

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

ABSORÇÃO ÓPTICA EM SILICATOS, NA REGIÃO ULTRAVIOLETA



WALDEMAR BONVENTI JUNIOR

ORIENTADOR: PROF. DR. SADAO ISOTANI

Dissertação de Mestrado  
apresentada ao  
Instituto de Física  
da Universidade de São Paulo

São Paulo  
março, 1992

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Bonventi Junior, Waldemar

Absorção Óptica em silicatos, na região ultravioleta. São Paulo, 1992.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido  
Orientador: Prof. Dr. Sadao Isotani

Unitermos: 1. Silicatos; 2. Absorção Óptica; 3. defeitos em cristais; 4. Vacância de oxigênio; 5. Níveis de energia.

USP/IF/SBI - 06/92

A

meus pais, pelo incentivo e paciência;  
Lucimar, que esteve comigo durante todo este tempo.

## AGRADECIMENTOS

— Ao Prof. Sadao Isotani que nos orientou de modo sempre claro e eficiente. A dedicação e a amizade demonstradas, sobretudo pela forma humana e madura que tem sido nosso relacionamento, e sobretudo também pela atenção sempre constante, pela diversidade de assuntos que conversamos, pela humildade e serenidade, e pela preocupação enquanto pessoa.

— À Prof<sup>a</sup>. Ana Regina Blak, pelo interesse demonstrado durante o trabalho, pelo acompanhamento, por interessar-se pelos resultados e sugestões perante os mesmos, pelas facilidades concedidas no uso do espectrômetro e pela cessão de dados obtidos com o berilo em sua Tese de Doutorado e recente viagem aos EUA, que muito enriqueceram este trabalho.

— Ao Prof. Akiyoshi Mizukami, pelas constantes discussões sobre aspectos fundamentais de Física, pelo questionamento crítico ao nosso trabalho, por revisar a parte teórica e por idealizar inicialmente o modelo de potencial aqui proposto, que verificamos sua consistência até o presente estágio.

— Ao Prof. Kazunori Watarai pela assistência no cálculo dos níveis de energia do potencial proposto, que exigiu métodos e recursos computacionais e teóricos além da nossa atual capacidade.

— Ao Prof. Amando Siulti Ito, pela cessão dos resultados obtidos com o espodumênio. O trabalho sistemático realizado em sua Tese de Doutorado também enriqueceu significativamente o nosso trabalho.

— À Dirce, secretária do grupo de pesquisa, que nos ajudou em todo o trabalho burocrático, cedeu o microcomputador para os cálculos e ajustes espectrais, e confecção da tese, textos, cartas, memorandos, etc., proporcionando uma agradável companhia durante longas horas.

interesse no andamento de nosso trabalho e participação nos seminários.

— Aos amigos pós-graduandos do Depto. da Física dos Materiais e Mecânica, em especial à Maria Jarci, Tarcis, Rogério, Roberto e Walter, e ao Paulo L. Natti da Física Matemática, pelas horas de árduo estudo durante estes dois anos de mestrado.

— Ao Rubens e ao Marcelino, da oficina mecânica, e às Sras. Rosélia e Tereza, da Secretaria do Biênio da Poli, pela companhia e pequenos (mas importantes) favores prestados.

— Aos amigos do Laboratório de Dosimetria, pela companhia e assistência necessária ao uso do espectrômetro e do forno, em especial à Nancy e à Beth.

— E aos amigos que aqui não foram citados, cuja companhia e ajuda tornaram mais agradáveis e menos penosas todas as horas estadas no Biênio da Poli e no Instituto de Física.

Estudamos os espectros de Absorção Óptica em silicatos (quartzo, espodumênio, berilo e topázio); na região do ultravioleta próximo, compreendida entre  $\nu^* = 25000$  e  $48000 \text{ cm}^{-1}$ .

Efetuamos nestes materiais tratamentos térmicos até  $750^\circ\text{C}$  e irradiação com raios  $\gamma$ . Todos os espectros foram decompostos em linhas, onde procuramos correlacionar os efeitos térmicos e de irradiação nas mesmas, obtendo suas posições espectrais, intensidades e larguras.

Atribuimos as linhas estudadas a defeitos - vacância de oxigênio. Verificando-se a ausência de sinais de Ressonância Paramagnética Eletrônica, propusemos um modelo em que a vacância aprisiona dois elétrons, tornando o spin da vacância nulo.

Com o modelo de dois elétrons ligados na vacância, propusemos um potencial localizado nesta, tendo efetuado um cálculo aproximado dos níveis de energia dos estados ligados, utilizando-se métodos numéricos para solução da equação de Schrödinger. Utilizando-se posteriormente de cálculos envolvendo Teoria de Grupos, atribuimos níveis de energia aos estados ligados destes elétrons, cujas transições do estado fundamental a esses estados produziram as linhas espectrais observadas.

## OPTICAL ABSORPTION IN SILICATES, AT ULTRAVIOLET RANGE

We have studied optical absorption spectra in silicates (quartz, spodumene, beryl and topaz) at near U.V. range, from  $\nu^* = 25000$  to  $48000 \text{ cm}^{-1}$  (3,0 to 6,0 eV).

Thermal treatments were performed in these materials up to  $750^\circ\text{C}$ , and irradiated with  $\gamma$ -rays. All spectra were decomposed in lines, which we correlated thermal and irradiation effects with their intensities. We also have obtained spectral positions and half-widths of all observed lines.

Some lines sustain intensities, heated at  $600^\circ\text{C}$ . We have attributed these lines to defects - oxygen vacancies. Verified E.P.R. signal absences, we have proposed a model which two electrons are trapped into the vacancy, and the spin becomes null.

With this model, we also have proposed a located potential into the vacancy and performed an approximated calculus of the bound states energy levels. Numerical methods were used for Schrödinger's equation solutions. After, using Group Theory for Solids, we have attributed transitions among bound states to these observed lines, with respective labels.

I) INTRODUÇÃO .....	1
A) QUARTZO .....	7
B) BERILO .....	12
C) ESPODUMÊNIO .....	16
D) TOPÁZIO .....	20
II) FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
A) ABSORÇÃO ÓPTICA .....	24
B) TRATAMENTO CLÁSSICO DE SMAKULA .....	25
C) FORMA DAS BANDAS DE ABSORÇÃO	
C.1) FORMA LORENTZIANA .....	27
C.2) FORMA GAUSSIANA .....	30
D) ANÁLISE TEÓRICA DOS ESPECTROS .....	31
D.1) AJUSTE COMPUTACIONAL .....	33
E) TEORIA DE GRUPOS E SIMETRIA	
E.1) DESDOBRAMENTO DOS NÍVEIS ATÔMICOS .....	43
E.2) ELEMENTOS E OPERAÇÕES DE SIMETRIA .....	45
E.3) TABELAS DE CARACTERES .....	46
E.4) APLICAÇÃO .....	49
III) PARTE EXPERIMENTAL	
A) EQUIPAMENTO .....	54
B) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	58
C) IRRADIAÇÃO E AQUECIMENTO .....	62
IV) RESULTADOS OBTIDOS .....	67
RESUMO DOS RESULTADOS - QUADRO COMPARATIVO .....	77
V) ANÁLISE DOS RESULTADOS	
A) DISCUSSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS .....	81
B) MODELO PROPOSTO .....	83
C) SIMETRIA DA VACÂNCIA .....	86
D) CONCLUSÃO .....	91
APÊNDICES	
1) MÉTODO NUMEROV DE INTEGRAÇÃO .....	94
2) ERRO NOS PARÂMETROS DA FUNÇÃO GAUSSIANA .....	101

INDICE DAS TABELAS E FIGURAS

Fig. 1 - Tetraedro $\text{SiO}_4$ .....	2
Fig. 2 - Cadeia de piroxeno .....	4
Fig. 3 - Estrutura do quartzo .....	10
Fig. 4 - Ligação entre tetraedros .....	11
Fig. 5 - Estrutura do berilo .....	13
Fig. 6 - Canal hexagonal no berilo .....	14
Fig. 7 - Estrutura do espodumênio .....	17
Fig. 8 - Vizinhança dos íons Li e Al no espodumênio .....	18
Fig. 9 - Estrutura do topázio .....	21
Fig. 10 - Cristais brutos de topázio .....	22
Fig. 11 - Linha $\delta$ de absorção .....	28
Fig. 12 - Linha lorentziana de absorção .....	28
Fig. 13 - Espectro do espodumênio a 400°C .....	37
Fig. 14 - Primeiro ajuste do espectro da fig. 13 .....	39
Fig. 15 - Resultado do 1º ajuste e linhas remanescentes .....	40
Fig. 16 - Ajuste final do espectro da fig. 13 .....	41
Fig. 17 - Sólidos representando alguns grupos de simetria .....	47
Fig. 18 - Esquema do espectrômetro Zeiss DMR-21 .....	55
Fig. 19 - Esquema do espectrômetro usado para o quartzo .....	57
Fig. 20 - Amostras de espodumênio .....	59
Fig. 21 - Compartimento de amostras .....	61
Fig. 22 - Espectro do quartzo .....	63
Fig. 23 - Espectro do espodumênio irradiado com $\gamma$ .....	64
Fig. 24 - Espectro do berilo .....	72
Fig. 25 - Espectro do topázio .....	75
Fig. 26 - Espectro típico dos silicatos .....	79
Fig. 27 - Esquema das transições dos silicatos .....	80
Fig. 28 - Modelo de potencial da vacância .....	84
Fig. 29 - Níveis de energia .....	85
Fig. 30 - Esquema dos níveis de energia .....	91
Fig. 31 - Erro de cada parâmetro ajustado da gaussiana .....	104
Fig. 32 - Erro total da gaussiana com todos os parâmetros .....	105

Tab. 1 - Características estruturais do quartzo .....	8
Tab. 2 - Características estruturais do berilo .....	15
Tab. 3 - Características estruturais do espodumênio .....	19
Tab. 4 - Características estruturais do topázio .....	23
Tab. 5 - Ajustes: mínimos quadrados e filtragem .....	36
Tab. 6 - Tabelas de caracteres de grupos da fig. 17 .....	48
Tab. 7 - Tabela de caracteres do orbital p no grupo $O_h$ .....	52
Tab. 8 - Tabela de caracteres do orbital d no grupo $O_h$ .....	52
Tab. 9 - Linhas gaussianas do espectro do quartzo .....	68
Tab. 10 - Linhas gaussianas dos espectros do espodumênio .....	70
Tab. 11 - Agrupamento de linhas em grupos de crescimento .....	71
Tab. 12 - Linhas gaussianas do espectro do berilo .....	73
Tab. 13 - Linhas gaussianas do espectro do topázio .....	76
Tab. 14 - Tabela de caracteres do orbital p no grupo $C_{2v}$ .....	89
Tab. 15 - Linhas gaussianas da fig. 13 com respectivos erros .....	103

## I) INTRODUÇÃO

### OS SILICATOS

Os silicatos constituem uma classe mineral de grande importância, pois representam cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos mais comuns. Com algumas exceções menos significativas, todos os minerais que formam as rochas ígneas são silicatos, que constituem mais de 90% da crosta terrestre. Suas propriedades dependem das condições físicas e químicas em que foram formados. Os diferentes conjuntos de minerais silicatados caracterizam as rochas ígneas, sedimentares, metamórficas, filões de minérios, pegmatitos, rochas intemperizadas (i.é., sujeitas às intempéries). Cada um destes tipos de solos apresenta indícios da história da sua formação.<sup>1</sup>

A unidade fundamental dos silicatos, sobre a qual se baseia a estrutura de todos estes compostos, consiste em 4 íons de Oxigênio nos vértices de um tetraedro regular, rodeando um íon de Silício tetravalente e coordenados por este (FIG 1). A relação do raio do silício tetravalente (0,42 Å) para o raio do íon do oxigênio (1,40 Å) é de 0,318. A poderosa ligação que mantém este tetraedro unido é, literalmente, o cimento que sustenta a crosta terrestre. Esta ligação se origina, em parte, da atração iônica devida às cargas opostas, e em parte da interpenetração das nuvens eletrônicas (covalência). Na ligação Si-O, a energia total do Si está distribuída igualmente entre os oxigênios vizinhos. Em consequência, a energia de qualquer ligação Si-O isolada é menor do que a energia total disponível no íon de O. Portanto, cada

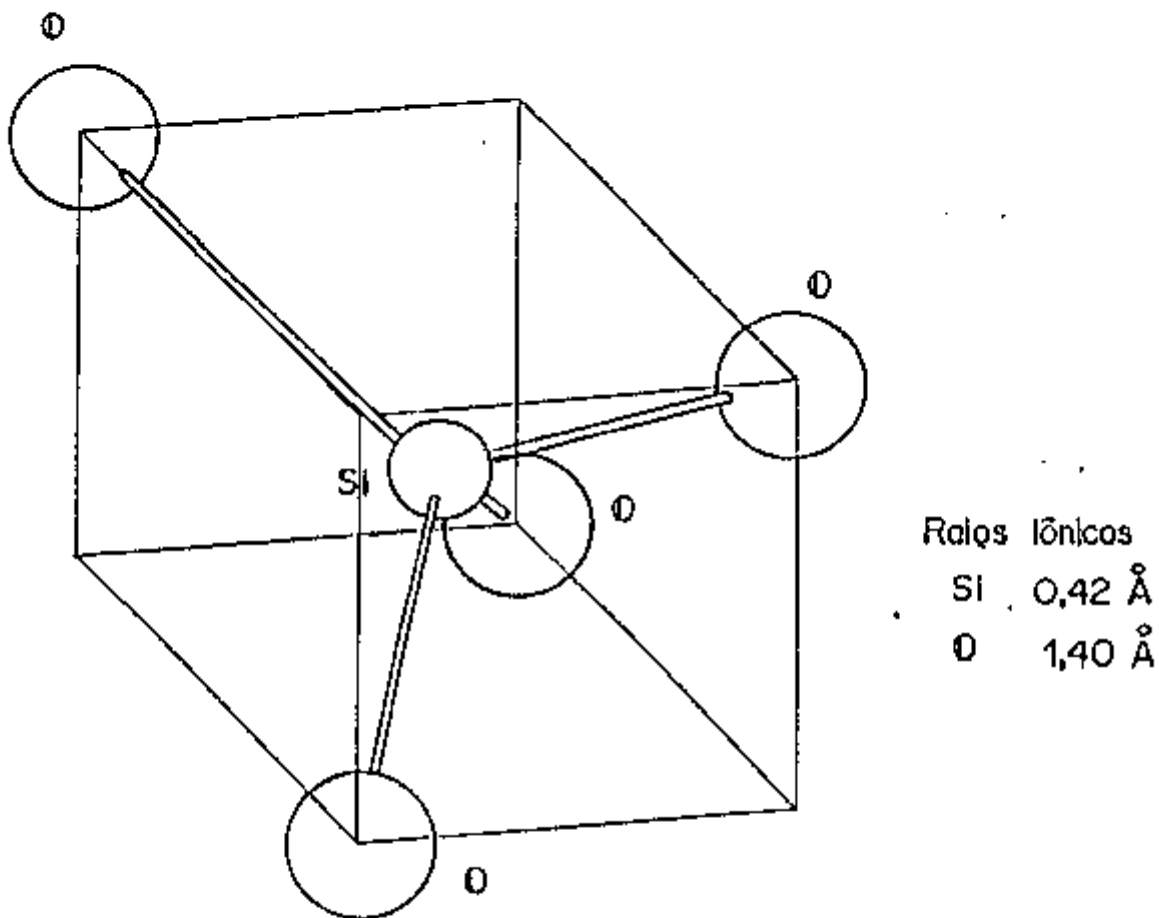


FIG.1 - Tetraedro  $\text{SiO}_4$  regular inscrito em um cubo.

oxigênio pode ainda se ligar a outro silício, entrando em outro agrupamento tetraédrico. Assim, grupos de tetraedros podem ser fortemente unidos, e como os quatro oxigênios são equivalentes, existe na Natureza um grande número de configurações estruturais possíveis.

O arranjo dos tetraedros  $\text{SiO}_4$  e a relação Si:O na fórmula química que representa o silicato dão origem ao critério de classificação empregado na Mineralogia.<sup>2</sup> Nesta classificação, existem os silicatos com estrutura em anel (ciclossilicatos), em cadeias (inossilicatos, do grego ino = fio), em folhas, e estruturas tridimensionais. Os silicatos estudados neste trabalho estão classificados: topázio e berilo como ciclossilicatos, espodumênio como inossilicato (subgrupo dos piroxênios), e quartzo como tridimensional (no grupo da sílica). Os detalhes estruturais de cada material serão apresentados em suas respectivas seções.

Os inossilicatos possuem os tetraedros  $\text{SiO}_4$  arranjados em cadeias simples; a relação Si:O para o espodumênio é 1:3. O subgrupo dos piroxênios reúne os silicatos de fórmula geral  $\text{XY}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ . Sua estrutura pode ser imaginada como sendo cadeias filamentadas Si-O paralelas, unidas periodicamente ( $\approx 5,3 \text{ \AA}$ ) por ligações iônicas dos cátions X e Y, estendendo-se indefinidamente na direção c (FIG 2). A ocupação da posição X por um metal alcalino de tamanho moderado a grande, e da posição Y por um cátion trivalente, resulta em um membro da série do espodumênio. O espodumênio apresenta X = Li e Y = Al.

Já os ciclossilicatos apresentam os tetraedros encadeados em anéis fechados, de diversos formatos. Por exemplo, o berilo é constituído de anéis hexagonais, enquanto que, no

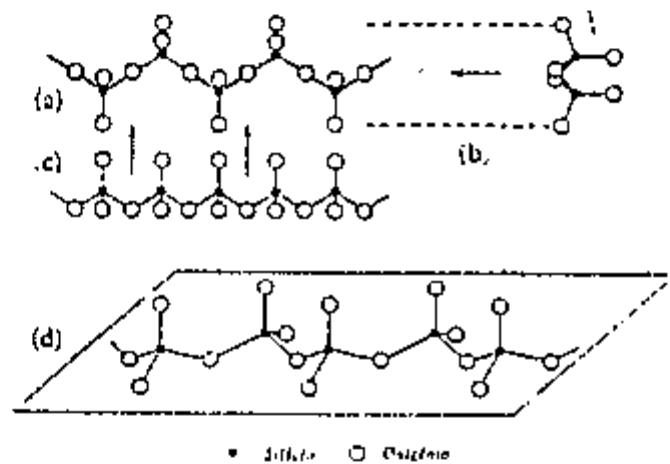


FIG.2 - Representação idealizada de uma cadeia de piroxeno simples ( $\text{SiO}_3$ ) vista em 3 projeções: (a) em (100), (b) segundo a direção Z, (c) segundo a direção Y, (d) em perspectiva.

topázio, o encadeamento é retangular, formando uma estrutura ortorrômbica (um paralelepípedo).

Impurezas como metais de transição provocam transições no visível, entre estados  $d$  e  $f$  desdobrados pelo campo cristalino. Estas são responsáveis pelas, inúmeras colorações dos silicatos, e são mais comuns em minerais com elementos de transição do grupo 1.3.4,5

### Cristais uniaxiais e biaxiais. <sup>6</sup>

Nos cristais dos sistemas tetragonal e hexagonal (quartzo e berilo em nosso caso), as ondas de luz vibram em dois planos perpendiculares entre si na maior parte das direções de transmissão, e as ondas são plano-polarizadas. Existe uma direção nos cristais citados acima em que todas as ondas de uma mesmo comprimento deslocam-se à mesma velocidade. Esta direção é paralela ao eixo cristalográfico  $c$ , sendo denominada eixo óptico, e nestes cristais existe apenas um destes eixos, por isto são classificados como cristais uniaxiais. Definimos como  $\omega$  o índice de refração para as ondas ordinárias e  $\epsilon$  para as ondas extraordinárias (relativamente ao plano de polarização da luz).

Definimos a birrefringência  $\delta$  como a diferença numérica entre os índices refrativos máximo e mínimo.

Nos sistemas cristalinos ortorrômbico, monoclinico e triclinico (espodumênio e topázio classificam-se no primeiro deles), os cristais são denominados biaxiais, caracterizando-se por três índices refrativos principais. Estes possuem duas direções ao longo dos quais a velocidade da normal à onda é constante, para uma dada frequência. Os três índices refrativos

são designados por  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$ , ou  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , considerando-se em ordem respectiva o mínimo, o intermediário e o máximo.

A birrefringência, neste caso, é a diferença numérica entre os índices máximo e mínimo, ou seja,  $\delta = \gamma - \alpha$ .

O ângulo óptico  $2V_\gamma$  é o ângulo menor (agudo) entre os eixos ópticos, e situa-se no plano  $xz$ , o plano óptico. O ângulo  $V_\gamma$  entre o eixo  $z$  e um eixo óptico pode ser calculado a partir dos índices de refração:

$$\operatorname{tg}^2 V_\gamma = \frac{\alpha^{-2} - \beta^{-2}}{\beta^{-2} - \gamma^{-2}}$$

Para cristais biaxiais, define-se  $\epsilon = \gamma - \beta$ .

## A) QUARTZO ( $\text{SiO}_2$ )

Estrutura 7 8 9 10

As três formas cristalinas principais de  $\text{SiO}_2$  (quartzo, tridimite e cristobalite) possuem estruturas cristalinas muito distintas, cuja estabilidade é bem definida, conforme a condição de equilíbrio termodinâmico. Cada uma possui ainda um polimorfo de baixa e alta temperatura, designados respectivamente por  $\alpha$  e  $\beta$ :

Quartzo  $\alpha$ : estável nas CNTP<sup>11</sup>, e até  $573^\circ\text{C}$ .

Quartzo  $\beta$ : estável de  $573$  a  $870^\circ\text{C}$ . Metaestável acima de  $870^\circ\text{C}$ .

Tridimite  $\alpha$ : metaestável desde CNTP até  $117^\circ\text{C}$ .

Tridimite  $\beta_1$ : metaestável de  $117$  a  $163^\circ\text{C}$ .

Tridimite  $\beta_2$ : metaestável de  $163$  a  $870^\circ\text{C}$ , estável de  $870$  a  $1470^\circ\text{C}$ , instável acima de  $1470^\circ\text{C}$ , funde-se a  $1670^\circ\text{C}$ .

Cristobalite  $\alpha$ : metaestável nas CNTP até  $200-275^\circ\text{C}$ .

Cristobalite  $\beta$ : metaestável acima de  $200-275^\circ\text{C}$ , estável de  $1470$  a  $1713^\circ\text{C}$ , funde-se acima de  $1713^\circ\text{C}$ .

Existem ainda outras formas de  $\text{SiO}_2$  em fases de pressão e temperatura altas, encontradas em crateras de meteoritos, e sintéticas. Vale citar a sílica vítrea, estável até  $1000^\circ\text{C}$ , instável em  $1000 < T < 1713^\circ\text{C}$ , fundindo-se em temperaturas superiores. Em todos os casos, a estrutura é formada por tetraedros  $\text{SiO}_4$  unidos pelos vértices. Todos os silícios possuem quatro oxigênios, e cada um deles apresenta dois Si como primeiros vizinhos.



ou troca de átomos. Portanto, apresenta uma simetria de menor alcance. A distância Si-O é aproximadamente 1,61 Å em ambos os materiais, e o ângulo Si-O-Si é 144°, variando um pouco na sílica vítrea.

Na FIG. 4, vemos, o detalhe da ligação entre dois tetraedros SiO<sub>4</sub> vizinhos. A ligação Si<sub>0</sub>-O<sub>1</sub> mede 1,578 Å e faz um ângulo de 66° com o eixo óptico. A ligação Si<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> mede 1,616 Å, fazendo um ângulo de 44° com o eixo c. O grau de covalência é de 60%<sup>12</sup>.

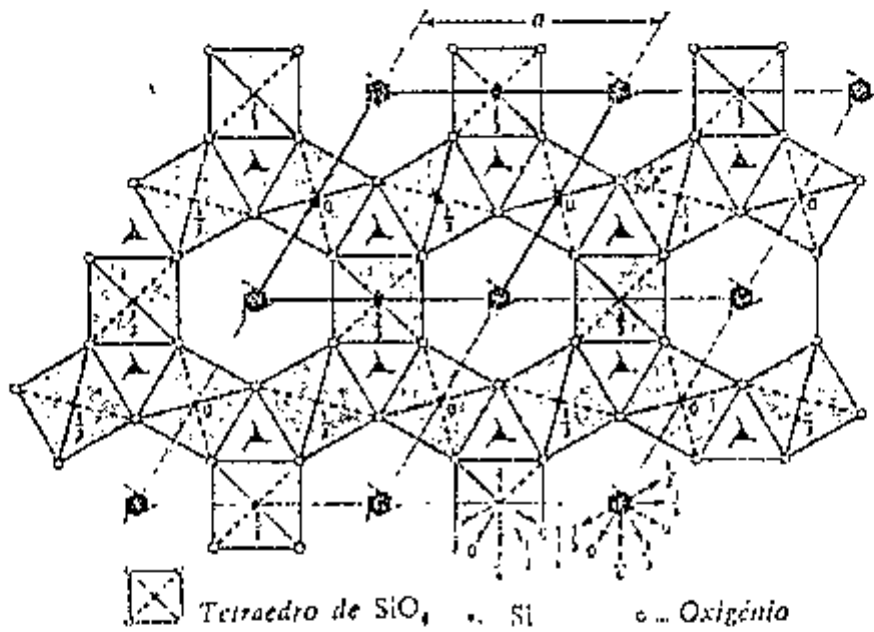


FIG.3 - Estrutura do quartzo B projetada em (0001).

