também uma banda de absorção com intensidade forte e centrada em 460 nm na amostra TH, evidenciando uma cor marrom. Ambas as cores desaparecem com um tratamento térmico em 220°C em poucos minutos. Após este tratamento, a amostra de Hematita, TH6, ficou com uma tonalidade azul clara, comercialmente chamada de *Sky blue*, evidenciando uma banda de absorção centrada em 620 nm, como mostra a figura 4.2. As outras amostras ficaram incolores após o tratamento térmico.

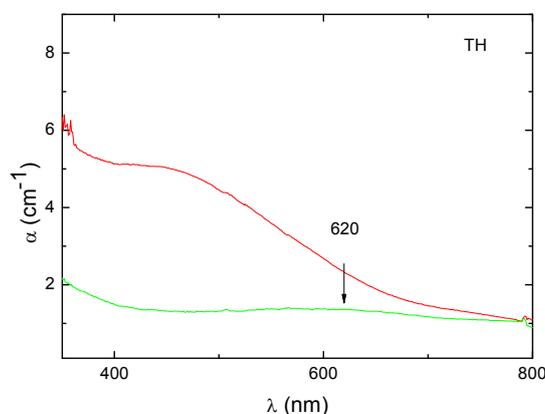


Figura 4.2 – Espectro da absorção óptica do topázio de Hematita irradiado com 1000 kGy, antes (linha verde) e depois (linha vermelha) do tratamento térmico com 220°C.

4.2.1.2 – Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Todas as amostras de topázio natural estudadas apresentam um espectro de EPR centrado em um campo de cerca de 150 mT, medido com frequência de microondas de

9.39 GHz à temperatura ambiente. Este espectro é anisotrópico e consiste em um tripleto com valores aproximados de separação entre as linhas de 2,5 mT e largura de linha $\Delta B_{pp} = 1,0$ mT para $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ como mostra a figura 4.3. Este espectro é relacionado a impurezas de Fe^{3+} com spin eletrônico de $S = 5/2$, com um fator $g = 4,2$ e foi analisado por Dickinson e Moore (Dickinson and Moore 1976). Os íons de Fe^{3+} substituem íons de Al^{3+} na estrutura do topázio em um octaedro bastante distorcido. Devido a uma forte interação fina, somente uma transição de EPR é observada envolvendo a transição entre os níveis de spin de $m_s = -1/2$ para $m_s = 1/2$. O tripleto foi explicado como sendo uma interação superhiperfina de Fe^{3+} com dois vizinhos de ^{19}F com spin nuclear de $I = 1/2$ e 100% de abundância natural, gerando um espectro com razão de intensidade de 1:2:1.

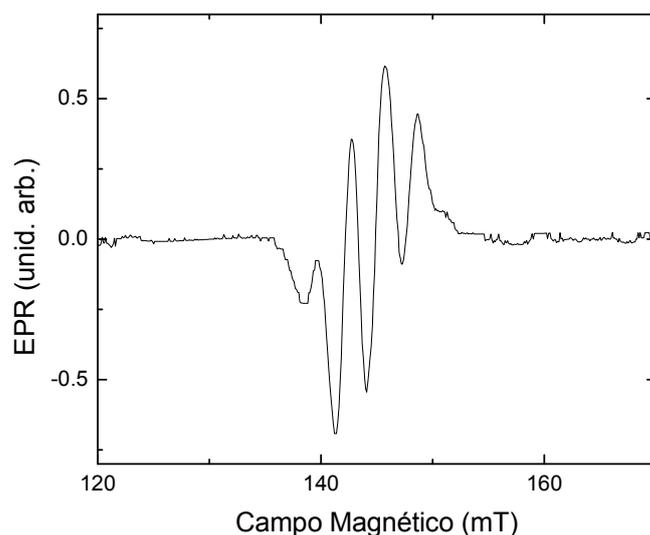


Figura 4.3 – Espectro de EPR de Fe^{3+} observado em todas as amostras naturais de topázio incolor, mostrando uma interação superhiperfina com dois íons de F .

A radiação gama reduz suavemente a intensidade desta linha e também produz um espectro novo de EPR com uma linha larga ($\Delta B_{pp} = 4,8$ mT) entre 300 mT e 360 mT com fator $g = 2,015(2)$. Este espectro também é observado à temperatura ambiente e nós o associamos a um novo centro paramagnético X. Este espectro é mostrado na Figura 4.4. Para a calibração do valor do fator g , nós utilizamos o composto DPPH, cujo sinal de EPR é uma linha fina, intensa e centrada em $g = 2,0037$. Para fazer todas as medidas neste trabalho, utilizamos sempre as mesmas condições de potência de microonda, modulação do campo e amplificação.

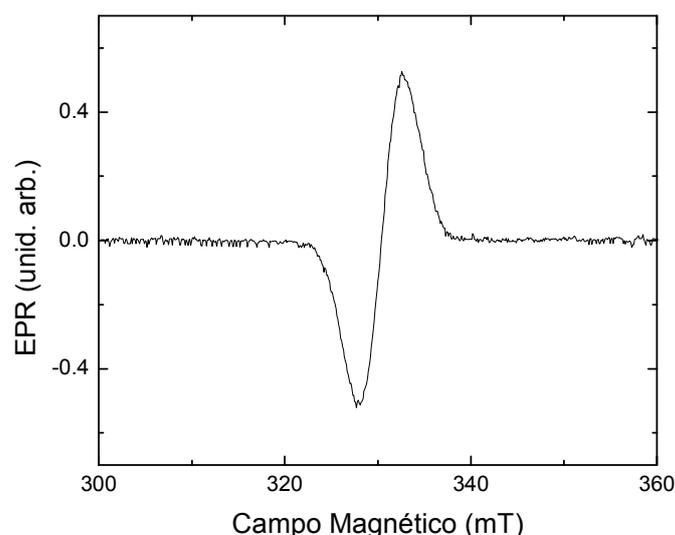


Figura 4.4 – Espectro de EPR do centro paramagnético X medido em topázio de Hematita irradiado com raios gama (250 kGy) para $B \parallel c$ e $T = 300$ K.

A radiação gama provocou o surgimento do centro paramagnético X em todas as amostras de topázios estudadas com concentrações que dependeram da origem das amostras. A Figura 4.5 mostra as concentrações do centro X em função da dose total de irradiação gama. Para o cálculo das concentrações, utilizamos o procedimento descrito no capítulo 3, seção 3.2.6. Para tal, os espectros de EPR foram duplamente integrados para determinação da área abaixo da curva de absorção e esta área foi comparada com medidas em uma quantidade conhecida de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), que possui um íon paramagnético de Cu^{2+} por molécula.

Como pode ser observado na Figura 4.5, todas as curvas de concentração têm o mesmo comportamento em função da dose de irradiação, mostrando saturação com doses em torno de 500 kGy. Como já foi mencionado, a concentração total do centro X depende fortemente da origem das amostras. A amostra de Hematita apresentou uma concentração deste centro entre três a dez vezes superior à concentração das amostras de outras regiões. Isso foi válido tanto para baixas doses quanto para altas doses de irradiação, como mostra a Figura 4.5.

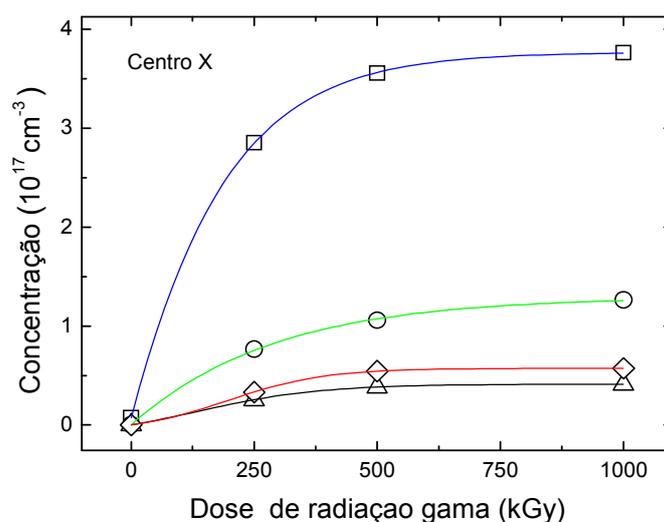


Figura 4.5 – Concentração do centro paramagnético X, medida à temperatura ambiente em topázios irradiados com raios gama. Quadrados correspondem às amostras TH (azul), círculos às amostras TM (verde), triângulos às amostras TR (preto) e losangos às amostras TT (vermelho).

Procedemos então ao estudo dos parâmetros do Hamiltoniano de spin deste centro. Para tal tarefa, medimos a dependência angular dos espectros de EPR do centro X. Entretanto, como pode ser visto na figura 4.6, os espectros de EPR deste centro são isotrópicos no plano *ab*, sendo o eixo *c* o eixo de rotação da amostra. Observamos também que o centro é isotrópico nos outros dois planos, *ac* e *bc*.

Fizemos em seguida um tratamento térmico que consistiu em aquecer a amostra TH6 (concentração do centro X mais alta) de 40 em 40°C por 10 minutos, depois de ser irradiada com dose de 1000 kGy de raios gama e, a cada aquecimento, medimos seu espectro de EPR e sua absorção óptica. Percebemos que a estabilidade do centro X e da banda de absorção óptica em 460 nm, correspondente à cor marrom, coincidem, como mostra a figura 4.7, ambos desaparecendo entre 180 e 200°C.

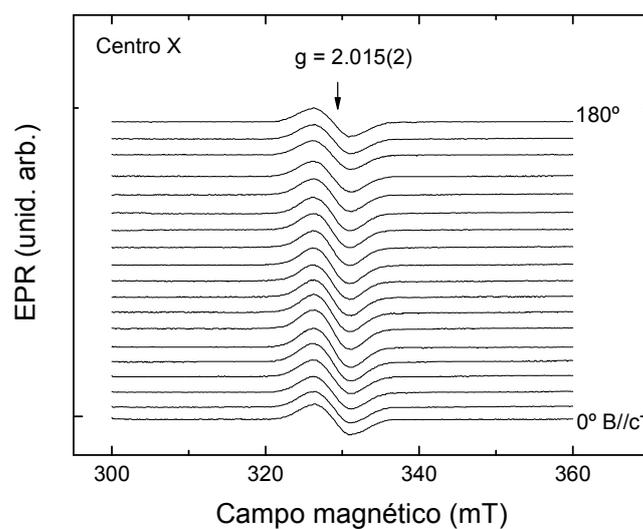


Figura 4.6 – Dependência angular dos espectros de EPR no plano *ab* de 10 em 10° do centro *X*, medido à temperatura ambiente, mostrando a isotropia deste centro.

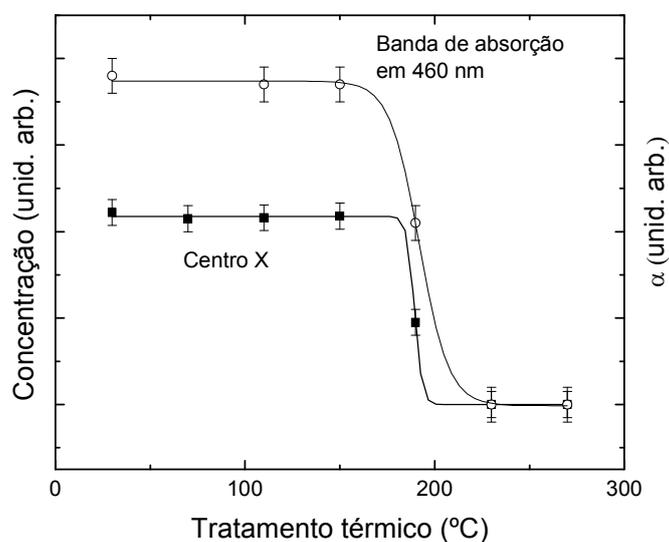


Figura 4.7 – Concentração do centro *X* em função do tratamento térmico na amostra *TH*, comparando a estabilidade do centro *X* e a estabilidade da banda de absorção óptica em 460 nm.

