

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

**INFLUÊNCIA DA PIRITA EM PROPRIEDADES  
ÓTICAS E MAGNÉTICAS DE VIDROS SILICATOS**

**Rogério Gomes de Almeida**

**Orientador: Prof. Dr. Gilberto M. Gualberto**

*Este exemplar corresponde  
à versão final da Tese  
defendida pelo aluno Rogério  
Gomes de Almeida e  
aprovada pela Comissão Julgadora  
em 25/05/95*

Tese apresentada ao Instituto de Física  
Gleb Wataghin como pré-requisito  
parcial para obtenção do título de  
Mestre em Física.

Dezembro 1994

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Almeida, Rogerio Gomes

AL64i      A influencia da pirita em propriedades opticas e magneticas  
de vidros silicatos / Rogerio Gomes Almeida. - - Campinas,  
SP : [s.n.], 1995.

Orientador: Gilberto Matos Gualberto.

Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Fisica Gleb Wataghin.

1. Vidro. 2. Piritas. 3. Enxofre. 4. Vidro - Propriedades  
oticas. 5. Vidro - Propriedades magneticas. I. Gualberto,  
Gilberto Matos. II. Universidade Estadual de Campinas. Insti-  
tuto de Fisica Gleb Wataghin. III. Titulo.

Ao Dr. e à Dra.

O maior prazer neste trabalho foi perceber que uma multidão se envolveu em sua realização. Foram muitas discussões, críticas, incentivos, auxílios, idéias, horas de trabalho, de silêncio... muitas pessoas, muitos detalhes. Eu não imaginava que pudesse ser assim. A todos, muito obrigado.

No *transcorrer* dos meses a Natália foi insuperável nas críticas e sugestões, a Luciene a certeza de fazer, meus pais deram um apoio que, pela intensidade, deixou-me surpreso e feliz, a Marcela a flor.

Os companheiros Salles e Adelino tornaram o dia-a-dia rico. O Rudson, o anjo da guarda. O Costa e a do Carmo me “salvaram” com as amostras.

Vila São João, sonhos.

Quero agradecer ao Prof. Gilberto por possibilitar a realização deste trabalho.

Obrigado ao Prof. Gama, ao Prof. Edson e ao Mauro pelo incentivo. A todo o Grupo de Fototérmica pelas medidas de EPR.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Amostras de vidros silicatos dopados com diferentes concentrações de pirita (sulfeto de ferro,  $\text{FeS}_2$ ) foram fundidas em atmosfera ambiente e analisadas a partir de seu espectro de Transmissão Ótica e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

Para a interpretação dos resultados, é apresentada uma introdução à Teoria do Campo Ligante.

A pirita se comporta basicamente como uma fonte de ferro em condição redutora. A Transmissão Ótica indica a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  em simetria octaédrica e de  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria tetraédrica. A EPR indica a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  em duas situações diferentes: na forma de precipitado e na estrutura do vidro.

Além das amostras de vidro de pirita, foi reproduzido um vidro que pode ser usado como um filtro de calor, em cuja fusão foi possível verificar a influência da atmosfera no estado de oxidação do ferro presente no vidro.

## ABSTRACT

Samples of silicate glasses with different concentrations of Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) were melted in atmosphere and characterized through Optical Transmission and Electron Paramagnetic Resonance (EPR).

In order to facilitate interpretation of the results we present an introduction to Ligand Field Theory.

Pyrite behaves basically as a source of reduced iron. Optical Transmission experiments indicate the presence of  $\text{Fe}^{2+}$  in sites of octahedral symmetry and  $\text{Fe}^{3+}$  in these of tetrahedral symmetry. EPR indicate the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  in two different forms: in precipitate and in the glass structure it self.

We also fabricated a glass which could be used as a heat filter. The influence of atmospheric condition on the oxidation state of the iron in the glass was verified.

# ÍNDICE

	página
Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
I. Introdução	1
1.1. Apresentação	1
1.2. Características Gerais de Vidros	3
II. Absorção de Luz por Vidros Dopados com Metal de Transição	8
2.1. Compostos Coordenados	8
2.2. Teoria do Campo Ligante	10
A. Modelo Físico	10
B. Cálculo da Diferença de Energia	16
C. Situação $d^1$	19
D. Situação $d^n$	26
E. O Ferro	28

III. Parte Experimental	36
3.1. Procedimento Experimental	36
3.2. Obtenção das Amostras	38
3.3. Vidros Dopados com Pirita	42
A. Transmissão Ótica	43
B. Ressonância Paramagnética Eletrônica	49
3.4. Filtro de Calor	51
IV. Conclusão	55
V. Bibliografia	57



# I. INTRODUÇÃO

## 1.1 APRESENTAÇÃO

Televisão, janelas de casas e de automóveis, óculos, monitores de microcomputadores, máquinas fotográficas, espelhos, lâmpadas elétricas... É enorme a quantidade de objetos ao nosso redor que são feitas com vidros, dependentes do vidro e de sua transparência.

A tecnologia de produção de vidros é muito antiga. Vidros óxidos são conhecidos e fabricados há mais de 4000 anos. Ao longo do tempo, foram utilizados em artefatos cotidianos, como brincos, colares, janelas, enfeites e recipientes para bebidas. Foram essenciais na correção de problemas visuais (miopia, hipermetropia...) e estiveram presentes em várias descobertas científicas importantes: na construção da luneta que permitiu a Galileo Galilei enxergar as crateras da Lua e os satélites de Júpiter; nos trabalhos de Newton sobre Ótica e a natureza da luz; na biologia e na medicina, com a construção do microscópio e a possibilidade de enxergar corpos de dimensões reduzidas.

O vidro sempre foi um material tecnológico importante, devido às suas várias características. Ele pode ser transparente, translúcido ou opaco. É resistente e frágil, colorido ou incolor, facilmente moldado, prensado ou soprado. É resistente ao ataque químico, facilmente limpo e reciclável. E apesar de ser um material há muito conhecido, a cada dia encontram-se novos usos e aplicações para os vidros, como por exemplo em fibras óticas, micro-eletrônica integrada e materiais biocompatíveis. A constante descoberta de novas propriedades e aplicações e a ausência de respostas para questões a

respeito de algumas de suas características, tais como transparência e estrutura, fazem com que os vidros sejam uma ativa área de pesquisa.

A transparência é uma propriedade fascinante. Imediatamente percebida, ela continua a ser um desafio à compreensão em vidros. Em cristais, a existência da rede cristalina facilita o entendimento dessa propriedade. Nos vidros, a estrutura amorfa torna o problema um pouco mais complexo. Um vidro formado por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  é transparente na região que vai do ultravioleta próximo até o infravermelho próximo. A adição de metais de transição ou de terras raras, em pequenas quantidades, à sua composição, faz com que ele passe a absorver faixas específicas do espectro eletromagnético. Assim, esse metal de transição ou terra rara faz com que o vidro se torne interessante para aplicações que vão da produção de objetos decorativos, filtros de cor para situações especiais (medicina, metalurgia,...), até aplicações mais sofisticadas, como lasers.

Dois elementos usados frequentemente na fabricação de vidros são o ferro e o enxofre. O ferro, um metal de transição, é amplamente utilizado como dopante devido à sua absorção no ultravioleta e infravermelho, e além disso, aparece frequentemente como impureza nas matérias primas. O enxofre pode modificar de diferentes formas as propriedades óticas dos vidros, alterando as condições de fusão ou interagindo com os metais de transição presentes. Uma das formas de se introduzir ferro e enxofre na composição do vidro é através do mineral pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Não foi encontrada por nós, nas revistas especializadas, menção de que dopagem de vidros com pirita tenha sido estudada anteriormente.

O objetivo desse trabalho é aprender a técnica de produção de vidros, realizar a dopagem de um vidro base com pirita e estudar a influência desse material na região de transparência do vidro. Uma importante ferramenta na compreensão do mecanismo de absorção de luz pelos metais de transição é a Teoria do Campo Ligante. Aqui essa teoria será tratada, de forma a possibilitar o entendimento do espectro de absorção provocado pela pirita.

## 1.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DE VIDROS

A principal característica que distingue o vidro de outros sólidos é o seu arranjo estrutural. O vidro é um sólido sem estrutura cristalina.

Um sólido cristalino é caracterizado pela periodicidade e simetria de sua rede cristalina, de modo que seus átomos estão distribuídos de forma ordenada. Cada átomo tem uma posição específica com relação aos átomos ao seu redor, o que faz com que, conhecendo-se a posição de um dado átomo, seja possível determinar a posição de qualquer outro dentro do sólido.

No vidro parece existir ordem em distâncias comparáveis às dos primeiros vizinhos. Ordem significa regularidade de distâncias interatômicas, direção das ligações, número de primeiros vizinhos, simetrias e tipos de átomos ligados. Porém, esses átomos não formam uma rede periódica e simétrica a longa distância, como em cristais. A estrutura dos vidros pode ser considerada como intermediária entre líquidos e cristais.

Algumas indicações dessa estrutura intermediária entre líquidos e cristais podem ser observadas macroscopicamente. O vidro não apresenta, no seu processo de solidificação, a descontinuidade em propriedades termodinâmicas (como volume, energia, viscosidade) que caracteriza as transições do estado líquido para o estado sólido em sólidos cristalinos. Entretanto, propriedades como a densidade, a entalpia e a resistência mecânica têm valores próximos aos observados em cristais, indicando que as ligações químicas entre os átomos não devem ser fundamentalmente diferentes.

Zachariasen<sup>1</sup>, com base em vários desses fatos e analisando resultados de experimentos de difração de Raios-X, foi o primeiro a sugerir a existência de ordem local e desordem global em vidros.

---

<sup>1</sup> Zachariasen, W.H. (1932) J. Amer. Chem. Soc. 54, 3841 - 3851.

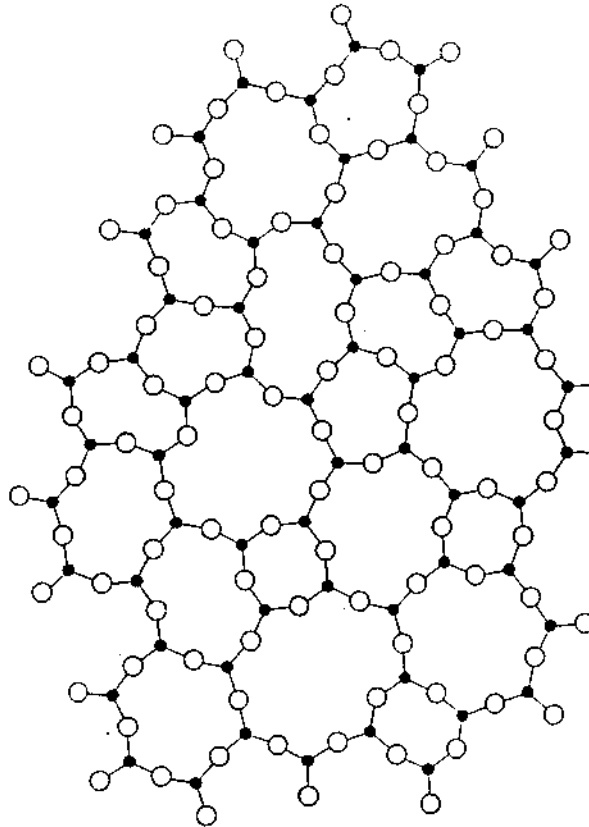


Fig. 1 Rede vítrea proposta por Zachariasen

O esquema bidimensional representa o átomo de silício (em preto) sempre rodeado por tetraedros de oxigênio, mas não há simetria ou periodicidade de longo alcance.