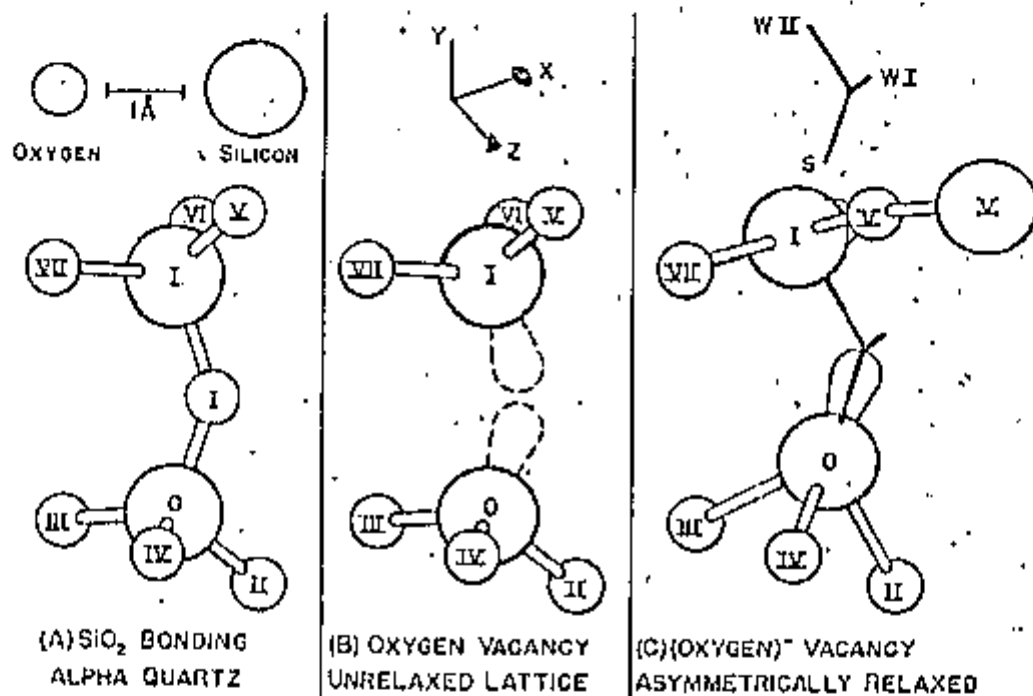


FIG.4 - Ligação entre silícios no quartzo. A) Há duas ligações não equivalentes:  $\text{Si}_0\text{-O}_I$  de 1,598 Å e  $\text{Si}_I\text{-O}_I$  de 1,616 Å. B) Modelo de vacância de oxigênio. C) Modelo de centro E', comum no quartzo.

Estrutura <sup>13 14</sup>

Pertence à classe dos ciclossilicatos, sistema hexagonal. Possui anéis hexagonais de seis tetraedros de Si-O (FIG. 5), formando colunas ocas paralelas (canais hexagonais).

Seus parâmetros de rede são  $a = 9,21 \text{ \AA}$  e  $c = 9,17 \text{ \AA}$ , podendo se modificar pela presença de ions alcalinos<sup>15</sup> da seguinte forma: aumento de  $a$  e  $c$  substituindo-se os ions  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Be}^{2+}$  por alcalinos. Água, ions de cátions maiores, e ainda Cs, Na, Ca, se alojam no canal, não alterando os parâmetros de rede.

Os anéis são compostos por seis tetraedros  $\text{SiO}_4$  unidos pelos vértices (através de um oxigênio em comum), fechando-se ciclicamente; um anel possui seis Si e 18 O. Al e Be ligam estes anéis entre si, sendo que o Al está no centro de um octaedro quase regular (cuja direção  $[1,1,1]$  está ao longo do eixo  $\hat{c}$ ), formado pelos O dos anéis. O Be liga-se a quatro O. Enquanto que o Al liga simetricamente três anéis, ligado a dois O de cada anel, o Be situa-se num eixo que passa pelo centro de dois anéis, ligado também a dois O de cada anel. Os anéis são ligados desta forma tanto vertical como horizontalmente.

A extensão das ligações é Si-O = 1,57 Å, Be-O = 1,73 Å e Al-O = 1,94 Å. O canal hexagonal, formado pela sucessão de anéis, chega a ter um diâmetro de 2,8 Å, no plano dos anéis de silicato, a 5,1 Å entre dois anéis adjacentes. Esta estrutura permite acomodar impurezas cujos raios iônicos sejam menores do que o espaço disponível, bem como água em até 2,5% do peso, das duas maneiras mostradas na FIG. 6.

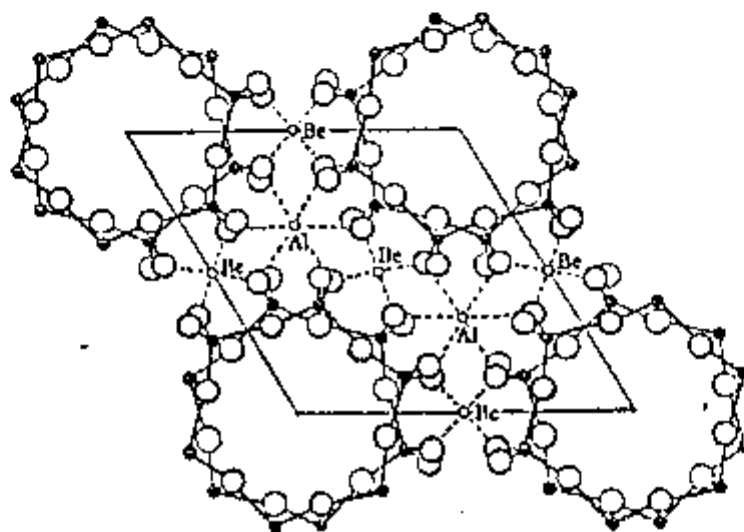


FIG.5 - Estrutura do berilo projetada sobre o plano basal (0001), mostrando os anéis do plano superior e os anéis situados a meia distância da parte inferior da malha (em traço mais fino).

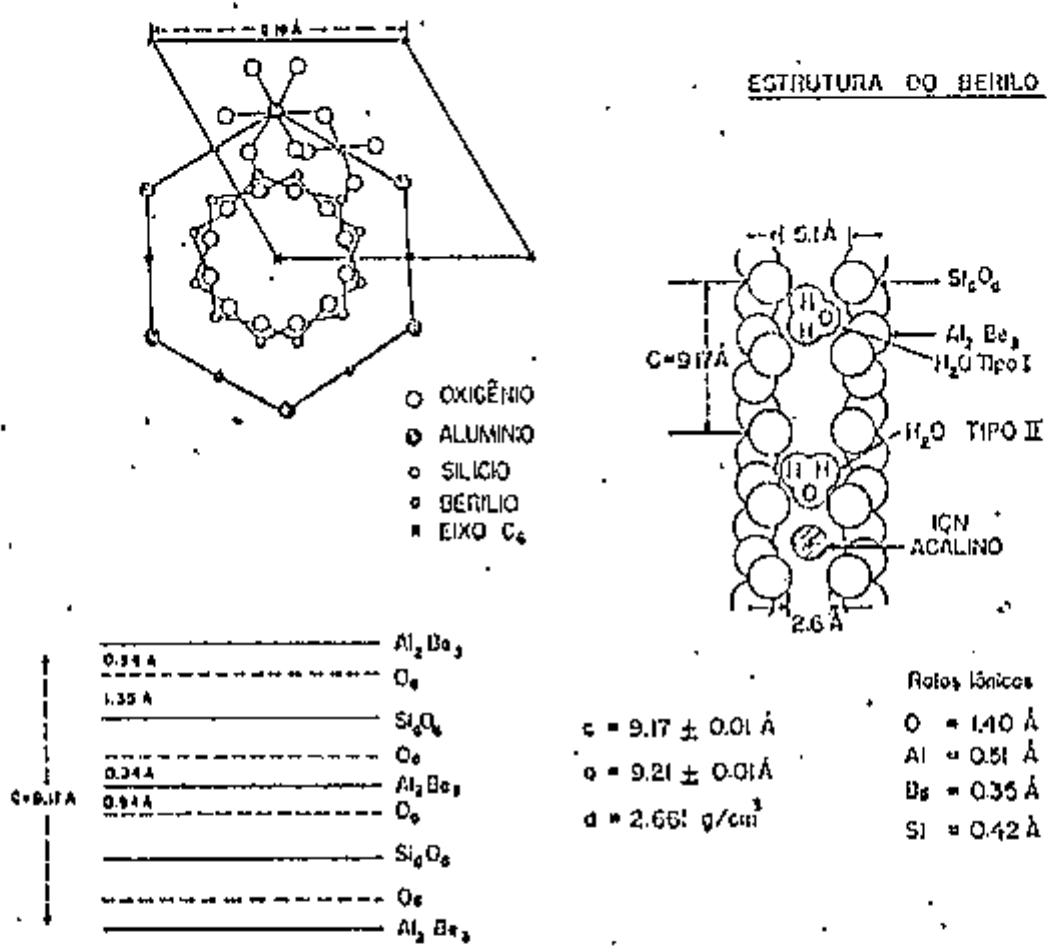


FIG.6 - Visão geral do berilo com a localização da água (tipos I e II no canal).

Metais de transição como  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  podem substituir o  $Al^{3+}$ ,  $Be^{2+}$  ou  $Si^{4+}$  e são responsáveis pelas cores naturais do berilo. As variedades límpidas e transparentes são classificadas como água-marinha, de cor verde-pálida, verde-amarelada ou verde-azulada; enquanto que a variedade esmeralda apresenta uma cor verde-clorofila. O berilo gema, de cor amarelo, dourado ou âmbar é também conhecido como heliodoro; e a variedade rosada, morganita. A variedade incolor é denominada goshenita.

---

Tabela 2 - características estruturais do berilo:

---

índices de refração:	$n = 1,557 - 1,599$
	$\omega = 1,560 - 1,602$
birrefringência:	$\delta = 0,004 - 0,009$
dispersão:	fraca
densidade:	2,66 - 2,92
dureza:	$7\frac{1}{2} - 8$
clivagem:	imperfeita, segundo {0001}
pleocroísmo:	fraco em lâminas espessas. Ex: esmeralda com $\omega$ verde amarelado, $n$ verde marinho.

---

## Estrutura: 16 17

1. Classe dos inossilicatos, sistema monoclinico. Grupo espacial C2/c.

Os tetraedros de SiO<sub>4</sub> formam cadeias simples, todas paralelas, constituindo um fio (íno, em grego) que se estende ao longo do eixo c. Dois dos quatro oxigênios do tetraedro compartilham os tetraedros vizinhos, conforme FIG. 2. As cadeias estão unidas por ligações iônicas através de cátions Li e Al.

Não há substituição do Si pelo Al e a composição química do espodumênio não difere muito do original. Há uma pequena substituição do Al pelo Fe<sup>3+</sup>, e outra apreciável pode ocorrer: a troca do Li pelo Na. Com esta o índice de refração  $\alpha$  pode diminuir um pouco, porém não afeta o índice  $\gamma$ . As amostras mais ricas em Na possuem birrefringência mais elevada.

A variedade verde é conhecida como hidenite, devido a pequenas quantidades de cromo. A variedade rosa denomina-se kunzite, possuindo Mn em relevância e ainda baixa relação Fe:Mn.

A cela unitária possui quatro unidades da fórmula química, e seus parâmetros de rede são: a = 9,50 Å, b = 8,30 Å, c = 5,24 Å. Na FIG. 7, vemos a projeção da cela unitária no plano (010), e na FIG. 8, as vizinhanças dos ions Al<sup>3+</sup> e Li<sup>+</sup>.

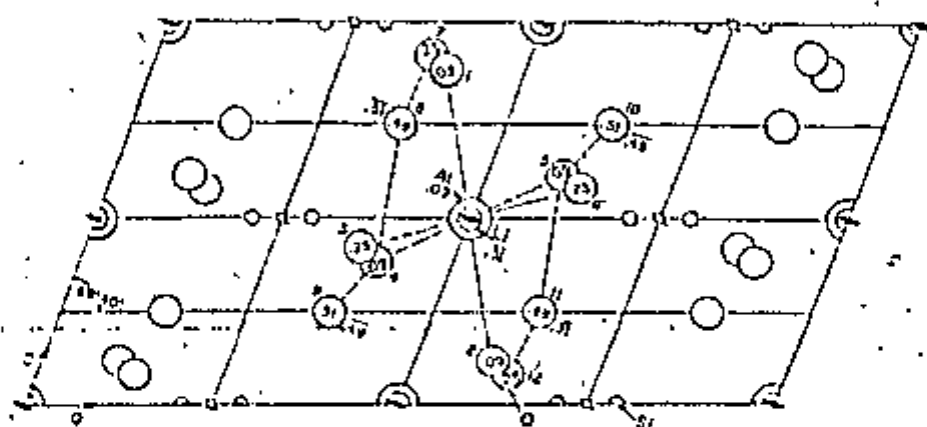


FIG.7 - Projeção da célula unitária do epidumênio sobre o plano (010).

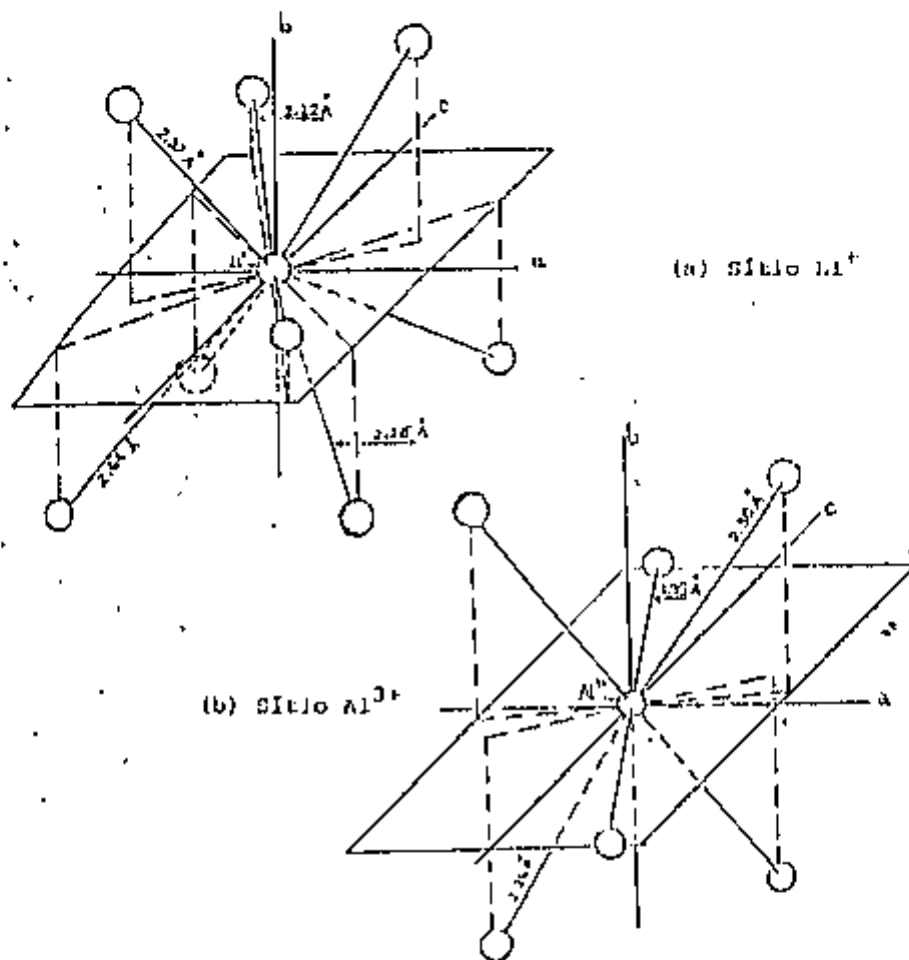


FIG.8 - Diagramas esquemáticos dos átomos de oxigênio que circundam os íons  $Li^+$  e  $Al^{3+}$  no espodumênio.

Tabela 3: características estruturais do espodumênio

---

índices de refração:	$\alpha = 1,648 - 1,663$
	$\beta = 1,655 - 1,669$
	$\gamma = 1,662 - 1,679$
ângulos ópticos:	$2V_{\gamma} = 58 - 68^{\circ}$
	$\hat{\gamma}2 = 22 - 26^{\circ}$
	P.E.O. (010) $\beta = \gamma$
dispersão:	$r < v$
densidade:	3,03 - 3,22
dureza:	$6^{1/2} - 7$
clivagem:	boa: {110}, partições: {100}, {010}
pleocroísmo:	hidenite: $\alpha$ verde, $\gamma$ incolor
	kunzinite: $\alpha$ púrpura, $\gamma$ incolor

---

## Estrutura: 18 19

1. Sistema ortorrômbico, grupo espacial  $2/m 2/m 2/m$ .

A estrutura consiste em cadeias paralelas ao eixo  $c$  de octaedros  $AlO_4F_2$  (Al no centro), ligados a tetraedros  $SiO_4$ . Todos os oxigênios do tetraedro são compartilhados por este e por mais dois octaedros. Duas das ligações Si-O dos tetraedros e as ligações O-Al-(OH,F) dos octaedros são paralelas ao plano (001). É de 20,7% a proporção máxima do flúor em relação ao total F+OH.

A clivagem perfeita do topázio se dá no plano (001), à altura das ligações Al-O e Al-F; as ligações Si-O (situadas num plano deslocado, mas paralelo a (001)) não se rompem. Transversalmente ao eixo  $c$ , alternando-se sucessivamente, há dois planos de ligações Si-O e Al-O (que não se rompem), para cada plano de ligações Al-O e Al-F (estas se rompem na clivagem).

A estrutura é relativamente densa, baseada no empacotamento dos O e dos F. Este esquema de empacotamento não é cúbico nem hexagonal, mas do tipo ABAC.

A malha unitária do topázio possui quatro unidades da fórmula química, com dimensões  $a = 4,650 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,800 \text{ \AA}$  e  $c = 8,394 \text{ \AA}$ . A FIG. 9 mostra uma projeção da estrutura no plano (010) e na FIG. 10 a aparência do cristal bruto com possíveis faces exibidas.



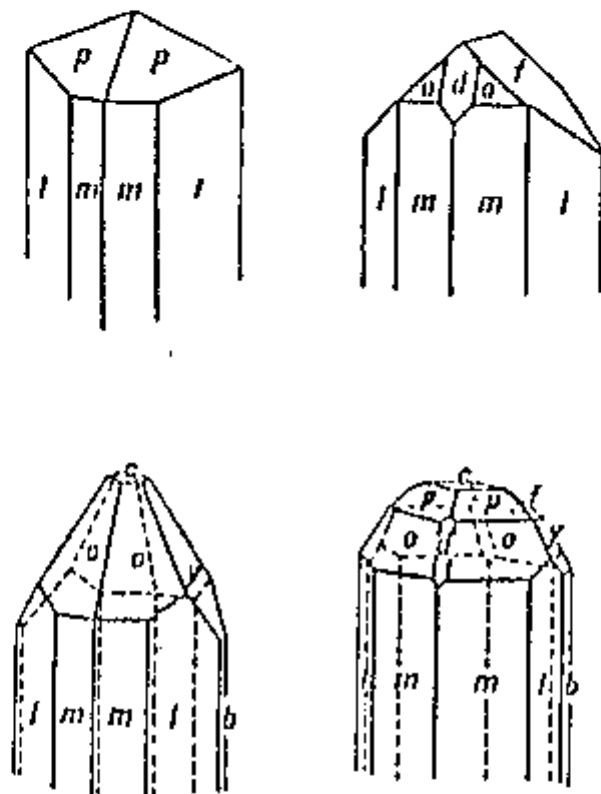


FIG.10 - Cristais brutos de topázio e nomenclatura das faces.

Tabela 4: características estruturais do topázio.

---

ângulos entre faces: (v. fig. 10)	$m(110) \wedge m'(110) = 55^{\circ}43'$ $l(120) \wedge l'(120) = 93^{\circ}08'$ $c(001) \wedge f(011) = 43^{\circ}39'$ $c(001) \wedge o(111) = 63^{\circ}54'$
índices de refração:	$\alpha = 1,606 - 1,629$ $\beta = 1,609 - 1,631$ $\gamma = 1,616 - 1,638$
birrefringência:	$\delta = 0,008 - 0,011$
ângulos ópticos:	$2V_{\gamma} = 48 - 68^{\circ}$ $x=\alpha, y=\beta, z=\gamma$ P.E.O. (010)
dispersão:	$r > v$
densidade:	3,49 - 3,57
dureza:	8
clivagem:	perfeita segundo {001}
cor:	incolor, branca, amarela, vermelha, verde ou azul. A variedade rosa ("rubí" brasileiro) é rara, mas pode ser produzida por aquecimento cuidadoso da variedade amarela.
pleocroísmo:	Em lâminas espessas. Ex: $\alpha$ amarelo e $\gamma$ cor de rosa. Os índices de refração aumentam com a relação OH:F, enquanto que o ângulo $2V_{\gamma}$ e a densidade diminuem.

---

## A) ABSORÇÃO ÓPTICA

1. As propriedades ópticas de materiais sólidos isolantes podem ser profundamente alteradas com a presença de impurezas ou imperfeições na rede cristalina. Na Natureza, materiais normalmente incolores podem se apresentar coloridos devido a este fato.

Através de medidas de absorção óptica em um determinado material, nas regimes do espectro óptico (infravermelho, visível e ultravioleta), podemos estudar quais são as impurezas e/ou defeitos da rede cristalina que dão origem à sua cor.

Um grande número de cristais têm sido estudados particularmente ao que se refere à absorção desses defeitos que, em laboratório, podem ser introduzidos nos cristais por adição de impurezas, irradiação com raios ultravioleta, raios X e raios  $\gamma$ , e ainda bombardeados com partículas de alta energia (ex. nêutrons). Outras técnicas experimentais de produção de defeitos incluem também a deformação plástica controlada do cristal, irradiação com elétrons (o efeito é similar à irradiação  $\gamma$ , porém a eficiência dos elétrons é muito maior, atingindo a dose desejada muito rapidamente) e coloração aditiva (íons são introduzidos no cristal por difusão eletrostática a alta temperatura).<sup>20</sup>

Na região espectral do infravermelho, identificamos grupos moleculares nas amostras. Como a energia incidente no cristal é relativamente baixa, provoca apenas vibrações e torções nas ligações interatômicas, tanto nas pertencentes à rede, como associadas às impurezas presentes no cristal. Na região do visível

e ultravioleta, observamos excitações eletrônicas dos átomos da rede e das impurezas.

A absorvância é a grandeza medida diretamente no espectrômetro, e corresponde ao decréscimo da intensidade da luz ao atravessar a amostra, dada através da Lei de Beer, que considera este decréscimo proporcional ao feixe incidente:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha \cdot I \quad \therefore \quad I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1)$$

$\alpha$  = coeficiente de absorção:  $[\alpha] = [x^{-1}]$ , constante de proporcionalidade que corresponde à energia absorvida por unidade de tempo e de volume, de um feixe radiante incidente de intensidade unitária).

$x$  = espessura da amostra.

$I_0$  = intensidade do feixe luminoso incidente (suposto constante),

$I$  = intensidade da luz após atravessar a amostra,

A absorvância  $A$  é definida como  $\log \frac{I_0}{I}$ , e o coeficiente de absorção pode ser obtido por

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} \log \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} A \quad (2)$$

## B) TRATAMENTO CLÁSSICO DE SMAKULA DA ABSORÇÃO ELETRÔNICA DE DEFEITOS.

Na teoria clássica da dispersão<sup>21,22,23</sup>, os elétrons num sólido são descritos como uma coleção de osciladores

independentes. Baseado neste modelo, Smakula foi o primeiro a fazer um tratamento das bandas de absorção eletrônica dos defeitos em isolantes. Smakula observou que a mudança das propriedades ópticas, causada pela introdução de defeitos podia ser expressa em termos da diferença entre a polarizabilidade do defeito e aquela onde o defeito se localiza. Além disso, utilizou-se da relação de dispersão clássica para o índice de refração, chegando à conhecida equação que leva seu nome, dada por:

$$N.f = C \frac{n}{(n^2 + 2)} \alpha_{\text{máx}} \Delta W \quad (3)$$

onde:

$N$  = concentração de centros / volume,

$f$  = intensidade do oscilador (*oscillator strength*),

$n$  = índice de refração do cristal na frequência onde a linha é máxima.

$\alpha_{\text{máx}}$  = coeficiente de absorção na frequência onde a linha é máxima.

$\Delta W$  = metade da largura da linha, na posição correspondente à metade de sua intensidade máxima.