Realizamos um experimento que consistiu em medir a EPR de uma amostra de topázio em várias temperaturas diferentes. À medida que abaixamos a temperatura,

outro centro paramagnético pôde ser observado em uma concentração muito maior que a do centro X, como pode ser visto na figura 4.8. Este centro é o centro buraco O^- que foi estudado por da Silva (da Silva et.al, 2005). A 50K, observamos um pacote de 11 linhas de EPR com razões de intensidades de 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1 entre 300 e 360 mT, que foram atribuídas à interação superhiperfina de um íon O^- ($S = 1/2$) com dois íons de Al^{3+} equivalentes ($I = 5/2$ com 100% abundância natural). Estas linhas aparecem mais intensas e mais resolvidas à baixa temperatura, devido ao fato da diferença de ocupação dos níveis de spin depender da temperatura, i.e., $\Delta N_0 = N \tanh(\Delta E/2kT)$ (Spaeth et al. 1992). Além disso, a observação do espectro de EPR também depende do tempo de relaxação spin-rede T_1 e do tempo de permanência do buraco no íon de oxigênio, como será explicado mais detalhadamente no capítulo 5. A temperatura que melhor resolveu as 11 linhas foi a de aproximadamente 50K, com potência de microondas máxima. Abaixo desta temperatura, observamos efeitos de saturação.

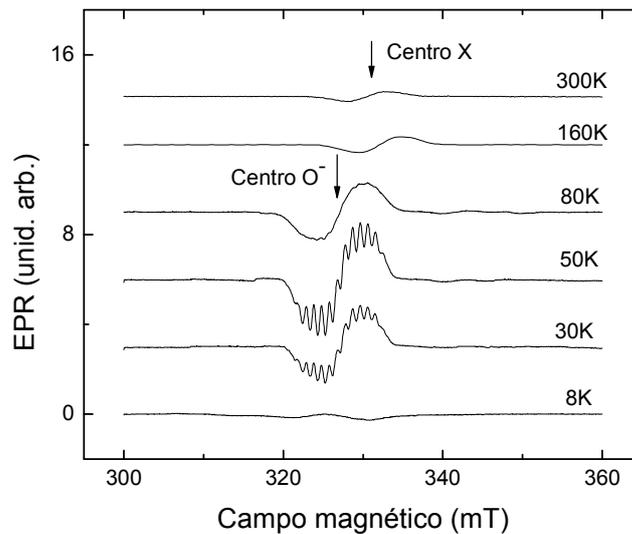


Figura 4.8 – Dependência com a temperatura de espectros de EPR para $B \parallel c$ de topázio de Marambaia irradiado com 500KGy, evidenciando dois centros: X à temperatura ambiente e centro O^- a baixas temperaturas.

Medimos então os espectros de EPR de todas as amostras a 50K e calculamos a concentração de spins do centro O^- presente nas várias amostras através do mesmo procedimento utilizado anteriormente na determinação das concentrações do centro X. Obtivemos então uma dependência como mostra a figura 4.9.

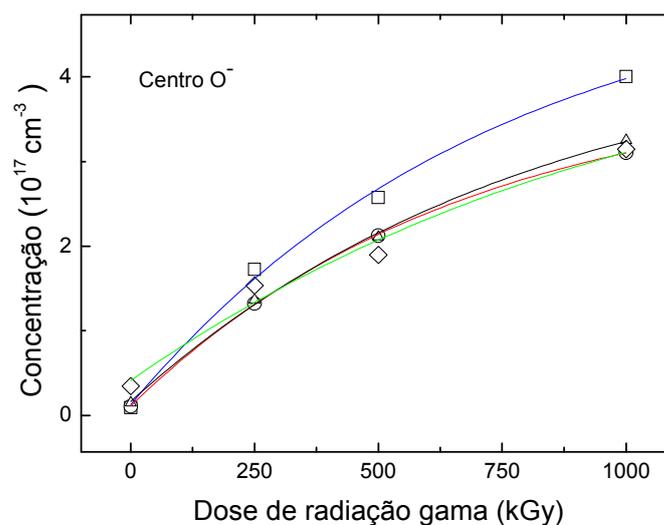


Figura 4.9 – Concentração do centro paramagnético O^- em topázios irradiados com raios gama em função da dose. Quadrados correspondem às amostras TH (azul), círculos às amostras TM (verde), triângulos às amostras TR (preto) e losangos às amostras TT (vermelho).

Observamos que as concentrações do centro O^- são quase as mesmas independentemente da origem da amostra e ainda não saturam com a dose de 1000 kGy de raios gama. Para 1000 kGy, obtivemos cerca de 4×10^{17} centros/cm³ para a amostra TH e cerca de 3×10^{17} centros/cm³ para as outras amostras. Também realizamos tratamentos térmicos a fim de determinar a estabilidade térmica do centro O^- . Quando aquecemos nossa amostra TH6 irradiada com 1000 kGy a 300°C por 15 minutos, ela ainda apresentava o centro O^- e a cor azul, mas ao aquecê-la a 400°C, ambos desapareceram. Assim, verificamos que o centro O^- produzido com radiação gama possui uma estabilidade térmica um pouco abaixo daquela encontrada no centro O^- produzido com nêutrons, situada em torno de 500°C (veja (da Silva et al. 2005)).

4.2.2 – Irradiação com Nêutrons

4.2.2.1 – Absorção óptica

As amostras de topázios de todas as regiões que pertencem aos grupos 1 e 2, que foram irradiadas com nêutrons durante, respectivamente, 3,5 e 7,0 horas, apresentaram uma tonalidade entre cinza claro e azul claro. As amostras dos outros grupos, irradiados com 14, 35 e 70 horas, adquiriram uma cor azul mais forte, tanto maior quanto maior o fluxo integrado de nêutrons a que foram submetidas. A cor azul adquirida por elas é mais forte e um pouco diferente da cor azul apresentada na amostra TH6 quando irradiada com raios gama. O nome comercial desta cor é “*London blue*”.

As amostras de Hematita adquiriram radioatividade elevada e apenas três das cinco amostras foram liberadas para o estudo. Essa radioatividade foi causada pela alta concentração dos elementos Fe e Ta (Leal et.al 2007). Ferro e tântalo têm vários isótopos radioativos não estáveis com meia vida longa, como os isótopos ^{55}Fe (2,7 anos), ^{59}Fe (46 dias) e ^{182}Ta (114 dias).

A irradiação com nêutrons inicialmente provoca um aumento da absorção óptica em todo o espectro visível. Com o aumento do tempo de irradiação, as amostras apresentam uma banda de absorção com elevada intensidade em torno de 620 nm, outra banda no UV próximo e uma banda mais fraca em 420 nm, como pode ser observado na figura 4.11. Entre essas duas bandas fortes, então, forma-se um vale em torno de 480 nm, responsável pela cor azul. A estabilidade térmica da banda de absorção em 620 nm foi estudada por da Silva (da Silva et al. 2005) e persiste até aproximadamente 500°C, sendo estável à temperatura ambiente. Os espectros de absorção óptica das amostras de Tocantins em função do fluxo integrado de nêutrons medidos à temperatura ambiente são mostrados na figura 4.11.

As bandas de absorção e o aumento das intensidades nas amostras das outras regiões foram bastante semelhantes às de Tocantins quando comparamos as amostras com mesmo fluxo integrado de nêutrons. Comparando a intensidade da cor ou o coeficiente de absorção das amostras com mesmo tempo de irradiação, e de diferentes localidades, percebemos que a diferença é bastante pequena, como mostra a figura 4.12.

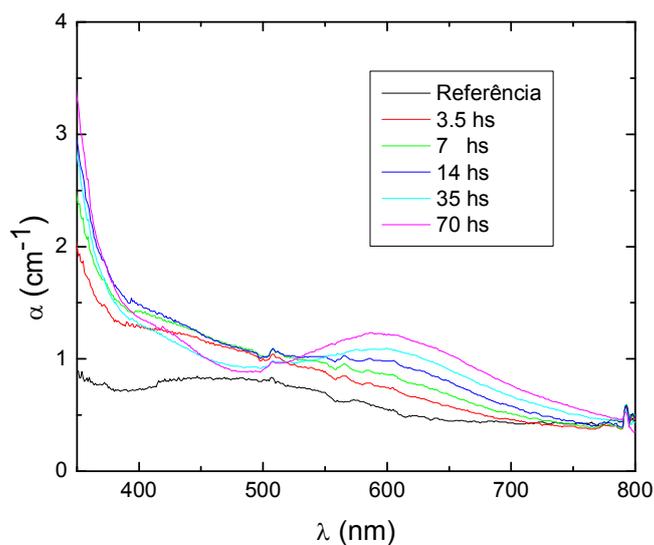


Figura 4.11 – Dependência do coeficiente de absorção óptica com o fluxo integrado de nêutrons em topázios de Tocantins medidos em temperatura ambiente.

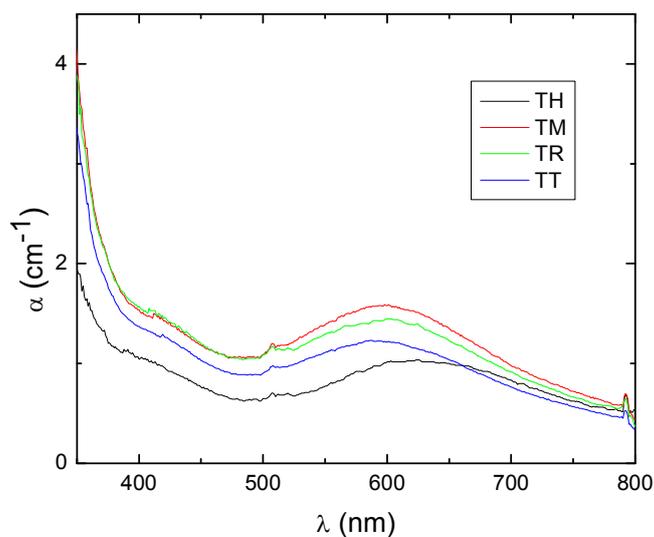


Figura 4.12 – Espectros de absorção óptica de topázios irradiados com nêutrons por 35 horas, das quatro regiões estudadas: TH, TM, TR e TT.

Realizamos também medidas de absorção óptica na amostra TT5 com luz linearmente polarizada. Com o eixo c da amostra paralelo ao sentido de propagação da luz ($\mathbf{E} \perp c$), fizemos duas medidas com polarizações perpendiculares entre si. Essas medidas são mostradas na figura 4.13.

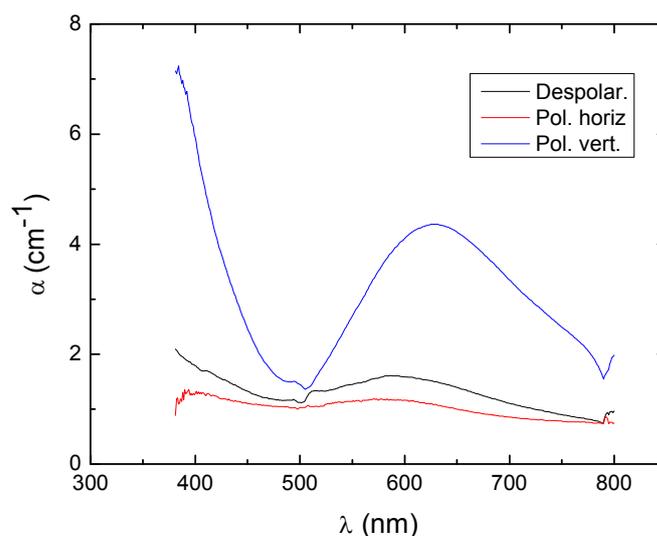


Figura 4.13 – Três absorções ópticas de TT5 com $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Em preto com luz despolarizada e em vermelho e azul duas direções perpendiculares entre si.