Diversas técnicas são utilizadas hoje para análise e obtenção de maiores informações a respeito da estrutura de sólidos não-cristalinos, confirmando a suposição de ordem local e desordem global de Zachariasen. Dentre elas, por exemplo, o espalhamento de nêutrons, de Raios-X e de elétrons, a espectroscopia de absorção de Raios-X (XAFS) e a ressonância magnética nuclear (NMR).

A definição usada atualmente para decidir se um sólido é vidro ou não, é dada por Wong e Angell<sup>2</sup>: “Vidro é um sólido não cristalino, que apresenta transição vítrea. Transição vítrea é o fenômeno em que uma fase de um sólido amorfo exibe, com a variação da temperatura, uma maior ou menor mudança nas derivadas de propriedades termodinâmicas, como capacidade térmica ou coeficiente de expansão”<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Wong, J.; Angell, C.A. (1976) *Glass - Structure by Spectroscopy*. New York, Marcel Dekker.

<sup>3</sup> A partir dessa definição alguns autores dividem sólidos não-cristalinos em dois grupos. Amorfos e vidros. Amorfos seriam sólidos não cristalinos que não apresentassem transição vítrea. Zarzycki, J. (1982), *Les Verres et l'état Vitreux*. Paris: Masson.

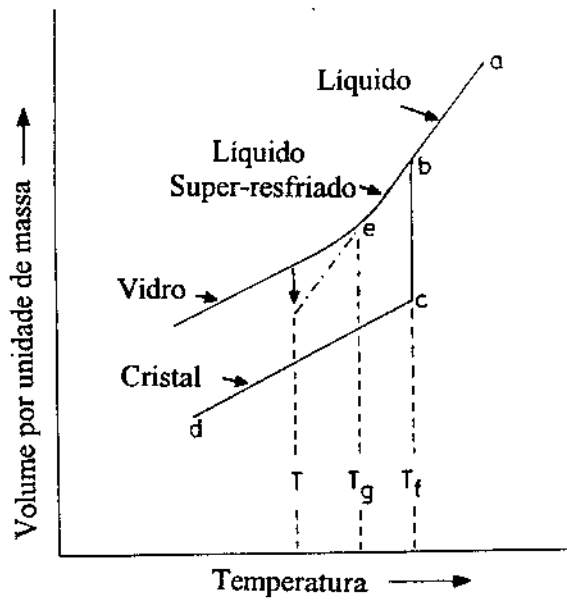


Fig. 2 Relação entre os estados líquido, sólido e vítreo.

De acordo com essa definição, uma grande quantidade de materiais estaria incorporada ao conceito vidro. Estes materiais podem ser obtidos através das técnicas convencionais de fusão e resfriamento, ou outras à disposição, como resfriamento ultrarrápido (para obtenção de vidros metálicos), destruição da rede cristalina de um sólido por radiação, ondas de choque intensas ou o método Sol-Gel.

Os vidros silicatos, em particular, são obtidos, de acordo com a técnica convencional, a partir de um rápido resfriamento (taxas de até  $10^2$  °C/s) do material, que a uma temperatura próxima de  $1200^\circ\text{C}$  está em estado fluido<sup>4</sup>. O resfriamento é uma etapa decisiva dessa técnica de obtenção de vidros. Na verdade, qualquer líquido pode ser transformado em vidro, desde que resfriado a uma taxa suficientemente grande a ponto de evitar-se a cristalização.

Após o resfriamento, o vidro deve passar por um recozimento, cuja função é retirar tensões que aparecem devido ao rápido resfriamento. Esse resfriamento provoca diferenças de temperatura entre as regiões interna e externa, com conseqüente falta de

<sup>4</sup> Valores típicos de viscosidade para vidros durante a fusão estão na faixa de  $10-100 \text{ N s m}^{-2}$ . Água a  $20^\circ\text{C}$  tem viscosidade de  $1,002 \cdot 10^3 \text{ N s m}^{-2}$ , para sólidos a viscosidade característica é  $10^{13} \text{ N s m}^{-2}$ . Em Rawson, H. (1980) *Properties and Applications of Glass*.

homogeneidade entre as contrações volumétricas e o aparecimento de tensões entre essas duas regiões. Tal estado é prejudicial para vidros óticos, por provocar birrefringência e ausência de homogeneidade no índice de refração.

O recozimento deve ser feito a uma temperatura bem próxima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), porém menor, de forma a aliviar ao máximo as tensões e não provocar cristalização. Tipicamente para vidros silicatos, ele é feito a uma temperatura próxima de  $500^\circ\text{C}$ , com posterior resfriamento a uma taxa de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Na estrutura do vidro, cada um dos componentes tem uma função específica. No vidro composto por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , o silício é chamado formador de rede, pois ele, ligado ao oxigênio, é o responsável pelo aparecimento da rede não-cristalina. É possível obter-se vidro formado apenas por  $\text{SiO}_2$ , o quartzo. Outros formadores de rede são B, Ge e P. Os alcalinos e alcalinos-terrosos são chamados de modificadores de rede. Eles quebram ligações Si-O e alteram as propriedades do material. A presença de  $\text{Na}_2\text{O}$  reduz a temperatura de fusão do vidro formado por sílica, entretanto, altera sua durabilidade química, fazendo com que este reaja com água ou ácidos de forma acentuada. A presença de  $\text{CaO}$  aumenta a resistência ao ataque químico, porém provoca um aumento na temperatura de fusão do vidro. Estudos indicam que mais de 50% em mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  podem ser adicionados ao sistema binário  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ , ainda resultando em vidro, e que 10% em mol de  $\text{CaO}$  em sistemas  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$  provocam um máximo de resistência ao ataque químico da água e de ácidos.

Com vidros é possível modificar diversas características de um raio de luz, como a direção de propagação, a composição espectral e o estado de polarização. O vidro é capaz de alterar a direção da luz devido à interação eletromagnética que acontece entre a matéria que o constitui e a luz. Essa interação pode ser descrita pelas equações de Maxwell<sup>5</sup>.

Dessas equações é possível deduzir a fórmula de Fresnel, que fornece a relação entre a intensidade da luz incidente e a luz refletida (chamado coeficiente de reflexão) pela interface entre o ar e o vidro.

Para incidência normal e absorção igual a zero, o coeficiente de reflexão  $R$  para um vidro, com índice de refração  $n$ , é dado por

---

<sup>5</sup> Um tratamento interessante para um exemplo de interação pode ser visto em James, M.; Griffiths, D (1992) Am. J. Phys. 60(4), 309.

$$R = 1 - \left[ 1 - \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \right]^m$$

$m$  é o número de interfaces que a luz deve atravessar.

Dessa forma, para  $n = 1,5$ , a transmissão máxima de uma amostra de vidro é  $\cong 92\%$ . Esse é um valor que deve ser levado em consideração na análise dos espectros de transmissão que serão analisados à frente.

Para fazer com que o vidro absorva radiação em uma região específica do espectro eletromagnético, por exemplo tornando-o colorido, introduz-se pequenas quantidades de metais de transição na sua composição. A relação entre a quantidade de metal de transição adicionado e a absorção de radiação por uma amostra com espessura  $x$  é descrita pela lei de Beer-Lambert.

$$I = I_0 \exp(-\epsilon c x)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade de luz incidente;  $I$ , a intensidade de luz transmitida;  $\epsilon$ , a absorção molar característica do metal de transição e  $c$ , a concentração.

Um fato que dificulta a interpretação de bandas de absorção com o auxílio da lei acima é a presença do metal de transição em vários estados de oxidação diferentes no vidro. O mesmo metal provoca bandas diferentes para estados de oxidação diferentes. A atmosfera de fusão e a composição do vidro são fatores que podem privilegiar a presença do metal de transição em um dado estado de oxidação.

O aparecimento de cores em vidros dopados com metais de transição, fato conhecido há milênios pelos fabricantes de vidro, só encontra explicação aceitável nesse século, com o desenvolvimento da Teoria do Campo Ligante.

## **II. ABSORÇÃO DE LUZ POR VIDROS DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO**

### **2.1 COMPOSTOS COORDENADOS**

Para compreender o aparecimento de cores em vidros, é preciso estudar a interação de seus átomos com a luz.

A luz pode ser imaginada como constituída de fótons, pequenos "pacotes de luz" com frequência e energia bem definidas. Já o átomo, pode ser imaginado como formado por vários estados energéticos, que são determinados pela função de onda. Fótons que tenham energia igual à diferença de energia de dois estados podem ser absorvidos ou emitidos por esse átomo.

Os estados energéticos podem ser divididos em eletrônicos, vibracionais e rotacionais, associados respectivamente à energia dos elétrons, à energia de vibração e à de rotação do átomo. As transições que ocorrem entre estados eletrônicos são mais energéticas que as entre estados vibracionais e rotacionais, e têm geralmente energia comparável às das regiões do visível e ultravioleta do espectro eletromagnético. Transições entre estados rotacionais estão associadas a energias da região do infravermelho, e as transições entre estados vibracionais, associadas à região do infravermelho longínquo.

Um vidro feito a partir de uma mistura de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$ , em quantidades e condições adequadas, é transparente de 350 nm a 2700 nm, portanto, não possui nenhuma transição possível com energia correspondente a essa região do espectro.



Quando pequenas quantidades de um metal de transição são adicionadas, surgem bandas de absorção nessa região.

Esse fenômeno está relacionado com compostos coordenados. Esses compostos, que são formados principalmente por metais de transição, são diferentes de compostos moleculares porque não respeitam a regra do octeto. Ao fim da ligação química o metal de transição possui mais do que oito elétrons em seu orbital de valência.