Medidas mais recentes levam em conta que a largura da linha provém de interações do centro com as vibrações da rede, e não de considerações clássicas de dispersão. Assim, o formato da curva se aproxima mais de uma gaussiana do que de uma lorentziana, como havia sido considerado anteriormente <sup>24</sup>. Para linha com formato de gaussiana, a constante  $C$  é:

$$C = 0,87 \cdot 10^{17} (\text{eV} \cdot \text{cm}^2)^{-1} \quad (4)$$

cujas unidades são:  $[\Delta W] = \text{eV}$ , e  $[N] = \text{cm}^{-3}$ .

A equação de Smakula escrita desta forma relaciona a área sob a curva de absorbância (através do produto  $\alpha \cdot \Delta W$ ) com a concentração de defeitos.

Mantendo-se  $f$  e  $n$  fixos, obtemos  $N$  através de  $\Delta W$  (medido a partir da decomposição do espectro em linhas individuais), e  $\alpha_{\text{máx}}$  (obtido a partir da absorbância medida naquela frequência espectral e da espessura da amostra atravessada pelo feixe incidente).

### C) FORMA DAS LINHAS DE ABSORÇÃO

C.1) Transições e mecanismos de alargamento da linha - forma lorentziana. <sup>25,26,27,28</sup>

Os cálculos básicos da Mecânica Quântica necessários para se chegar à intensidade da transição entre dois níveis eletrônicos levam à chamada Regra Áurea de Fermi:

$$W_{m'm} = \frac{2\pi}{h} |\langle m' | H' | m \rangle|^2 \delta(E_{m'} - E_m - h\omega_0) \quad (5)$$

sendo  $m$  o estado atômico inicial,  $m'$  o estado atômico final, e  $H'$  a interação causadora da transição entre estes estados. Esta transição é caracterizada pela absorção/emissão de um fóton com energia exatamente igual à diferença entre os dois níveis:

$$h\omega_0 = E_{m'} - E_m \quad (6)$$

Uma transição de tal modo é representada por uma função Delta de Dirac, que ocorre em uma frequência bem definida:

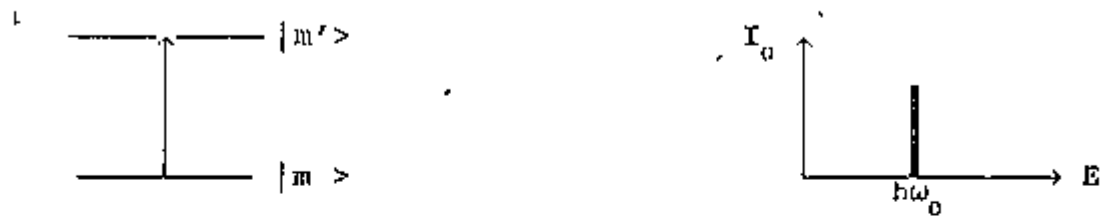


FIG. 11 - TRANSIÇÃO ENTRE OS NÍVEIS M E M' E LINHA DE ABSORÇÃO

Sua intensidade é unitária, representada pelo fato de que

$$\int_0^{\infty} \delta(E_{m'} - E_m - h\omega) d(h\omega) = 1 \quad (7)$$

No entanto, os estados eletrônicos, perante um potencial não constante no tempo, possuem uma vida média  $\tau$  finita. A transição possui uma incerteza da ordem de  $\Delta E = \frac{h}{\tau}$ , pois os níveis agora também apresentam um alargamento devido ao Princípio da Incerteza;

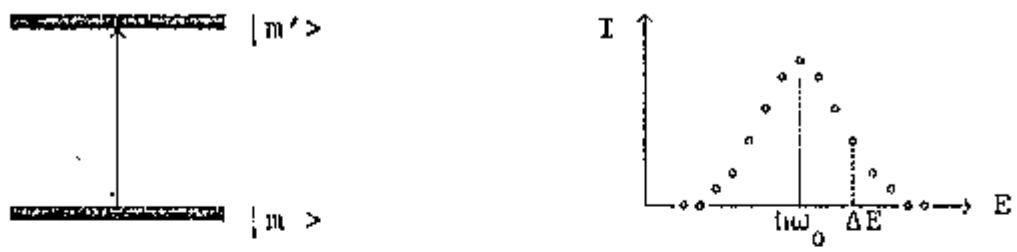


FIG. 12 - TRANSIÇÃO ENTRE OS NÍVEIS M E M' E LINHA DE ABSORÇÃO.

A linha de transição apresenta-se como uma distribuição, cuja meia-largura é  $\Delta E$ . A intensidade da transição é normalizada semelhantemente à função  $\delta(x)$ :

$$\int_0^{\infty} f(\hbar\omega) d(\hbar\omega) = 1 \quad (8)$$

Empregando-se métodos de cálculo quântico, utilizando a Teoria de Perturbações Dependentes do Tempo, e considerando uma evolução temporal suficientemente lenta para o potencial ("aproximação adiabática"), obtém-se uma intensidade de transição como função lorentziana:

$$f(\hbar\omega) = |c_{m',m}(t \rightarrow \infty)|^2 = \frac{|H_{m',m}|^2}{\left[ \frac{\hbar}{2} \text{Re}(\delta) + (E_{m'} - E_m) \right]^2 + \left[ \frac{\Delta E}{2} \right]^2} \quad (9)$$

onde:  $\hbar\omega = E_{m'} - E_m$   
 $|c_{m',m}(t \rightarrow \infty)|^2$  = intensidade da transição entre os estados inicial e final,

$H_{m',m} = \langle m' | H' | m \rangle$  = elemento de matriz da transição entre os estados inicial e final, permitida pela presença da interação  $H'$ .

$E_{m'}$  = autovalor de energia do estado final,

$E_m$  = autovalor de energia do estado inicial,

$\hbar\omega = E_{m'} - E_m$ ,

$\Delta E$  = largura total da linha de transição,

O método de aproximação adiabática usado para se chegar a este resultado é chamado "*slow-turn-on method*", cuja consequência é acrescentar um termo complexo  $\delta$  ao denominador  $E_{m'} - E_m$  da expressão de  $c_{m',m}(t)$ , obtido em segunda ordem da Teoria

de Perturbação Dependente do Tempo.

No caso de um átomo interagindo com radiação, a largura da linha é denominada "*largura natural*". A forma lorentziana é devida às interações entre sistemas radiativos/absorptivos e perturbações dependentes do tempo. Estas interações são consideradas iguais para todos os átomos contribuintes à emissão/absorção.

C.2) Perturbações aleatórias independentes do tempo - forma de linha gaussiana.<sup>29,30</sup>

Uma distribuição gaussiana é em geral devida a mecanismos completamente diferentes dos descritos na seção anterior. Como exemplos, podemos ter *Alargamentos Doppler*, devido aos átomos ou moléculas possuírem velocidades diferentes, dadas pela distribuição de Maxwell. A luz emitida em determinada direção por um átomo individual sofre um deslocamento em sua frequência. Em outro exemplo, colisões sofridas por um gás de átomos quentes, com um intervalo médio  $\tau_c$  entre colisões produzem uma incerteza na energia de  $\frac{h}{\tau_c}$ , em torno do valor central.

Em nosso caso, porém, os átomos estão presos na rede cristalina, e apresentam apenas vibrações em torno de uma posição de equilíbrio. Podem aparecer linhas de absorção devidas à interação entre o íon e as vibrações térmicas da rede/campo de radiação; podem aparecer processos não radiativos, onde um átomo excitado decai transferindo sua energia a vibrações da rede; e pode haver dependência da largura e posição das linhas com a temperatura.

Consideremos um conjunto de íons radiativos em um

cristal, cuja influência externa seja o campo cristalino. Estes íons devem sentir esta influência de modo sensivelmente diferente uns dos outros; um cristal não é perfeito e possui tensões internas. Admitindo-se que tais perturbações são aleatórias ao longo do cristal, haverá linhas formadas pela superposição de muitas linhas lorentzianas estreitas de frequências  $\omega_0$  sensivelmente diferentes. Da Teoria de Probabilidade, obtemos que a soma de um grande número de variáveis aleatórias e independentes é uma função gaussiana. Tal resultado provém do Teorema do Limite Central<sup>31</sup>. Portanto, a presença de distorções microscópicas e aleatórias em um cristal produzirá uma linha gaussiana.

A envoltória da linha resultante pode ser aproximado por vários tipos de curvas: gaussiana, lorentziana, dupla gaussiana, pekariana, ou combinações destas. Markham demonstrou rigorosamente<sup>32</sup> que, para potenciais cujos estados fundamental e excitado possuem diferentes mínimos, a envoltória é simétrica a altas temperaturas. Markham também mostrou que, a temperaturas ambientes, esta condição é normalmente satisfeita. Através de aproximações efetuadas, Markham demonstrou que a curva de absorção a altas temperaturas deve ser a gaussiana. Logo, assumimos como sendo este o modelo de forma de linha à temperatura ambiente.

#### D) ANÁLISE TEÓRICA DOS ESPECTROS

Como vimos acima, o objetivo é identificar as linhas de absorção óptica que compõem os espectros dos silicatos estudados. Fizemos esta análise através de ajustes numéricos de somas de gaussianas do tipo

$$I_1(\nu) = I_{01} \exp\left[-\ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_{01}}{\Delta\nu_{01}}\right)^2\right] \quad (10)$$

onde:

$I_1(\nu)$  é a absorvância de cada linha em função da frequência  $\nu$ ,

$I_{01}$  - intensidade máxima de absorção da linha,

$\nu_{01}$  - posição do pico da linha no espectro,

$\Delta\nu$  - meia-largura da linha de absorção (corresponde ao desvio padrão da distribuição gaussiana estatística),

$\ln(2)$  - fator normalizante que torna a posição de meia-largura correspondente à meia-altura (i.é, quando  $\nu = \nu_0 \pm \Delta\nu$ , temos  $I(\nu \pm \Delta\nu) = \frac{I_0}{2}$ ,

Em linguagem espectroscópica, costuma-se usar o  $\bar{\nu}$  de onda ao invés da frequência, definido por:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Sendo a radiação incidente eletromagnética, usa-se a relação entre frequência  $\nu$  e o comprimento de onda  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Devido à quantização da energia dos fótons, estabelecida por Planck e Einstein no início do século, há a relação entre frequência e energia dos fótons que atravessam o material:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (11)$$

As unidades costumemente empregadas são:

- elétron-volts (eV) para a energia E,
- nanômetros (nm) para o comprimento de onda  $\lambda$ ,
- inverso de centímetro ( $\text{cm}^{-1}$ ) para o número de onda  $\tilde{\nu}$ .

As constantes de conversão de uma unidade para outra são:

$$E \text{ (eV)} = 1,24 \cdot 10^{-4} \tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)},$$
$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{10^7}{\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}}$$

O espectro das amostras estudadas é decomposto como uma soma de N gaussianas:

$$I(\nu) = \sum_{i=1}^N I_{0i} \exp\left[-\ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_{0i}}{\Delta\nu_i}\right)^2\right] \quad (12)$$

sendo  $I_{0i}$ ,  $\nu_{0i}$  e  $\Delta\nu_i$  os parâmetros de ajuste de cada linha.

Existem alguns tipos de ajustes de funções não lineares nos parâmetros, usando o método de mínimos quadrados (p.ex., Gauss-Marquadt) que podem atribuir valores a estes parâmetros. Dependendo do tipo de espectro, pode ser feito um ajuste visual, uma vez que a altura  $I_0$  e a posição  $\nu_0$  de uma gaussiana individual são muito bem definidos, e a meia-largura  $\Delta\nu$  está na posição  $\frac{I_0}{2}$ .

#### D.1) Ajuste computacional dos espectros de absorção óptica

As linhas gaussianas dos espectros de absorção óptica foram ajustadas utilizando-se um método que chamaremos aqui de filtragem, que consiste em ir ajustando primeiramente as linhas

que se sobressaem por exame visual; em seguida, subtraindo-se a curva experimental da curva gerada por estas linhas preliminares, onde novas linhas são reveladas, mesmo estando abaixo do limite de resolução  $|\nu_{i+1} - \nu_i| = 0,5 \Delta\nu_{\text{linha mais larga}}$

Procuramos mostrar, aqui que este método funciona bem quando o espectro a ser ajustado é composto por linhas de formato bem característico, com pico e largura definidos, como gaussianas, lorentzianas, etc. As vantagens sobre outros programas de ajuste é que as considerações físicas necessárias para a existência de certas linhas podem ser livremente impostas, dirigindo o ajuste - Por exemplo: espectro do quartzo - a grande linha cujo pico situa-se além de 8 eV faz com que o pico em 7,6 eV ( $61300\text{cm}^{-1}$ ) esteja na realidade em um valor um pouco menor, já que o espectro que vemos é a soma de todas as linhas. Por filtragem, ajustando-se primeiramente a grande linha que representa o "absorption edge" situado além de 8 eV, revelamos um pico no valor 7,4 eV ( $59900\text{cm}^{-1}$ ), visível na subtração dos espectros experimental e ajustado. Ocorre o mesmo fato com o espodumênio "annealed": o pico que aparentemente está em  $38500\text{cm}^{-1}$ , teve atribuído o valor  $\nu_0 = (38,0 \pm 0,1) \cdot 10^3\text{cm}^{-1}$ , com uma precisão de 0,3% , havendo uma correção equivalente a  $0,19\Delta\nu$ .

Os ajustes nos espectros de amostras coloridas, onde encontramos muitas linhas, são bem auxiliados por um ajuste no espectro "annealed" da mesma amostra, que possuem algumas das linhas em comum. Ajustando-se inicialmente, nos espectros "natural" e "irradiado" as linhas que permanecem após aquecimento, e atribuindo-se novos valores às suas intensidades (pois tais linhas podem aumentar ou decrescer um pouco), por filtragem

conseguimos descobrir as linhas restantes, que desaparecem por aquecimento.

Como contra-exemplo, apresentamos nas tabelas 5a e 5b dois ajustes feitos para o topázio pré-aquecido. Ambos ajustam-se perfeitamente ao espectro observado, porém é aceitável o ajuste 2, que contém as mesmas linhas da amostra "irradiada". Já o ajuste 1 não apresenta nenhuma linha em comum com o espectro irradiado, i.é. o ajuste 1 para o topázio "annealed" não é complementar ao ajuste da tab. 5b (topázio irradiado).

Descrevemos agora como proceder à esta filtragem. Tomemos como exemplo o espectro do espodumênio "annealed" (pré-aquecido), onde provavelmente encontraremos poucas linhas para ajustar (FIG. 13). Conforme ocorre no quartzo, existe uma grande linha no espodumênio situada além do limite experimental de  $48000\text{ cm}^{-1}$ , larga o suficiente para chegar à posição das outras linhas (p. ex. a de  $38000\text{ cm}^{-1}$ ) e fazer o papel de um "background" adicional. Logo, devemos ajustar em primeiro lugar esta linha  $\nu_0 > 48000\text{ cm}^{-1}$ . Embora não possamos ver o seu pico, podemos tomar os três ou quatro últimos pontos experimentais e ajustar a parte lateral de uma gaussiana (valores iguais aos pontos experimentais, e inclinação ou derivada), atribuindo valores convenientes de  $I_0$ ,  $\nu_0$  e  $\Delta\nu$  para a mesma.

a) Topázio pré-aquecido ("annealed").

Decomposição em linhas, usando dois métodos de ajuste.

- Ajuste 1 - mínimos quadrados

Banda $n^{\circ}$	1	2	3	4	5	6
$I_0$	0,01	0,02	0,05	0,29	0,12	0,63
$\nu_0$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	15,5	22,0	32,0	40,0	44,0	58,0
$\Delta\nu$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	3,0	4,0	4,2	3,0	2,2	13,5

- Ajuste 2 - filtragem, a partir do espectro irradiado da mesma amostra (v. tab. 5b)

Banda $n^{\circ}$	1	2	3	4	5	6
$I_0$	0,03	0,10	0,35	0,14	0,01	0,62
$\nu_0$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	34,0	38,0	41,0	44,4	47,5	57,0
$\Delta\nu$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	3,5	1,6	2,6	1,9	2,5	10,0

b) Topázio irradiado: decomposição em linhas,

Banda $n^{\circ}$	1	2	3	4	5	6	7	8
$I_0$	0,13	0,09	0,23	0,18	0,47	0,17	0,10	0,75
$\nu_0$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	21,0	28,0	34,0	38,0	41,0	44,4	47,5	57,0
$\Delta\nu$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	4,5	4,0	3,5	1,6	2,6	1,9	2,5	10,0

TAB. 5a, 5b - Decomposição em bandas gaussianas do espectro do topázio pré-aquecido, através do ajuste computacional e ajuste baseado no topázio irradiado.

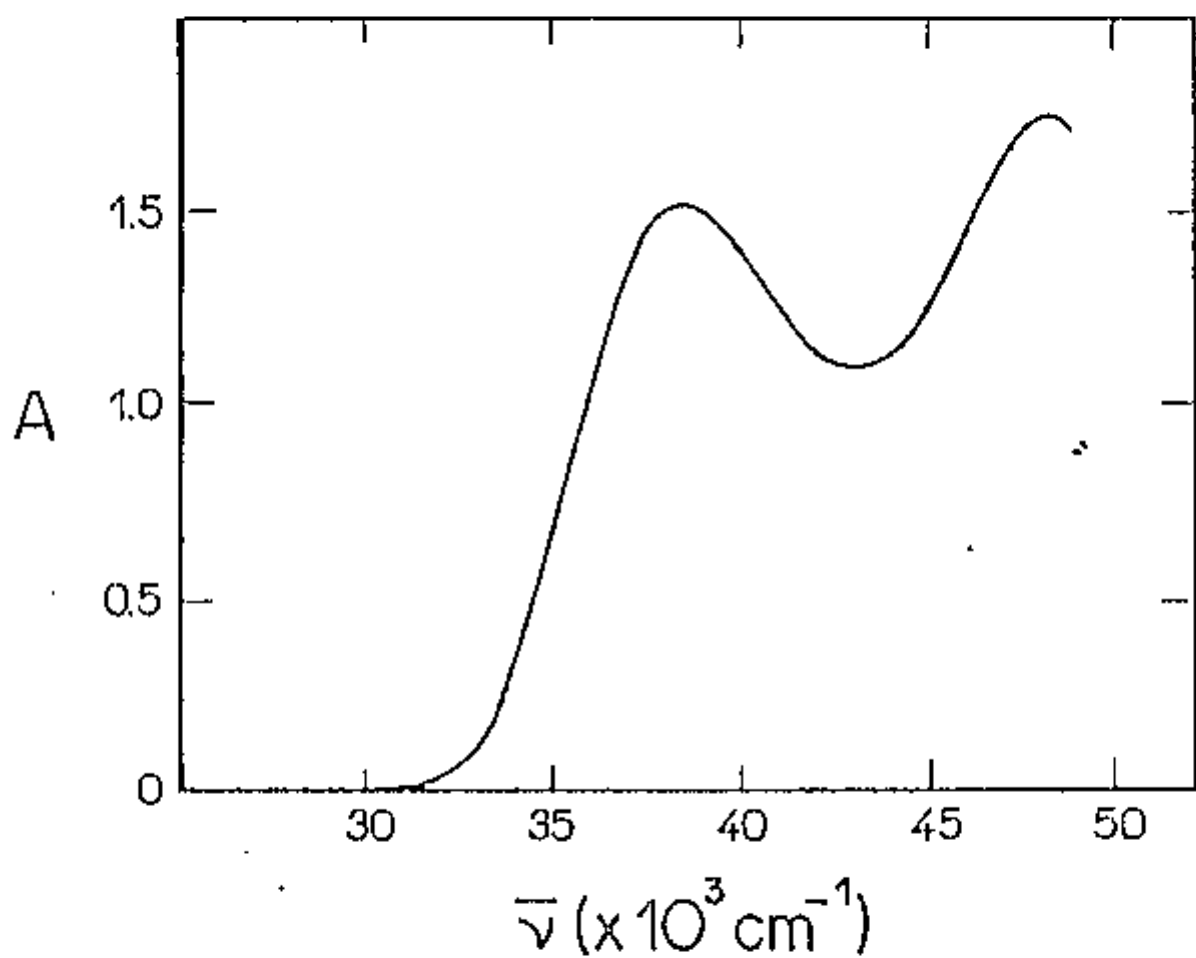


FIG.13 - Absorção óptica do espodumênio aquecido a 400°C.

Em seguida, subtraímos o espectro experimental desta linha recém-ajustada (Fig. 14). Aparece agora com nitidez a linha  $38000 \text{ cm}^{-1}$  isolada, onde vemos claramente seu máximo ( $I_0$ ), e a posição deste ( $\nu_0$ ). Sabendo-se que a meia-largura corresponde meia intensidade – através do fator normalizante  $\ln(2)$  –, determinamos também  $\Delta\nu$ . Nova subtração é executada, e a diferença entre os espectros revela outras linhas antes invisíveis no espectro total. (Fig. 15). Surpreendentemente, aparece uma pequena linha situada em  $35400 \text{ cm}^{-1}$  de meia-largura  $2600 \text{ cm}^{-1}$ , mas de intensidade dez vezes menor que a linha  $38000 \text{ cm}^{-1}$ , portanto de resolução aparentemente impossível. A idéia central deste método é prosseguir iterativamente com ajustes + subtração dos espectros até que a diferença seja apenas algo como um ruído aleatório, ou esteja abaixo da resolução de medida do espectrômetro. (Fig. 16).

Utilizamos para este trabalho uma planilha de cálculo computacional, definindo colunas para os parâmetros  $I_0$ ,  $\nu_0$  e  $\Delta\nu$ , para as gaussianas individuais e para a soma destas gaussianas. Definimos também colunas onde digitamos os valores experimentais obtidos, e a diferença entre estes e a função ajustada. Tal planilha apresenta muitas facilidades computacionais, como o fato de podermos operar com estas colunas à vontade, funções matemáticas bibliotecadas e recursos gráficos e de impressão. Com isto, foi possível fazer o ajuste observando-se os gráficos dos ajustes sucessivamente, após cada operação realizada. (Figs. 14 A 16).

# SPODUMENE

## ABSORÇÃO

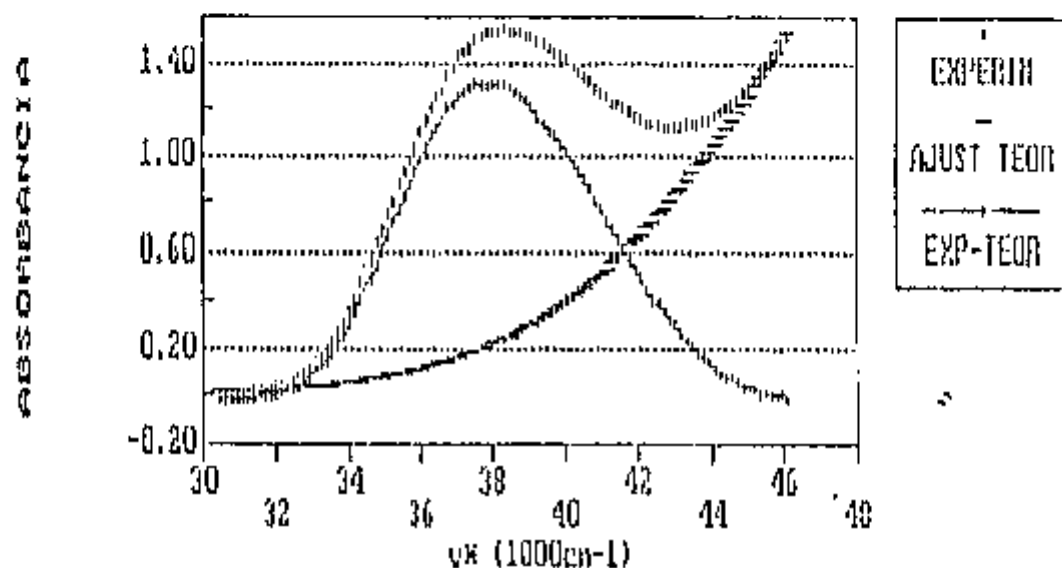


FIG.14 - Primeira linha ajustada no espectro da fig. 13 e subtração (espectro experimental - 1<sup>a</sup> linha).