A grande variação na intensidade do coeficiente de absorção óptica em função da polarização da luz já foi estudada por Priest (Priest et al. 1990). Ele mostrou que no topázio irradiado com nêutrons, a intensidade do pico de absorção óptica próximo a 600 nm ($\sim 2\text{eV}$) varia até uma ordem de grandeza quando variamos a direção de polarização da luz, sendo que $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ apresenta o maior valor e $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ o menor.

4.2.2.2 – Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR de todos os topázios irradiados com nêutrons neste trabalho apresentaram, à temperatura ambiente, além da linha do Fe^{3+} centrada no campo magnético de 150 mT, o centro X (linha larga) e um sinal de EPR atribuído ao radical peroxy (O_2^-) (Priest et al. 1991). Este centro é anisotrópico como mostra o seu tensor g com valores principais $g_{xx} = 2,0027$, $g_{yy} = 2,0055$ e $g_{zz} = 2,0407$ e com ângulos polares Θ e Φ de 99° e 316° , 69° e 229° e 23° e 23° , respectivamente. A figura 4.14 mostra o espectro de EPR dos centros O_2^- e X da amostra de Rondônia irradiada por 70 horas. Em baixa temperatura, podemos observar também o pacote de linhas relacionado ao centro O^- , mostrado na figura 4.15.

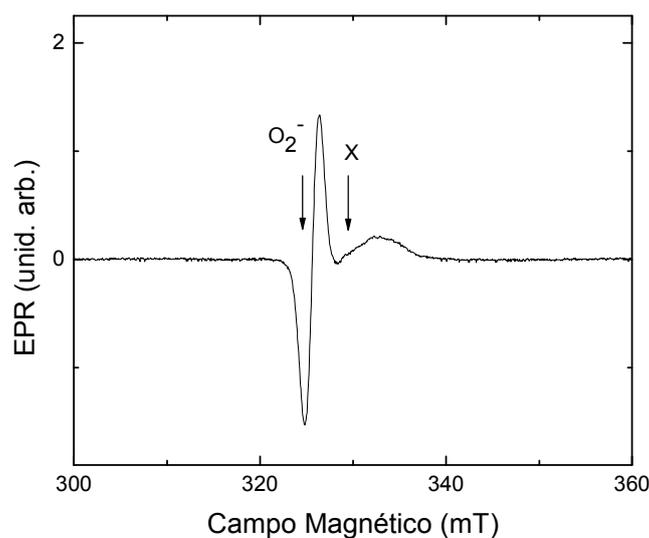


Figura 4.14 – Espectro de EPR em topázio irradiado com nêutrons medido a 300K, evidenciando os centros paramagnéticos O_2^- (linha fina) e X (linha larga).

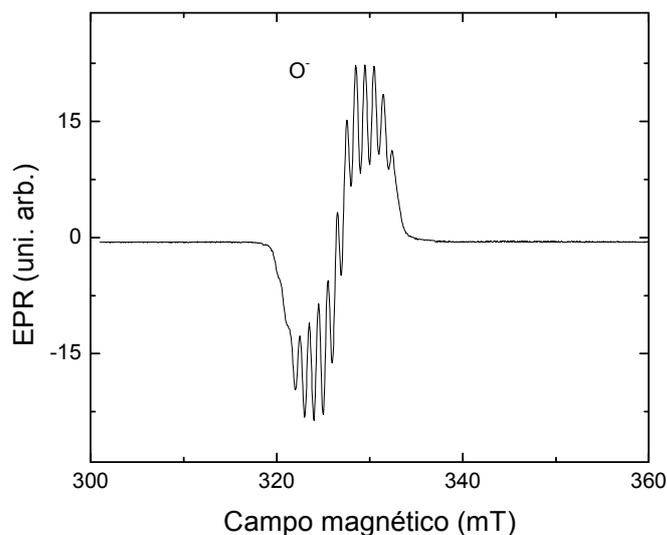


Figura 4.15 – Espectro de EPR em topázio irradiado com nêutrons medido a 50K, evidenciando o centro paramagnético O^- .

Utilizando os mesmos critérios e procedimentos citados para a irradiação com raios gama, fizemos a dependência das concentrações absolutas dos centros O^- , X e O_2^- , com o fluxo total integrado de nêutrons para as amostras de todas as regiões. A linha atribuída ao centro Fe^{3+} não se alterou significativamente com a irradiação. A figura

4.16 mostra as contrações dos centros O^- , X e O_2^- em função do fluxo integrado de nêutrons.

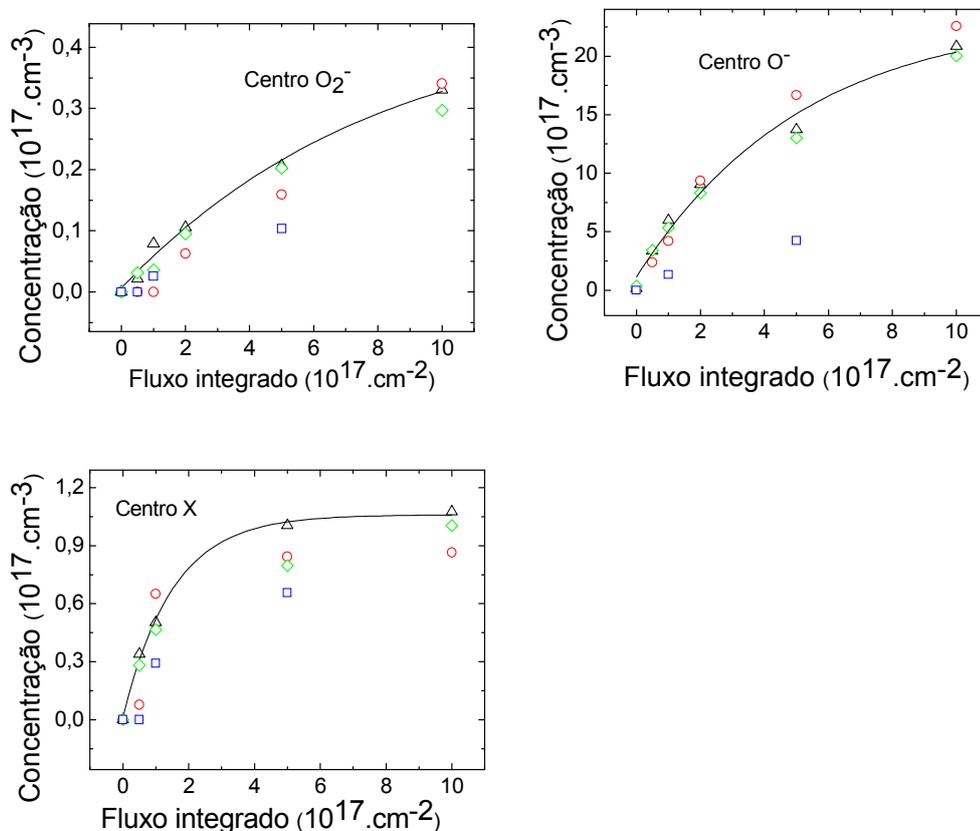


Figura 4.16 – Concentrações dos centros paramagnéticos O_2^- , O^- e X em topázios irradiados com nêutrons. Círculos correspondem às amostras TM, triângulos às amostras TR, quadrados às amostras TH e losangos às amostras TT.

Nas três dependências, fica claro que as concentrações de cada centro não dependem fortemente da localidade da amostra, mas principalmente da quantidade de irradiação de nêutrons que ela recebeu. As concentrações dos centros O_2^- e O^- não atingiram um limiar de saturação ao final das 70 horas de irradiação, indicando que se aumentarmos o fluxo integrado de nêutrons, podemos obter concentrações ainda maiores. Enquanto isso, o centro X parece ter atingido ou aproximado bastante de sua concentração máxima. É interessante notar que este valor é próximo daquele obtido para a saturação com radiação gama, mostrada na figura 4.5.

Com o intuito de reduzir a radioatividade criada em algumas amostras e entender melhor quais os nêutrons efetivamente são responsáveis pela criação dos centros de cor, fizemos um experimento no qual preparamos duas amostras da região de Hematita.

Irradiamos uma das amostras dentro de uma cápsula de Cd e a outra em uma cápsula padrão de Al por 8 horas. O cádmio é utilizado em reatores nucleares na forma de barras de controle que absorvem nêutrons térmicos com energias abaixo de 0,5eV. Ele, no entanto, é transparente aos nêutrons rápidos, enquanto o alumínio é transparente a ambos. Após a irradiação, a amostra que ficou dentro da cápsula de alumínio apresentou uma elevada radioatividade, acima daquela presente no ambiente, enquanto a amostra que ficou dentro da cápsula de cádmio não apresentou uma radioatividade anormal. Portanto, os nêutrons térmicos parecem ser os responsáveis por criar a radioatividade no topázio, sendo capturados por impurezas do cristal, pois todos os elementos que constituem o topázio não são ativados com nêutrons. Procedemos então à comparação da absorção óptica e do espectro de EPR da amostra irradiada na cápsula de cádmio com outra amostra irradiada na cápsula padrão de alumínio, ambas com mesmo fluxo integrado de nêutrons. Pudemos notar que não ocorreram diferenças significativas, tanto no coeficiente de absorção óptica, quanto na concentração de centros O^- , o que nos leva a pensar que os nêutrons rápidos são os responsáveis pela produção do centro O^- e da cor azul.

Estudamos a possibilidade de alguma relação da intensidade do fluxo de nêutrons com a cor ou o centro O^- . Para isso, irradiamos duas amostras, a primeira na parte central do reator e a segunda na borda. No centro do reator, o fluxo é uma ordem de grandeza maior que na borda e, por isso, a amostra da borda foi irradiada por dez vezes o tempo da amostra irradiada no centro, a fim de obtermos o mesmo fluxo integrado. O sinal de EPR e a absorção óptica das duas amostras não mostraram diferenças significativas.

4.2.3 – Irradiação com Elétrons

4.2.3.1 – Absorção óptica

As amostras irradiadas com elétrons de 10 MeV adquiriram uma tonalidade azul chamada *Swiss blue*, que é uma tonalidade intermediária entre o *London blue* (nêutrons) e o *Sky blue* (gama) (veja a figura 2.2).

A absorção óptica do topázio irradiado com elétrons de 10MeV foi similar à da irradiação com nêutrons de dose acumulada de $1,0 \times 10^{18}$ nêutrons/cm³, e também apresentou uma banda larga na região espectral do vermelho centrada em 625 nm.