Compostos coordenados acontecem em vidros, em sólidos cristalinos, e em soluções líquidas ( vidros e cristais podem ser imaginados como soluções sólidas). Compostos coordenados em soluções foram muito estudados no final do século XIX. A. Werner<sup>1</sup> propôs que os compostos coordenados deveriam ter uma estrutura na qual um cátion (metal de transição) estaria rodeado por ânions (chamados ligantes) arranjados em uma simetria bem definida e com uma ligação química do tipo eletrostática. A simetria poderia ser, por exemplo, octaédrica. O cátion (chamado de íon central) estaria no centro do octaedro e seus seis átomos ligantes estariam nos vértices.

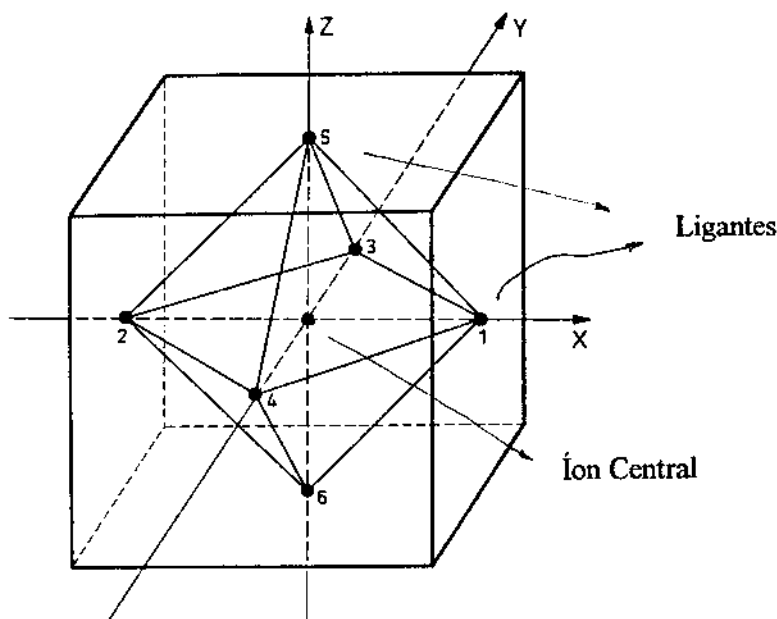


Fig. 3 Um octaedro inscrito em um cubo, mostrando a posição dos ligantes e do íon central.

<sup>1</sup> Werner, A. (1907) Ber. dt Chem. Ges. 40, 15.

Outros exemplos possíveis de simetria são a cúbica, a tetraédrica, e a quadrada planar.

Essa estrutura proposta por Werner foi fundamental para o entendimento de propriedades dos compostos coordenados. Em especial, o espectro de absorção observado para esses compostos nas regiões do visível, ultravioleta e infravermelho foi objeto de muitas pesquisas. Diferentes modelos foram tentados. Eles relacionavam, por exemplo, o espectro do composto coordenado com o espectro que o íon central teria em estado livre, ou atribuíam tal espectro aos elétrons dos átomos ligantes. Entretanto, nenhum deles apresentou uma solução satisfatória, que não necessitasse de suposições a priori.

Finkelstein e Van Vleck<sup>2</sup> estão entre os primeiros a explicar de forma coerente o espectro de absorção de um composto coordenado, estudando, em 1940, cristais de  $Al_2O_3$  dopados com íons de cromo. A partir daí, teve início um estudo sistemático do espectro de absorção de metais de transição em compostos coordenados. Este foi iniciado por Ilse e Hartmann<sup>3</sup>, em 1951, com o estudo do Titânio em soluções aquosas.

Na interpretação do espectro do cromo, Finkelstein e Van Vleck usaram a Teoria do Campo Cristalino, introduzida por H. Bethe<sup>4</sup> em 1929, e que já havia sido utilizada no estudo de propriedades magnéticas de compostos coordenados. Atualmente o nome Teoria do Campo Cristalino foi substituído por Teoria do Campo Ligante. Isso porque percebeu-se que o íon central é predominantemente influenciado pelos átomos que estão mais próximos, e que a rede cristalina não é um pré-requisito para a aplicabilidade da teoria. Metais de transição em sólidos não cristalinos e soluções podem ser tratados da mesma forma que em cristais.

## 2.2 TEORIA DO CAMPO LIGANTE

### A) Modelo Físico

---

<sup>2</sup> Finkelstein, R.; Van Vleck, J. (1940) *J. Chem. Phys.* 8,190.

<sup>3</sup> Ilse, F.; Hartmann, H. (1951) *Z. Physik Chem.* 197,339.

<sup>4</sup> Bethe, H. (1929) *Ann. Physik* 3,133.

De acordo com a Teoria do Campo Ligante, o íon central (de carga positiva) está rodeado de forma simétrica pelos átomos ligantes (de carga negativa), sendo simetrias mais comuns a octaédrica e a tetraédrica.

No caso em que o íon central é um metal de transição, o espectro de absorção do composto coordenado é causado pelos elétrons do subnível  $d$  incompleto desse metal de transição. Esses são os elétrons de valência. Eles sofrem transições entre orbitais que são formados a partir da influência dos ligantes sobre o subnível  $d$ . Essas transições são as responsáveis pelas absorções que dão origem ao espectro.

Na situação em que o metal de transição possui apenas um elétron em seu subnível  $d$ , é simples a visualização da teoria. O subnível  $d$  é formado por cinco orbitais degenerados, que podem ser representados por

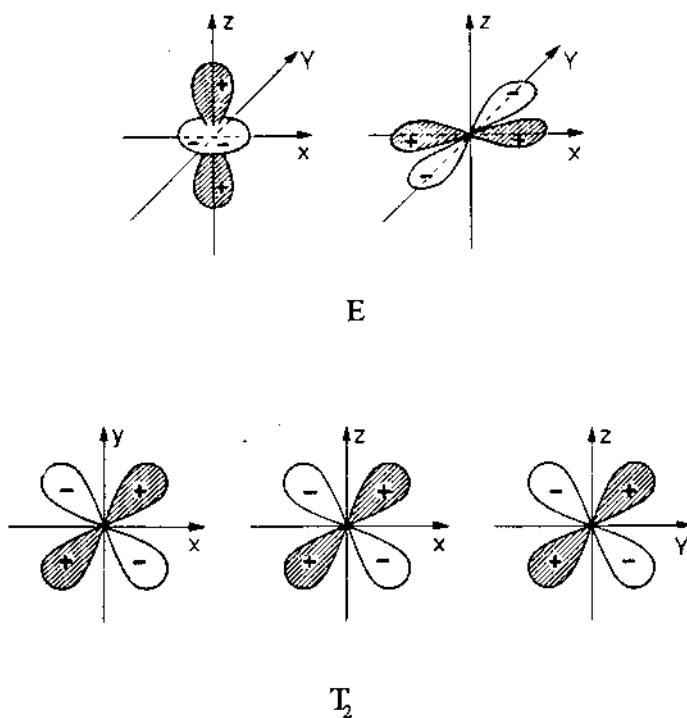


Fig. 4 Os orbitais  $d$ .

Para a simetria octaédrica,  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  são orbitais que apontam diretamente para os ligantes. Os elétrons e os ligantes (ânions) têm a mesma carga e se repelem.

Portanto, é necessária, dada a presença dos ligantes, uma energia maior para permitir que os elétrons circulem por estes orbitais.

Os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  também são influenciados pela presença dos ligantes, porém de forma menos acentuada, porque esses orbitais não estão orientados diretamente para os ligantes.

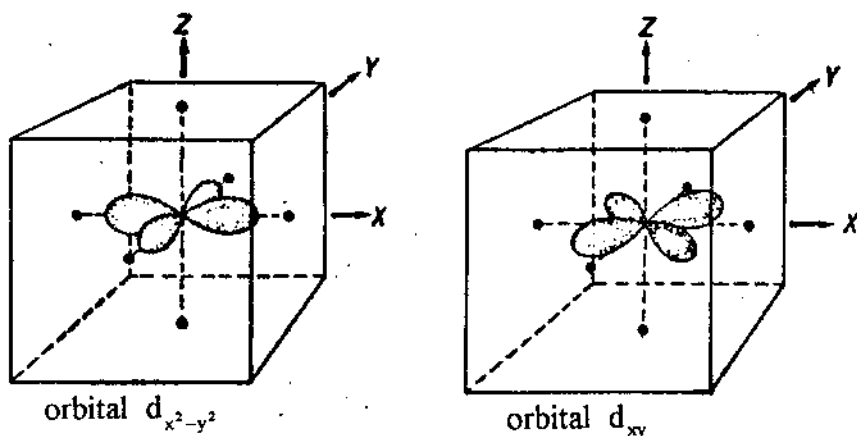


Fig. 5 Influência dos ligantes em simetria octaédrica sobre os orbitais  $d$ .

Dessa forma, estabelecem-se dois conjuntos de orbitais que possuem energias diferentes. Transições do elétron  $d$  entre esses dois conjuntos de orbitais é que são responsáveis pelo espectro de absorção.

Em teoria de grupos

$d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  formam um conjunto que possui uma simetria denominada  $E$ .

$d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  formam um conjunto com uma simetria chamada  $T_2$ .

É interessante notar que para simetria tetraédrica acontece o inverso. Os orbitais de  $T_2$  apontam diretamente para os ligantes, enquanto que os orbitais de  $E$  para os espaços entre os ligantes. Logo, os orbitais de  $T_2$  têm sua energia aumentada com relação aos de  $E$ .

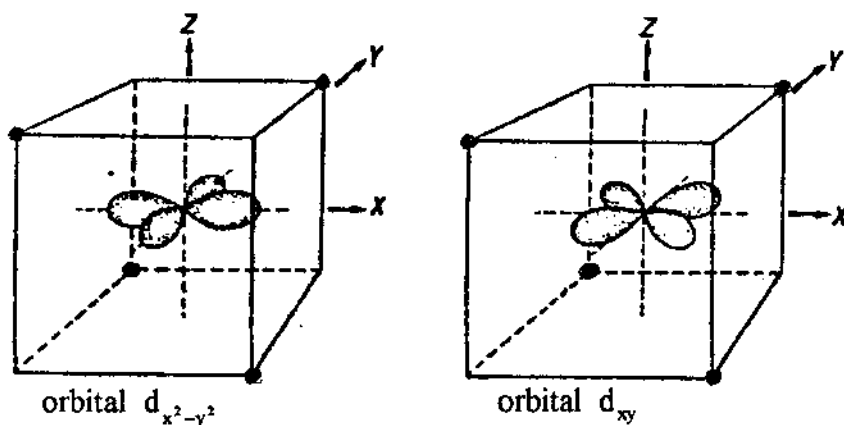


Fig. 6 Influência dos ligantes em simetria tetraédrica sobre os orbitais  $d$ .