# SPODUMENE

## ABSORÇÃO

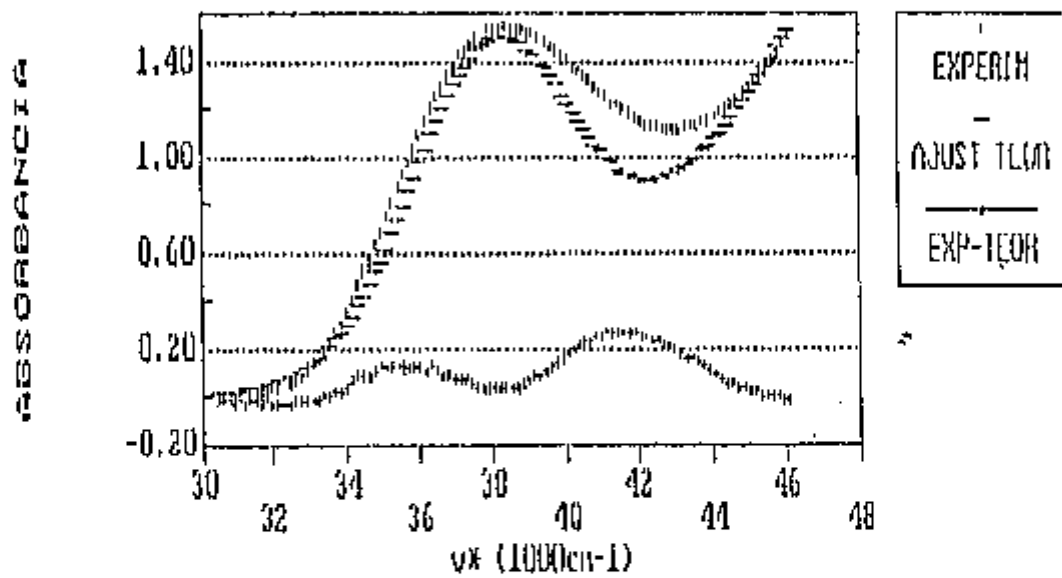


FIG. 15 - Espectro experimental (FIG. 13) com duas linhas ajustadas, e diferença entre pontos experimentais e o ajuste. Nota-se ainda duas linhas remanescentes em 35500 e 42000  $\text{cm}^{-1}$ .

# SPODUMENE

## ABSORCAO

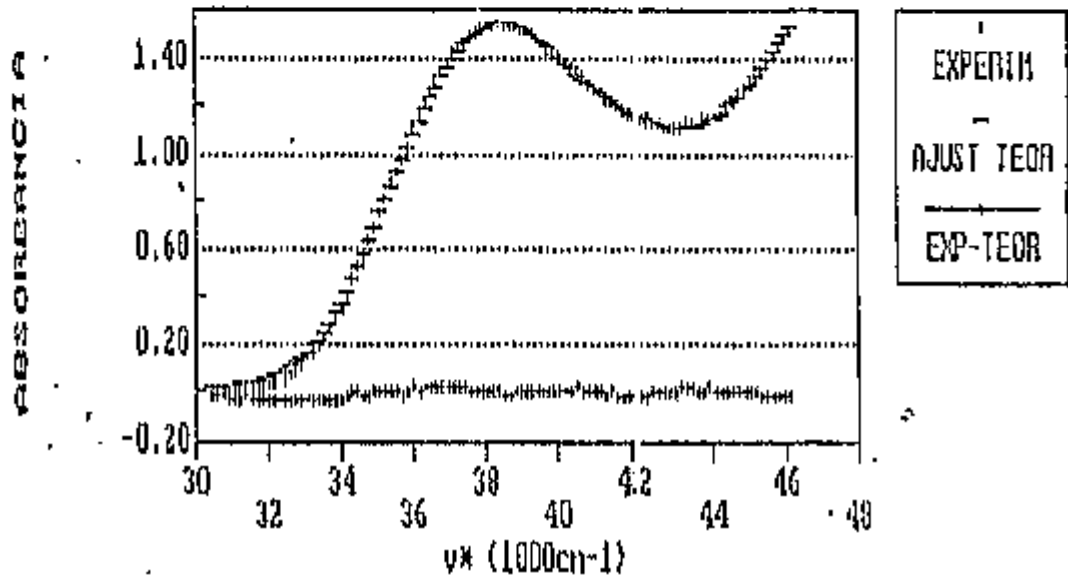


FIG.16 - Ajuste final do espectro da fig. 13. No traço inferior (subtração teoria-experiência) não é mais possível identificar outras linhas que possam compor o espectro.

Um programa que ajustasse um número pré-determinado de gaussianas (no estilo "eu estou vendo apenas n linhas" - portanto, ajuste n gaussianas) não "descobriria" a linha em  $35400 \text{ cm}^{-1}$  e terminaria por atribuir valores diferentes para a intensidade, posição e largura da linha  $38000 \text{ cm}^{-1}$ , e o ajuste não seria tão bom quanto obtivemos - nota-se pelos ajustes 1 e 2 do topázio pré-aquecido (TAB. 5). Na verdade, um ajuste por mínimos quadrados minimiza o "desvio quadrático médio" entre a função ajustada e o espectro experimental. Tal desvio é função dos parâmetros  $a_i$  a serem ajustados. Esta função é representada por uma hipersuperfície geométrica, onde os mínimos existentes correspondem aos melhores ajustes destes parâmetros  $a_i$ . O que ocorre é que os programas computacionais de ajustes "varrem" esta hipersuperfície à procura destes mínimos, e muitas vezes estes programas cessam esta procura ao encontrar um "mínimo local" que pode não ser o "mínimo verdadeiro" ou absoluto da função desvio quadrático (e se dão por satisfeitos). O sucesso do ajuste realizado por um programa de mínimos quadrados depende da atribuição inicial - valores de partida para os parâmetros  $a_i$ . Bem, já que é necessário estimar bem estes parâmetros antes de rodar o programa, por que não usarmos logo o método de filtragem descrito acima, onde as gaussianas que faltam são reveladas na subtração das curvas experimental - teórica?

Concluindo estes comentários, o método de filtragem, além de permitir a inclusão de considerações físicas como suporte, inclui num único processo o ajuste e a estimativa inicial dos parâmetros de ajuste, prescindindo do ajuste final via mínimos

quadrados. As facilidades de computação atualmente disponíveis tornam este método extremamente vantajoso.

E) Elementos da teoria de grupos - simetria. 33,34

E.1) Desdobramento de níveis atômicos em campo cristalino.

Vamos agora analisar o que ocorre com as autofunções e degenerescências energéticas quando um átomo está sob campo cristalino de uma determinada simetria.

Consideremos inicialmente um átomo sob campo nulo. A simetria do problema é esférica, e o grupo de operações de simetria na esfera é formado pelo conjunto de todas as infinitas rotações num espaço tridimensional.

Utilizaremos as funções harmônicas esféricas como funções-base para obter as representações irredutíveis do grupo da esfera:

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = P_{\ell m}(\theta) e^{im\phi} \quad (13)$$

Aplicando-se o operador de rotação  $R$  sobre a função  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ , de modo que a coordenada azimutal seja  $\phi - \alpha$ :

$$R_{\alpha} Y_{\ell m}(\theta, \phi) = Y_{\ell m}(\theta, \phi - \alpha) = e^{-im\alpha} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (14)$$

$R_{\alpha}$  é o operador que efetiva tal rotação, cuja representação  $\Gamma(\alpha)$  é a matriz diagonal



$$\chi_\ell(\alpha) = (-1)^\ell \chi(\alpha). \quad (17)$$

## E.2) Elementos e operações de simetria.

Todo grupo molecular ou atômico cuja disposição seja a de um octaedro possui um grupo de operações de simetria chamado  $O_h$ . Se a disposição for tetraedral, o grupo de simetria será o  $T_d$ . A classificação de um agrupamento atômico em torno de um determinado sítio na rede pode ser feita investigando-se quais as operações de simetria. Uma operação de simetria deve ser entendida como aquela que move um corpo no espaço, de modo a deixá-lo numa posição indistinguível da inicial. Os elementos de simetria sobre os quais são efetuadas estas operações podem ser um ponto, uma linha ou plano que passem pelo seu centro de simetria. As operações são as seguintes:

$E$  = identidade. Qualquer ponto do corpo fica na mesma posição ocupada inicialmente.

$C_n$  = rotação de  $2\pi/n$  em um eixo de simetria. Nos sólidos, existem apenas rotações com  $n = 1, 2, 3, 4$  e  $6$ .

$\sigma$  = reflexão especular num plano de simetria.

$\sigma_h$  = reflexão num plano perpendicular ao eixo de rotação de maior ordem.

$\sigma_d$  = reflexão num plano diagonal, que contém o eixo de maior ordem e bissecciona o ângulo formado por eixos  $C_2$  que existirem.

$S_n$  = rotação imprópria de  $2\pi/n$ , que é uma rotação  $C_n$  seguida de uma reflexão  $\sigma_h$  ( $S_n = C_n \sigma_h$ ).

$I = S_2 =$  inversão das coordenadas dos elementos do corpo, em relação ao seu centro.

O grupo  $O_h$  (octaedro) possui 48 operações, visualizadas na FIG. 17. O grupo do tetraedro é denominado  $T_d$  (24 operações). Octaedros alongados ou comprimidos pertencem ao grupo de simetria  $D_{4h}$  (16 operações). Note que a diminuição de simetria acarreta diminuição de operações. Sólidos característicos pertencentes a cada um dos grupos estão representados na FIG. 17, e suas tabelas de caracteres são apresentadas em seguida, na TAB. 6.

### E.3) Tabela de caracteres.

Grande parte dos problemas de simetria (aplicações de teoria de grupos) é resolvida com o auxílio da tabela de caracteres. Estas tabelas estão organizadas em colunas. A primeira e a segunda colunas contêm funções coordenadas e quais rotações ou coordenadas transformam-se segundo a coluna 3. Esta coluna contém os símbolos que designam as representações irreduzíveis  $\Gamma$ . As representações unidimensionais simétricas sob rotação de  $C_n$  ao redor do eixo principal (onde  $\chi_{C_n}=1$ ) são simbolizadas por A, as anti-simétricas, por B. As representações bidimensionais são simbolizadas por E, e as tridimensionais por T. Os índices 1 e 2 associados a A e B designam simetria e anti-simetria a um eixo  $C_2$  perpendicular ao eixo principal  $C_n$  (se não houver eixo  $C_n$ , toma-se um plano vertical de simetria). As ' ou " indicam simetria ou anti-simetria com respeito a um plano  $\sigma_n$ . Para grupos com inversão, os subíndices g (gerade) e u (ungerade) são utilizados para simetria ou anti-simetria em relação à inversão.

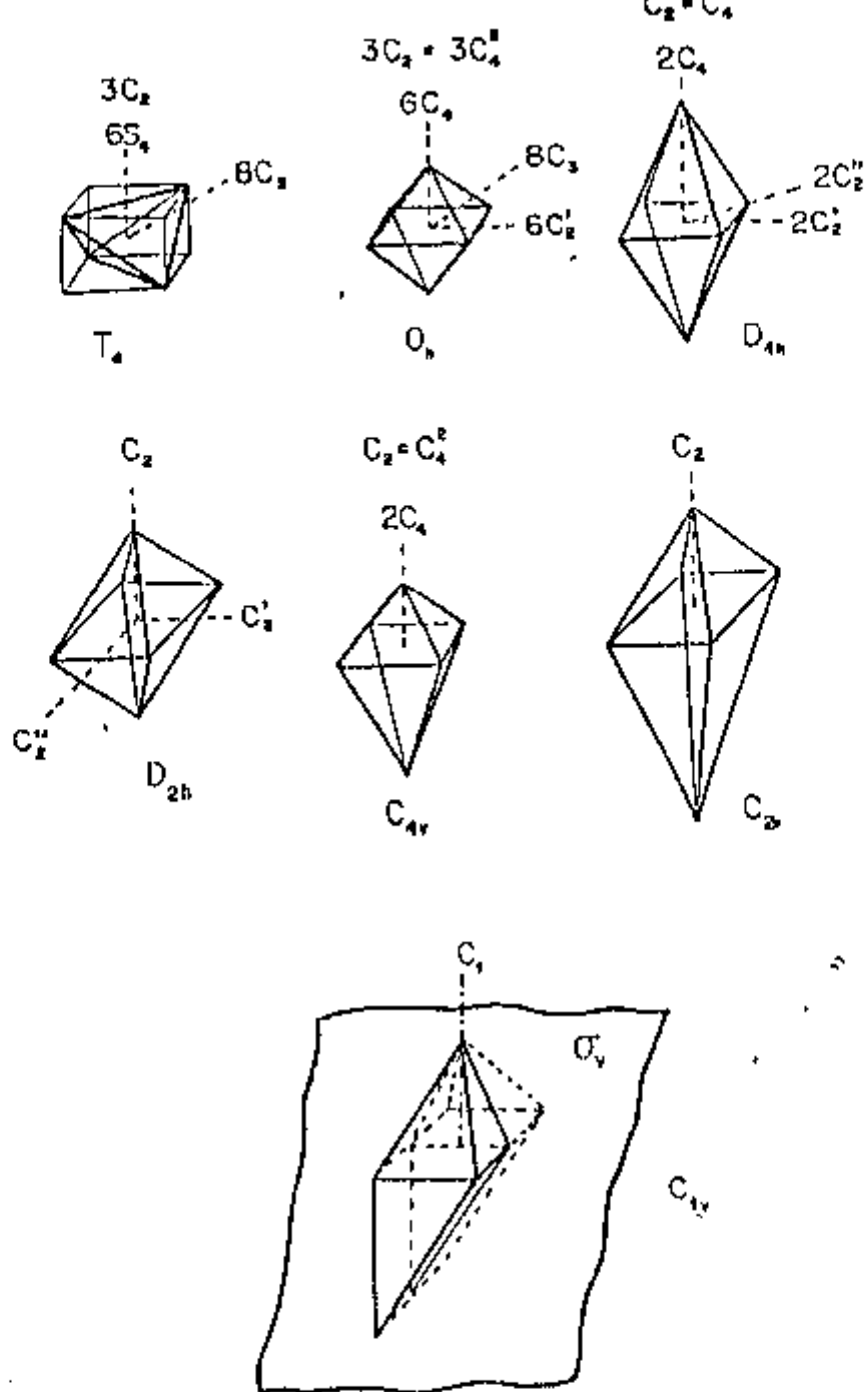


FIG.17 - Alguns sólidos representando grupos de simetria, cujas siglas estão logo abaixo de cada desenho. Estão esquematizadas apenas as operações de rotação, e seus respectivos eixos.

As demais colunas são encabeçadas pelas operações de simetria existentes no grupo. Cada coluna representa uma classe de operações, e os coeficientes que aparecem em cada operação (ex.  $2C_2$ ) indicam o  $n^{\circ}$  de modos que pode ser aplicada a operação (ex.  $2C_2$  indica que há dois eixos de rotação  $\phi=\pi$  diferentes no corpo).

A intersecção de cada linha (representação) com cada coluna (operação) leva a um caracter associado. Devemos nos lembrar que o caracter de uma representação associado a uma dada operação de simetria é o traço de todas as matrizes-representação possíveis (relacionadas entre si através de transformações unitárias). Os traços destas matrizes são iguais entre si, de modo que o caracter fica invariante sob tais transformações.

As colunas de caracteres da tabela formam um conjunto de vetores ortogonais entre si. Esta relação de ortogonalidade permite a construção de uma tabela completa, como aquela gerada pelo produto direto de dois grupos (ex.  $C_{4h} = C_4 \times I$ ).

E.4) Aplicação: desdobramento dos níveis de um átomo, circundado por campo cristalino.

Consideremos como exemplo um aglomerado de  $NaCl$ , onde um átomo de sódio (ou cloro) possui como vizinhos imediatos os átomos de cloro (ou sódio). Tal aglomerado possui a forma geométrica de um octaedro, devido ao fato de a rede ser do tipo cúbica de face centrada (FCC). As operações de simetria do octaedro classificam-no como pertencendo ao grupo  $O_h$  (vide a tabela de caracteres - TAB.6).

A questão é saber para qual representação irredutível do grupo  $O_h$  os orbitais s,p,d, etc. do átomo central formam base; em

outras palavras, estes orbitais transformam-se segundo quais representações irredutíveis do grupo?

Para o orbital s, usamos a expressão (16), com  $\ell=0$ :

$$\chi^{\ell=0}(\alpha) = \frac{\text{sen}(1/2)\alpha}{\text{sen}(\alpha/2)} = 1 \quad (16A)$$

Teremos sempre para os orbitais s,  $\chi(\alpha) = 1$ , independentemente da rotação  $\alpha$ , que exprime a operação de simetria realizada. Na tabela do grupo  $O_h$  (e de qualquer grupo), a representação que possui todos os caracteres iguais a 1 é a  $a_{1g}$ . Portanto, o orbital s transforma-se segundo a representação  $a_{1g}$  do grupo  $O_h$ . Dado que esta representação corresponde a um nível monoelétrônico não degenerado (v. sec. E.3), observa-se que o orbital s nunca se quebra sob efeito do campo cristalino, qualquer que seja a sua simetria.

Agora consideremos o caso do orbital p ( $\ell=1$ )?

$$\chi^{\ell=1}(\alpha) = \frac{\text{sen}(3/2)\alpha}{\text{sen}(\alpha/2)} \quad (16B)$$

As operações do grupo  $O_h$  (pela definição da sec. E.2) correspondem às seguintes rotações:

$$E \rightarrow \alpha=0, \quad \chi^{\ell=1}(E) = \frac{\text{sen}(1+1/2)0}{\text{sen}(0/2)} \rightarrow 3,$$

$$C_3 \rightarrow \alpha=120^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(C_3) = \dots = 0,$$

$$C_2 \rightarrow \alpha=180^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(C_2) = \dots = -1,$$

$$\sigma_d = C_2 \times I \rightarrow \alpha=180^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(\sigma_d) = 1,$$

$$\sigma_h = C_2 \times I \rightarrow \alpha=180^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(\sigma_h) = 1,$$

$$\begin{aligned}
C_4 \rightarrow \alpha=90^\circ, & \quad \chi^{\ell-1}(C_4) = 1, \\
C_4^2 = C_2 \rightarrow \alpha=180^\circ, & \quad \chi^{\ell-1}(C_4^2) = -1, \\
I \quad (x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z) & \quad \chi^{\ell-1}(I) = (-1)^\ell \cdot \chi^{\ell-1}(E) = -3, \\
S_4 = C_4 \times \sigma \rightarrow \alpha=90^\circ, & \quad \chi^{\ell-1}(S_4) = (-1)^\ell \cdot \chi^{\ell-1}(C_4) = -1, \\
S_6 = C_3 \times \sigma \rightarrow \alpha=120^\circ, & \quad \chi^{\ell-1}(S_6) = (-1)^\ell \cdot \chi^{\ell-1}(C_3) = 0.
\end{aligned}$$

Com estes resultados, monta-se uma tabela de caracteres para a representação do orbital p nesta simetria de campo cristalino (TAB.7).

Deseja-se saber quais classes de operações de simetria  $\Gamma(p)$  contém. Nota-se que  $\Gamma(p)$  é redutível, i.é, pode ser expressa como combinação linear das representações do grupo  $O_h$ . Os coeficientes de cada classe do grupo que formam  $\Gamma(p)$  são dados por

$$n_\gamma = \frac{1}{g} \sum_{j=1}^p N_{C_j} \chi_j^\Gamma \chi_j^{\ast\gamma} \quad (18)$$

em que:

$n_\gamma$  = coeficiente da classe  $\gamma$ ,

$g = n^0$  de classes de simetria que o grupo possui,

$N_{C_j} = n^0$  de elementos da j-ésima classe (coeficiente das classes que estão ao alto da tabela),

$\chi_j^\Gamma$  = carácter da j-ésima classe da representação  $\Gamma(p)$  que acabamos de determinar,

$O_h$	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	I	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$a_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$a_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$e_g$	2	2	-1	0	0	2	2	-1	0	0
$t_{1g}$	3	-1	0	-1	1	3	-1	0	-1	1
$t_{2g}$	3	-1	0	1	-1	3	-1	0	1	-1
$a_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$a_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$e_u$	2	2	-1	0	0	-2	-2	1	0	0
$t_{1u}$	3	-1	0	-1	-1	-3	1	0	1	-1
$t_{2u}$	3	-1	0	1	1	-3	1	0	-1	1
$\Gamma(p)$	3	-1	0	1	1	-3	1	0	1	-1

TAB. 7 - Tabela de caracteres do grupo  $O_h$  e da representação do orbital p neste grupo.

$O_h$	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6S_4$	$6\sigma_d$	I	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6C_4$	$6C_2$
$\Gamma(d)$	5	1	-1	-1	1	5	1	-1	-1	1

TAB. 8 - Tabela de caracteres para a representação do orbital d no grupo  $O_h$ .

$\chi_j^\gamma$  = caracter da  $j$ -ésima classe da representação irredutível  $\gamma$  (linhas da tabela de caracteres).

Como resultado encontramos que o coeficiente  $n_j=1$  para a representação  $t_{2u}$ , e é nulo para as demais representações do grupo  $O_h$ .

$$\Gamma(p) = t_{2u} \quad (19)$$

E, como visto anteriormente, para o orbital  $s$ ,

$$\Gamma(s) = a_{1g} \quad (20)$$

Suponhamos agora que o átomo central seja um metal de transição. O orbital de valência é o  $d$  ( $\ell=2$ ). Construindo a tabela de caracteres para a representação  $\Gamma(d)$  vs. classes do grupo  $O_h$  (poderia ser qualquer outro grupo de simetria, mas aqui estamos supondo que este metal de transição seja uma impureza substitucional no cristal de NaCl - veja TAB.8).

Reduzindo-se esta representação nas irredutíveis do grupo, teremos

$$n_j = 1 \text{ para as representações } e_g \text{ e } t_{2g},$$

$$n_j = 0 \text{ para as demais.}$$

Segue-se que

$$\Gamma(d) = e_g + t_{2g} \quad (21)$$

ou seja, um metal de transição ( $\ell=2$ ) sujeito a um campo octaédrico deve se desdobrar em  $e_g$  e  $t_{2g}$ .

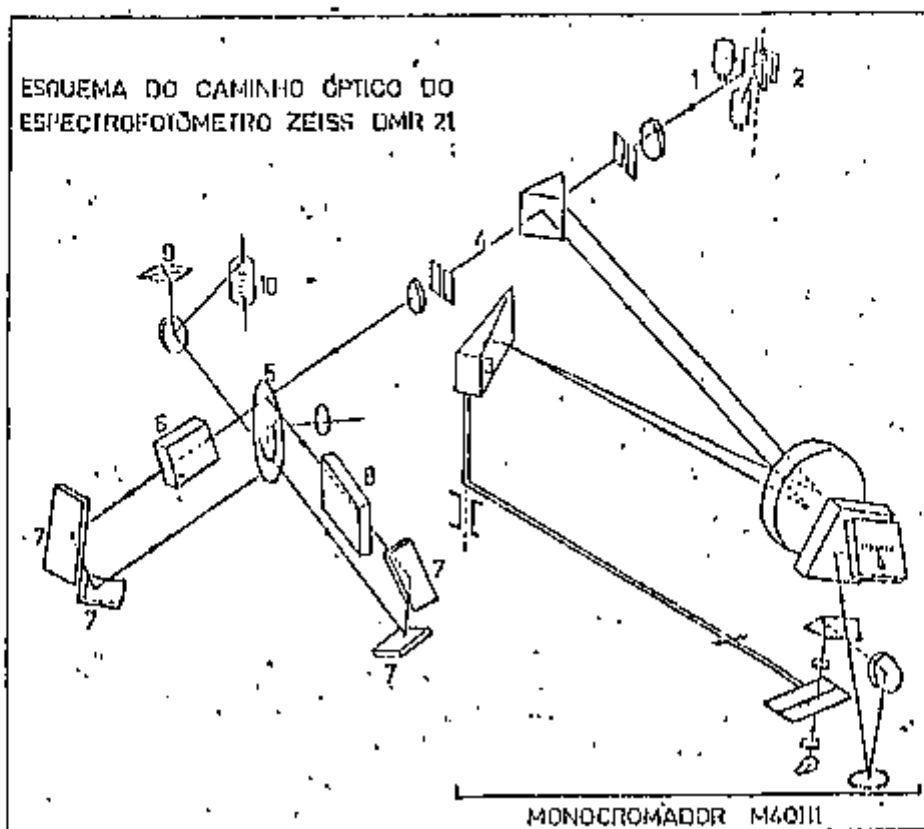
Esta série de exemplos fornece uma base de procedimentos a serem adotados para analisar os nossos resultados experimentais.

## A) EQUIPAMENTO

Para as medidas de absorção óptica do espodumênio e do topázio foi utilizado o espectrofotômetro modelo DMR 21 da Carl Zeiss, na faixa de 4000 a 50000  $\text{cm}^{-1}$  (0,5 a 6,2 eV). Este aparelho utiliza o sistema de duplo feixe, e é equipado com o monocromador M4QIII com prisma de quartzo. As fontes de luz empregadas foram: uma lâmpada incandescente de filamento de tungstênio para a região de 4000 a 30000  $\text{cm}^{-1}$  (0,5 a 3,7 eV) e lâmpada de deutério para luz UV acima de 30000  $\text{cm}^{-1}$ . O sistema de detecção utiliza uma célula fotocondutora de PbS para radiações no intervalo de 4000 a 13500  $\text{cm}^{-1}$  (0,5 a 1,7 eV) e fotomultiplicadora para radiações acima de 13500  $\text{cm}^{-1}$ .

Com o sistema de duplo feixe (FIG. 18), o feixe inicial é desviado alternadamente em duas direções por meio de um espelho semi-circular rotativo. Um dos feixes desviados atravessa a amostra e o outro um meio de referência (p.ex. o próprio ar). As pulsações de luz nos dois percursos estão defasadas entre si, de modo que os detectores recebam a radiação de um feixe por vez, a intervalos de 1/100 seg. Os detectores transformam estes feixes em sinais elétricos proporcionais às suas intensidades. Estes sinais, após passarem por um comparador, chegam ao sistema elétrico do registrador.