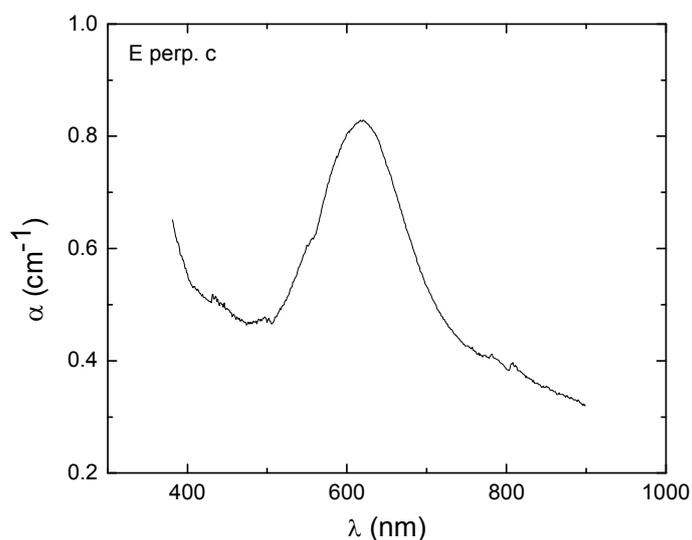


Figura 4.18 – Absorção óptica da amostra TE medida à temperatura ambiente com o campo elétrico da luz perpendicular ao eixo *c*.

4.2.3.2 – EPR

O espectro de EPR, medido na amostra irradiada com elétrons, apresentou apenas o centro O^- na região de campo magnético entre 300 e 360 mT, em uma concentração de aproximadamente 25% daquela obtida na irradiação com nêutrons.

Nenhum centro paramagnético foi observado à temperatura ambiente. A figura 4.19 mostra um espectro de EPR medido a 50K.

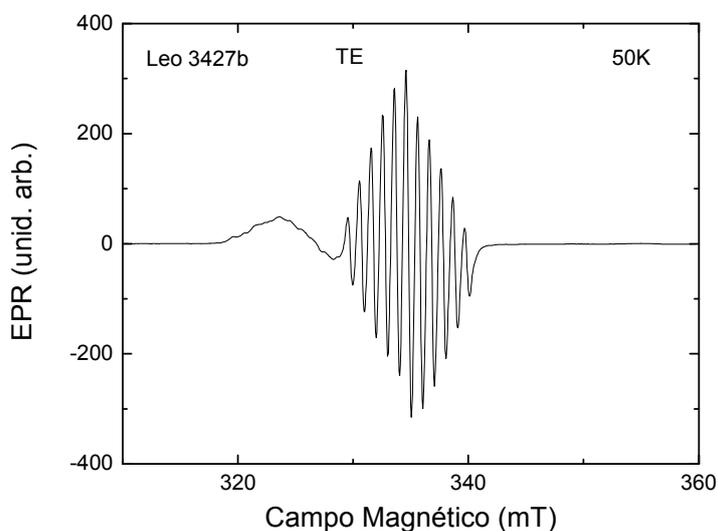


Figura 4.19 – Espectro de EPR da amostra TE medido em 50 K com frequência de microondas de 9,39 GHz.

Com o intuito de comparar o espectro do centro O^- em amostras irradiadas com nêutrons e elétrons, analisamos também os parâmetros do centro O^- na amostra irradiada com elétrons a partir da dependência angular dos espectros de EPR. A figura 4.20 mostra as dependências angulares medidas nos planos *bc* (figura 4.20a) e *ab* (figura 4.20b).

Procedemos então para o cálculo dos parâmetros do Hamiltoniano de spin e simulações dos espectros de EPR. Para isto, utilizamos o software EPR-NMR (Weil), que permite calcular os níveis de energia, simular espectros de EPR, simular dependências angulares a partir do Hamiltoniano de spin, do número de transições e da simetria do sistema. Além disso, o programa permite ajustar dependências angulares a partir das posições das linhas ressonantes observadas nos espectros de EPR.

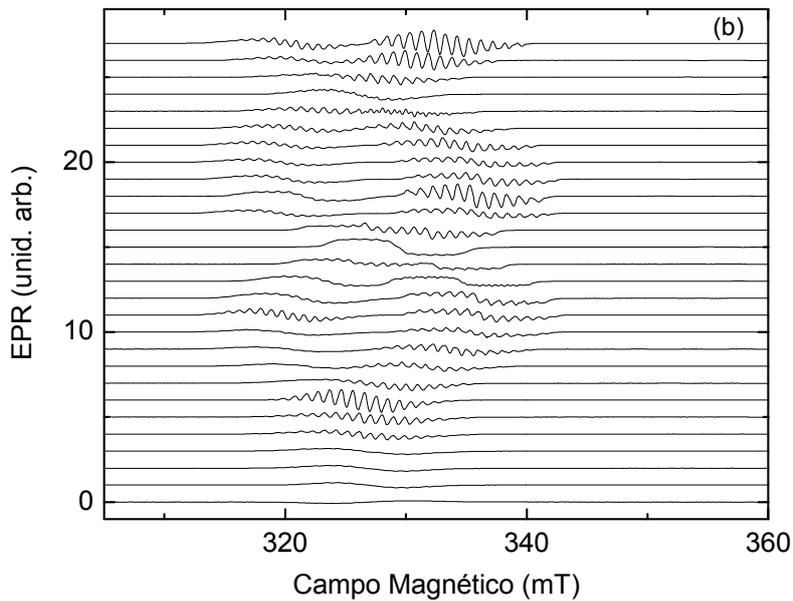
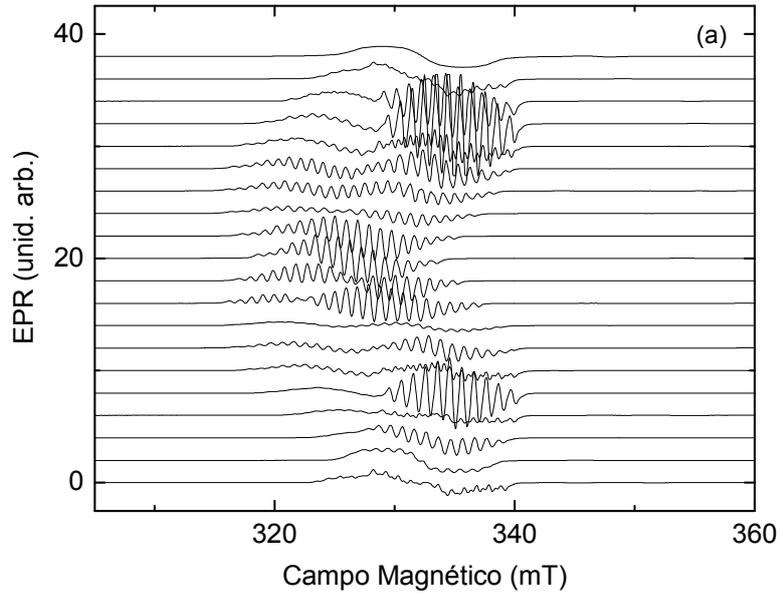


Figura 4.20 – Dependências angulares dos espectros de EPR da amostra TE: (a) plano *bc* e (b) plano *ab* medidos na temperatura de 50 K.

O objetivo das simulações dos espectros é comparar os espectros simulados com as medidas e alterar os parâmetros de simulação até que os espectros sejam, dentro de uma pequena faixa de erro, equivalentes. Dessa forma, conseguimos obter os

parâmetros dos espectros que medimos. As primeiras simulações foram feitas com base na dependência angular da amostra TE, irradiada com elétrons. Partimos com os espectros medidos no plano **ab**, que abrange o campo magnético **B** paralelo ao eixo **c** do cristal. Dessa dependência, foram escolhidos os espectros cujas separações dos pacotes de linhas foram máximas e mínimas. Os espectros simulados e medidos com separação máxima podem ser vistos na figura 4.21.

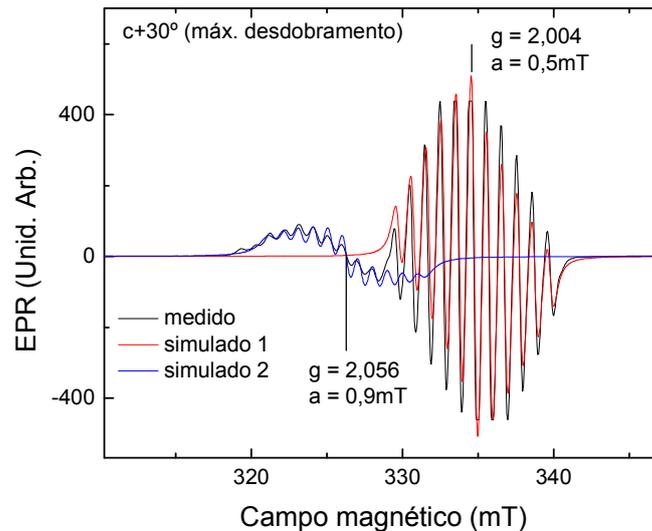


Figura 4.21 – Simulação do espectro de EPR da amostra TE no plano $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ com maior desdobramento de linhas. A linha preta é o espectro medido (50 K e frequência de microonda 9,39 GHz) e as linhas azuis e vermelhas são, cada uma, a simulação de um pacote de 11 linhas correspondentes da interação superhiperfina com dois spins nucleares equivalentes ($I = 5/2$) com largura de linha $\Delta B_{pp} = 0,4 \text{ mT}$ para o espectro em vermelho e $\Delta B_{pp} = 0,6 \text{ mT}$ para o espectro em azul

Usamos um Hamiltoniano de spin dado no capítulo 3, no qual consideramos as interações Zeeman eletrônica e superhiperfina. Além disso, assumimos uma forma de linha natural de Lorentziana. Obtivemos então, para esse espectro, um primeiro pacote com menor intensidade e com valores $g = 2,056$, $a = 0,9 \text{ mT}$ e uma largura de linha $\Delta B_{pp} = 0,6 \text{ mT}$ e um segundo pacote com maior intensidade com $g = 2,004$, $a = 0,5$ e uma largura de linha $\Delta B_{pp} = 0,4 \text{ mT}$. O espectro simulado mostra boa concordância com o espectro medido.

O outro espectro, cuja separação dos pacotes é mínima, é mais simples, pois os dois pacotes se sobrepõem. Por isso, os parâmetros são iguais para ambos os pacotes e são dados por: $g = 2,020$ e $a = 1,0$ mT, com largura de linha $\Delta B_{pp} = 0,4$ mT. A figura 4.22 mostra os espectros, o medido em vermelho e o simulado em preto. Também neste caso, podemos dizer que o espectro simulado representa bem o espectro medido.

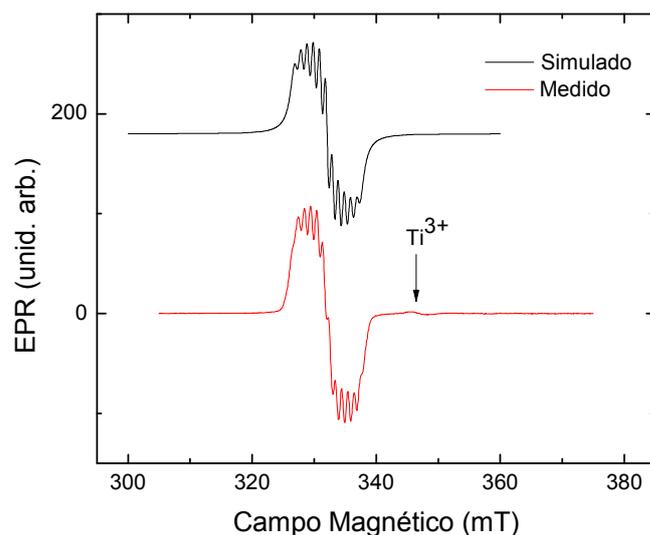


Figura 4.22 - Simulação do espectro de EPR da amostra TE no plano **ab**, $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$, em uma orientação onde todos os pacotes se superpõem e onde temos o menor desdobramento de linhas. A linha em preto indica o espectro simulado, enquanto a linha em vermelho corresponde ao espectro medido com a microonda se propagando paralela ao eixo **c** do cristal.