Nessa simetria, como na anterior, não se percebe, a partir da forma dos orbitais, que  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_z^2$  sofram a mesma influência dos ligantes e tenham sua energia alterada de uma mesma quantidade. Quando os cálculos referentes à alteração de energia são efetuados, verifica-se que isso acontece. Novamente transições que acontecem entre os conjuntos  $E$  e  $T_2$  são as responsáveis pelo espectro de absorção.

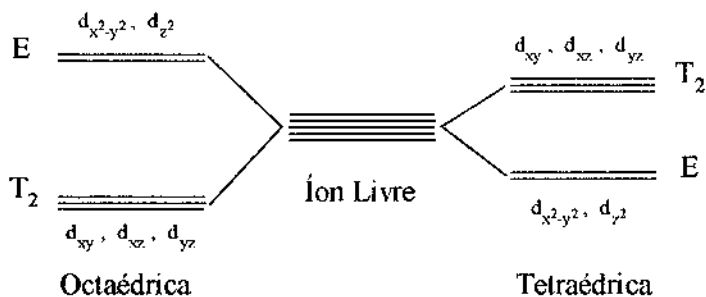


Fig. 7 Desdobramento do subnível  $d$  devido aos ligantes.

Para a situação em que o metal de transição tem mais de um elétron em seu subnível  $d$ , torna-se muito mais difícil a visualização do efeito dos ligantes sobre os orbitais. O elétron da configuração  $d^1$  sofre apenas uma pequena influência dos outros elétrons do átomo, porque estes estão em camadas fechadas. Essa influência pode ser tratada, juntamente com a interação com o núcleo, como um problema de força central.

Na configuração  $d^n$ , é intensa a interação entre os  $n$  elétrons, e é necessário considerar os acoplamentos de momento angular e spin desses elétrons.

O sistema de  $n$  elétrons  $d$  é geralmente caracterizado por *termos*. *Termos* são resultado das várias possibilidades de combinação de Momento Angular Total e Spin Total da configuração  $d^n$ . Esses últimos surgem a partir do acoplamento tipo LS (Russel-Saunders) entre esses  $n$  elétrons. Para a obtenção dos termos, por exemplo para o caso  $d^2$ , procede-se da seguinte forma.

Elétrons do subnível  $d$  tem momento angular igual a 2, logo os números quânticos possíveis para esses dois elétrons são  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$  e  $m_s = 1/2, -1/2$ . Eles podem estar no átomo com qualquer combinação desses número quânticos, respeitando a condição de não estarem ambos com todos os números quânticos iguais.

Isso é equivalente a colocar dois elétrons em um conjunto de caixas, rotuladas por um valor de  $m_l$  e um valor de  $m_s$ , e esquematizadas abaixo, colocando apenas 1 elétron por caixa. São possíveis quarenta e cinco combinações diferentes.

		$m_l$				
		2	1	0	-1	-2
$m_s$	$1/2$	$a_1 b_1$	$c_2$			
	$-1/2$	$a_2 c_1$	$b_2$			

A situação  $M_L$  total = 4 e  $M_S$  total = 0 só é possível com os elétrons na posição  $a_1$  e  $a_2$ . Um elétron  $m_l = 2, m_s = 1/2$  o outro  $m_l = 2, m_s = -1/2$

A situação  $M_L$  total = 3 e  $M_S$  total = 0 é possível com os elétrons em duas posições diferentes ( $b_1$  e  $b_2; c_1$  e  $c_2$ ).

Verificando todas as possibilidades tem-se

		$M_L$								
		4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4
$M_S$	1		1	1	2	2	2	1	1	
	0	1	2	3	4	5	4	3	2	1
	-1		1	1	2	2	2	1	1	

Agora podem ser encontrados os termos provenientes de todas as possibilidades de  $M_L$  total e  $M_S$  total. A situação  $M_L$  total = 4 e  $M_S$  total = 0 corresponde ao termo  ${}^1G$  ( ${}^{2S+1}L$ ,  $L$  é o momento angular e  $2S+1$ , a multiplicidade). Se  $L = 4$ ,  $M_L$  pode assumir os valores 4,3,2,1,0,-1,-2,-3,-4. Os termos  ${}^3F$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^1S$  são os próximos necessários para serem atendidas todas as possibilidades de momento angular total. Em ordem crescente de energia eles devem satisfazer a regra de Hund, logo

$${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$$

Para situações com mais de 1 elétron  $d$ , os termos podem ser analisados de forma semelhante ao caso de apenas 1 elétron. Cada termo, composto por diferentes orbitais de mesma energia, é desdobrado em conjuntos de estados devido à influência dos ligantes. Esses conjuntos possuem energias diferentes. Com teoria de grupo, é possível mostrar que os desdobramentos sofridos pelos termos fundamentais, devido a presença dos ligantes, para as configurações de  $d^2$  a  $d^8$  são

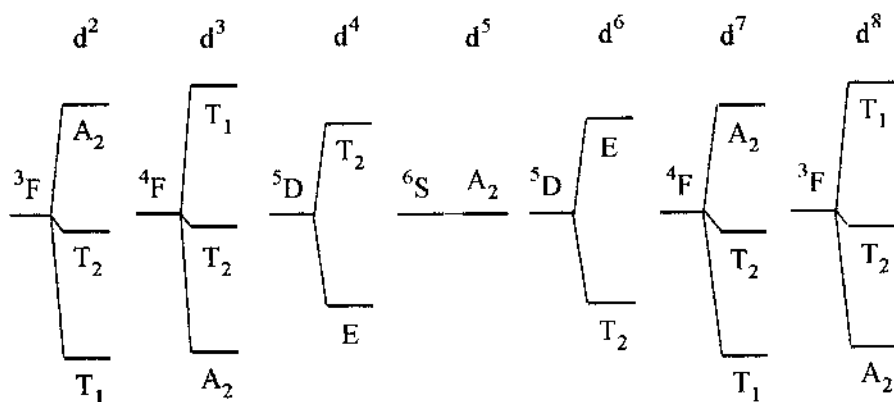


Fig. 8 Desdobramento dos níveis fundamentais para as configurações de  $d^2$  a  $d^8$  em um campo octaédrico.

Os termos e desdobramentos são simétricos com relação à configuração  $d^5$  ( $d^3 = d^7$ ,  $d^2 = d^8$ ...), além disso para obter os desdobramentos para simetria tetraédrica, basta alterar a ordem dos estados desdobrados.

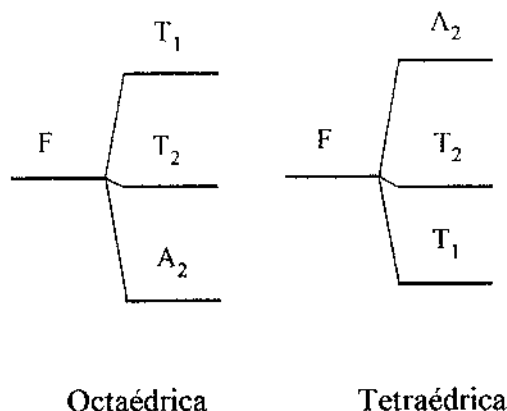


Fig 9 Desdobramento do termo F em campos de simetria octaédrica e tetraédrica.

Para interpretar o espectro de absorção de metais de transição, são importantes as transições que ocorrem a partir do termo fundamental. Supõem-se que o átomo está em sua situação de menor energia antes de ser excitado. Para o caso  $d^1$ , as transições que acontecem dentro do nível fundamental já são suficientes para explicar o espectro observado. Para as outras configurações,  $d^2$  a  $d^8$ , é geralmente necessário considerar as transições que acontecem entre o termo fundamental e os de mais baixa energia para se relacionar todas as bandas encontradas no espectro experimental.

Até aqui foram analisadas as propriedades de simetria do problema, que permitem a interpretação do fenômeno de absorção pelos metais de transição. Para encontrar os valores previstos pela Teoria do Campo Ligante para as bandas de absorção, é necessário calcular a diferença de energia entre esses desdobramentos dos termos.

## B) Cálculo da diferença de energia

O cálculo da diferença de energia entre os níveis desdobrados é feito considerando que a única influência dos átomos ligantes sobre os elétrons é a do potencial eletrostático gerado por esses ligantes.

Obtém-se essa diferença de energia a partir do Hamiltoniano (H) que descreve os elétrons, e encontrando as auto-funções e auto-energias dos estados eletrônicos.



A seguir serão vistos diversos passos que devem ser seguidos para a obtenção dessas auto-funções e auto-energias. Primeiramente, será escrito o Hamiltoniano eletrônico, que, em seguida, será dividido em duas partes,  $H_0$  e  $H_1$ , para que se possa tratar  $H_1$  como uma perturbação de  $H_0$ . Será tratado inicialmente o caso  $d^1$ . Nesse caso, uma parte do Hamiltoniano é equivalente ao do átomo de hidrogênio e a outra parte exige a resolução de uma matriz  $10 \times 10$ , que depende da forma do potencial dos ligantes  $V(r)$ . Essa matriz será simplificada com propriedades de simetria e de teoria de grupo. A parte angular de  $V(r)$  será resolvida com a ajuda da equação de Laplace, porém a parte radial não será explicitada. Para o caso  $d^n$ , é necessário considerar a interação entre os  $n$  elétrons, dificultando a resolução de  $H$ . A parte perturbada será dividida em dois pedaços, que podem ser tratados com a aproximação do campo ligante fraco ou do campo ligante forte. Depois, para o tratamento rigoroso do problema, usa-se a interação entre os termos ou a interação de configuração para obtenção das matrizes que fornecem as diferenças de energia.

Por fim, como exemplo de aplicação da teoria, os resultados obtidos são usados para calcular a diferença de energia do ferro.

Para  $n$  elétrons, o Hamiltoniano pode ser escrito como a soma de termos que contém as influências que o íon central e os átomos ligantes produzem nos elétrons

$$H = \sum_{i=1}^n \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{ze^2}{r_i} \right) + \sum_{\substack{i < j \\ j=1}}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n V(r_i) + \sum_{i=1}^n H_{so}(i) + \sum_{i=1}^n H_M$$

Os termos do Hamiltoniano representam (abreviando íon central por i.c.):

- 1) Energia cinética dos elétrons do i.c.
- 2) Energia potencial dos elétrons do i.c. no campo gerado pelo núcleo desse íon.
- 3) Interação de Coulomb entre dois elétrons diferentes do i.c.
- 4) Interação dos elétrons do i.c. com o campo eletrostático produzido pelos átomos ligantes
- 5) Acoplamento spin-órbita dos elétrons

6) Interação magnética entre o núcleo do i.c. e os elétrons do i.c.

onde:

$m$	massa do elétron
$i$ e $j$	índices que identificam elétrons
$\nabla^2$	operador laplaciano
$\hbar$	constante de Planck
$r_i$	distância entre o elétron $i$ e o núcleo
$V(r_i)$	potencial dos ligantes

Não estão considerados aqui termos de troca entre os elétrons do i.c. e os elétrons dos átomos ligantes. Também serão desprezados, no que se segue, o acoplamento spin-órbita e as interações magnéticas, já que as mesmas são geralmente muito menores do que os outros termos.