Nas medidas de transmitância, é registrada a relação direta entre as intensidades dos feixes amostra e referência (0 a 100%), e nas medidas de absorbância, tal relação é



1-lâmpadas de tungstênio e deutério. 2-espelho móvel 3-prisma de quartzo 4-feixe monocromático 5-espelho duplo semi-circular rotatório 6-amostra de referência 7-espelhos esféricos 8-amostra 9-detector de PbS fotocondutor. 10-detector de célula fotomultiplicadora.

FIG.18 - Trajeto óptico do espectrômetro Zeiss DMR-21.

2-1. Fenda de saída do monocromador.

2-2. Gerador de pulso de sincronia.

2-3. Compartimento da amostra.

2-4. Setor espelhado giratório.

2-5. Compartimento de referência.

2-6. Espelho refletor móvel.

2-7. Feixe luminoso à fotomultiplicadora ou à célula fotoelétrica (selecionado pelo espelho 2-6).

$$\text{Absorbância} = \log \left( \frac{1}{\text{Transmitância}} \right) \quad (22)$$

Isto corresponde a Absorb.=0 se Transmit.=1 e Absorb. $\rightarrow \infty$  se Transmit. $\rightarrow 0$ . O espectrofotômetro DMR 21 é limitado nas medidas de absorbância, cujo alcance é  $0 < \text{Absorb.} < 2$ .<sup>35</sup>

Para tratamento térmico, utilizamos um forno da Foriabo Ltda, de 3 kW de potência e 1200°C de temperatura máxima.

As medidas de absorção óptica para o quartzo foram extraídas do trabalho de Sigel<sup>36</sup>, cujas técnicas são descritas a seguir.

O quartzo cristalino é visualmente transparente (em secções finas desde 3700 a 67000  $\text{cm}^{-1}$  - 0,46 a 8,3 eV). No intervalo espectral 10000 a 47000  $\text{cm}^{-1}$  (1,24 a 5,8 eV) foi utilizado um espectrômetro Cary 14, e na região de 44000 a 69000  $\text{cm}^{-1}$  (5,5 a 8,5 eV) a absorbância e a reflectividade foram obtidas em vácuo, por um aparelho Mc Pherson, modelos 235 e 225 respectivamente. O arranjo deste aparato está descrito na FIG. 19.

As medidas no berilo morganite foram executadas pela Prof<sup>a</sup>. Ana Regina Blak na Universidade Estadual de Oklahoma (EUA), no laboratório do Prof. S.W.S. McKeever, utilizando um espectrofotômetro Cary modelo 5, com leitura na faixa espectral de  $\lambda = 190$  a 350 nm. As medidas nas amostras tratadas termicamente foram feitas no Carl Zeiss DMR-21 descrito acima, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

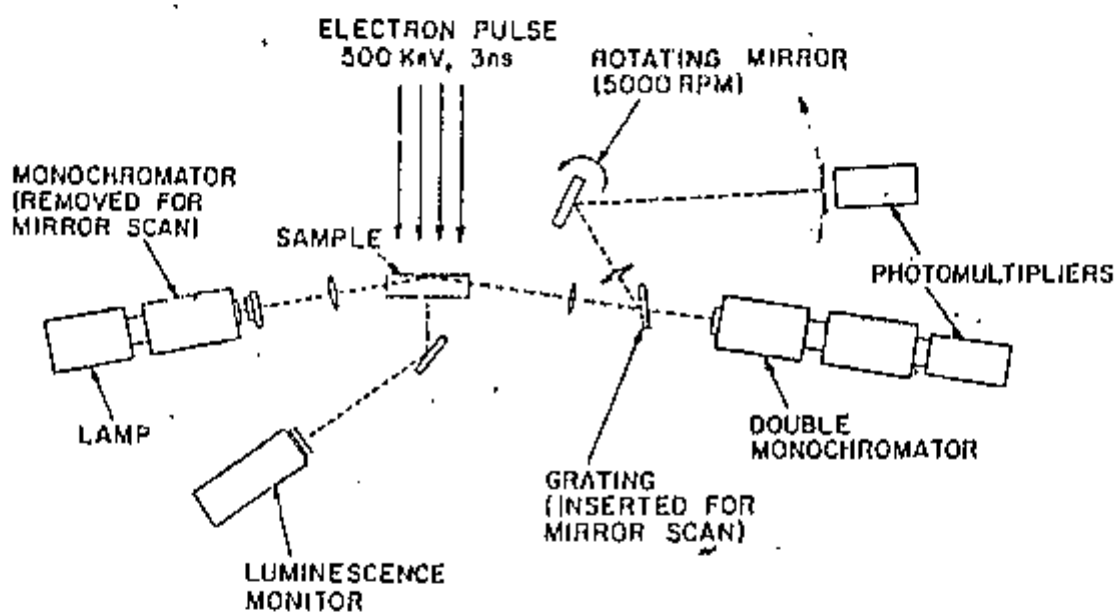


FIG.19 - Esquema do aparato usado para medidas de absorção e emissão. O sistema permite medidas ponto-a-ponto ou varredura. (Extraído do artigo de Sigel).

i) Quartzo: Os dados foram obtidos tanto de amostras preparadas sinteticamente por E. Lell, na Bausch & Lomb Inc., como de amostras naturais do Brasil.<sup>37</sup>

ii) Espodumênio: Os cristais naturais foram cortados com serra diamantada Buehler de espessura 0,012", acoplada ao sistema automático Isomet. Foram preparados dois tipos de amostras:

a) lâminas delgadas, de espessuras entre 0,5 e 0,8 mm para medidas na região U.V., cortadas tanto perpendicular como paralelamente ao eixo c.

b) paralelepípedos, para medidas no visível. Os cortes foram feitos em faces perpendiculares ao eixo c. Usualmente, as dimensões ao longo de c eram 10 mm, altura 8 mm e largura 4 mm, esquematizadas na FIG. 20.

Após o corte, as amostras foram lixadas (lixas d'água 320, 400 e 600) e polidas com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de granulação 5  $\mu\text{m}$ , seguida de polimento com alumina, granulação 0,5  $\mu\text{m}$ .<sup>38</sup>

iii) Berilo: As medidas foram efetuadas em lâminas finas, seccionadas com serra diamantada da Buehler Co., de 0,012" de espessura, acoplada ao sistema Isomet. As secções foram orientadas no plano ac, utilizando-se a morfologia externa dos cristais. Para o polimento óptico, utilizou-se pasta de diamante de granulação variável de 1 a 15  $\mu\text{m}$ . As espessuras das amostras variaram de 0,2 a 0,9 mm após o polimento.<sup>39</sup>

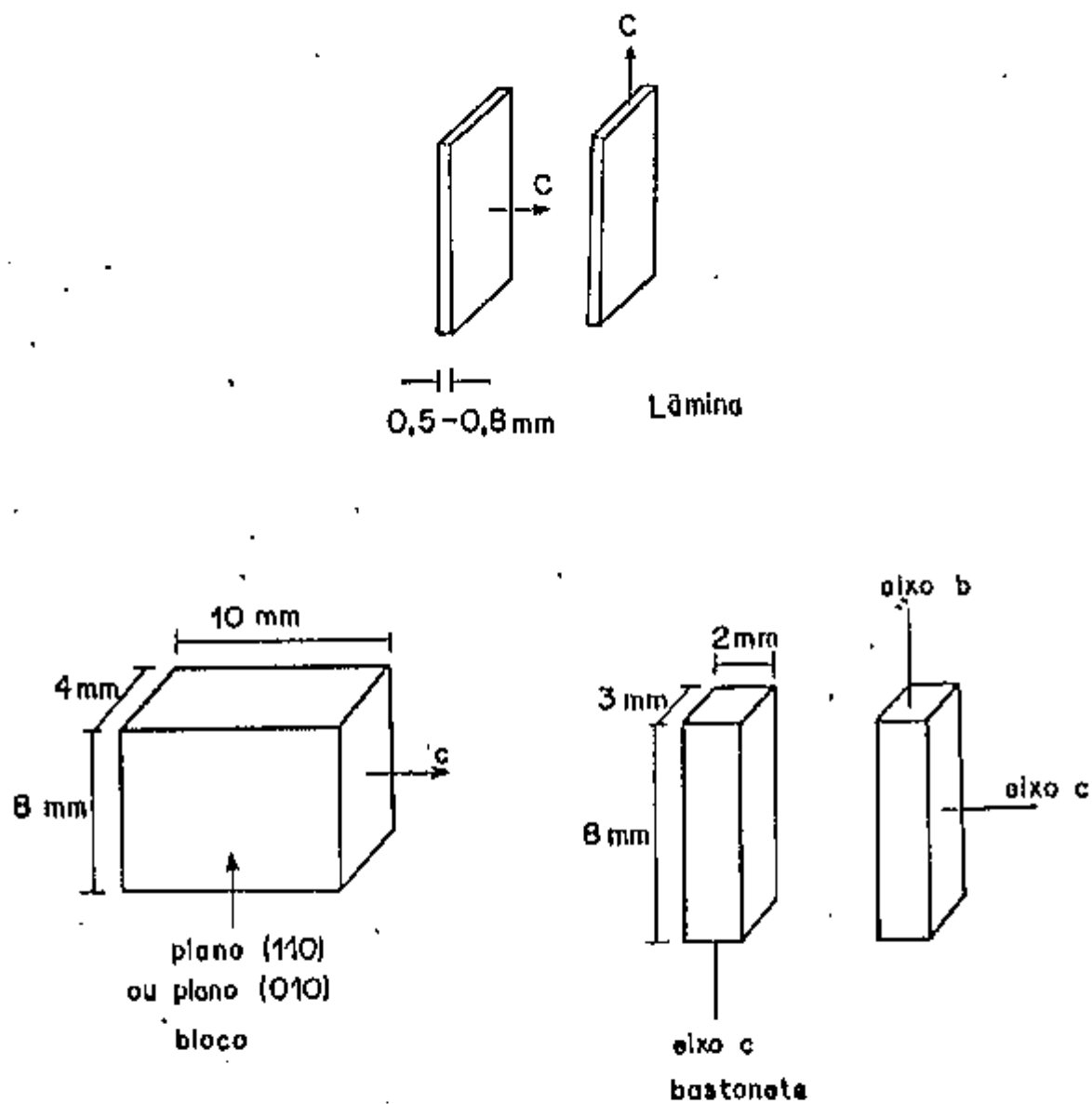


FIG.20 - Preparação das amostras de espodumênio.

iv) Topázio: No topázio, as medidas de absorção óptica foram realizadas paralelamente ao eixo c, ou seja, perpendicular aos planos de clivagem. As amostras foram clivadas em lâminas de espessura entre 0,4 e 1,0 mm, cuja absorptividade está ao alcance do Zeiss DMR 21. Devido à clivagem perfeita do topázio, tais faces de clivagem eram perfeitamente lisas, dispensando o uso de qualquer polimento posterior. Estas lâminas possuíam secção transversal à clivagem de 4 a 30 mm<sup>2</sup>, e contornos irregulares, uma vez que bastavam as medidas paralelas ao eixo c.

As lâminas de topázio obtidas eram fixadas em um porta-amostras consistindo também de lâminas de latão de dimensões 60 x 15 x 1 mm, para encaixe no porta-amostras principal do espectrômetro Zeiss, com orifícios (janelas ópticas) circulares de diâmetro 2,0 mm. Um par destes porta-amostras, idênticos entre si, foi utilizado, um para o feixe-referência e outro para o feixe-amostra. As amostras foram fixadas neste último através de fita adesiva dupla-face 3M, colocada ao redor do orifício óptico da lâmina porta-amostras (Fig. 21).

#### Tipos de amostras utilizadas:

Quartzo: naturais e sintéticas.

Espodumênio: lilás e incolores.

Berilo: Azul-claro, verde-claro, incolor e rosa.

(Analisamos os dados deste último).

Topázio: Marrom (irradiado) e incolor.

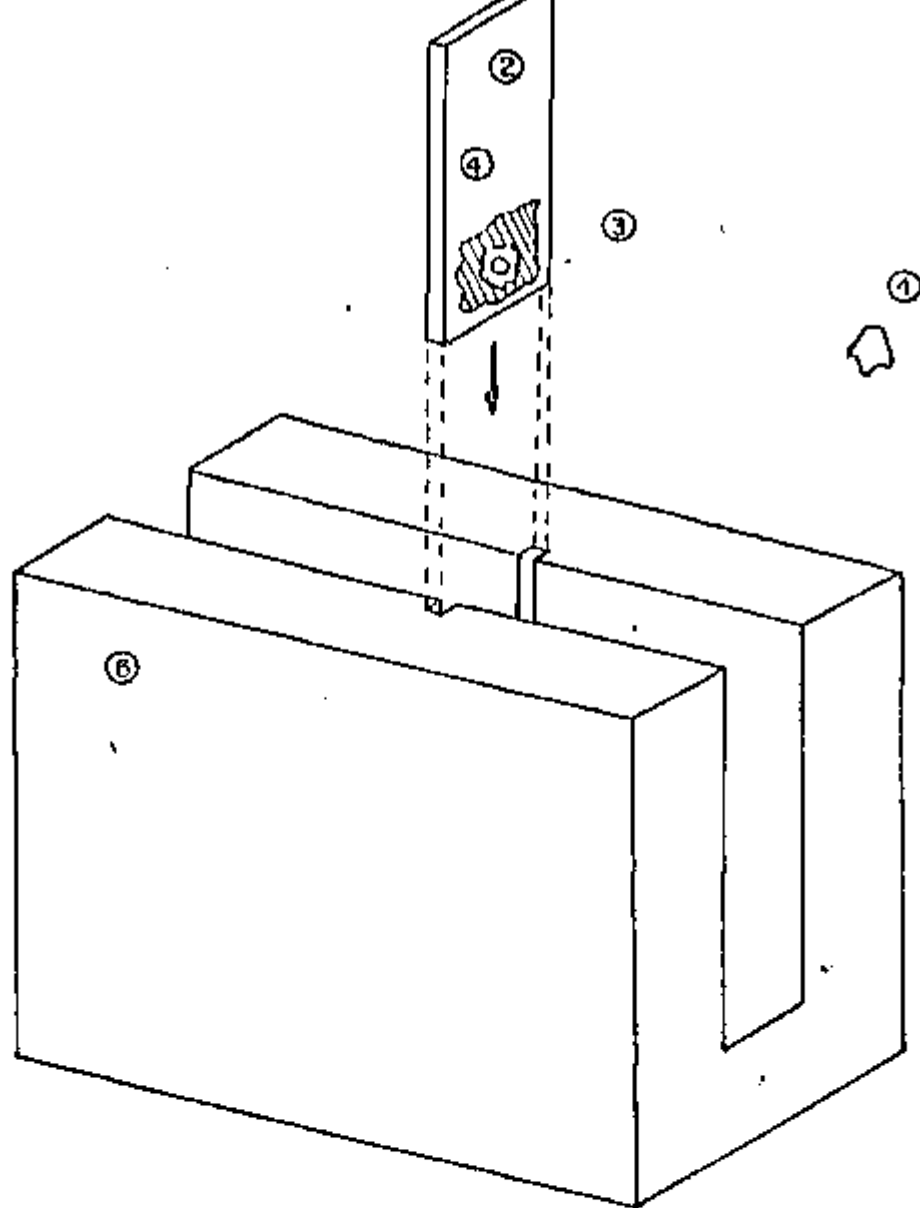


FIG.21 - Representação esquemática do compartimento de amostras do Zeiss DMR-21.

1. Amostra em lâmina de espessura 0,5 mm e área 10 mm<sup>2</sup>.
2. Porta-amostras.
3. Orifício,  $\varnothing$  2 a 3 mm.
4. Fita adesiva dupla-face.
5. Compartimento para amostras do Zeiss DMR-21.

### C) IRRADIAÇÃO E AQUECIMENTO

Todos os processos de irradiação foram realizados à temperatura ambiente, como também todas as medidas de absorção óptica. O processo de tratamento térmico utilizado foi o "quenching" das amostras —, resfriamento rápido, voltando à T ambiente, para medidas de absorção.

#### i) Quartzo:

O espectro analisado neste trabalho foi extraído do artigo de Sigel<sup>40</sup>, onde as amostras de quartzo estão dopadas com um elemento alcalino (no caso, Na), na concentração 0,05% mol. A inclusão de alumínio provoca aumento nas linhas no visível e UV próximo, afetando pouco as linhas E<sub>1</sub>' e E<sub>2</sub>' (pelo grande crescimento de uma linha B vizinha), e não afetando a linha localizada em 7,6 eV. (FIG. 22).

#### ii) Espodumênio<sup>41</sup>

Irradiação: Foram empregados raios  $\gamma$  de uma fonte de Co<sup>60</sup> da Embrarad S.A. Amostras lilás e incolores apresentaram coloração uniforme esverdeada, após doses da ordem de 0,1 Mrad.<sup>42</sup> Foram feitas observações num intervalo de doses de 8 krad a 10 Mrad. Analisamos apenas os espectros de espodumênio irradiado com 0,2 e 0,5 Mrad, para observar o efeito nas linhas UV (FIG. 23). A irradiação fazia-se acompanhar de uma forte luminescência amarelo-alaranjada, que persistia por alguns minutos à temperatura ambiente, com intensidade gradativamente reduzida. Para evitar esta interferência nas leituras de absorção óptica, estas foram feitas ao menos 12 h após o término da irradiação.

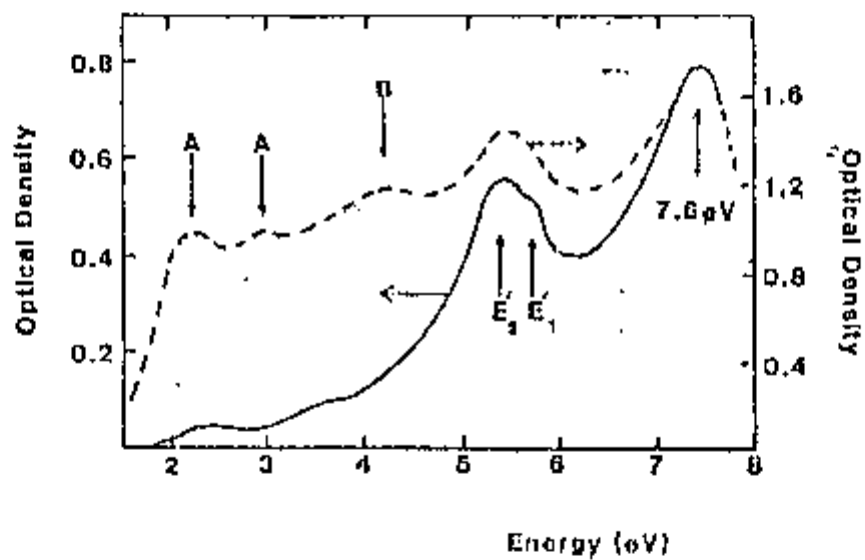


FIG.22 - Absorção óptica no quartzo "dopado". Linha cheia: 0,05% mol de sódio. Linha interrompida: 0,05% mol de sódio + alumínio.

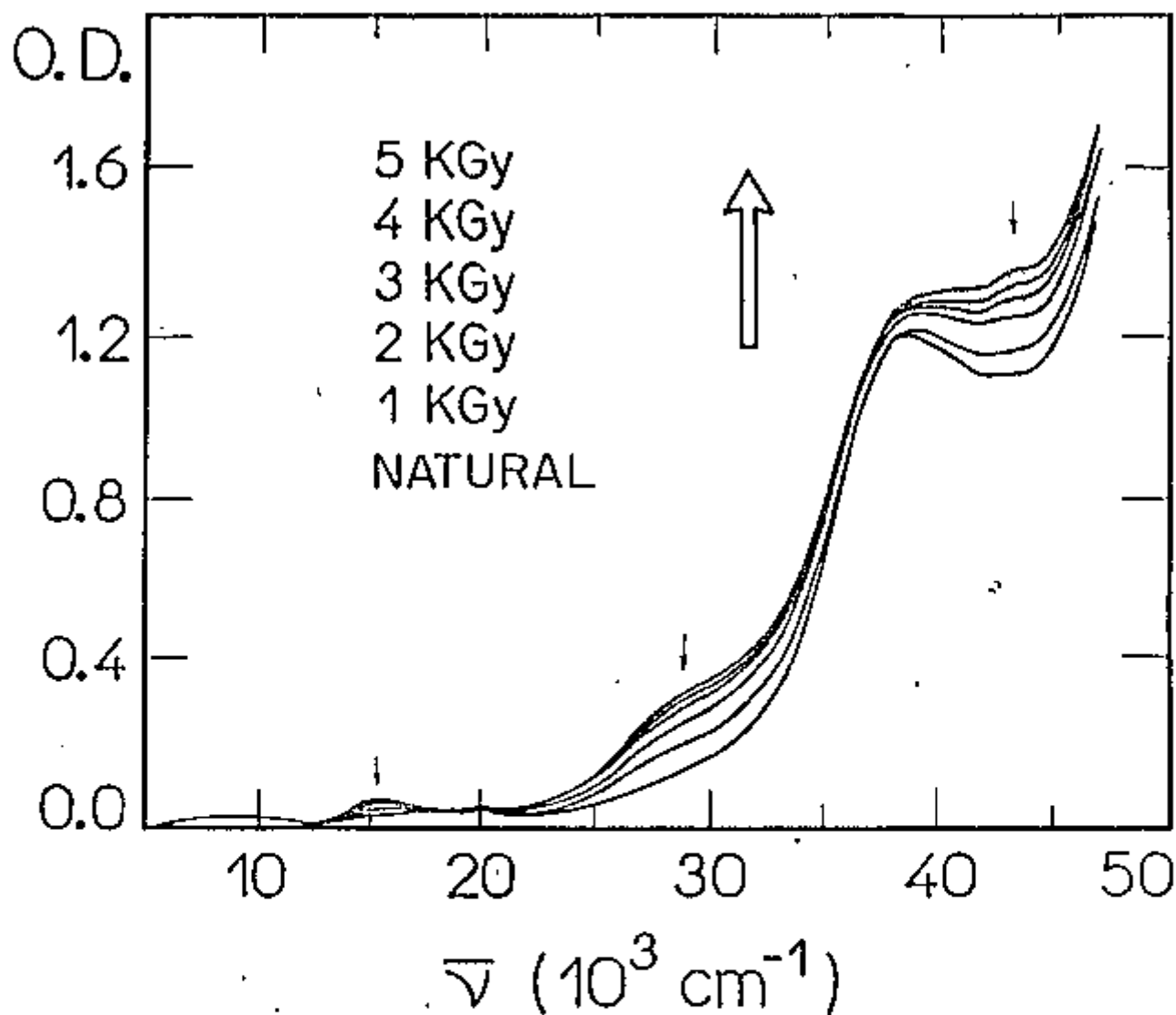


FIG.23 - Efeito da irradiação com raios  $\gamma$  no espectro do espodumênio. 1 KGy = 0,1 Mrad.

**Aquecimento:** As amostras irradiadas perderam a coloração por aquecimento a 400°C por alguns minutos tornando-se incolores. Houve o desaparecimento de todas as linhas na região visível, mantendo-se a absorção no ultravioleta praticamente inalterada. A amostra lilás mostrou um esvaziamento de todas as linhas, exceto a linha situada em  $\approx 38500 \text{ cm}^{-1}$ , como se mostra na FIG. 13.

### iii) Berilo:<sup>43</sup>

Foram efetuadas medidas em amostras naturais de berilo morganita (rosado), na região entre 30000 e 48000  $\text{cm}^{-1}$  (U.V.). A coloração natural deve ser causada pela história geológica do material, ao sofrer irradiação ao longo de milhões de anos, resultando em linhas de absorção estruturais, bem como linhas provocadas por impurezas.

As mesmas amostras foram submetidas a tratamento térmico a 750°C e posteriormente a 600°C. Escolhemos, para comparar com o berilo natural, medir a absorção em uma amostra tratada a 750°C após 55 h, para eliminação completa das linhas devida a impurezas, e observação das linhas restantes.

### iv) Topázio:

**Irradiação:** Utilizou-se uma fonte de raios  $\gamma$  da EMBRARAD, onde doses de até 4,0 MGy ( $\approx 400 \text{ Mrad}$ ) provocaram uma coloração marrom em amostras brutas de topázio, coloração esta que observamos não ter sido uniforme, resultando em alguns casos em estrias de intensidade diferente ao longo do eixo c.

**Aquecimento:** Foi realizado tratamento térmico inicialmente a  $\approx 200^{\circ}\text{C}$ , durante alguns minutos para extinção das linhas devidas a impurezas (*annealing*). Posteriormente, a amostra foi submetida a  $800^{\circ}\text{C}$  durante 42 h.

Finalmente, foi efetuado tratamento térmico a  $600^{\circ}\text{C}$  durante 190 h, com algumas sequências de intervalos de 1 h com rápido esfriamento, para observação das linhas de absorção.