As dependências angulares nos planos **ab** e **bc** podem nos dar informações valiosas sobre a simetria do centro paramagnético dentro da matriz do topázio. O ideal seria que todas as linhas dos espectros de EPR possuíssem todas as linhas de ressonância bem claras e resolvidas, mas mesmo no caso de elas se misturarem sobrepondo umas às outras, ainda podemos tirar informações. Uma informação importante é obtida através da dependência angular do tensor g de cada pacote de linhas, ou seja, da posição central de cada pacote. As dependências angulares do g de ambos os planos devem ser levadas em consideração juntas, na mesma simulação, para que possamos obter a simetria do tensor g do defeito em questão. A figura 4.23 mostra os dados experimentais e o ajuste feito a partir deles para ambos os planos. Na figura, os pontos correspondem às posições experimentais da linha central de cada pacote e as

linhas sólidas correspondem ao ajuste considerando somente a interação Zeeman eletrônico de um spin $S = 1/2$ em uma simetria ortorrômbica, como é o caso do topázio.

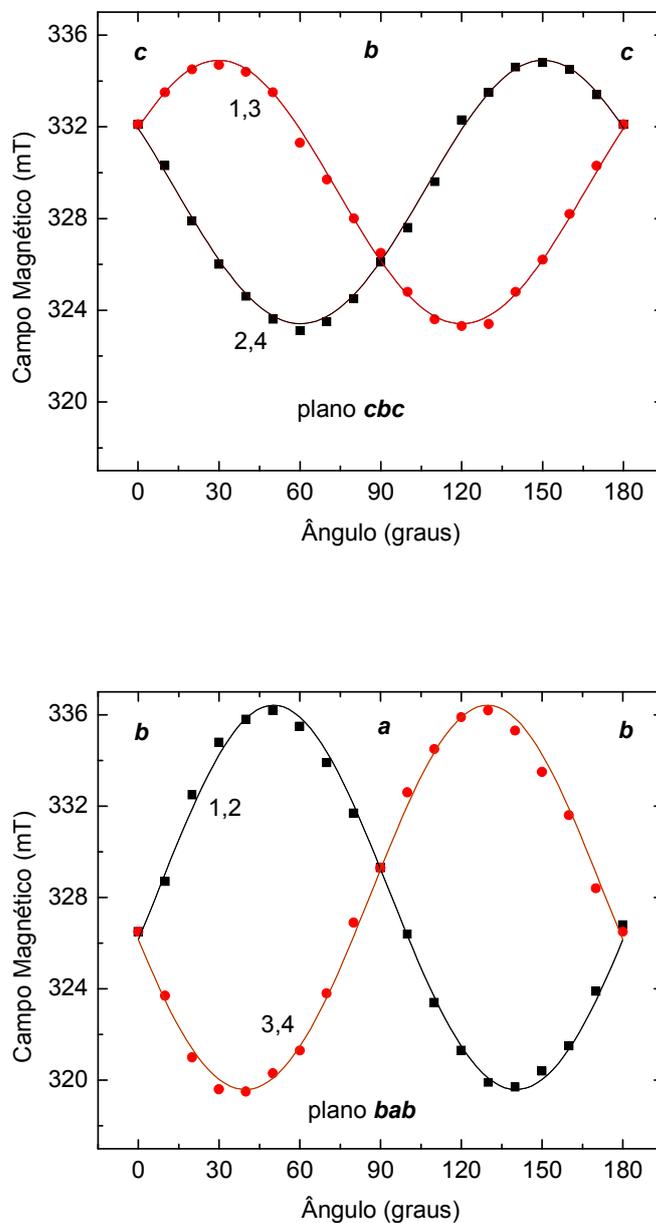


Figura 4.23 – Dependências angulares do fator g (pontos correspondem com as posições da linha central de cada pacote) do centro O e seu ajuste (linhas) nos planos cb e ab .

Como podemos observar, o ajuste representa bem aquilo observado experimentalmente. Temos para esta simetria, quatro sítios magneticamente não equivalentes para orientações do campo magnético arbitrárias, dois sítios para

orientações dentro dos planos *ab*, *bc* e *ac* e somente um sítio não equivalente para o campo alinhado ao longo dos três eixos cristalinos.

O ajuste nos fornece os valores principais do tensor *g*, os quais são: $g_{xx} = 2,1165(1)$, $g_{yy} = 2,0029(1)$ e $g_{zz} = 1,9938(1)$ com ângulos polares Θ e Φ de 67° e 50° , 28° e 264° e 104° e 326° , respectivamente. Este ajuste leva a um componente isotrópico do fator *g* de $g = 2.0377(2)$, um componente axial de $h = 0.0394(2)$ e um componente rômboico de $h' = 0.0046(2)$. Estes valores para o tensor *g* são bem próximos dos valores obtidos por da Silva (da Silva et al. 2005) em topázio irradiado com nêutrons. A partir disso, concluímos que o centro O^- observado em topázios irradiados com elétrons, dentro da faixa de erro, é o mesmo em topázios irradiados com nêutrons.

Observamos uma pequena diferença entre centros O^- gerados por elétrons e gerados por nêutrons a respeito do comportamento dos espectros com a temperatura. A relaxação spin-rede T_1 está ligada ao tempo que uma partícula leva para voltar do estado excitado para o estado fundamental. Este tempo, entre outras coisas, depende da temperatura da amostra. Sempre que fazemos medidas a baixas temperaturas, escolhemos aquela em que o tempo de relaxação spin-rede seja maior.

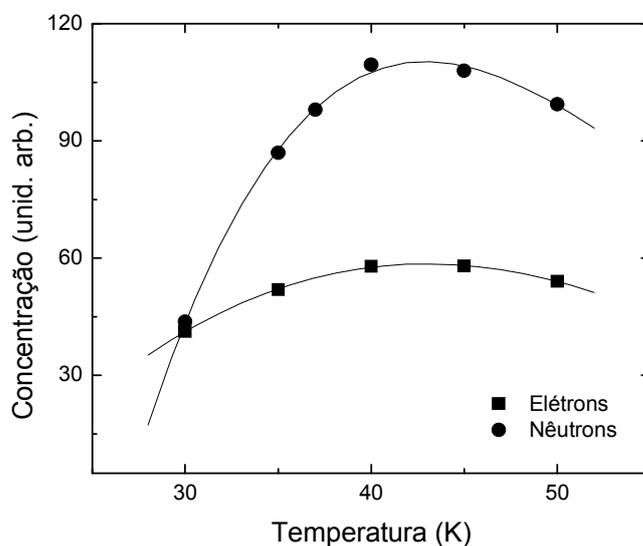


Figura 4.24 – Intensidades relativas dos espectros de EPR integrados do centro O^- em função da temperatura para uma amostra irradiada com elétrons (quadrados) e outra com nêutrons (círculos).

Durante as medições de concentração de centros O^- , nós observamos que as amostras irradiadas com elétrons têm um comportamento diferente daquelas irradiadas

com nêutrons em relação à temperatura em que o tempo de relaxação é maior (veja a figura 4.24). Ao que parece, o tempo de relaxação varia mais abruptamente com a temperatura nas amostras irradiadas com nêutrons do que nas irradiadas com elétrons.

4.2.4 – Correlação espacial entre os centros e cores

Fizemos um experimento para estudar a relação entre a cor azul e a cor marrom do topázio, que consistiu em preparar uma amostra grande e naturalmente não-homogênea da região de Hematita, MG. Essa ausência de homogeneidade consiste em uma mistura entre uma cor azul natural (*Sky blue*) em algumas regiões da amostra e as outras regiões sem cor alguma, mostrada na figura 4.25a e 4.25b. Irradiamos a amostra com raios gama a uma dose total de 250 kGy e, com isso, algumas regiões da amostra adquiriram a tonalidade marrom típica das amostras dessa localidade (veja a Figura 4.25c). Notamos, assim, que as regiões de marrom e azul não eram nem um pouco correlacionadas. Em seguida, tratamos termicamente a amostra a 200°C por 30 minutos para sondar se as regiões de cor marrom se tornariam azuis, mas a amostra ficou exatamente igual ao que era antes da irradiação (veja a Figura 4.25d). Sendo assim, a cor azul não parece ter correlação com a cor marrom.

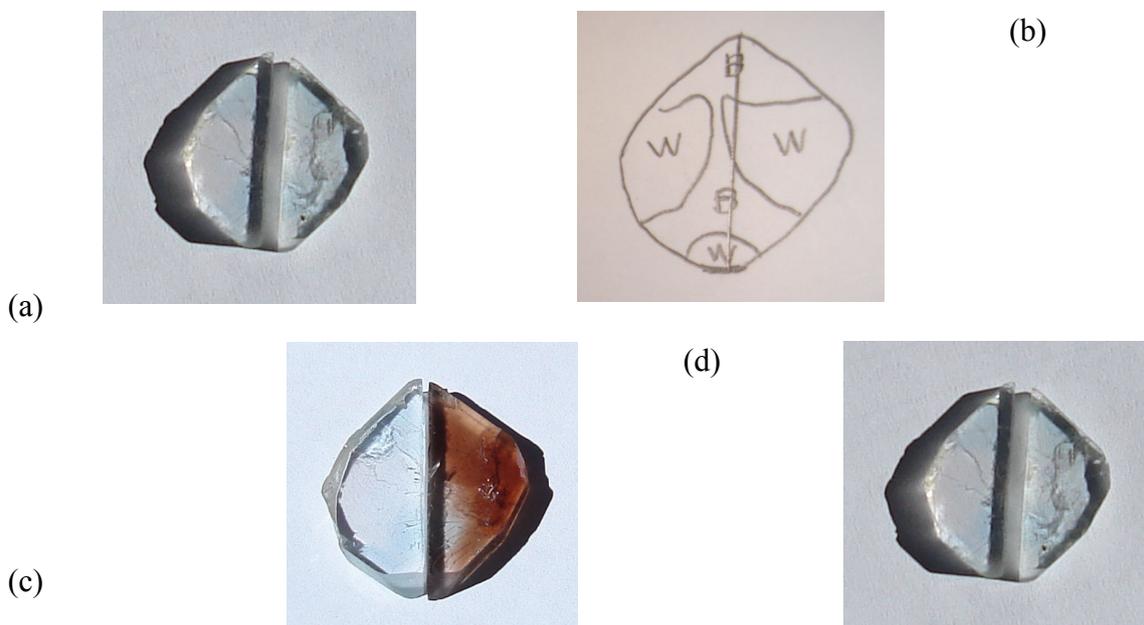


Figura 4.25 – (a) Topázio de Hematita natural com distribuição de cor inhomogênea e (b) esquema da distribuição de cores da amostra natural com B indicando regiões de azul e W indicando branco. (c) Metade da amostra foi irradiada com raios gama e dose

de 250 kGy, evidenciando a não-correlação entre as cores azul e marrom e (d) amostra após tratamento térmico em 200°C por 30 minutos, igual à amostra natural.

Realizamos outra experiência na qual escolhemos duas amostras irradiadas com nêutrons, a saber, TM2 e TM4, e aplicamos uma dose de radiação gama de 500 kGy, mas os espectros de EPR e de absorção óptica não apresentaram variações.

Capítulo 5 – Discussão

5.1 – Espectros ópticos e cor: *Polarons*

5.1.1 – Propriedades de pequenos *polarons* ligados

Muitos materiais óxidos, bem como a maioria dos minerais–gemas, apresentam cores devido à presença de pequenos *polarons* ligados (Schirmer 2006). Chamamos de um pequeno *polaron* ligado em materiais óxidos um buraco aprisionado em íons de oxigênio ao lado de um defeito aceitador, o qual, em geral, contém uma valência de carga menor que o cátion que está substituindo. Este buraco é estabilizado em um sítio de oxigênios ligantes e equivalentes através de uma pequena distorção de rede similar de um efeito Jahn-Teller. Estes centros buraco O^- são paramagnéticos com spin $S = \frac{1}{2}$ e podem ser caracterizados através de EPR. A seguir apresentamos alguns exemplos destes *polarons* em minerais óxidos, falamos da produção destes centros e discutimos as suas propriedades estruturais e ópticas.