Após desprezar os dois últimos termos, a solução para  $H$  ainda não pode ser encontrada de forma exata. Uma maneira de simplificar o problema é tratá-lo com teoria de perturbação, dividindo o Hamiltoniano em duas partes.

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{ze^2}{r_i} \right) \quad (1)$$

$$H_1 = \sum_{\substack{i < j \\ j=1}}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n V(r_i)$$

$H_0$  é o Hamiltoniano não perturbado e  $H_1$ , a perturbação que será tratada em primeira ordem. De acordo com a teoria de perturbação, os passos a serem seguidos são: encontrar as soluções para a parte não perturbada  $H_0$ , e depois, calcular a influência da perturbação nessas soluções. A situação mais simples a ser analisada é a em que apenas um elétron está no subnível  $d$ , denotado  $d^1$ .

### C) Situação $d^1$

A situação tratada aqui é a do íon central submetido a um potencial eletrostático com simetria octaédrica e o subnível  $d$  preenchido por apenas um elétron. Esse elétron pode ser considerado sob a influência de um potencial central efetivo,  $V_{ef}$ , produzido pelo conjunto do núcleo e elétrons mais internos do íon central. Nesse caso, o somatório desaparece, o Hamiltoniano envolve apenas um elétron e o potencial central depende apenas da coordenada radial.

$$H_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_{ef}(r)$$

$$H_1 = V(r)$$

$H_0$  torna-se semelhante ao Hamiltoniano do átomo de hidrogênio, cujas auto-funções são conhecidas e do tipo

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

em especial para elétrons  $d$ , que têm  $l=2$

$$\psi_{n,2,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,2}(r) Y_{2,m_l}(\theta, \varphi)$$

Essas auto-funções são  $2l+1$  degeneradas.

Para  $l=2$  a degenerescência é 5,  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ . Acrescentando a parte de spin para cima e para baixo na expressão acima, o número de auto-funções totais com mesma energia passa a dez. Essas auto-funções totais podem ser escritas como  $\varphi_{i,\sigma} = \psi_{n,l,m_l} \sigma$ , representando os dez estados do termo  $^2D$ . O índice  $i$  de  $\varphi$  é referente à auto-função total e pode variar de 1 a 5,  $i = 1, 2, 3, 4, 5$ . O índice  $\sigma$  assume os valores  $\sigma = +$  ou  $\sigma = -$ , representando spin para cima ou para baixo.

De acordo com a teoria de perturbação de primeira ordem, a correção das auto-energias ( $\Delta\varepsilon$ ) causada pela perturbação  $H_1$  pode ser calculada a partir da solução de  $H_0$ , resolvendo o determinante  $10 \times 10$ .

$$\begin{vmatrix} H_{1^+,1^+} - \Delta\varepsilon & H_{1^+,2^+} & \dots & H_{1^+,5^+} & H_{1^+,1^+ \dots} & H_{1^+,5^+} \\ H_{2^+,1^+} & H_{2^+,2^+} - \Delta\varepsilon & \dots & H_{2^+,5^+} & H_{2^+,1^+ \dots} & H_{2^+,5^+} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{5^+,1^+} & \dots & & H_{5^+,5^+} - \Delta\varepsilon & \vdots & \vdots \\ H_{1^-,1^+} & \dots & & H_{1^-,5^+} & H_{1^-,1^+} - \Delta\varepsilon & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{5^-,1^+} & \dots & & H_{5^-,5^+} & \dots & H_{5^-,5^+} - \Delta\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

com  $H_{i^{\sigma},j^{\sigma}} = \langle \varphi_{i,\sigma} | H_1 | \varphi_{j,\sigma} \rangle$

Essa matriz contém cem integrais. O número de integrais pode ser reduzido drasticamente se propriedades das auto-funções totais, da perturbação e da simetria do problema são utilizadas.

Primeiramente, as auto-funções totais são formadas por uma parte de spin e outra orbital.  $H_1$  não interfere nas coordenadas de spin, portanto pode-se escrever

$$\langle \varphi_{i,\sigma} | H_1 | \varphi_{j,\sigma'} \rangle = \langle \varphi_i | H_1 | \varphi_j \rangle \langle \sigma | \sigma' \rangle$$

Como as funções de spin formam um conjunto ortonormal,  $\langle \sigma | \sigma' \rangle = \delta_{\sigma\sigma'}$ , as integrais  $H_{i^{\sigma},j^{\sigma}}$  que envolvem funções de spin diferentes têm resultado igual a zero. Todas as integrais da parte superior direita e inferior esquerda se anulam.

Ainda devido à ortonormalidade das funções de spin,  $H_{i^{\sigma},j^{\sigma}}$  não depende do valor de  $\sigma$ . Por isso as integrais da parte inferior direita têm o mesmo valor de suas equivalentes (exceto pelo spin) da parte superior esquerda.

Uma segunda propriedade que pode ser usada é dependente da simetria do potencial gerado pelos ligantes. Já que os ligantes estão dispostos em simetria octaédrica,  $V(r)$  deve possuir a mesma simetria.

Hamermesh<sup>5</sup> mostra que integrais do tipo  $\langle \psi_i^{(\mu)}, V \psi_j^{(\nu)} \rangle$  são iguais a zero, a não ser que  $\mu = \nu$  e  $i = j$ . Ou seja, integrais envolvendo funções pertencentes ao mesmo grupo de simetria de  $V$  precisam pertencer à mesma representação irredutível ( $\mu = \nu$ ) e à mesma linha dessa representação ( $i = j$ ). Se isso acontece,  $\langle \psi_i^{(\mu)}, V \psi_i^{(\mu)} \rangle$  é independente de  $i$ .

Com o auxílio dos operadores de projeção, pode-se encontrar as combinações lineares das  $\psi$  que se comportam como representações irredutíveis do grupo de simetria do octaedro.

A parte angular das combinações lineares é

$$\begin{aligned} \text{para } l = 2 \quad E \quad Y_{2,0} &= \xi_1 \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,2} + Y_{2,-2}) = \xi_2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} T_2 \quad Y_{2,1} &= \xi_3 \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,2} - Y_{2,-2}) = \xi_4 \\ &-Y_{2,1} = \xi_5 \end{aligned}$$

Usando agora  $\xi_1, \xi_2, \dots$ , no cálculo das integrais  $H_{i,\sigma}$ , a proposição demonstrada por Hamermesh implica que apenas as integrais que estão na diagonal da matriz de perturbação são diferentes de zero, porque os elementos fora da diagonal, ou pertencem a representações irredutíveis diferentes, ou pertencem a linhas diferentes. Além disso, as duas integrais da representação irredutível  $E$  são iguais,  $H_{1,1} = H_{2,2}$ , e as três de  $T_2$  também são iguais entre si,  $H_{3,3} = H_{4,4} = H_{5,5}$ .

Então, da matriz com inicialmente cem integrais, é suficiente resolver duas, por exemplo  $H_{1,1}$  e  $H_{4,4}$ .

Para calcular as duas integrais, falta encontrar a forma explícita do potencial eletrostático ( $V_{(r)}$ ) produzido pelos ligantes.

<sup>5</sup> Hamermesh, M. (1962) *Group Theory and its Applications to Physical Problems*. Addison Wesley Publishing, p.162.

O potencial deve satisfazer à equação de Laplace  $\nabla^2 V(r) = 0$ , cuja solução é

$$V(r) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L \left( A_{L,M} + \frac{B_{L,M}}{r^{L+1}} \right) Y_{L,M}(\theta, \varphi)$$

o termo  $\frac{B_{L,M}}{r^{L+1}}$  vai a infinito na origem, ficando

$$V(r) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L A_{L,M} r^L Y_{L,M}(\theta, \varphi)$$

$Y_{L,M}(\theta, \varphi)$  são harmônicos esféricos e  $A_{L,M}$  constantes de integração.

As integrais  $H_{l',j'}$  que devem ser calculadas têm a forma

$$\langle \varphi_i | H_l | \varphi_j \rangle = \sum_{L,M} \langle \psi_{n,l,m_l} | r^L Y_{L,M} | \psi_{n',l',m_l'} \rangle = \sum_{L,M} \langle R(r) | r^L | R(r) \rangle \langle Y_{l,m_l} | Y_{L,M} | Y_{l',m_l'} \rangle$$

$\langle Y_{l,m_l} | Y_{L,M} | Y_{l',m_l'} \rangle$  são integrais de três harmônicos esféricos e precisam satisfazer a:

- i) A regra triangular
- ii)  $l' + L + l$  ser par e inteiro
- iii)  $m' + M + m = 0$

Já que  $l' = l = 2$ , ao invés de infinitos harmônicos esféricos em  $V(r)$ , apenas os harmônicos com  $L = 0, 2, 4$  satisfazem a todas as condições acima. Apenas as integrais com os harmônicos  $Y_{0,0}$ ,  $Y_{2,m}$ ,  $Y_{4,m}$  são diferentes de zero.

Como o potencial,  $V(r)$ , apresenta simetria octaédrica, deve ser invariante sob todas as transformações de coordenadas desse grupo, o grupo  $O$ . Isso é o mesmo que dizer que se transforma como a representação irredutível  $A_1$  do grupo  $O$ .

Decompondo, a partir da tabela de caracteres, os três grupos de harmônicos esféricos em representações irredutíveis do grupo O, obtém-se que

$Y_{0,0}$  é apenas uma constante e invariante sob transformação de coordenadas.

$Y_{2,m}$  se decompõe nas representações  $E + T_2$ . Não se decompõe em  $A_1$  e por isso não pode fazer parte de  $V(r)$ .

$Y_{4,m}$  se decompõe em  $A_1 + E + T_1 + T_2$ , logo, pode fazer parte de  $V(r)$ .

A combinação linear de  $Y_{4,m}$  que se comporta como  $A_1$  pode ser encontrada através dos operadores de projeção

$$A_1 \rightarrow \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} [Y_{4,0} + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14}} (Y_{4,4} + Y_{4,-4})].$$

Assim, os únicos harmônicos esféricos relevantes para o problema fazem com que  $V(r)$  possa ser escrito como

$$V(r) = A_{00} Y_{00} + A_{4,0} [Y_{4,0} + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14}} (Y_{4,4} + Y_{4,-4})]$$

Para encontrar a energia potencial basta multiplicar o potencial pela carga do elétron (-e).