## i) Quartzo:

A importância de se observar o espectro de absorção óptica do quartzo, para o nosso trabalho, é pela sua estrutura: tetraedros de  $\text{SiO}_4$  ligados entre si, sem qualquer outro elemento químico pertencendo à rede (exceto defeitos da rede, é um silicato puro).

O espectro de absorção óptica do quartzo, extraído do artigo de Sigel, foi decomposto como soma de gaussianas, cujos parâmetros se encontram na TAB.9.

As linhas mais intensas são as de nº 3, 4, 6 e 7 da tab. 9. Sigel atribuiu as linhas  $46600 \text{ cm}^{-1}$  e  $43600 \text{ cm}^{-1}$  aos centros  $E'_1$  e  $E'_2$  respectivamente. O critério usado para resolução de linhas  $|\nu_{01} - \nu_{02}| > \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2$  não permitem resolver estas duas linhas; estamos adotando a atribuição de Sigel com valores não exatamente sugeridos em seu artigo, mas muito próximos a eles, de modo que correspondam a um bom ajuste em todo o espectro. Tal diferença surge devido ao fato de que o "big tail" da linha em  $59900 \text{ cm}^{-1}$  (muito intensa) pode deslocar ligeiramente o pico das linhas  $E'_1$  e  $E'_2$  em relação à posição observada, examinando-se visualmente o espectro da FIG. 22.

Conforme observamos anteriormente, o espectro tracejado desta mesma figura revela um intenso crescimento das linhas chamadas A e B. Este intenso crescimento deve-se à dopagem com alumínio. Nota-se também pouco crescimento das linhas  $E'_1$  e  $E'_2$  e nenhuma alteração da linha 7,6 eV. Um exame mais atento mostra que esta linha não possui seu pico localizado em 7,6 eV, mas em uma

Banda n <sup>o</sup>	1	2	3	4	5	6	7
I <sub>0</sub>	0,05	0,07	0,15	0,54	0,04	0,21	0,79
ν <sub>0</sub> (10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> )	20,2	27,4	35,1	43,6	46,6	51,1	59,9
Δν (10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> )	2,4	3,2	4,1	4,0	1,1	3,2	5,7

TAB. 9 - Decomposição em bandas gaussianas do espectro do quartzo.

posição  $7,0 \leq E \leq 7,5$  eV. Nosso ajuste atribuiu  $\nu_0 = 59900$  cm<sup>-1</sup> ( $E = h\nu_0 = 7,4$  eV). Supusemos que as linhas E<sub>1</sub>' e E<sub>2</sub>' não crescem, mas são fortemente afetadas pelo intenso crescimento da linha B, situada em  $\approx 33000$  cm<sup>-1</sup> (4,1 eV). Esta inclusive cobre totalmente a linha 35100 cm<sup>-1</sup> (4,3 eV), tornando-a invisível à decomposição espectral.

Devemos chamar a atenção ao fato de que o Al que aparece no quartzo é impureza; nos outros silicatos, faz parte da estrutura da rede. Portanto, o papel do Al modifica-se, sendo integrante da rede, sua contribuição está no tamanho do "band gap". Já o Al impureza comparece com níveis no interior do "gap".

#### ii) Espodumênio:

Dos experimentos de A. S. Ito com o espodumênio, selecionamos aqueles que consistem em irradiação com raios γ e aquecimento a 400°C. Dentre um conjunto de irradiações, com doses

variáveis entre 0,1 e 0,5 Mrad<sup>44</sup>, escolhemos para análise espectral as curvas de amostras aquecidas a 400°C, amostras naturais e irradiadas com 0,2 Mrad e 0,5 Mrad (FIG. 23). Tais curvas apresentaram uma nítida evolução das linhas, onde a decomposição espectral obtida está na TAB. 10.

Conforme ressaltamos antes, o aquecimento diminui e até em alguns casos elimina as linhas responsáveis pela cor, atribuídas a impurezas e átomos intersticiais.

As 8 linhas adicionais, mostradas na TAB. 10 foram obtidas subtraindo-se o ajuste teórico das 4 linhas feito no espodumênio aquecido a 400°C do espectro do espodumênio natural.

A irradiação provoca alteração na intensidade das linhas. Nenhuma delas foi completamente eliminada, mas decresceram de acordo com relações de intensidade definidas (TAB 10). Estes resultados nos permitem concluir, após análise das intensidades de cada linha, que as mesmas podem ser agrupadas de acordo com a relação de crescimento em função da irradiação. Em cada grupo, as linhas mantêm a mesma relação de intensidades entre si - veja TAB. 11.<sup>45</sup> Tomando-se a intensidade de uma delas como padrão de normalização (intensidade relativa 1), foi verificado que as linhas pertencentes ao mesmo grupo mantêm as intensidades indicadas relativamente à linha padrão, independentemente da temperatura. Em outras palavras, são linhas que crescem com T juntas, mantendo a intensidade relativa entre si. Classificamos estas linhas em dois grupos de crescimento com T (TAB. 11).

Banda		←----- I n t e n s i d a d e s ----->			
$\nu_0$	$\Delta\nu$	Aqc. 400°C	Natural	Irr. 0,2Mrad	Irr. 0,5Mrad
15,6	2,0	-	0,03	0,05	0,06
18,6	1,0	-	0,03	0,03	0,06
21,0	2,0	-	0,02	0,03	0,03
28,8	3,3	-	0,11	0,22	0,31
33,4	2,5	-	0,21	0,27	0,36
35,4	1,4	0,13	0,11	0,11	0,11
38,0	2,6	1,28	1,04	1,04	1,04
40,6	1,5	-	0,04	0,08	0,11
41,6	1,9	0,27	0,22	0,22	0,22
43,7	2,8	-	0,27	0,42	0,54
47,5	1,2	-	0,15	0,23	0,30
56,1	9,0	3,60	2,92	2,92	2,92

TAB. 10 - Decomposição em bandas gaussianas ,  
dos espectros do aspodumênio (figs.13 e 23)

## GRUPO I

Banda ( $\nu^* \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	Intensidade relativa
15,6	2
21,0	1
43,7	18
47,5	10

## GRUPO II

Banda ( $\nu^* \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	Intensidade relativa
28,8	2,7
40,6	1,0

---

TAB. 11 - Bandas de absorção óptica existentes no espedunônio e relação de intensidades de acordo com tratamento térmico. Em cada grupo está um conjunto de bandas que mantém a mesma relação de intensidades entre si, independentemente da temperatura.

---

## iii) Berilo:

O berilo morganite apresenta algumas linhas no visível, responsáveis pela sua coloração rosada. No entanto, os dados experimentais apresentados estão na faixa de 29000 a 53000  $\text{cm}^{-1}$  (v. sec. EQUIPAMENTO). Os valores da absorbância nesta região são aproximadamente 10 vezes maiores que na região visível, portanto as linhas relacionadas à cor podem ser desprezadas. O espectro da morganita está na Fig. 24.

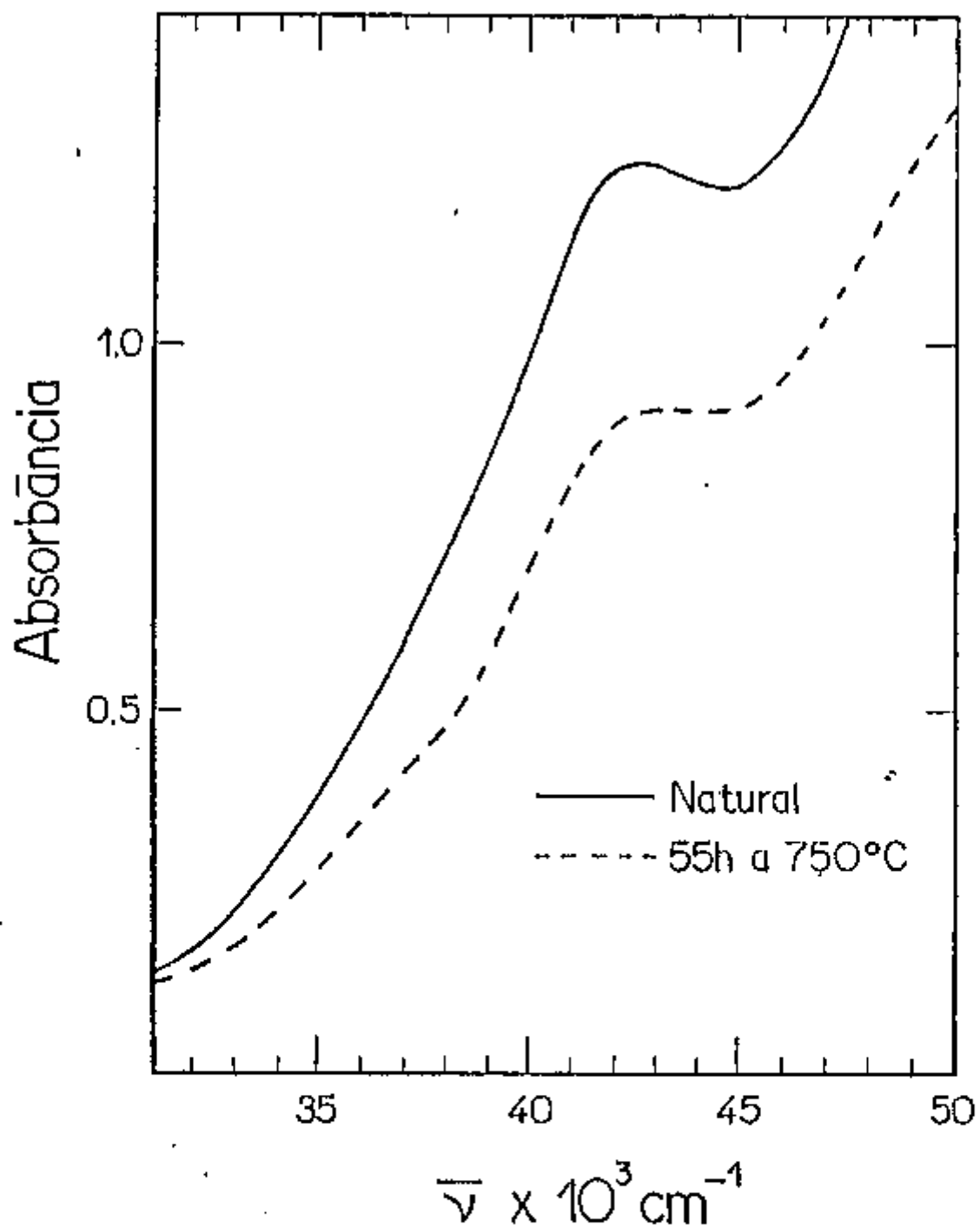


FIG.24 - Espectro do berilo morçanite. Linha cheia: berilo natural. Linha interrompida: tratado termicamente a 750°C durante 55h.

A decomposição espectral em gaussianas resulta em linhas cujos parâmetros estão na TAB. 12. O berilo tratado a 750°C (55 h) apresentou evolução destas linhas, conforme se pode observar nesta mesma tabela.

Seu espectro, após o tratamento, pode ser visto na FIG. 24. Como no espodumênio, houve decréscimo em todas elas. Não foi possível fazer correlação entre as relações de decréscimo de cada linha, embora a relação de intensidades "natural"/"aquecida" para cada uma, esteja entre os valores 1,3 e 1,6.

---

Banda		I n t e n s i d a d e s	
$\nu_0$	$\Delta\nu$	Natural	Aqc. 750°C
35,2	1,8	0,18	0,09
37,4	1,5	0,18	0,11
41,0	2,6	0,54	0,34
43,5	2,7	0,28	0,19
61,0	10,5	3,80	2,80

---

TAB. 12 - Decomposição em bandas gaussianas dos espectros do berilo natural e aquecido.

#### iv) Topázio:

Annealed: O topázio aquecido a 200°C tornou-se incolor. A análise espectral resultou nas linhas relacionadas na TAB. 13. Este espectro está na FIG. 25.

Aquecido: Efetuado tratamento térmico a 600°C por 200 h. As linhas da tabela acima, após ajuste, apresentaram novos parâmetros.

Notamos que o aumento da temperatura de 200 para 600°C provocou o desaparecimento completo das linhas situadas em 34000 e 47500  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que as linhas restantes permaneceram praticamente estáveis (FIG. 25).

Irradiado: As medidas iniciais foram executadas nestas amostras, antes de passarem pelos tratamentos térmicos descritos na parte experimental. O topázio nesta condição apresentava uma coloração marrom intensa, havendo linhas na região do visível (FIG. 25). A decomposição deste espectro mostra as alterações nas linhas da TAB 13.

Portanto, antes do aquecimento na amostra irradiada, além de haver um maior número de linhas, as que resistiram ao tratamento térmico apresentam aqui uma intensidade mais elevada em relação à amostra aquecida (cerca de 10 a 20%). O "anneal" destas amostras não altera a intensidade de absorção das linhas 38000, 41000, 44400 e 57000  $\text{cm}^{-1}$  (vide valores da tabela 13), mesmo para amostras tratadas a temperaturas muito altas (950°C), enquanto que as linhas 21000, 28000, 34000 e 47500  $\text{cm}^{-1}$  diminuem até a completa extinção.

# TOPAZIO

## Absorcao optica

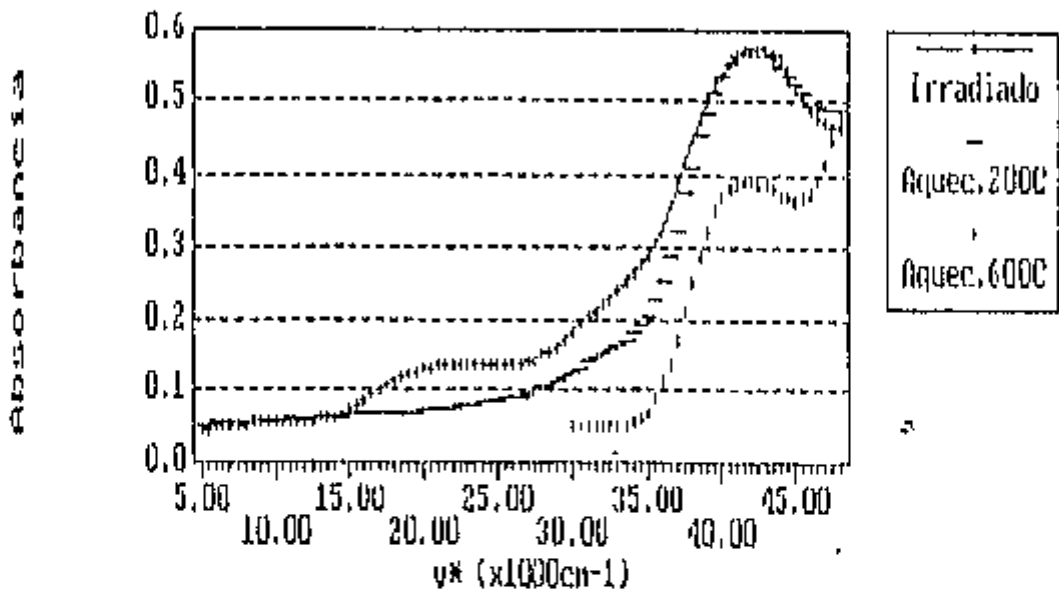


FIG.25 - Espectro de absorção óptica do topázio.

- aquecido a 600°C durante 200 horas,
- aquecido a 200°C durante alguns minutos,
- irradiado, raios  $\gamma$ . Nota-se o aparecimento de bandas no visível (15000 a 25000  $\text{cm}^{-1}$ ). A amostra adquiriu uma coloração marrom intensa.

---

Banda		I n t e n s i d a d e s		
$\nu_0$	$\Delta\nu$	$\lambda_{qc}, 600^\circ C$	$\lambda_{qc}, 200^\circ C$	Irradiado
21,0	4,5	0,00	0,00	0,13
28,0	4,0	0,00	0,00	0,09
34,0	3,5	0,00	0,03	0,23
38,0	1,6	0,10	0,10	0,18
41,0	2,6	0,37	0,37	0,47
44,4	1,9	0,13	0,14	0,17
47,5	2,5	0,00	0,00	0,10
57,0	10,0	0,67	0,62	0,75

---

TAB. 13 - Decomposição em bandas gaussianas dos espectros do topázio.

---

## RESUMO DOS RESULTADOS.

Quadro comparativo entre os espectros dos materiais estudados e linhas atribuídas.

Linha n <sup>o</sup>	Quartzo		Espodum.		Berilo		Topázio	
	$\nu_0$	$\Delta\nu$	$\nu_0$	$\Delta\nu$	$\nu_0$	$\Delta\nu$	$\nu_0$	$\Delta\nu$
1	—	—	15,6	2,0	—	—	—	—
2	—	—	18,6	1,0	—	—	—	—
3	20,2	2,4	21,0	2,0	—	—	21,0	4,5
4	27,4	3,2	28,8	3,3	—	—	28,0	4,0
5	—	—	33,4	3,5	35,2	1,0	34,0	3,5
6 *	35,1	4,1	35,4	1,4	37,5	1,5	38,0	1,6
7 *	43,6	4,0	38,0	2,6	41,0	2,6	41,0	2,6
8	—	—	40,6	1,5	—	—	—	—
9 *	46,6	1,1	41,6	1,9	43,5	2,7	44,4	1,9
10	—	—	43,7	2,8	—	—	—	—
11	51,1	3,2	47,5	1,2	—	—	47,5	3,5
12 *	59,9	5,7	56,1	9,0	61,0	10,5	57,0	10,0

Verificamos que as amostras coloridas apresentam ainda algumas linhas remanescentes, que resistem ao aquecimento, na mesma posição e largura, embora suas intensidades possam variar, e que tais linhas devem comparecer em todos os espectros relativos à mesma amostra.

Se observarmos atentamente o formato dos espectros destes materiais, percebemos grande semelhança entre eles. Detendo-nos melhor nos espectros "annealed", a semelhança é ainda mais flagrante. Tendo já atribuído linhas aos mesmos, e conhecendo a posição delas relativamente ao formato do espectro total, podemos correlacionar cada uma delas em cada material. Por exemplo, a linha intensa situada em  $38000\text{ cm}^{-1}$  no espodumênio corresponde à linha intensa em  $41000\text{ cm}^{-1}$  no topázio, que também corresponde à linha intensa em  $41000\text{ cm}^{-1}$  no berilo, e que está em  $43600\text{ cm}^{-1}$  no quartzo. Tal correspondência é fortemente reforçada pelo fato de que estas linhas resistem muito mais a tratamentos térmicos do que as outras. Podemos estender este raciocínio a todos os espectros, e observar um grupo de linhas que resistem mais ao aquecimento, situadas em posições espectrais análogas em todos os materiais (assinaladas com um \* na tab. anterior). Tomando-se todos os espectros, e procedendo-se a este tipo de análise, chegamos a uma sistematização tal que pode ser visualizada nas FIG. 26 E 27.

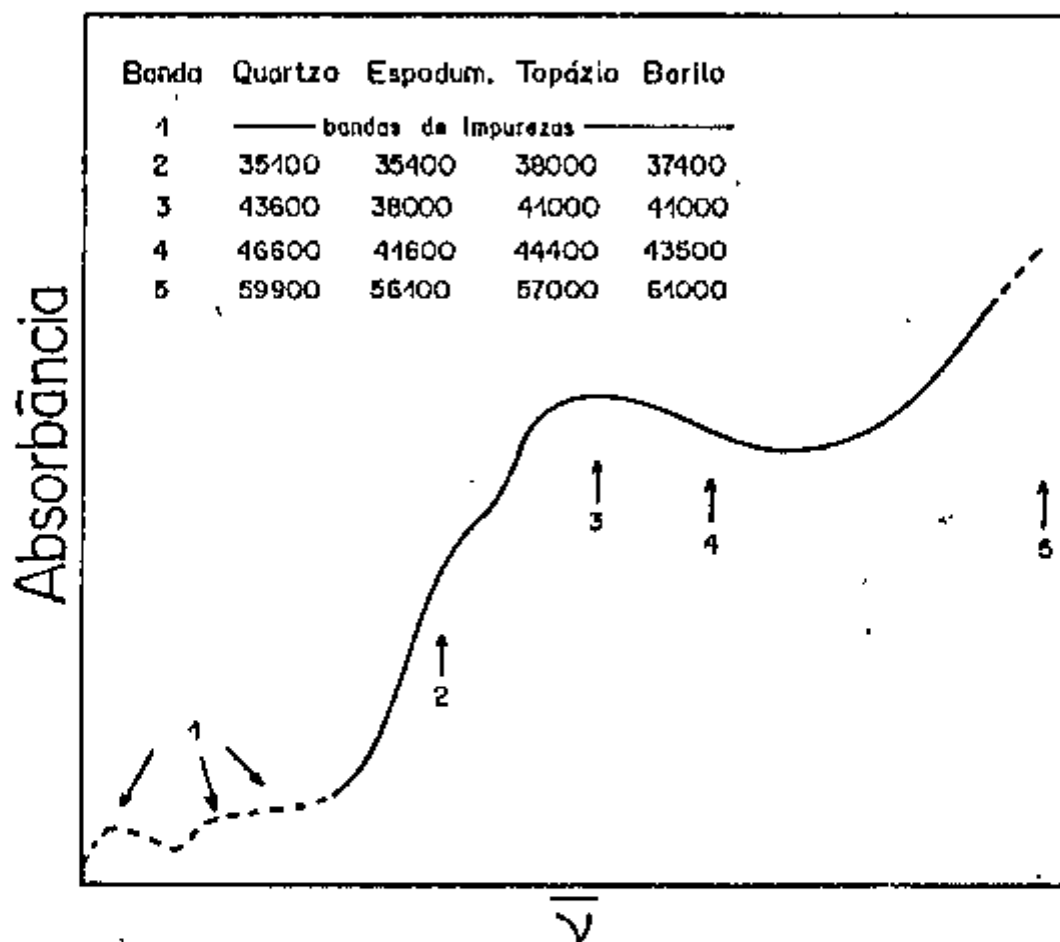


FIG.26 - Espectro de absorção óptica típico dos silicatos, e posição das bandas U.V. em geral. Os valores da tabela estão em  $\text{cm}^{-1}$ .

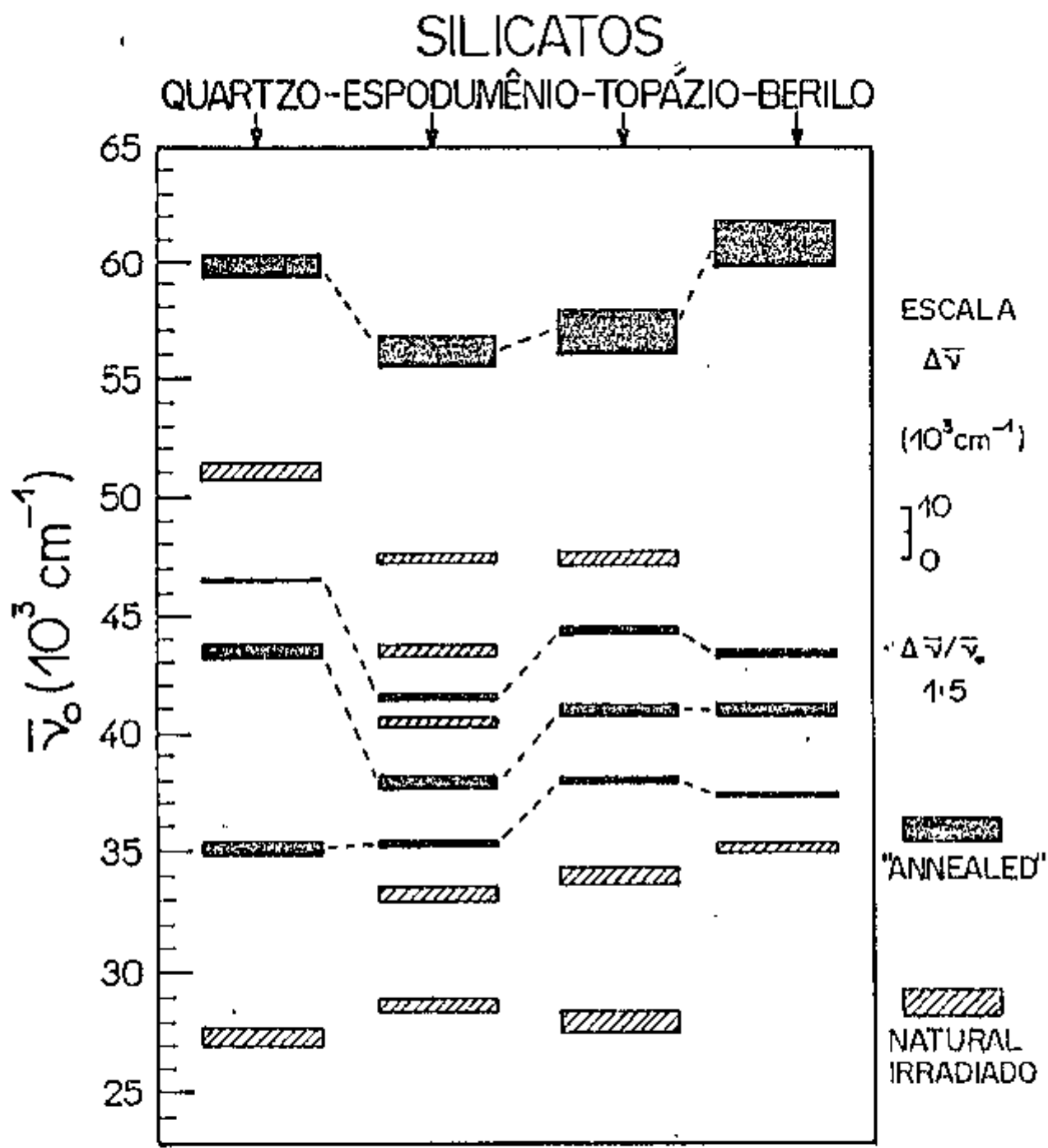


FIG.27 - Esquema das bandas de absorção dos silicatos. Suas posições foram extraídas das tabelas 9 a 18, e suas larguras estão representadas em escala própria.