Pequenos *polarons* ligados em minerais óxidos se formam ao lado de impurezas de íons simples, de metais de transição ou de terras raras com valências menores que as dos cátions que eles substituem, ou seja, íons negativamente carregados. Um exemplo disso é o íon Al^{3+} substituindo um íon de Si^{4+} . Estas impurezas em geral apresentam energias de ionização para o elétron elevadas e um buraco então é capturado na vizinhança dos íons, ou seja, nos oxigênios vizinhos ao invés de no próprio defeito. Nos materiais óxidos normalmente existem vários oxigênios equivalentes em volta do defeito.

Apesar da equivalência dos íons de oxigênio nesses locais, na maioria dos casos verifica-se que o acoplamento buraco-rede favorece a localização do buraco em somente um deles, formando um íon O^- isolado. Isso é causado por uma distorção da rede, quebrando o grupo de simetria pontual. É, portanto, útil chamar esses defeitos de pequenos *polarons*, ligados a um aceitador. Essa nomenclatura salienta a analogia com pequenos *polarons* livres em redes ideais, em que a simetria de grupo espacial pode ser

quebrada pela localização de um portador de carga em um dos numerosos sítios equivalentes, também induzido pelo acoplamento com a rede. Para pequenos *polarons*, o portador é essencialmente restrito a um sítio e a distorção envolve principalmente as ligações aos seus primeiros vizinhos.

5.1.2 - Produção de pequenos polarons: o caso dos centros O^-

Os buracos a serem aprisionados nos defeitos aceitadores são criados por dopagem química ou excitação óptica. Normalmente os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução ou para defeitos que possuem níveis dentro do gap de energia. Os centros O^- frequentemente são produzidos através de uma ionização óptica direta dos íons O^{2-} próximos a um aceitador envolvendo a banda de condução. Esses processos de excitação podem ser causados pela absorção de um ou mais fótons ou por efeitos secundários da radiação subsequente à irradiação com raios X, raios gama, nêutrons ou elétrons. Como essas situações representam desvios do estado fundamentais do cristal, eles não são estáveis e eventualmente os buracos recombinarão com os elétrons separados deles. Esses elétrons são normalmente acomodados em níveis próximos ao limite da banda de condução. O tempo de vida desses estados dos buracos é determinado pela profundidade dos dois estados: do elétron e do buraco aprisionados. Em materiais com gap de energia elevado como nos materiais óxidos, o tempo de vida dos buracos à temperatura ambiente pode chegar a ser infinito. Um exemplo é o centro O^- próximo a um Al^{3+} em quartzo, centro parcialmente responsável pela coloração do quartzo fumê o qual é estável termicamente até cerca de 200°C (Schirmer 1976).

Uma dopagem química forte com defeitos aceitadores pode levar a uma compensação espontânea por buracos sem precisar de alguma iluminação. Neste caso o nível de Fermi é localizado no nível do aceitador e os estados são parcialmente preenchidos. Algumas vezes, entretanto, um tratamento térmico adicional em uma atmosfera de oxigênio pode ser necessário para remover defeitos competidores intrinsecamente positivos, como vacâncias de oxigênio, para atingir esta situação.

5.1.3 - Centros paramagnéticos O^- : EPR

Centros buracos O^- são paramagnéticos, pois para este íon falta um elétron no orbital 2p e assim, o centro apresenta spin $S = 1/2$. A interação deste spin com o momento magnético do orbital p ($L = 1$) é em geral pequena, o que causa um tempo de relaxação spin-rede relativamente longo. Os espectros de EPR são determinados em geral pela interação Zeeman eletrônica e pela interação superhiperfina com os íons vizinhos os quais têm spin nuclear. A combinação dos efeitos spin-orbita ($\lambda \mathbf{LS}$) do íon e da interação Zeeman orbital (\mathbf{BL}) é responsável pelo desvio dos valores do tensor g do g do elétron livre: $g_{ij} = g_s - \Delta g_{ij}$. Para centros O^- duas situações são experimentalmente observadas: (i) o orbital p está apontando na direção do aceitador e (ii) perpendicular a esta direção. Em ambos os casos, quando o campo magnético \mathbf{B} está ao longo do orbital, a interação spin-orbita é zero e conseqüentemente o desvio do fator g, Δg , é nulo e na orientação perpendicular o desvio é algo em torno de 0.1. Com a EPR podemos então determinar a orientação do orbital p do centro O^- . O tensor g é quase axial, mas um efeito Jahn-Teller afeta os estados dos orbitais p_x e p_y , o que leva a uma simetria ortorrômbica. Para vários centros O^- em minerais, é observado uma interação superhiperfina que permite identificar quimicamente os núcleos envolvidos e suas distâncias para o íon O^- . Em minerais de silicatos de alumínio, frequentemente é observada a interação com um ou dois íons de Al^{3+} ($I = 5/2$, 100% abundância natural) (Dias et al. 2009; Krambrock et al. 2004).

5.1.4 - Espectros ópticos de pequenos polarons ligados

Um método correlacionando um defeito na estrutura e a suas transições ópticas explora a fotocromicidade, isto é, a mudança na absorção óptica induzida por luz conectada com a criação dos defeitos por iluminação. Se a dependência desta fotocromicidade com o aumento da energia da luz de excitação correlaciona com as mudanças do sinal de EPR do defeito, monitorados simultaneamente, isso significa que uma condição necessária para que o espectro de EPR do defeito e a absorção óptica sejam conectados é atingida. Uma vez que as alterações de absorção óptica podem resultar de todos os defeitos de um material envolvido em um processo de recarga sob

iluminação, o método nos permite ter uma visão bastante completa sobre o cenário das transições de carga induzidas por luz em um material.

Em princípio, qualquer variação das condições externas afetando simultaneamente a absorção óptica e a EPR pode identificar tais correlações. Através de tratamentos térmicos definitivos de amostras previamente excitadas opticamente em baixas temperaturas, muitas bandas de absorção de centros O^- já foram identificadas. Também as alterações dos espectros de absorção e suas polarizações sob um campo elétrico aplicado têm sido usadas para identificar defeitos O^- , para os quais momentos de dipolo elétrico inatos são característicos. Às vezes, apenas a ocorrência simultânea das típicas bandas de absorção óptica e os espectros de EPR de O^- levaram a uma atribuição correspondente.

Inicialmente, os espectros óticos dos centros O^- foram interpretados como sendo transições entre os níveis de energia dos orbitais p. A degenerescência entre estes níveis é quebrada devido ao campo cristalino. Estas transições são as chamadas transições “intrapolaron”. Esta interpretação foi questionada, pois a força de oscilador entre transições p-p, mesmo tendo uma hibridização parcial s-p, é pequena. Experimentalmente se observou que a força oscilador do centro O^- em MgO é da ordem de 0.1 (Chen and Sibley 1967). Outro fato que levou dúvidas sobre a interpretação destas transições como “intrapolaron” é que os componentes do tensor g deste centro em MgO juntamente com a interação spin – orbita ($\lambda \sim 135 \text{ cm}^{-1}$) do centro O^- prevê uma transição ótica por volta de 1.5 eV enquanto experimentalmente se observa uma transição centrada em 2.3 eV.

Estas dificuldades na interpretação dos espectros óticos dos centros O^- foram superadas, atribuindo as transições sendo de transferência de carga entre os sítios equivalentes de oxigênio, as chamadas transições “interpolaron”. De todos esses estudos, verifica-se que o centro O^- causa uma larga e intensa banda com formato de uma gaussiana levemente assimétrica, com absorção geralmente na faixa do visível do espectro. Assim, estes centros podem potencialmente ser centros de cor.

Usando um modelo simples de *polarons ligados a defeitos*, Schirmer (Schirmer 2006) conclui que a largura da banda de absorção óptica à meia altura, W , pode ser dada por

$$W = [2 \ln 2 S(\hbar \omega_0)^2]^{1/2} \quad (5.1)$$

Sabemos também que a posição do pico de absorção óptica, M , é dada por $M = S \hbar\omega_0$, onde S é o fator Huang-Rhys e $\hbar\omega_0$ a energia de um fonon ótico longitudinal. Em materiais óxidos o fator S para pequenos *polarons* que descreve o acoplamento do *polaron* com a rede é grande e a energia do fônion LO é algo em torno de 0,1 eV. Segundo Schirmer, a razão W^2/M pode ser considerada como uma característica que identifica os pequenos *polarons* em medidas de absorção óptica. Essa razão é dada por

$$W^2/M = 2\ln(2) \hbar\omega_0 \quad (5.2)$$

que é independente do fator Huang-Rhys S . Ela fornece então um teste geral para os pequenos *polarons* em medidas ópticas, independente de seu pico de energia. O valor da W^2/M deverá ser próximo a 0,14 eV, obtido para uma energia de fônion típica LO estimada de 0,1 eV. Em comparação, para um centro de cor típico, o centro F em KBr, a 20 K, W^2/M é muito menor experimentalmente, cerca de 0,003 eV (Gebhardt and Kuhnert 1964). O valor de W^2/M próximo a 0,14 eV, no entanto, torna-se um forte indicador para bandas de *polarons* O^- ligados se a presença de buracos em sítios equivalentes de oxigênio é comprovada por EPR, e na ausência de portadores de carga capazes de serem localizados em outros íons equivalentes. Buracos ligados, além disso, são caracterizados por grandes energias de estabilização dos *polarons* em materiais óxidos, normalmente perto de 1,0 eV, levando a picos da banda no visível ou no infravermelho próximo.

5.2 – Centro paramagnético O^-

O centro paramagnético O^- é composto por 11 linhas de intensidades relativas 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1, que são produzidas por uma interação superhiperfina entre um O^- e dois Al equivalentes e possui os seguintes parâmetros de Hamiltoniano de spin: $g_{xx} = 2.1287(3)$, $g_{yy} = 2.0091(4)$, $g_{zz} = 1.9985(4)$ e suas componentes isotrópica e anisotrópica são: g (isotrópico) = 2.0454(2), h (axial) = 0.0416(1), h' (rômbico) = 0.0053(1) (da Silva et al. 2005).

De acordo com as dependências entre a dose de radiação gama e a intensidade do centro O^- das amostras de diferentes regiões, podemos perceber que a radiação gama

pode gerar este centro paramagnético, mas a concentração dele é extremamente dependente da região de origem da amostra. Isto fica evidente quando comparamos a concentração de centros produzidos nas amostras de Hematita com as outras regiões.

Por outro lado, as dependências da concentração do centro $O^{\cdot-}$ com fluxo integrado de nêutrons nos mostram que os nêutrons são mais eficientes (Krambrock et al. 2007) por dois motivos: (i) a concentração de centros produzida é muito maior – a saturação ocorre aproximadamente uma ordem de grandeza acima –, e (ii) a concentração não depende da origem da amostra; todas amostras irradiadas com o mesmo fluxo integrado de nêutrons apresentaram concentrações muito próximas.