Retornando ao cálculo de  $H_{1,1}$ , de posse de  $V(r)$

$$H_{1,1} = \langle \xi_1 | V(r) | \xi_1 \rangle = \int \psi_{n,2,1}^* V(r) \psi_{n,2,0} d\tau = \int R^*(r) Y_{2,0}^* V(r) R(r) Y_{2,0} r^2 dr d\Omega$$

substituindo  $V(r)$ , e considerando a carga do elétron dentro das constantes

$$H_{1,1} = \int R^*(r) A_{0,0} R(r) r^2 dr \int Y_{2,0}^* Y_{0,0} Y_{2,0} d\Omega - \int R^*(r) A_{4,0} R(r) r^4 r^2 dr \int Y_{2,0}^* \{ Y_{4,0} + (\sqrt{\frac{5}{14}}) (Y_{4,4} + Y_{4,-4}) \} Y_{2,0} d\Omega$$

Chamando a integral  $\int R^*(r)r^k R(r)r^2 dr$  de  $r_k$

$$H_{1,1} = -r_0 A_{0,0} \int Y_{2,0}^* Y_{0,0} Y_{2,0} d\Omega - r_4 A_{4,0} \int Y_{2,0}^* [Y_{4,0} + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14}} (Y_{4,4} + Y_{4,-4})] Y_{2,0} d\Omega$$

Para calcular integrais envolvendo 3 harmônicos esféricos pode-se usar a fórmula de Gaunt.

$$\int Y_{l,m'}^*(\theta, \varphi) Y_{l,M}(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) d\Omega = (-1)^{m'} \left( \frac{(2l+1)(2L+1)(2l'+1)}{4\pi} \right)^{1/2} \begin{pmatrix} l' l l \\ m' M m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' l l \\ 0 0 0 \end{pmatrix}$$

onde os  $\begin{pmatrix} l' l l \\ m' M m \end{pmatrix}$  são os símbolos 3j

O resultado é

$$H_{1,1} = -\frac{r_0 A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} - \frac{6r_4 A_{4,0}}{14\sqrt{\pi}}$$

$H_{4,4}$  pode ser tratada da mesma forma, dando o resultado

$$H_{4,4} = -\frac{r_0 A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} + \frac{2r_4 A_{4,0}}{7\sqrt{\pi}}$$

O primeiro termo, igual em  $H_{1,1}$  e  $H_{4,4}$ , é constante. Essa constante não causa desdobramento dos níveis, e sim, desloca-os de um mesmo valor.

Apenas o segundo termo causa desdobramento dos níveis. Usando a convenção  $10Dq =$  diferença de energia entre os níveis, com  $Dq > 0$ , e lembrando que os orbitais  $T_2$  são mais estáveis do que os  $E$ , obtém-se



$$Dq = \frac{e_4 A_{4,0}}{14\sqrt{\pi}}$$

$$\Delta\epsilon_{oct}(E) = H_{1,1} = c + 6Dq$$

$$\Delta\epsilon_{oct}(T_2) = H_{4,4} = c - 4Dq$$

Para a obtenção do valor numérico, partindo apenas de considerações sobre a estrutura do íon central e dos ligantes, seria necessário calcular o valor de  $Dq$ , que depende da distância entre os ligantes e o íon central, da carga dos ligantes, da carga efetiva do átomo central, da parte radial do potencial efetivo do átomo central, etc. Fazendo suposições razoáveis a respeito desses valores, encontra-se a ordem de grandeza correta, mas resultados que não são satisfatórios para as bandas de absorção. Por isso  $10 Dq$  (também chamado  $\Delta$ ) é usado como parâmetro, fornecendo uma medida da intensidade do campo ligante. Quando o espectro apresenta mais de uma banda de absorção, e isso ocorre em grande número de casos, uma delas é usada para fornecer  $Dq$ . Assim, as outras bandas podem ser calculadas e pode-se verificar as previsões do modelo.

O sistema  $d^1$  apresenta no modelo apenas essa banda, com transições entre  $T_2$  e  $E$ . Comparando com o espectro obtido para  $Ti^{3+}$ , vê-se que é correta a previsão de apenas uma banda.

A figura 10, retirada de Bates<sup>6</sup>, mostra o espectro de absorção de  $Ti^{2+}$  em um vidro borossilicato e no cristal  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ . As bandas de absorção em vidros geralmente apresentam um pequeno deslocamento para maiores comprimentos de onda com relação às bandas em cristais.

<sup>6</sup> Bates, T. (1962) *Ligand Field Theory and Absorption Spectra of Transition-Metal Ions in Glasses*. In Mackenzie, J. (ed.) "Modern Aspects of Vitreous State- Vol. 2" London, Butterworths.

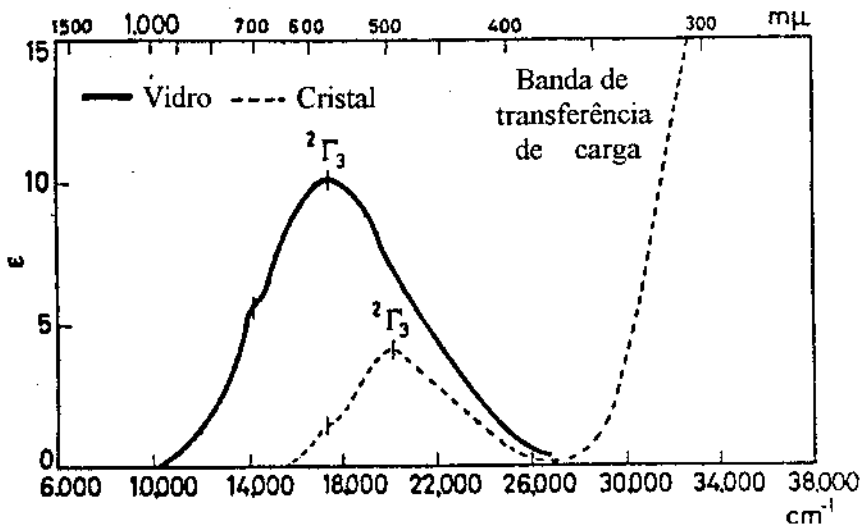


Fig. 10 Espectro de absorção do  $Ti^{3+}$ .

#### D) Situação $d^n$

A existência de interação entre os elétrons do subnível  $d$  é a principal diferença entre a situação  $d^n$ ,  $2 \leq n \leq 8$ , e a situação  $d^1$ .

Essa diferença torna mais trabalhosa a obtenção da previsão para as bandas de energia, entretanto o procedimento a ser seguido é basicamente o mesmo que o do caso  $d^1$ .

Para calcular a diferença de energia entre os estados que são desdobrados a partir do subnível  $d$  na situação  $d^n$ , com o íon central submetido a um potencial eletrostático de simetria octaédrica, utiliza-se o Hamiltoniano já encontrado (1)

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{ze^2}{r_i} \right) \quad (1)$$

$$H_1 = \sum_{\substack{i < j \\ j=1}}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n V(r_i)$$

Agora as soluções de  $H_0$ , chamadas de  $\Phi$ , são combinações anti-simetrizadas do produto das auto-funções da equação para um elétron. As auto-funções para um elétron,  $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ , são as já vistas na situação  $d^1$ , usando o potencial efetivo  $V_{ef}$ .

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p p \psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi^{(1)}(r_1) \psi^{(2)}(r_2) \dots \psi^{(n)}(r_n)$$

onde  $p$  é o operador de permutação e  $\psi^{(n)}(r_n)$  é auto-função da equação para um elétron.

As soluções de  $H_0$  podem ser escritas de uma outra forma, colocando-as em função do Momento Angular Total, L, e Spin Total, S. Essas novas soluções, chamadas  $\Psi$ , são combinações lineares das soluções  $\Phi$ .

As  $\Psi$  são o equivalente às  $\psi$  da situação  $d^1$  e serão tratadas de forma semelhante para a resolução das matrizes de perturbação.

O Hamiltoniano de perturbação é agora formado por duas interações, a interação dos elétrons e a do campo ligante. Para facilitar a resolução, as diferenças de energia causadas por essas interações são calculadas separadamente, usando dois tipos de aproximação:

a) A aproximação do *Campo Ligante Fraco* quando

$$\sum_{\substack{i < j \\ j=1}}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \geq \sum_{i=1}^n V(r_i)$$

b) A aproximação do *Campo Ligante Forte* quando

$$\sum_{\substack{i < j \\ j=1}}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \leq \sum_{i=1}^n V(r_i)$$

Ambos os tratamentos, Campo Ligante Fraco e Campo Ligante Forte, são apenas aproximações. As integrais fora da diagonal da matriz de perturbação  $H_1$  são desprezadas quando se divide  $H_1$  em duas partes.

Para o tratamento rigoroso do problema, pode-se corrigir a omissão das integrais fora da diagonal, no caso do Campo Fraco, considerando o acoplamento de estados pertencentes a termos diferentes. Esse acoplamento é chamado de *interação entre termos*. No caso do Campo Ligante Forte, o tratamento rigoroso se faz levando em consideração o acoplamento de estados de configurações diferentes. Esse acoplamento é chamado de *interação de configuração*.

Tanto o caso  $d^1$  como o caso  $d^n$  estão desenvolvidos detalhadamente em, por exemplo, Schläfer e Glieman<sup>7</sup>. O tratamento rigoroso partindo da aproximação do Campo Ligante Forte foi feito pela primeira vez por Tanabe e Sugano<sup>8</sup>, cujo trabalho apresenta as matrizes resultantes desse tratamento.

Dessa forma, sempre que é necessário calcular as diferenças de energia para os desdobramentos dos termos, calcula-se os auto-valores dessas matrizes ao invés de se partir do Hamiltoniano dos elétrons.

Além das matrizes, geralmente utiliza-se os diagramas de Orgel<sup>9</sup> para encontrar as diferenças de energia procuradas. Esses diagramas são uma representação dos resultados das matrizes, em que as energias são dadas em função da intensidade do campo ligante,  $Dq$ .

## E) O Ferro

Como exemplo, pode-se verificar as previsões da teoria para o ferro. Ele é o metal de transição importante no caso de dopagem de vidros com pirita. Pode aparecer em dois estados de oxidação diferentes,  $Fe^{2+}$  (caso  $d^6$ ) e  $Fe^{3+}$  (caso  $d^5$ ).

No caso  $d^6$  ( $Fe^{2+}$ ) algumas das matrizes de Tanabe e Sugano são

$${}^5E({}^5D) \\ +6Dq - 21B$$

<sup>7</sup> Schläfer, H.; Glieman, G. (1954) *Basic Principles of Ligand Field Theory*. John Wiley & Sons Ltd.