## A) DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Em seu artigo, Mitchell e Paige<sup>46</sup> sugerem que a linha 5,3 eV ( $E_1'$ ) é devida a elétron e a linha 7,6 eV deve-se a "hole" capturados, e que ambas estão fortemente associadas entre si. Observa-se porém o seguinte:

a) exposição à luz UV ("bleaching") em períodos superiores a 30 h, diminui muito pouco a intensidade destas linhas<sup>47</sup>;

b) o defeito pode ser vacância, porque estas linhas diminuem com tratamento térmico a altas temperaturas e crescem com irradiação de nêutrons.<sup>48</sup>

Concentrando-se então nas linhas que resistem ao aquecimento (linhas em negro na FIG. 27), tendo já observado que as mesmas compõem um padrão regular nos espectros U.V. dos silicatos aqui considerados, relacionaremos alguns fatos experimentais estabelecidos, de acordo com nossas observações:

1. Bandas U.V. no espectro de absorção óptica apresentam padrão semelhante em todos os silicatos.

2. O(s) defeito(s) associado(s) a estas linhas resistem a temperaturas abaixo de 600°C.

3. O centro  $E_1'$  que é detectado usando-se Ressonância Paramagnética Eletrônica apresenta decaimento abaixo de 600°C.

4. Experimentos de difração de nêutrons indicam defeito provocado por deslocamento de átomos. Ao aquecermos o material, uma parte dos átomos deslocados retorna ao sítio de origem, explicando o fato de que, nos espectros induzidos por nêutrons, as

linhas apresentam redução em suas intensidades com o tratamento térmico.

Diante desta observação, vamos examinar a hipótese de que o defeito seja vacância de oxigênio. A carga local resultante é  $2+$ . A ausência de sinal R.P.E. indica que o sítio não contém nenhum elétron ou ainda há a possibilidade de haver dois elétrons capturados na vacância. Neste caso, ambos possuem spins mutuamente opostos, tornando nulo o spin total do sítio.

Se não houver elétron capturado, há desequilíbrio na carga local, exigindo a presença de ions de compensação. Neste caso, há duas hipóteses:

- ions intersticiais negativos armadilhados ou,
- silício pertencente ao tetraedro onde se localiza a vacância está sendo substituído por ion com carga menor, tipo  $X^{2+}$ .

A hipótese de haver ions intersticiais não é razoável pois a literatura indica poucos ions negativos encontrados nestes tipos de amostras. Por outro lado, ions substitucionais possíveis são  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , etc., mais comuns na literatura.

- O tratamento térmico provoca o aumento de ions  $Fe^{2+}$  no berilo<sup>49</sup>, porém o que observamos foi o decaimento das linhas U.V. com o tratamento térmico a altas temperaturas. Não há portanto correlação entre o defeito estudado e ions  $Fe^{2+}$ .

- A análise de R.P.E. no berilo mostra que os ions  $Fe^{3+}$  e  $Mn^{2+}$  são estáveis quando submetidos a tratamento térmico acima de  $600^{\circ}C$ , mas as linhas U.V. decaem.<sup>50</sup>

- Finalmente, concluímos que a existência de dois elétrons, além de não apresentarem sinal R.P.E., conseguem estabilizar localmente a carga na vacância.

## B) MODELO DE VACÂNCIA ESTABILIZADA POR DOIS ELÉTRONS

O campo elétrico de estabilização deste modelo de vacância contendo dois elétrons é resultado do desequilíbrio local de carga na ausência do íon  $O^{2-}$ , que antes estabilizava o sistema  $Si^{4+}(O^{2-})_2$ . Com a vaga aberta no local do oxigênio, o potencial "capturador" deve conceder aos elétrons algumas características, como por exemplo, o fato do spin total do sítio ser nulo, e um potencial armadilhador sem singularidades.

Este potencial, a menos de influências dos átomos vizinhos, possui uma região de atuação, no caso os limites do próprio sítio. O raio iônico do oxigênio, como vimos, é de 1,4 Å, portanto, a vacância deve ter raio aproximadamente igual. É razoável testar um potencial familiar, onde os níveis de energia bem como as funções de onda sejam conhecidos. Um modelo para teste pode ser o potencial coulombiano  $\frac{e^2}{r}$  (hidrogenóide, com  $Z=2$ ), que consegue armadilhar os dois elétrons e ainda balancear a carga do sítio.

O potencial coulombiano caracteriza-se por apresentar uma singularidade na origem. Isto deve-se à presença da carga positiva do núcleo, que é "visto" como puntiforme pelos elétrons. Porém, no caso da vacância de oxigênio armadilhando dois elétrons, esta carga líquida  $2+$  deve estar distribuída na região de alguma forma, mas cumprindo o seu papel de armadilhamento - possuindo estados ligados.

Podemos remover esta singularidade de forma a não alterar significativamente tanto as funções de onda e os níveis de energia, através de um truncamento neste potencial, para valores

de  $r \leq a_{\text{eff}}$ , onde  $a_{\text{eff}}$  seria um "raio de Bohr efetivo" para este potencial, da forma esquematizada abaixo:

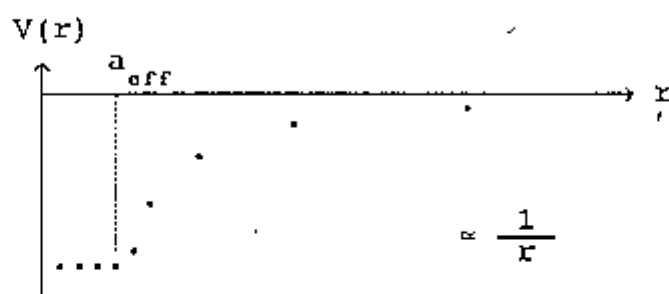


FIG. 28 - Potencial coulombiano truncado.

Tal potencial representa uma esfera contendo sua carga distribuída apenas em sua superfície ( $r=a_{\text{eff}}$ ) com densidade constante <sup>51</sup>. O campo elétrico para  $r < a_{\text{eff}}$  é nulo (potencial constante) e para  $r > a_{\text{eff}}$  o campo e potencial são coulombianos. Tal distribuição está relacionada com a polarização de cargas que ocorre em torno da vacância, na ausência do oxigênio, com densidade superficial constante.

Um cálculo dos níveis de energia do potencial coulombiano, em função do raio  $a$  de truncamento, resultou no esquema de níveis da FIG. 29. <sup>52</sup> Este cálculo foi realizado utilizando-se o método Numerov para solução da eq. de Schrödinger radial (v. APÊNDICE N° 1), cujo resultado refere-se ao esquema de "single particle", ou seja, um elétron; ao introduzirmos dois elétrons, devemos levar em conta um deslocamento dos níveis de energia tanto no estado fundamental (1s,1s) como no primeiro estado excitado (1s,2p), devido às diferentes repulsões entre os elétrons em cada configuração.

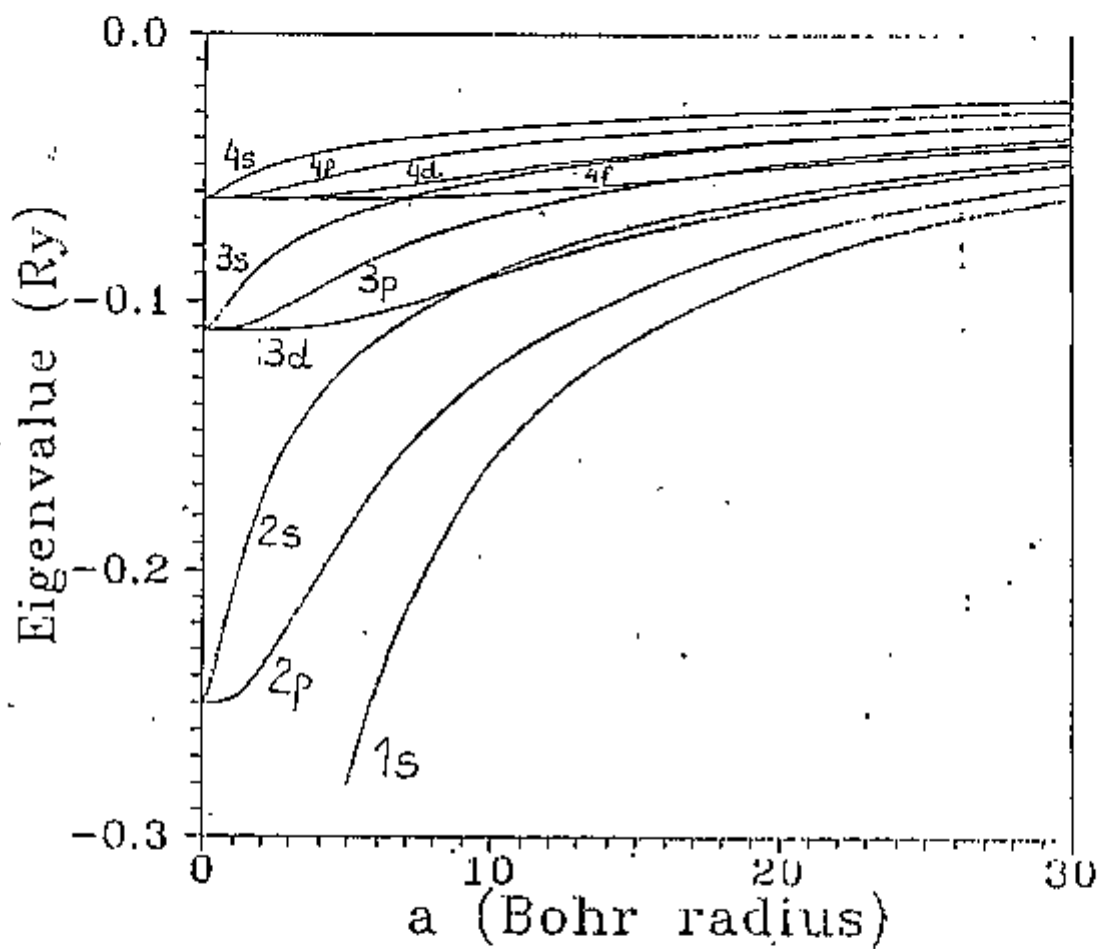


FIG.29 - Cálculo dos autovalores de energia em função do raio de Bohr efetivo, para o potencial da fig. 30.

Em primeira ordem de aproximação, se ignorarmos a diferença de repulsão eletrônica entre dois elétrons no estado 1s, e a repulsão entre um elétron no estado 1s e outro no 2p, a diferença de energia entre os níveis  $1^1S_0$  e  $2^1P_1$  (multieletrônicos) será a mesma entre os níveis 1s e 2p (monoeletrônicos).

Devido ao truncamento do potencial descrito acima, os níveis s, p, d, f se separam. As energias aumentam, sendo o aumento maior para o momento angular  $l$  menor. Isto ocorre porque o truncamento existe até um raio  $a_{eff}$  afetando mais as funções de onda que se concentram mais próximas ao núcleo. Para valores de  $a_{eff}$  fixados muito próximos da origem, o potencial é praticamente coulombiano. À medida que  $a_{eff}$  fixado aumenta (o que corresponde a um truncamento cada vez menos profundo do potencial da FIG. 28), a inversão da ordem de energia dos orbitais s,p,d,f vai ocorrendo sucessivamente, com o aumento da energia inversamente proporcional ao valor de  $l$ .<sup>53</sup>

No esquema deste modelo, a transição monoeletrônica do estado fundamental para o primeiro estado excitado corresponde à transição 1s→2p, e para o segundo estado excitado, à transição 1s→2s. Logo, num modelo de potencial esfericamente simétrico, devemos esperar transições semelhantes.

### C) SIMETRIA DA VACÂNCIA DE OXIGÊNIO.

Vamos agora analisar a simetria do sítio da vacância de oxigênio. No quartzo, o oxigênio liga dois tetraedros  $SiO_4$  (FIG. 3). No espodumênio, liga um tetraedro a outro tetraedro, ou ao

sítio do Li (bipiramidal) ou ao sítio do Al (octaedral), Figs. 2, 7, 8. No berilo, liga o sítio de Al ao anel  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , ou o sítio Al ao sítio Be, ou o anel ao sítio Be (Figs. 5 e 6). No caso do topázio, liga o tetraedro ao octaedro Al (Fig. 9). Vemos que, em todos os casos, a simetria do sítio formado pela vacância de oxigênio + primeiros vizinhos é baixíssima, pertencendo ao grupo de simetria  $C_{1v}$  (no topázio),  $C_{2v}$  (no anel do berilo, no "fio" de tetraedros do espodumênio e no quartzo) ou sem simetria (grupo  $C_1$  - ligações Si-O-(Al,Be) no berilo e Si-O-(Al,Li) no espodumênio).

Podemos agora usar os conceitos de Teoria de Grupos para analisar o que ocorre com os níveis de energia do potencial-modelo testado para a vacância. Como sugerimos, o potencial coulombiano que aprisiona dois elétrons é<sup>1</sup> o do átomo de Hélio - portanto, vejamos como se desdobram os níveis heliódicos quando a vizinhança forma um sítio com simetrias como as descritas acima.

- Orbital s: este nível não se desdobra, qualquer que seja a simetria do campo cristalino circundante, conforme eq. 16A e comentários procedentes. Apresentando simetria esférica, o nível s não possui degenerescência.

Agora consideremos o caso do orbital p ( $\ell=1$ ):

$$\chi^{l=1}(\alpha) = \frac{\text{sen}(3/2)\alpha}{\text{sen}(\alpha/2)} \quad (16B)$$

Vamos observar como o orbital p se desdobra quando o campo cristalino circundante apresenta uma simetria pertencente ao

grupo  $C_{2v}$  (FIG. 17). As operações deste grupo (pela definição da seq. E.2) correspondem às seguintes rotações:

$$\begin{aligned}
 E \rightarrow \alpha=0, & \quad \chi^{l=1}(E) = \frac{\text{sen}(1+1/2)0}{\text{sen}(0/2)} \rightarrow 3, \\
 C_2 \rightarrow \alpha=180^\circ, & \quad \chi^{l=1}(C_2) = \frac{\text{sen}(1+1/2)\pi}{\text{sen}(\pi/2)} = -1, \\
 \sigma_v = C_2 \times I \rightarrow \alpha=180^\circ, & \quad \chi^{l=1}(\sigma_v) = (-1)^1 \chi^{l=1}(C_2) = 1,
 \end{aligned}$$

Com estes resultados, monta-se uma tabela de caracteres para a representação do orbital p nesta simetria de campo cristalino (TAB. 14).

Deseja-se saber quais classes de operações de simetria  $\Gamma(p)$  contém. Nota-se que  $\Gamma(p)$  é redutível, i.é, pode ser expressa como combinação linear das representações do grupo  $C_{2v}$ . Os coeficientes de cada classe do grupo que formam  $\Gamma(p)$  são dados pela eq. 18.

$$n_\gamma = \frac{1}{g} \sum_{j=1}^p N_{C_j} \chi_j^\Gamma \chi_j^{\gamma} \quad (18)$$

Exemplo: a representação do orbital p contém a representação  $A_1$ ? Ou, em outras palavras, um dos três orbitais p se transforma em um nível simétrico em relação à rotação de  $\pi$  ao redor do eixo  $C_2$ ? Usando-se a expressão acima,

$$n(A_1) = \frac{1}{4} [ 1.3.1 + 1.(-1).1 + 1.1.1 + 1.1.1 ] = 1$$

O orbital p contém uma vez o nível  $A_1$ . A somatória percorre todas as classes do grupo  $C_{2v}$  (E,  $C_2$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma'_v$ ). O primeiro

termo da soma acima corresponde à multiplicação dos valores marcados com um  $\square$  na TAB. 14, onde

$g = 4$ . Ordem do grupo  $C_{2v}$ .

$N_{C_1} = 1$ . Número de elementos da classe  $j=1$  (classe E).

$C_{2v}$	$\square$ E	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma'_v(yz)$
$A_1$	$\square$ 1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1
$\Gamma(p)$	$\square$ 3	-1	1	1

TAB. 14 - Tabela de caracteres do grupo  $C_{2v}$  e da representação do orbital p neste grupo

$\chi_1^\Gamma = 3$ . Caracter da representação do orbital p ( $\Gamma(p)$ ) relativo à classe  $j=1$  (ou E).

$\chi_1^{A_1} = 1$ . Complexo conjugado do caracter da representação ( $A_1$ ) que estamos verificando pertencer ao desdobramento do orbital p, relativo à classe E.

O próximo termo da soma refere-se à segunda coluna da tabela de caracteres ( $j=2$ ), ou seja, à classe  $C_2$ , com cálculo análogo. Assim, percorremos todas as colunas da tabela do grupo

$C_{2v}$ . Para verificar se a representação do orbital p contém a representação  $A_2$ , usa-se a eq. 18, com os caracteres  $\chi_j^{A_2}$ .

Como resultado encontramos o coeficiente  $n_y = 1$  para as representações  $A_1, B_1, B_2$ , e  $n_y = 0$  para a representação  $A_2$ . O orbital p se desdobra, sob simetria  $C_{2v}$ , em

$$\Gamma(p) = A_1 + B_1 + B_2$$

Procedendo-se a cálculos análogos aos apresentados acima e no cap. II, seq. E.4, obtivemos:

---

Grupo $C_{1v}$ :	Orbital s:	$\Gamma(s) = A_1$
	Orbital p:	$\Gamma(p) = A' + A' + A''$
Grupo $C_{2v}$ :	Orbital s:	$\Gamma(s) = A_1$
	Orbital p:	$\Gamma(p) = A_1 + B_1 + B_2$
Grupo $C_1$ :	Orbital s:	$\Gamma(s) = A$
	Orbital p:	$\Gamma(p) = A + A + A$

---

Observa-se que os níveis p do potencial heliíode estão desdobrados em três, cada um deles podendo comportar até dois elétrons.

D) CONCLUSÃO

No esquema de níveis helioides indicado (incluindo o truncamento para  $r < a_{eff}$ ), podemos atribuir então as transições observadas como sendo do estado fundamental para o primeiro estado excitado que é um singlete desdobrado em três níveis pela baixa simetria do campo da vizinhança ( $1^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$ ):

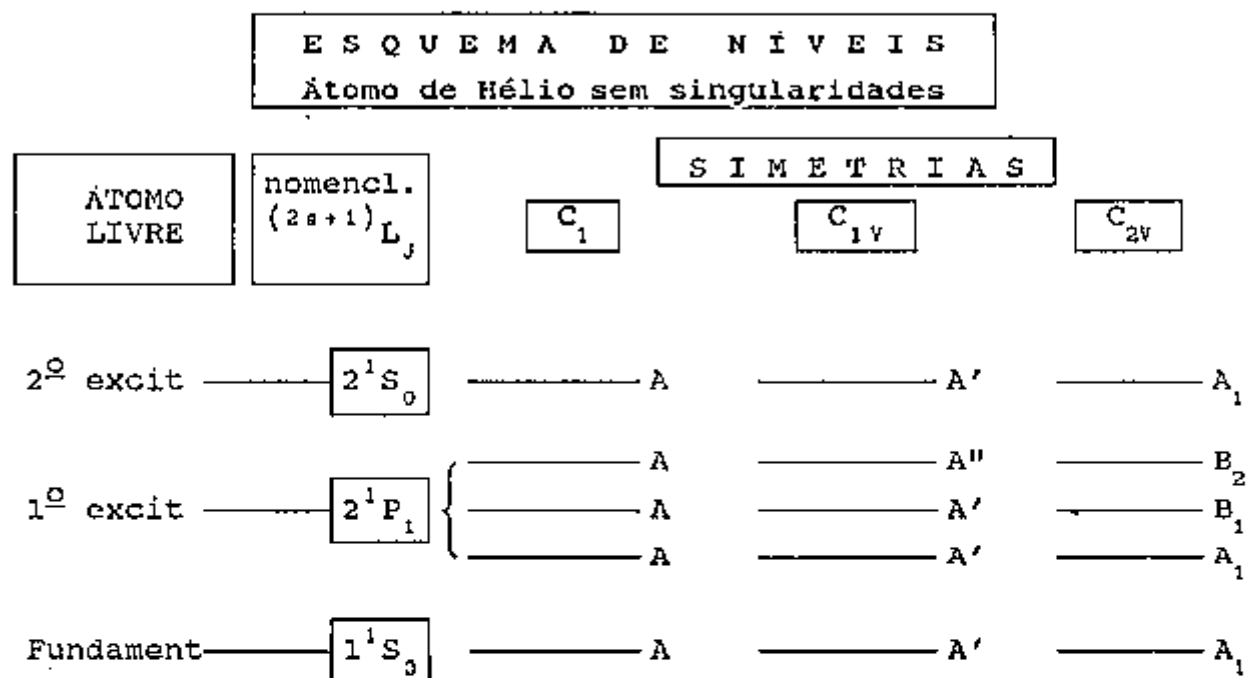


FIG. 30 - Níveis multieletrônicos do átomo de hélio.

A inversão entre os níveis 2S e 2P deve-se ao truncamento do potencial da fig. 2B.

Um fato muito importante é a quebra das regras de seleção. A Teoria do Campo Cristalino explica bem a posição dos níveis de energia, mas apresenta problemas na constituição das funções de onda. Por isto, o cálculo das probabilidades de transição é prejudicado, e as regras de seleção não podem ser bem estabelecidas. Ao atribuir as linhas "annealed" às transições  $1^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$  consideramos que a regra  $\Delta L = 1$  ainda é válida.

Entretanto, o mesmo não se pode afirmar a respeito da transição  $1^1S_0 \rightarrow 2^1S_0$ , porque a regra  $\Delta S=0$  é violada de forma similar à verificada nas transições d-d em metais de transição. 54,55,56

Atribuimos as três primeiras linhas da FIG. 27, indicadas por traço sólido, à transição  $1^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$ , com desdobramento devido ao campo cristalino, e a quarta linha de traço sólido à transição  $1^1S_0 \rightarrow 2^1S_0$ , em cada um dos silicatos.

Sigel, em seu artigo citado aqui anteriormente, investiga e fundamenta a estrutura do centro E' no quartzo. Feigl et al<sup>57</sup> descrevem o modelo deste centro com base em dados experimentais e teóricos, fornecidos por outros pesquisadores. Nosso modelo de vacância de oxigênio aprisionando dois elétrons na verdade é similar ao centro E', que possui apenas um elétron aprisionado, e portanto revelado por medidas de E.P.R. É muito importante notar que as linhas do quartzo atribuídas ao centro E' (FIG. 22) e que estão correlacionadas com a linha '7,6 eV' (Mitchell & Paige, Sigel, op. cit.) aparecem na mesma posição espectral típica das linhas negras da FIG. 27. Como já citamos, o sinal E.P.R. do centro E' desaparece acima de 600°C. Conclui-se que as linhas devidas a centro E' e as linhas devidas à vacância com dois elétrons se superpõem, e que as primeiras não são observadas a  $T > 600^\circ\text{C}$ . O mecanismo que provoca o aprisionamento de apenas um elétron (centro E' tradicional) ainda não foi conclusivamente descrito na literatura.

1) Método Numerov para integração numérica da equação radial de Schrödinger.

O objetivo desta seção é aplicar um algoritmo que permita observar os níveis de um átomo monoelétrônico, quando o potencial central é arbitrário. O resultado deste algoritmo, quando implementado em computador, permite gerar os níveis de energia visualizados na FIG. 29.

A equação de Schrödinger para um potencial qualquer é:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(R) = E \psi(R) \quad (24)$$

Como o potencial  $V(r)$  apresenta simetria esférica, usamos o sistema de coordenadas esféricas, onde

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] \quad (25)$$

e com  $\psi(R) = R_\ell(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ , obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r R_\ell) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} R_\ell \right] + V(r) R_\ell = E R_\ell \quad (26)$$

Fazendo-se  $p_\ell(r) = r \cdot R_\ell(r)$ ,

$$\frac{d^2 p_\ell}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} p_\ell + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] p_\ell = 0 \quad (27)$$

Em unidades atômicas,  $\hbar=1$ ,  $m=\frac{1}{2}$ ,  $a_0=1$ ,  $E$  em Ry.

$$\frac{d^2 p_\ell}{dr^2} + \left[ E - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] p_\ell = 0 \quad (28)$$

Impondo-se a condição para que a solução na origem seja um ponto de singularidade regular,

$$r^2 V(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0 \quad (\text{ou uma constante qualquer } \neq 0)$$

Definimos uma rede de pontos do tipo Herman-Skillman<sup>58</sup> com  $n$  blocos contendo  $m$  pontos igualmente espaçados, e a partir da origem, os passos duplicam a cada bloco.