O modelo físico que parece melhor descrever a formação deste centro foi sugerido por da Silva (da Silva et al. 2005), onde o centro $O^{\cdot-}$ é criado a partir da quebra da molécula de hidroxila (OH) que substitui o flúor na estrutura. Essa hipótese é sustentada pelos parâmetros obtidos na dependência angular que apontam uma distância entre $O^{\cdot-}$ -Al próxima à distância entre F-Al. Os nossos dados experimentais estão de acordo com esse modelo, visto que a radiação gama utilizada na irradiação não consegue quebrar a ligação O-H, enquanto os nêutrons rápidos são capazes. Assim os átomos de hidrogênio arrancados à temperatura ambiente se difundiriam na rede cristalina formando moléculas de H_2 ou se ligando a outras impurezas que não possuem característica paramagnética. Isto explicaria a ausência do sinal de EPR do íon H^0 .

Uma questão interessante é a aparição deste centro após a irradiação com raios gama em uma das amostras. Isto nos sugere que existem dois mecanismos distintos na criação do mesmo centro $O^{\cdot-}$ interagindo com dois Al equivalentes. O primeiro deles seria aquele apresentado por da Silva (da Silva et al. 2005), onde um nêutron arranca um átomo de H da hidroxila, deixando um $O^{\cdot-}$. O outro mecanismo, produzido pela radiação gama, poderia ser explicado com a existência de íons de oxigênio como impurezas substituindo átomos de flúor. Neste caso a radiação gama arrancaria um elétron deste oxigênio e ele seria aprisionado por outras impurezas como, por exemplo, o Fe^{3+} ou o Ti^{3+} . Esse modelo explicaria tanto as diferentes concentrações obtidas em amostras de regiões diferentes causadas pelas impurezas quanto a pequena redução da concentração do centro Fe^{3+} que se oxidaria em Fe^{2+} , não paramagnético. Também explicaria a menor estabilidade térmica deste centro, pois fazer um elétron voltar à sua posição requer menos energia do que fazer um átomo de hidrogênio voltar.

5.2.1 – Polarons no centro O^-

Quando aplicamos a equação (5.2) ao centro O^- em topázio, obtivemos um resultado bem próximo ao esperado por Schirmer (Schirmer 2006), que é de $W^2/M = 0,14$ eV. Observamos uma banda centrada em $M = 2.07$ eV com largura de linha a meia altura de $W = 0.49$ eV, resultando em $W^2/M = 0.12$ eV. A figura 5.1 mostra o espectro de absorção óptica de uma amostra irradiada com nêutrons.

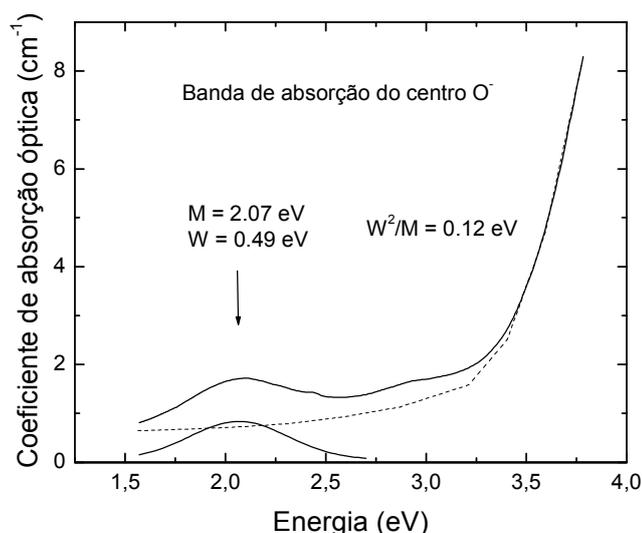


Figura 5.1 – Banda de absorção óptica do centro O^- em topázio, mostrando a relação W^2/M válida para polarons.

Segundo Schirmer, esses pequenos *polarons* são formados normalmente próximos de estados aceitadores de elétrons, onde é preciso uma energia alta para ionizá-los. Assim, é energeticamente favorável ionizar um elétron de um oxigênio próximo, o que está de acordo com o nosso modelo.

Schirmer também afirma que a banda de absorção centrada em 2.0 eV corresponde a um *polaron* situado entre 6 sítios de oxigênio equivalentes, também consistente com o nosso modelo. Para um centro com 4 sítios de oxigênio se espera uma energia de transição maior, enquanto para mais sítios de oxigênio vizinhos (> 6) uma energia menor. Vale ressaltar que a distorção da rede necessária para estabilizar o *polaron* pode ser a responsável pela dependência angular anisotrópica do centro paramagnético O^- .

5.3 – Centro Paramagnético O_2^-

O centro paramagnético O_2^- foi observado apenas nas amostras de topázio irradiadas com nêutrons, e segundo Priest (Priest et al 1991), ele está relacionado a um defeito intrínseco da rede. Priest também relacionou este centro a uma banda de absorção óptica larga e forte no ultravioleta, a partir de 4 eV. Nós, de fato, medimos uma forte absorção no início do ultravioleta em todas as amostras irradiadas com nêutrons, mas nosso espectrômetro não trabalha com frequências altas o suficiente para podermos observar a banda completa.

Um trabalho anterior do nosso grupo (da Silva et al. 2005) mostrou também que esse centro paramagnético não pode ser responsável pela cor azul do topázio, visto que sua estabilidade térmica de até 700 °C supera bastante a estabilidade térmica da cor azul, estável apenas até aproximadamente 500 °C.

Apesar de todos os três centros paramagnéticos estudados se apresentarem na mesma região de campo magnético (300mT a 360mT), a sua diferenciação não foi tarefa árdua, pois o centro O^- quase não aparece à temperatura ambiente, mas se torna muito intenso a baixas temperaturas, por volta de 50 K. Além disso, o centro O_2^- tem uma largura de linha muito menor que o centro X, facilitando a subtração quando necessária.

5.4 – Centro paramagnético X

Este centro apresenta uma única e larga linha de EPR, isotrópica, indicando que este defeito é simétrico em relação à rede. Esta linha é centrada em $g = 2.015(2)$, um valor maior que o do elétron livre ($g = 2.0023$), fato que indica que este centro é um centro-buraco (Spaeth and Overhof 2003). Este centro foi observado tanto em amostras irradiadas com raios gama quanto em amostras irradiadas com nêutrons, mas as concentrações variam bastante. Nas amostras irradiadas com raios gama, apenas uma delas, TH, apresentou uma concentração relativamente alta, saturando em aproximadamente $4,0 \times 10^{17}$ centros/cm³. As amostras das outras regiões não

apresentaram concentrações expressivas, ficando com apenas de 10 a 30% da concentração máxima atingida pela amostra de Hematita.

Na irradiação com nêutrons a concentração dependeu mais do fluxo integrado e menos da origem da amostra. Ainda assim houve uma variação de cerca de 40% entre as amostras de TR (maior concentração) e TH (menor concentração). As concentrações do centro nas amostras TT, TR e TM não diferiram muito daquelas obtidas na irradiação com raios gama, o que sugere que mesmo na irradiação com nêutrons, são os raios gama presentes no reator os responsáveis pela criação do centro X. As amostras de Hematita, entretanto, apresentaram as menores concentrações, contrariando nossas expectativas. Mas é importante considerar que elas não são homogêneas e então uma amostra pequena tem grandes chances de não reagir tão bem aos raios gama quanto outra amostra.

Yukihara (Yukihara et al 2002) detectou um pacote de 26 linhas de EPR em topázio irradiado com raios gama na mesma região onde identificamos nosso centro X. Ele atribuiu esse pacote de linhas a uma substituição de um $(\text{SiO}_4)^0$ por um $(\text{AlO}_4)^0$, o que corresponderia também a uma banda de absorção óptica centrada em 2,69 eV, com estabilidade térmica em torno de 200 °C. Entretanto no nosso estudo não observamos tal desdobramento das linhas de EPR. Tendo em vista que a dose de irradiação gama utilizada por nós foi muito superior à de Yukihara, uma possível explicação seria que o nosso centro X fosse formado pela superposição de dois defeitos: (i) a linha larga e isotrópica observada por nós e (ii) o pacote de 26 linhas da estrutura shf correspondentes ao defeito $(\text{AlO}_4)^0$. Neste caso, a intensidade do primeiro centro seria muito superior ao segundo ao aplicarmos doses altas.

Ao aplicarmos a teoria de Schirmer sobre *polarons*, obtivemos nas nossas medidas de absorção óptica do centro X a razão $W^2/M = 0.15$ eV, um valor próximo ao sugerido pela equação (5.2), sugerindo que este centro possa estar ligado ao íon O^- na estrutura. Schirmer também afirma que o pico em 2.7 eV, atribuído à cor marrom, é normalmente causado por um *polaron* entre 4 oxigênios equivalentes, no qual o defeito aceitador possui no mínimo um elétron a mais que o íon que ele substitui. Esta situação encontramos em topázios nos tetraedros de SiO_4 . Isso estaria de acordo com a substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} no tetraedro, como proposto por Yukihara (Yukihara et al 2002) e atribuída a cor fumê do quartzo (Schirmer 1976). A anisotropia provocada por este centro não foi observada, mas poderia ser mascarada por uma frequência de

tunelamento do *polaron* maior que a frequência da micro-onda utilizada no nosso experimento (9.38 GHz) (Spaeth et al. 1992).

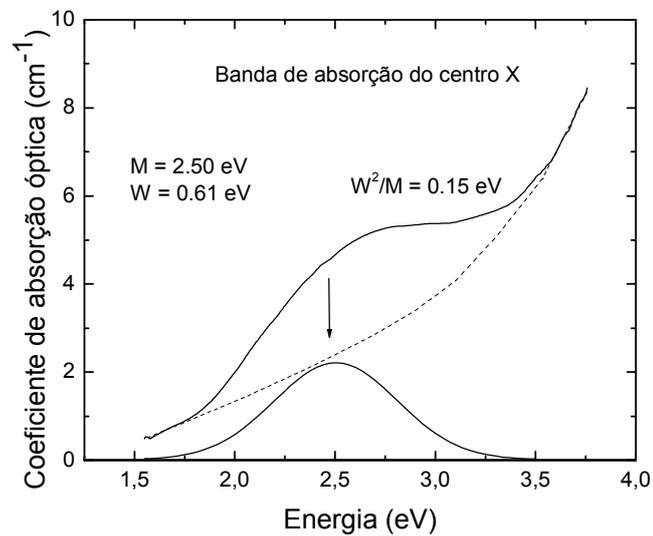


Figura 5.2 – Banda de absorção óptica do centro X em topázio, mostrando a relação W^2/M válida para polarons.

Esses modelos para este centro X ainda são especulativos, e para um estudo mais aprofundado seriam necessários o uso um espectrômetro de EPR na banda Q (35 GHz) e a aplicação de outras técnicas como, por exemplo, ENDOR. É importante salientar que a única correlação observada entre os centros O^- e X foi que após irradiação com raios gama, a mesma amostra apresentou a maior concentração dos dois centros. Entretanto, no experimento em que irradiamos com raios gama a amostra com um azul natural e não homogêneo, pudemos perceber que, pelo menos em relação à localização macroscópica dos defeitos, não existe correlação alguma.

5.5 – Vantagens e desvantagens dos tipos de irradiação

Cada tipo de irradiação possui seus prós e contras que devem ser levados em conta de acordo com o objetivo que se deseja alcançar. A irradiação com raios gama é útil na geração da cor azul apenas em topázios de algumas regiões. Pelo nosso modelo, o topázio que apresenta mais impurezas de oxigênio nos sítios de flúor (ou de hidroxila) são os mais indicados. A cor produzida não é homogênea, o que leva à coloração por tentativa e erro. O custo é relativamente baixo. A radiação gama penetra as amostras por completo, fazendo com que elas não sejam muito aquecidas durante a irradiação e, portanto, elas não correm o risco de trincar. Logo após a irradiação, as amostras adquirem uma cor marrom que deve ser eliminada através de um tratamento térmico em torno de 200°C. A cor marrom não é correlacionada com a cor azul. A cor azul produzida possui uma tonalidade fraca (*Sky Blue*) e tem um valor comercial menor que tonalidades mais fortes. Os fótons da fonte normalmente usada para este propósito, ^{60}Co , têm energias de 1,17 MeV e 1,33 MeV, e este tipo de irradiação não gera radioatividade. A legislação brasileira permite essa forma de irradiação e ela já é utilizada em vários lugares.