<sup>8</sup> Tanabe, Y.; Sugano, S. (1954) *J. Phys. Soc. Japan* 9(5), 753,766.

<sup>9</sup> Orgel, L. (1955) *J. Chem. Phys.* 23(6), 1004-1014.

$${}^5T_2({}^5D) \\ -4Dq - 21B$$

$${}^3A_1({}^3G) \\ +6Dq - 12B + 4C$$

$${}^1A_2({}^1F, {}^1I) \\ \left| \begin{array}{cc} +6Dq - 12B + 6C & 6B \\ & -4Dq - 3B + 6C \end{array} \right|$$

$${}^3E({}^3D, {}^3G, {}^3H) \\ \left| \begin{array}{ccc} +6Dq - 13B + 4C & -4B & 0 \\ & +6Dq - 10B + 4C & -3\sqrt{2}B \\ & & -4Dq - 11B + 4C \end{array} \right|$$

$${}^1E(a^1D, b^1D, a^1G, b^1G, {}^1I) \\ \left| \begin{array}{ccccc} +16Dq - 9B + 7C & 6B & \sqrt{2}(2B + C) & -2B & -4B \\ & +6Dq - 6B + 6C & -3\sqrt{2}B & -12B & 0 \\ & & -4Dq + 5B + 8C & 10\sqrt{2}B & -10\sqrt{2}B \\ & & & -4Dq + 6B + 9C & 0 \\ & & & & -4Dq - 3B + 6C \end{array} \right|$$

B e C são os parâmetros de Racah que estão relacionados com o átomo livre.

A notação para os estados é a usada por Mulliken. Não há ainda uniformidade na aplicação de uma notação para denominar esses estados. Três notações diferentes são usadas com mais frequência:

notação de Bethe	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$
de Mulliken	$A_1$	$A_2$	$E$	$T_1$	$T_2$
de Tanabe e Sugano	$A_1$	$A_2$	$E$	$F_1$	$F_2$

Aqui está sendo usada a notação de Mulliken.

As matrizes para  $d^n$  são as mesmas que para  $d^{10-n}$  quando o sinal de Dq é trocado, e, para o caso  $d^n$  em simetria tetraédrica, utiliza-se as mesmas matrizes que para o caso  $d^{10-n}$  em simetria octaédrica. Entre parênteses estão dados os termos dos quais os estados são originários. As matrizes são hermitianas e por isso apenas os elementos à direita da diagonal principal estão mostrados. Para encontrar as auto-energias, basta resolver a equação secular

$$\det \begin{vmatrix} H_{11} - \lambda & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - \lambda & & H_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

As auto-energias dependem de Dq, B e C, e podem ser esquematizadas em diagramas de Orgel. O diagrama de Orgel para a configuração  $d^6$  em simetria octaédrica está na figura 11:

Estão mostrados na ordenada os termos originários da interação entre os elétrons do íon central e os desdobramentos, com respectivas diferenças de energia, que esses termos sofrem devido à presença dos ligantes. Em cima à direita, estão mostrados os valores de  $\gamma = C/B$ , e B do íon livre, usados no cálculo do diagrama

Aqui a energia está em função de Dq/B. B é o parâmetro de Racah, relacionado com a interação eletrônica. Isso permite que íons diferentes possam ser analisados com o mesmo diagrama.

Para um diagrama que esteja apenas em função de Dq, um valor de B específico é escolhido, e as posições dos termos são válidas para apenas um íon específico. Traçado em função de Dq/B, o diagrama passa a ser válido para vários íons com o mesmo número de elétrons na camada  $d$ , bastando usar um valor de Dq/B diferente para, por exemplo, o caso do  $\text{Co}^{3+}$  ou do  $\text{Fe}^{2+}$ , ambos  $d^6$ .

Nesse diagrama os termos estão traçados de forma que o estado fundamental sempre coincida com a abscissa. A linha cheia vertical em  $Dq/B = 2$  indica a posição em que ocorre troca do termo fundamental. Inicialmente, esse era o  ${}^5T_2$  e, depois, passou a ser o  ${}^1A_1$ .

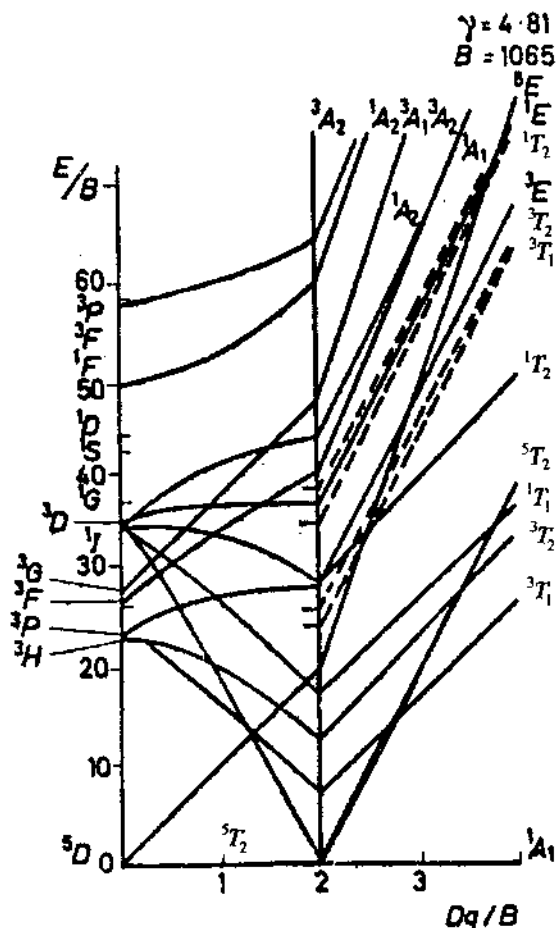


Fig. 11 Diagrama de Orgel para situação  $d^6$ .

As transições mais prováveis são as que possuem mesma degenerescência de spin, e, por serem mais prováveis, provocarão bandas de absorção mais intensas. Transições com degenerescências de spin diferentes são proibidas por uma regra de seleção e provocam bandas de pequena intensidade. A rigor, em uma situação estática, transições eletrônicas entre estados com o mesmo número de elétrons  $d$  não deveriam acontecer pois são proibidas pela regra de Laporte. Entretanto, foi mostrado que, considerando as vibrações moleculares, essa regra pode ser relaxada.

O átomo é considerado inicialmente em seu estado de menor energia. Por isso as bandas são, na maior parte dos casos, causadas por saltos eletrônicos que partem do estado fundamental e vão para níveis de energia mais próximos.

O valor de  $Dq/B$  adequado para o  $Fe^{2+}$  é próximo de 0,85. Assim, levando-se em consideração todas as particularidades citadas para uma transição ocorrer, observa-se, do diagrama de Orgel, que uma transição deve ocorrer do estado fundamental  ${}^5T_2$  para o estado  ${}^5E$ . Como apenas esse estado tem a mesma degenerescência que o estado fundamental, o espectro deve ser formado por apenas uma banda intensa de absorção.

Outra informação que pode ser obtida dos diagramas, diz respeito à largura das linhas. O estado  ${}^5E$  é fortemente dependente da intensidade do campo ligante,  $Dq$ . Uma pequena alteração em  $Dq$  provoca mudanças no valor de energia de  ${}^5E$ . Logo, como são de se esperar pequenas flutuações do valor de  $Dq$  na estrutura do vidro, a banda do  $Fe^{2+}$  deve ser larga.

Para esses dois estados as matrizes (1x1) são

$${}^5E ({}^5D) + 6 Dq - 21 B$$

$${}^5T_2 ({}^5D) + 4 Dq - 21 B$$

Com  $Dq = 910 \text{ cm}^{-1}$  e  $B = 1065 \text{ cm}^{-1}$ , tem-se que a diferença de energia entre os dois estados é 1100 nm. Portanto, nessa posição deve ocorrer uma banda de absorção.

Para o caso do  $Fe^{3+}$ , a configuração é a  $d^5$ , cujo diagrama de Orgel está na figura 12.

Usando valor adequado de  $Dq/B$ , tem-se que o termo fundamental para o  $Fe^{3+}$  é o estado  ${}^6A_1$ . Essa é uma situação especial, pois não há possibilidade de transição para estados com mesma degenerescência de spin. Dessa forma, espera-se que todas as bandas de absorção sejam pouco intensas.



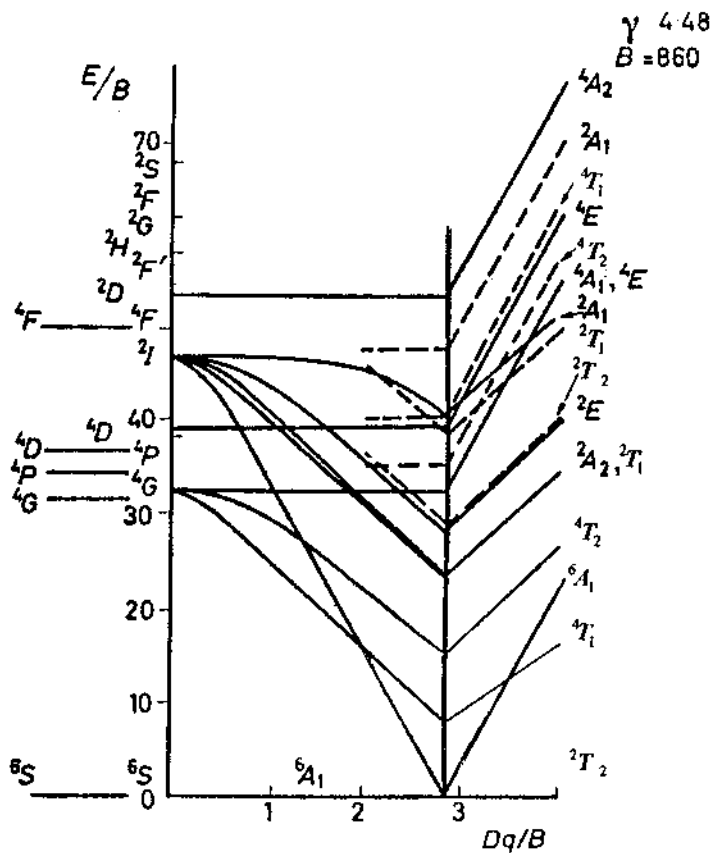
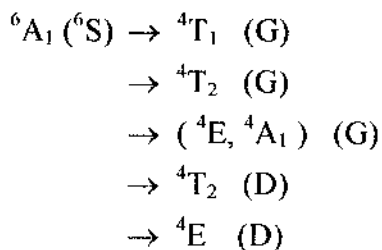


Fig. 12 Diagrama de Orgel para situação  $d^5$ .