Suponhamos que nos pontos  $x_1$  e  $x_2$  conheçamos os valores de uma função  $f(x)$  e queiramos avaliar o valor da função no ponto  $x_3$ . Suponhamos ainda que conheçamos também os valores da derivada segunda de  $f(x)$  nos pontos  $x_1, x_2$  e  $x_3$ . Se aproximarmos  $f(x)$  por um polinômio, podemos afirmar que

$$f(x_3) = A f(x_1) + B f(x_2) + C f''(x_1) + D f''(x_2) + E f''(x_3) \quad (29)$$

onde  $A, B, C, D, E$  são coeficientes que determinamos supondo a equação válida para polinômios de grau menor ou igual a 4.

Com um passo de integração igual a  $h$ , toma-se  $x_{n+1} = x_n - h$  e  $x_{n+1} = x_n + h$ , obtendo-se (notação:  $f_n(x) = y_n$ )

$$Y_{n+1} - 2Y_n + Y_{n-1} = h^2 Y_n'' + \frac{h^2}{12} (Y_{n+1}'' - 2Y_n'' + Y_{n-1}'') - \frac{h^6}{240} \frac{d^6 y}{dx^6} \quad (30)$$

Escrevendo-se a eq. 27 do tipo

$$y'' = G(x) \cdot y \quad (27A)$$

e substituindo-se em 30, obtemos

$$\left(1 - \frac{h^2}{12} G_{n+1}\right) Y_{n+1} = 2 \left(1 - \frac{h^2}{12} G_n\right) Y_n - \left(1 - \frac{h^2}{12} G_{n-1}\right) Y_{n-1} + h^2 G_n Y_n \quad (30A)$$

Esta eq. permite-nos uma descrição completa de 30, bastando apenas conhecer o valor de  $p_\ell$  em dois pontos. A condição  $p(0) = 0$  não pode ser usada pois  $g(0)$  diverge. É necessário inicializar a integração aproximando-se o valor de  $p$  próximo da origem.

Definindo-se  $\beta_n = \left(1 - \frac{h^2}{12} G_n\right)$  e  $v_n = \beta_n Y_n - \beta_{n-1} Y_{n-1}$ ,

$$\beta_{n+1} Y_{n+1} = 2\beta_n Y_n - \beta_{n-1} Y_{n-1} + h^2 G_n Y_n \quad (30B)$$

de onde, por recorrência,

$$\begin{cases} v_{n+1} = v_n + h^2 G_n Y_n \\ Y_{n+1} = \frac{\beta_n Y_n + v_{n+1}}{\beta_{n+1}} \end{cases} \quad (31)$$

O primeiro passo é obter  $v_1 = \beta_1 Y_1 - \beta_0 Y_0$ , em função de  $\ell$ :

$$\beta_0 Y_0 = \lim_{x \rightarrow 0} \left[ 1 - \frac{h^2}{12} \left( \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + V(x) - E \right) \right] x^{1+\ell} \quad (32)$$

Estes valores são: para  $\ell > 1 \Rightarrow \beta_0 y_0 = 0,$

para  $\ell = 1 \Rightarrow \beta_0 y_0 = -h^2/6,$

$$\begin{aligned} \text{para } \ell = 0 \Rightarrow \beta_0 y_0 &= -\lim_{x \rightarrow 0} \frac{h^2}{12} x V(x) = \\ &= -\lim_{x \rightarrow 0} \frac{h^2}{12} \frac{x^2 V(x)}{x} = \\ &= -\lim_{x \rightarrow 0} \frac{h^2}{12} \frac{d}{dx} (x^2 V(x)) = \\ &= -\frac{h^2}{12} \left[ \frac{d}{dx} (x^2 V(x)) \right]_{x=0} \end{aligned}$$

1a) Integração de fora para dentro (inward integration).

A inicialização do cálculo depende da avaliação de  $p_\ell(r)$  para  $r$  muito grande. Nesta situação,  $V(r) \rightarrow 0$  e  $\ell(\ell+1)/r^2 \rightarrow 0$ , e a eq. 28 torna-se

$$p_\ell''(r) = -E p_\ell(r) \quad (33)$$

cujas soluções são

$$p_\ell(r) = e^{-\sqrt{E} r} \quad \text{e} \quad p_\ell(r) = e^{\sqrt{E} r}$$

Como a última solução produz divergência no infinito, consideraremos apenas a outra. Inicializa-se a integração para dentro, escolhendo dois pontos do fim da rede, e calcula-se os valores  $y_n$  através da solução  $p_\ell(r) = e^{-\sqrt{E} r}$ .

1b) Integração de dentro para fora (outward integration) com  $V(r)$  qualquer.

Mantendo-se as condições assintóticas  $r^2V(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow 0$  e  $r \rightarrow \infty$ , notamos que a eq. 28 é da forma

$$y'' + a(x).y' + b(x).y = 0 \quad (28A)$$

Se  $a(x)$ ,  $b(x)$  ou ambos divergem para  $x=0$ , este é um ponto de singularidade. No entanto se

$$\lim_{x \rightarrow 0} x^2 a(x) = \text{finito} \quad \text{e} \quad \lim_{x \rightarrow 0} x^2 b(x) = \text{finito}$$

$x=0$  é um ponto de singularidade regular. Em nosso caso,  $a(r) = 0$  e  $b(r) = G(x)$  (eq. 27a). Podemos obter a solução desta por método de Frobenius, escrevendo-a como

$$r^2 p''(r) + g(r).p(r) = 0 \quad (27B)$$

onde  $g(r) = - [-Er^2 + r^2V(r) + \ell(\ell+1)]$ . Podemos expandir  $g(r)$  em série de Taylor:

$$g(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n r^n \quad (34)$$

cujos coeficientes serão obtidos por  $\alpha_m = \frac{1}{m!} \left( \frac{d^m}{dr^m} g(r) \right)_{r=0}$

que, com a expressão de  $g(r)$  se tornam

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= -\ell(\ell+1) \\ \alpha_1 &= -b_1 \\ \alpha_2 &= E - b_2 \end{aligned} \quad (35)$$

$$\alpha_1 = -b_1$$

$$b_1 = \frac{1}{1!} \frac{d^1}{dr^1} (r^2 V(r))_{r=0}$$

Levando adiante o método de Frobenius, escrevemos

$$p_\ell(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{s+n} \quad (36)$$

e a eq. diferencial para  $p(r)$  se transforma em uma equação algébrica

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n (s+n)(s+n-1) r^{s+n} + \sum_{n=0}^{\infty} a_n \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha_\nu r^{s+n+\nu} = 0 \quad (37)$$

cuja equação indicial é  $s(s-1) + \alpha_0 = 0$ . Como  $\alpha_0 = -\ell(\ell+1)$ ,  $s_1 = \ell+1$  e  $s_2 = -\ell$ , a solução válida é  $s = \ell+1$ , pois  $s = -\ell$  produz divergência na origem. Então, para este valor de  $s$ , as fórmulas de recorrência para os coeficientes  $a_n$  são:

$$a_n = - \sum_{\nu=0}^{n-1} \frac{\alpha_{n-\nu} a_\nu}{n(n+2\ell+1)} \quad (38)$$

Desta forma identificamos estes coeficientes, e a integração "outward" pode ser inicializada por

$$p_\ell(r) = r^{\ell+1} \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \quad (39)$$

Desta expressão,  $p_\ell(0) = 0$  para qualquer  $\ell$ . Temos também

$$R_\ell(r) = \frac{p_\ell(r)}{r} = r^\ell \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \quad (40)$$

Assim,  $R_\ell(0) = 0$ , para  $\ell \geq 1$  e  $R_0(0) = \lim_{r \rightarrow 0} \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n = a_0$

Recapitulando, obtendo-se os coeficientes  $a_n$ , temos os valores de  $\alpha_n$ . Isto nos permite achar o valor de  $g(r)$  para um  $r$  dado, e a partir deste, o autovalor da energia  $E$ , sendo possível então gerar o gráfico mostrado na FIG. 29.

A questão principal é saber quais os desvios-padrão de cada um dos parâmetros da gaussiana que representa cada linha de absorção óptica, dada pela EQ. 10.

$$I_1(\nu) = I_{01} \exp\left[-\ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_{01}}{\Delta\nu_1}\right)^2\right] \quad (10)$$

Sendo os parâmetros ajustáveis  $I_{01}$ ,  $\nu_{01}$  e  $\Delta\nu_1$ , o desvio padrão da função  $I(\nu)$  é dado pelas regras de Cálculo Diferencial. O erro  $\delta f$  em uma função genérica  $f(a_1, a_2, \dots, a_n)$  é dado por:

$$(\delta f)^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial a_i} \delta a_i \right)^2 \quad (41)$$

e no nosso caso,  $I_1(\nu) = f(I_{01}, \nu_{01}, \Delta\nu_1)$ , logo,

$$\left(\delta I(\nu)\right)^2 = \left(\frac{\partial I(\nu)}{\partial I_0} \delta I_0\right)^2 + \left(\frac{\partial I(\nu)}{\partial \nu_0} \delta \nu_0\right)^2 + \left(\frac{\partial I(\nu)}{\partial (\Delta\nu)} \delta (\Delta\nu)\right)^2 \quad (42)$$

Obtendo as derivadas parciais, ficamos com

$$\frac{\partial I(\nu)}{\partial I_0} = \exp\left[-\ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)^2\right] = \frac{I(\nu)}{I_0} \quad (43A)$$

$$\frac{\partial I(\nu)}{\partial \nu_0} = 2 \ln(2) \frac{\nu - \nu_0}{(\Delta\nu)^2} I(\nu) \quad (43B)$$

$$\frac{\partial I(\nu)}{\partial (\Delta\nu)} = 2 \ln(2) \frac{(\nu - \nu_0)^2}{(\Delta\nu)^3} I(\nu) \quad (43C)$$

resultando no desvio padrão relativo da absorvância  $I(\nu)$ :

$$\left(\frac{\delta I}{I(\nu)}\right)^2 = \left(\frac{\delta I_0}{I_0}\right)^2 + \left[2\ln(2)\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu}\right]^2 \times \left[\left(\frac{\delta\nu_0}{\Delta\nu}\right)^2 + \left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu}\right)^2 \left(\frac{\delta\Delta\nu}{\Delta\nu}\right)^2\right] \quad (44)$$

Este erro relativo  $\frac{\delta I}{I}$  bem como o erro absoluto  $\delta I$  em função dos erros  $\delta I_0$ ,  $\delta\nu_0$  e  $\delta(\Delta\nu)$  é mostrado nas FIGS. 30A, B e C individualmente, para uma gaussiana normalizada:  $I_0=1$ ,  $\nu_0=0$ ,  $\Delta\nu=1$ . Obtemos então a dependência do erro relativo  $\frac{\delta I}{I}$  da gaussiana ajustada ponto a ponto com os erros relativos dos parâmetros  $\frac{\delta a_i}{a_i}$  apresentadas acima. Destas figuras, observa-se o modo com que cada desvio  $\delta a_i$  afeta o desvio no resultado  $\delta I$ . Como o desvio relativo  $\frac{\delta I}{I}$  obtido pelo ajuste foi, em média, 1%, podemos calcular o desvio de cada parâmetro, individualmente levando-se em conta a sensibilidade do ajuste em trecho da gaussiana. Por exemplo, o desvio relativo  $\frac{\delta I_0}{I_0}$  afeta a gráfico uniformemente, enquanto que  $\frac{\delta\nu_0}{\nu_0}$  e  $\frac{\delta(\Delta\nu)}{\Delta\nu}$  afetam mais os pontos de inflexão da gaussiana, o primeiro linearmente e o segundo quadraticamente.

Através destas considerações, obtivemos para os desvios nos parâmetros, com  $\frac{\delta I}{I} = 0,01$

$$\frac{\delta I_0}{I_0} = 0,01 \qquad \frac{\delta\nu_0}{\nu_0} = 0,01 \qquad \frac{\delta(\Delta\nu)}{\Delta\nu} = 0,005$$

Os valores ajustados para o espodumênio aquecido são expressos, com desvios, na TAB. 15.

E assim seguimos este critério para todos os outros ajustes. As precisões relativa e absoluta do ajuste de uma linha individual estão nas FIG. 31 e 32 a seguir. A curva de erro resultante da FIG. 32 obedece a EQ. 44.

---

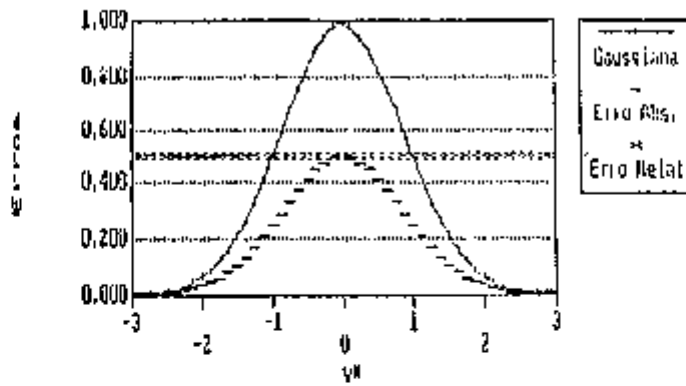
Banda n <sup>o</sup>	1	2	3	4
I <sub>o</sub>	(0,130±0,001)	(1,28±0,01)	(0,270±0,002)	(3,60±0,04)
ν <sub>o</sub> (10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> )	(35,4±0,3)	(38,0±0,3)	(41,6±0,4)	(56,1±0,5)
Δν (10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> )	(1,40±0,01)	(2,60±0,01)	(1,90±0,01)	(9,00±0,04)

---

TAB. 15 - Decomposição em bandas gaussianas do espectro do espedunênio aquecido, com respectivos desvios.

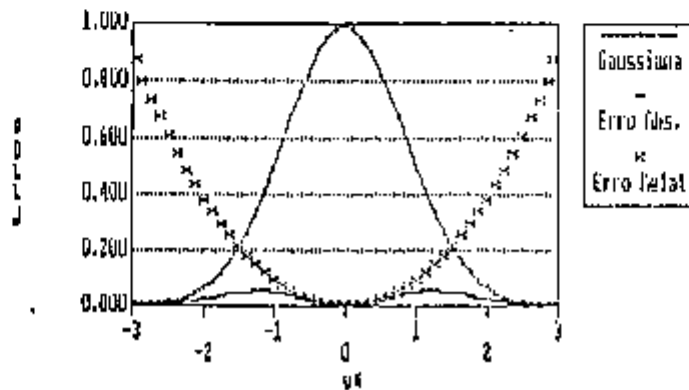
---

(Delta I0)/I0 = 0.05  
**Gaussiana normalizada**



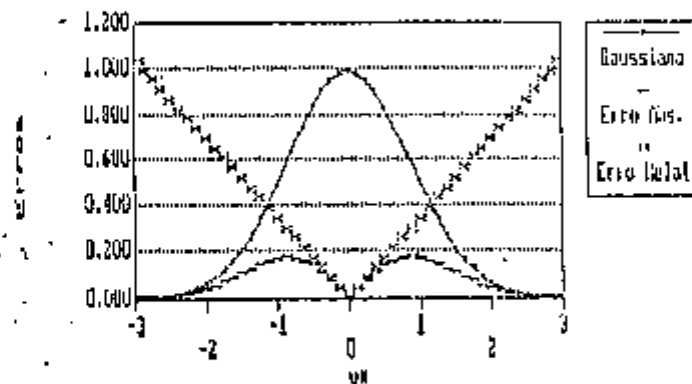
(Delta larg.)/larg. = 0.07

**Gaussiana normalizada**



(Delta v0)/v0 = 0.25

**Gaussiana normalizada**



FIGS.31A, B, C - Valores do desvio total na curva ajustada em função dos parâmetros da gaussiana  $I_0$ ,  $v_0$  e  $\Delta v$ . Em cada figura, notamos como cada parâmetro afeta o resultado individualmente.

# ERROS NOS PARAMETROS

## Gaussiana normalizada

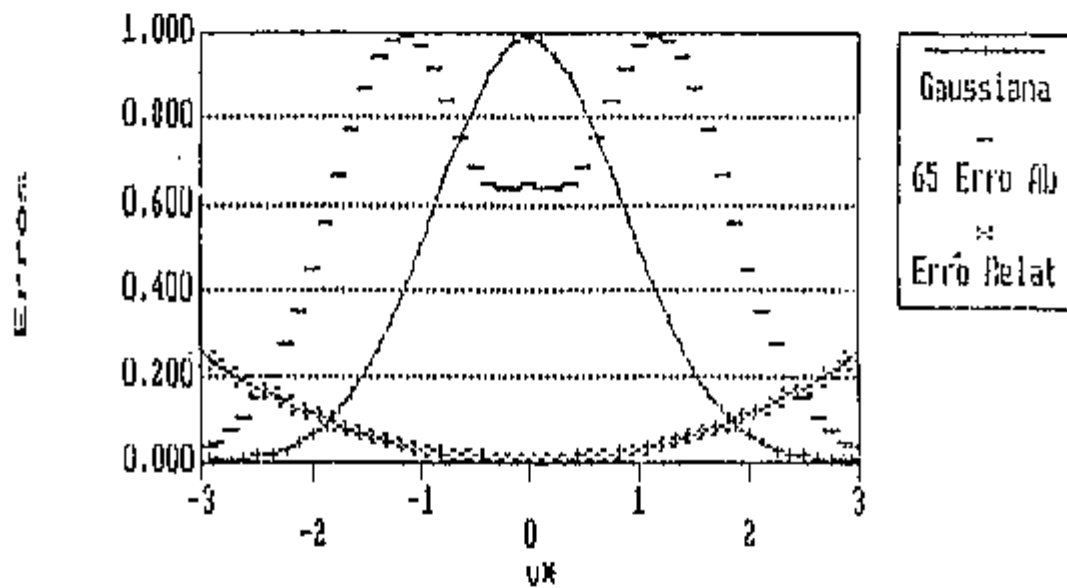


FIG.32 - Desvio total da curva ajustada incluindo todos os parâmetros. V. eq. 44.

Referências:

- <sup>1</sup> Dana, J.M. e Hurlbut Jr., C.S. - *Manual de mineralogia* (1978) - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. - Rio de Janeiro
- <sup>2</sup> Berman, H - *Constitution and Classification of the Natural Silicates* - *Am. Min.* 22, 342 (1937).
- <sup>3</sup> Loeffler, B.M. e Burns, R.G. - *Amer. Scient.* 64, 636 (1976).
- <sup>4</sup> Nassau, K. - *Amer. Mineral.* 63, 219 (1978).
- <sup>5</sup> Henderson, B. - *Contemp. Phys.* 19, 225 (1978).
- <sup>6</sup> E.E. Wahlstrom, *Cristalografia Optica*, Ao Livro Técnico S.A. e EDUSP, 1969.
- <sup>7</sup> - Evans, R.C. - *An Introduction to Crystal Chemistry* - Cambridge University Press - Cambridge, 1966.
- <sup>8</sup> Dienes, G.J. - *Defects in Silica* - *J. Phys. Chem. Solids*, 13, 272-8, 1960.
- <sup>9</sup> - Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. - *Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução* - Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1966, pág.362.
- <sup>10</sup> - Feigl, F.J.; Fowler, W.B.; Yip, K.L. - *Oxygen Vacancy Model for the E<sub>1</sub> Center in SiO<sub>2</sub>* - *Solid State Communications*, 14, 225-9, 1974.
- <sup>11</sup> Condições Normais de Temperatura e Pressão: 20°C a 1 atm.
- <sup>12</sup> Ref. 8.
- <sup>13</sup> Ref. 9, pg. 97.
- <sup>14</sup> Ana Regina Blak - *Tese de Doutorado* - Inst. Física USP - 1979, págs 3-5.
- <sup>15</sup> Bakakin, V.V. e Rylov, G.M. - *Geokhimiya*, 11, 1302 (1970).
- <sup>16</sup> Ref. 9, pág. 153.
- <sup>17</sup> Amando S. Ito - *Tese de Doutorado* - Inst. de Física da USP - 1980.
- <sup>18</sup> ref. 1, pág 58.

- <sup>19</sup> D.H.Howling - *Phys. Stat. Sol.* - 40, 668 (1970).
- <sup>20</sup> F. Aguillo-Lopez, C.R.A.Catlow, P.D.Townsend - *Point Defects in Materials* - Academic Press (1988).
- <sup>21</sup> Takeuchi, N.; K. Inabe e H. Nanto - *J. Mat. Sci. Letters*, 10, 159 (1975).
- <sup>22</sup> Schemetzer, K. et all - *Zeits. D. Gem. Ges.*, 24, (1975).
- <sup>23</sup> Bevington, P.R. - *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* - McGraw Hill - New York (1969).
- <sup>24</sup> Vide seção "Forma da Linha de Absorção".
- <sup>25</sup> *Modern Quantum Mechanics* - J.J. Sakurai - Seq. 5.8 - pg.341-345.
- <sup>26</sup> *Optical Interactions in Solids* - B. Di Bartolo - J.Wiley & Sons Inc. - 1968 - Seq. 15.3.1 - pg. 357-362.
- <sup>27</sup> *Physics of Color Centers* - W.B.Fowler (editor) - Academic Press - 1968 - Cap.2 Seq.II - pg. 61-73.
- <sup>28</sup> *Física Quântica* - S. Gasiorowicz - Ed. Guanabara Dois - Tópico Especial 4 - pg.447.
- <sup>29</sup> *Física Quântica* - S. Gasiorowicz - Ed. Guanabara Dois - 1979 - Cap.23 - pg.347.
- <sup>30</sup> *Optical Interactions in Solids* - B. Di Bartolo - J. Wiley & Sons Inc. - 1968 - seq. 15.3.2 - pg. 357-362.
- <sup>31</sup> H.Cramer - *Mathematical Methods of Statistics* - Princeton (1946) pg.213.
- <sup>32</sup> J.J.Markham - *Rev. of Mod. Phys.* - 31, 956 (1959).
- <sup>33</sup> Tinkham, M. - *Group Theory and Quantum Mechanics* - McGraw-Hill - New York (1964).
- <sup>34</sup> Leite, J.R. - *Teoria de Grupos Aplicada a Sólidos* - Curso de pós-graduação do Instituto de Física da USP - 2º semestre de 1989.
- <sup>35</sup> Zeiss DMR 21 - *Operating Instructions* - G50-659/I-e
- <sup>36</sup> G.H.Sigel Jr., "Ultraviolet Spectra of Silicate Glasses: a Review of Some Experimental Evidence", *J. of Non-Cryst. Solids*, 13, pág. 373 (1973-74).

- 37 ref. anterior, pág. 373.
- 38 Ref. 17, págs. 17 e 18.
- 39 Ref. 14, pág. 14.
- 40 Ref. 36, pág. 383, fig.9.
- 41 Ref. 17, pág. 22.
- 42 A unidade de Dose Absorvida atualmente em uso é o Gray (Gy), sendo que  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ , e  $1 \text{ rad} = 0,01 \text{ Gy}$ .
- 43 A.R. Blak - Comunicação Pessoal - outubro, 1991.
- 44  $1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy} = 10^4 \text{ J/kg}$ .
- 45 Bonventi Jr., W.; Isotani, S.; Ito, A.S. - Absorção Óptica na Região Ultravioleta do Espodumênio - XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Caxambu, MG - maio 1991.
- 46 Mitchell, E.W.J.; Paige, E.G.S. - *Phil. Mag.* - 1, 1085 - (1956).
- 47 Mitchell, E.W.J. & Paige, E.G.S. - *op. cit.* - Tab.1, pág. 1096.
- 48 Mitchell, E.W.J. & Paige, E.G.S. - *op. cit.* - págs. 1092, 1112.
- 49 Blak, A.R.; Isotani, S.; Watanabe, S. - "Optical Absorption and Electron Spin Resonance in Blue and Green Natural Beryl" - *Phys. Chem. Minerals* - 9, 161-166 (1982).
- 50 C.A.P.Vianna, M.E.G.Valério, A.R.Blak - *Rad. Eff. and Def. in Solids* - 119-121, 603 (1991).
- 51 Reitz, Milford & Christy - *Fundamentos da Teoria Eletromagnética* - Ed. Campos.
- 52 Kazunori Watari, comunicação particular, nov./dez. 1991.
- 53 "Estrutura Eletrônica de Stomos Multieletrônicos Submetidos a Campos de Laser Intensos", Maria das Dores F.M. Santos - Tese de Mestrado - IFUSP - 1984, cap. 4.
- 54 Camargo, M.B. e Isotani S. - *Am. Miner.* 73, 172-180, 1988.
- 55 Sherman, D.M. e Vergo, N. - *Am. Miner.* 73, 140-144, 1988.
- 56 Orgel, L.E. - "*Introdução à Química dos Metais de Transição*" - Ed. Edgard Blucher - 1966.
- 57 Ref. 9.
- 58 C.A.S. Lima, L.C.M. Miranda - *Phys. Lett. A* - 86, 367 (1981).