A irradiação com nêutrons é capaz de gerar a cor azul em topázios de qualquer localidade e com grande homogeneidade. O aquecimento das amostras ocorre uniformemente, sem grandes gradientes de temperatura, dificultando assim o aparecimento de trincas. A tonalidade obtida depende da dose e varia entre um azul mais claro a um azul mais escuro (*London Blue*), mais valorizado, e é bastante estável. Os nêutrons possuem energias de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann e uma quantidade considerável deles pode ter energias de até 14 MeV. A irradiação com nêutrons pode ativar alguns elementos, produzindo assim radioatividade acima da permitida por lei, com meias-vidas de alguns meses. Entretanto, os nêutrons térmicos, causadores dessa radioatividade, podem ser bloqueados durante a irradiação por uma proteção de cádmio. Esse tipo de irradiação não é permitido pela lei brasileira e, portanto, ainda não pode ser utilizada comercialmente.

A irradiação com elétrons também é capaz de gerar a cor azul em topázios de qualquer localidade. A homogeneidade é parcial: Os elétrons, devido à sua carga elétrica, não são capazes de penetrar muito na amostra, fazendo com que a cor azul seja uniforme na superfície, mas não-uniforme em relação à profundidade. Com isso, temos

também que a energia é transferida apenas em uma região da amostra, a superfície, aquecendo-a. Para diminuir o risco de ocorrerem trincas, é necessário que a amostra seja resfriada durante a irradiação. A tonalidade que obtivemos com elétrons foi intermediária (*Swiss Blue*) quando comparada com nêutrons e raios gama. Para este tipo de irradiação, normalmente se usa elétrons com energias de 10 MeV, incapazes de causar radioatividade. Ao se elevar a energia para 20 MeV, já aparece radioatividade com meia-vida de até algumas semanas. A irradiação com elétrons não encontra tantas dificuldades legais no Brasil e já é utilizada comercialmente.

Capítulo 6: Conclusões

O Brasil é o maior produtor de topázio bruto para o mercado de gemas e jóias. A maioria deste topázio é incolor e de baixo valor no mercado. Quase na totalidade o topázio recebe algum tratamento para beneficiar a cor e assim aumentar seu valor agregado. Os tratamentos mais comuns são irradiação gama, nêutrons e elétrons, juntamente com tratamentos térmicos, e são basicamente feitas fora do Brasil para induzir a cor azul. Este trabalho teve com o objetivo principal estudar e comparar os vários tipos de tratamentos de beneficiamento, identificar o centro da cor azul e determinar os fatores que determinam a melhor cor azul em topázio.

Neste trabalho investigamos as relações entre a cor do topázio e os defeitos estruturais criados por irradiação gama, nêutrons e elétrons. Para isso utilizamos as técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e absorção óptica. Estudamos os três centros paramagnéticos dominantes, os centros O^- , O_2^- e X produzidos pelas vários tipos de irradiação em topázios de várias regiões do Brasil.

O centro X, observado à temperatura ambiente através de EPR, é criado com a radiação gama e está relacionado com a cor marrom. Ambos desaparecem em torno de 200°C ou se expostos ao sol por tempos prolongados. A concentração deste centro X depende da origem e assim de impurezas do topázio. Entre os topázios estudados a concentração do centro X variou até dez vezes. Por outro lado, a concentração do centro X satura em todas as amostras após uma dose de radiação gama de 500 kGy, independente da origem do material. Interpretamos este centro X como um pequeno *polaron* ligado em analogia ao centro O^- em quartzo, o qual é pelo menos parcialmente responsável pela cor fumê. Este centro O^- é criado pela radiação gama na vizinhança de uma impureza de Al em sítios tetraédricos de silício. A linha de EPR larga, isotrópica e não resolvida pode ser a média temporal de um defeito dinâmico, que tunela a uma frequência maior que a da micro-onda. Em baixas temperaturas, o sinal de EPR satura e fica muito mais fraco que o do O^- . Uma aplicação interessante deste centro X em topázio é a utilização como dosímetro, i.e., determinar a quantidade de radiação gama, por exemplo, em reatores nucleares.

O centro O_2^- , observado por EPR à temperatura ambiente, é produzido apenas com irradiação de nêutrons rápidos e possui uma estabilidade térmica alta, em torno de

700°C. Mesmo elétrons de alta energia (10 MeV) não são capazes de introduzir este centro em topázio. Este centro não produz cor em topázio. Sua concentração aumenta com a dose, mas não atinge o valor de saturação até o maior fluxo integrado de nêutrons aplicado ($1,0 \times 10^{18}$ nêutrons/cm²).

O centro O⁻, melhor observado por EPR em torno de 50 K, é criado pelos três tipos de irradiação, i.e., gama, nêutrons e elétrons rápidos. Mostramos neste trabalho que este centro é responsável pela cor azul, mesmo em amostras naturais de cor azul. Os dois métodos mais eficientes na geração da cor azul e do centro O⁻ são nêutrons e elétrons rápidos. Foi mostrado anteriormente que este centro é localizado em sítios de hidroxilas na estrutura de topázio e mostra interação superhiperfina com dois íons de Al³⁺. Neste trabalho correlacionamos a banda de absorção em 620 nm com a concentração dos centros O⁻ e explicamos a cor como sendo de um pequeno *polaron* ligado. Ambos têm estabilidade térmica até 500°C. Os resultados específicos dos três tipos de irradiação são:

- (i) Na irradiação com raios gama, a concentração do centro O⁻ é baixa, dessa forma, a cor azul em geral é bastante fraca. Tanto a concentração como a cor azul dependem fortemente da origem do topázio e assim, de impurezas nele presentes. O centro O⁻ e a cor azul desaparecem após um tratamento térmico entre 300 e 400°C por 15 minutos. Até a energia absorvida de 1000 kGy, em nenhuma das amostras a concentração deste centro atingiu o valor de saturação, mas é bem mais baixa do que comparado com irradiação por nêutrons ou elétrons. A cor marrom não é correlacionada com a cor azul.
- (ii) Na irradiação com nêutrons, os nêutrons rápidos são os responsáveis pela geração do centro O⁻. As concentrações atingidas são bem maiores comparados com irradiação gama. Interpretamos a produção deste centro como a quebra de moléculas de hidroxila na estrutura do topázio. A concentração total do centro O⁻ e a cor azul são basicamente independentes da origem do topázio. A radioatividade induzida por nêutrons térmicos pode ser evitada por uma cápsula de cádmio durante a irradiação. A concentração total não atingiu o valor de saturação até o maior fluxo integrado de nêutrons aplicado ($1,0 \times 10^{18}$ nêutrons/cm²). A concentração

absoluta foi cerca de cinco vezes maior que a máxima obtida com raios gama (1000 kGy).

- (iii) A irradiação com elétrons rápidos também gera o centro $O^{\cdot-}$ e a cor azul em topázio. Mostramos através de EPR que este centro estruturalmente é o mesmo produzido por nêutrons rápidos. A grande vantagem da irradiação com elétrons, ao contrário de um reator de nêutrons, é a sua acessibilidade, pois existem empresas privadas para este fim, mesmo no Brasil. Além disso, elétrons com energias até 10 MeV não induzem radioatividade. A desvantagem é que a irradiação com elétrons pode aquecer bastante a superfície do material e penetra menos no topázio.

Acreditamos ter contribuído bem no esclarecimento dos processos artificiais da coloração de topázios, mostrando a metodologia que pode ser usada também no Brasil para beneficiamento de topázio. Do ponto de vista da física, contribuímos na identificação e correlação dos centros $O^{\cdot-}$ como causador da cor azul. A transição óptica destes centros é explicada como sendo de um pequeno *polaron* ligado que equivale a uma transferência de carga (buraco) entre sítios equivalentes de oxigênio.

Referências bibliográficas

Chen, Y and Sibley, WA (1967) Phys. Rev. 154:842.

da Silva, DN, Guedes, KJ, Pinheiro, MVB, Spaeth, JM, Krambrock, K (2005) The microscopic structure of the oxygen-aluminium hole center in natural and neutron irradiated blue topaz. Phys Chem Min 32:436.

Dias, LN, Pinheiro, MVB and Krambrock, K (2009) Radiation-induced defects in euclase: formation of O^- hole and Ti^{3+} electron centers. Phys. Chem. Min., 36:519-525.

Dickinson AC and Moore WJ (1967) Paramagnetic resonance of metal ions and defect centers in topaz J. Phys Chem 71:231.

Fowler, WB (1968) Physics of Color Centers. New York: Academic Press.

Gebhardt, W and Kuhnert H (1964) Phys. Lett. 11:15.

Hoover, DB (1992) Topaz, Butterworths.

Krambrock K, Pinheiro M V B, Guedes K J, Medeiros S M, Schweizer S and Spaeth J M (2004) Phys. Chem. Minerals 31:168.

Krambrock, K, Ribeiro, LGM, Pinheiro, MVB, Leal AS, Menezes M Â de B C, Spaeth, JM (2007) Color centers in topaz: comparison between neutron and gamma Irradiation. Phys Chem Min 34:437–444.

Leal AS, Krambrock K, Ribeiro LGM, Menezes MÂBC, Vermaercke P, Sneyers L (2007) Study of neutron irradiation-induced colors in Brazilian topaz. Nucl Instrum Methods Phys Res A 580: 423-426.

Nassau, K and Prescott, BE (1975) Blue and brown Topaz Produced by Gamma Irradiation. American Mineralogist, 60:705-709.

Nassau, K (1983). The physics and chemistry of color: The fifteen causes of color. New York: John Wiley & Sons.

Nassau, K. (1994) Gemstone Enhancement, Butterworth-Heinemann.

Pinheiro, MVB, Fantini, C, Krambrock, K, Persiano, AIC, Dantas, MSS and Pimenta, MA, OH/F substitution in topaz studied by Raman spectroscopy (2002) Phys. Rev. B, 65:104301.

Priest V, Cowan DL, Reichel DG, Ross FK (1990) A dangling silicon bond defect in topaz. J Appl Phys 68:3035.

Priest V, Cowan DL, Yasar H, Ross FK (1991) ESR, optical absorption, and luminescence studies of the peroxy-radical defect in topaz, Phys Rev B 44:9877.

Schirmer, OF (2006) O⁻ bound small *polarons* in oxide materials. J Phys Condens Matter 18:R667

Schirmer, O F (1976) *Solid State Commun.* 18:1349.

Schott, S, Rager, H, Schurmann, K and Taran, M (2003), Spectroscopic study of natural gem quality "Imperial"-Topazes from Ouro Preto, Brazil, European Journal of Mineralogy, 15:701-706.

Spaeth, JM, Niklas, JR, Bartram, RH (1992) Structural Analysis of Point Defects in Solids; An Introduction to Multiple Magnetic Resonance Spectroscopy. Springer-Verlag.

Spaeth JM and Overhof H (2003) Point defects in semiconductors and insulators. Springer, Berlin.

Yukihara EG, Yoshimura EM, Okuno E (2002) Paramagnetic radiation-induced defects in gamma-irradiated natural topazes. Nucl. Instr. Methods Phys Res A 191:266.