As principais transições esperadas são



Mais à frente veremos que apenas três bandas são claramente distinguíveis na análise dos espectros experimentais. Transições de  $A_1$  para  $({}^4E, {}^4A_1) (G)$ ;  ${}^4T_2 (D)$  e

${}^4E (D)$ . Isso provavelmente acontece porque as duas primeiras bandas para maiores comprimentos de onda apresentam forte dependência com  $Dq$ . Desta forma, essas bandas serão largas e de difícil detecção. Experimentalmente, as bandas que aparecem são estreitas, já que no diagrama se vê que ( ${}^4E, {}^4A_1$ ) (G);  ${}^4T_2 (D)$  e  ${}^4E (D)$  são quase paralelas ao termo fundamental.

As matrizes da configuração  $d^5$  correspondentes aos estados importantes para a interpretação das bandas de absorção são

$${}^4A_1(G) \quad -25B + 5C$$

$${}^6A_1(S) \quad -35B$$

$${}^4E(G,D) \quad \begin{vmatrix} -22B + 5C & -2\sqrt{3}B \\ -2\sqrt{3}B & -21B + 5C \end{vmatrix}$$

$${}^4T_2(D) \quad \begin{vmatrix} +10Dq - 17B + 6C & \sqrt{6}B & 4B + C \\ & -22B + 5C & -\sqrt{6}B \\ & & -10Dq - 17B + 6C \end{vmatrix}$$

Usando os valores de  $Dq$ ,  $B$  e  $C$  propostos por B. Hannoyer<sup>10</sup>.

$$Dq = 900 \text{ cm}^{-1}, \quad B = 520 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 3570 \text{ cm}^{-1}$$

e resolvendo as equações seculares, encontra-se que as bandas previstas são

$$\begin{aligned} {}^6A_1(S) &\rightarrow {}^4(E_1 A_1) ({}^4G) && 434 \text{ nm} \\ &\rightarrow {}^4T_2 ({}^4D) && 413 \text{ nm} \end{aligned}$$

<sup>10</sup>Hannoyer, B.; Lenglet, M.; Dürr, J.; Cortes, R. (1992) J. of Non Cryst. Solids 151, 209-216.

→  ${}^4E_2(D)$

375 nm

No que se segue, será visto que os resultados previstos têm boa concordância com os experimentais.

## III. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O ferro é um metal de transição da maior importância dentro da indústria vidreira. Vidros que apresentam pequenas quantidades de ferro em sua composição têm grande absorção de radiação eletromagnética tanto na região do infravermelho como na do ultravioleta. Essa característica é utilizada, por exemplo, na produção de recipientes de vidro e de filtros especiais.

Como o ferro é um elemento muito presente nas matérias primas utilizadas na fabricação de vidros, e é freqüentemente o responsável pela leve coloração esverdeada que vários vidros apresentam, ele é um forte limitante na escolha de matérias primas adequadas para a fabricação de vidros especiais. Além disso, a presença de ferro altera a condução de calor em vidros, diminuindo o tempo disponível para trabalhar esse material enquanto ele passa de um estado viscoso para um estado rígido.

No meio científico, vidros com ferro foram muito estudados, seja para a compreensão do mecanismo de obtenção do vidro âmbar, seja buscando isolar apenas um dos estados de oxidação desse elemento. Ainda hoje são polêmicas questões como a da existência de  $Fe^{3+}$  em simetria octaédrica em vidros silicatos.

O enxofre também é um material com propriedades interessantes, muito utilizado na indústria vidreira. Ele pode estar em diferentes estados, desempenhando papéis variados, o que dificulta sua interpretação dentro do vidro. Pode aparecer como enxofre livre, formando longas cadeias ou anéis. Modifica o estado de óxi-redução da fusão,

provocando alterações no estado de valência dos metais de transição presentes, e pode distorcer os orbitais do metal de transição, agindo como colorante ou descolorante.

A pirita é sulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ), e será utilizada como fonte de ferro e enxofre na dopagem das amostras de vidro estudadas neste trabalho. Pirita é o sulfeto mais abundante na natureza e é hoje utilizado, principalmente, na produção de ácido sulfúrico e como fonte de ferro.

Dopando vidros com diferentes concentrações de pirita, pode-se estudar a influência do ferro e do enxofre na região de transparência do vidro, além disso, verificar se a teoria do campo ligante pode ser utilizada para explicar o espectro observado, e se dopagem com esse material apresenta alguma diferença com relação à dopagem com ferro e enxofre adicionados separadamente.

Não foi encontrada em revistas especializadas referência anterior a respeito de vidros dopados com pirita.

As principais medidas realizadas nas amostras de vidros foram as de Transmissão Ótica e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). A Transmissão Ótica foi feita em um espectrofotômetro Perkin-Elmer lambda 9 UV/VIS/IR. Nessa medida, radiação monocromática, que no espectrofotômetro utilizado tem largura de 2 nm, é incidida sobre a amostra. A fração dessa radiação que atravessa a amostra é detectada, e, variando o comprimento de onda da radiação incidente, pode-se determinar a intensidade de absorção para várias regiões do espectro eletromagnético. Regiões com um máximo de absorção de radiação, chamadas bandas de absorção, trazem informações a respeito da presença de determinados elementos, de seus estados de oxidação e da simetria existente ao redor desses elementos. As previsões da Teoria do Campo Ligante podem ser diretamente comparadas com as bandas de absorção observadas.

A EPR é uma técnica espectrocópica que mede a absorção ressonante de microondas por elétrons desemparelhados na presença de um campo magnético externo. Variando o valor desse campo magnético externo, são encontradas as posições de ressonância onde acontece o máximo de absorção de radiação. A intensidade dessa absorção é proporcional ao número de spins presentes. As amostras de EPR são de materiais paramagnéticos, e para obter o número absoluto de spins presentes é necessário a utilização de uma amostra com a quantidade de spins conhecida como referência, sendo possível detectar  $10^{14}$  spins por grama em situações normais. A posição das linhas espectrais permite a identificação de íons presentes na amostra e traz informações a

respeito da vizinhança desses íons. A largura das linhas é uma medida da interação entre as espécies magnéticas presentes no material, indicando a distância que existe entre elas. As medidas de EPR foram realizadas com espectrômetro Varian E-12 operando em banda X, com cavidade ressonante modo  $TE_{102}$ , à temperatura ambiente. Nessa temperatura, a EPR é capaz de detectar a presença de  $Fe^{3+}$  e fornecer informações a respeito da posição desse íon na estrutura vítrea. Essas informações a respeito da posição são dadas pela alteração da estrutura das linhas de absorção de radiação, provocada pelo potencial elétrico dos ligantes que estão ao redor do íon paramagnético.

### 3.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

O vidro base escolhido para ser dopado foi um constituído de  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  e  $CaO$ . Essa é a constituição básica de grande quantidade de vidros comuns, que são utilizados em objetos de uso cotidiano. É um vidro já muito estudado, fácil de fabricar, utiliza materiais baratos e previamente existentes no laboratório. Um vidro simples e já conhecido, que permite analisar os efeitos da dopagem com pirita sem interferência de propriedades do próprio vidro.

Os materiais usados na preparação das amostras foram

constituente	matéria prima	origem
$SiO_2$	$SiO_2$	Candle Quartz, Orthocast Mfg. corp.
$Na_2O$	$Na_2CO_3$	Sódio Carbonato Anidro, Labsynth.
$CaO$	$CaCO_3$	Cálcio Carbonato (precipitado seco), Ecibra.
$Fe_2O_3 / FeO$	$Fe_2O_3$	Pfizer.
S	S	Sulphur precipitate, Carlo Ebra
$FeS_2$	pirita	mineral

A porcentagem nominal em peso de cada constituinte do vidro base foi

SiO <sub>2</sub>	(74- x) %
Na <sub>2</sub> O	15%
CaO	11%
pirita	x %

A pirita foi adicionada às custas de SiO<sub>2</sub>, mantendo as quantidades de Na<sub>2</sub>O e CaO fixas. Substituir uma pequena parte de SiO<sub>2</sub> por pirita na composição do vidro modificaria menos a composição final do que substituir uma parte de Na<sub>2</sub>O ou CaO, porque silica é o material presente em maior quantidade.

A pirita foi moída em um almofariz de ágata, até tornar-se um pó homogêneo. Todos os materiais, na forma de pó, foram pesados em uma balança Mettler H20T, com precisão de 0,01 mg, e, depois, colocados em um pote de plástico. Os materiais foram pesados de forma que depois da liberação dos carbonatos, as amostras tivessem 50 gramas. Para a obtenção de uma mistura bem homogênea, o pote plástico foi posto a girar em um moinho de bolas por doze horas. O moinho é um tubo de aço oco de 25cm de diâmetro, que gira a  $\cong$  78 RPM.

Depois de homogeneizada no moinho, a mistura foi colocada em um cadinho de platina.

Cadinhos de platina são comumente utilizados para a fusão de vidros devido à sua resistência ao ataque químico e à alta temperatura. Para a fusão de vidros dopados com Fe e S existia, segundo a literatura, possibilidade de interação do cadinho com esses materiais. Isso não aconteceu nas fusões realizadas.<sup>1</sup>

As fusões foram feitas em cinco etapas e em dois fornos diferentes. Um forno Lindberg Hevi-Duty com resistência de Kantal, que alcança a temperatura de 1000°C, e outro forno da Harper Electrical Furnace Corp. com resistência tipo Globar, de carbetto de silício, que alcança 1500°C.

O processo de fusão seguiu as etapas

- i) 4 horas da temperatura ambiente até 900°C
- ii) 12 horas a 1000°C
- iii) 24 horas a 1200°C
- iv) 4 horas a 1350°C
- v) Verter o vidro e recozimento

<sup>1</sup> Douglas, R.W.; Zaman, M.S. (1969) Phys.Chem.Glasses 10(4).

i) Os potes de platina eram colocados dentro do forno Lindberg Hevi-Duty , que estava a temperatura ambiente. A temperatura era regulada para  $900^{\circ}\text{C}$  , atingida a uma taxa de aquecimento média próxima de  $13^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os vidros passavam quatro horas dentro desse forno. Nessa etapa, acontecia a liberação de  $\text{H}_2\text{O}$ , gases como  $\text{CO}_2$ , oxigênio, e os compostos sólidos reagiam, formando novos compostos. Ainda não acontecia a fusão.

ii) Os cadinhos eram transportados do forno Lindberg Hevi-Duty, a  $900^{\circ}\text{C}$ , para o forno Harper, a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Nessa temperatura processavam-se mais reações entre os compostos sólidos, mais liberações de gases e, provavelmente, surgia uma fase líquida. Os cadinhos permaneciam nessa temperatura por 12 horas.

iii) A temperatura era aumentada de  $1000^{\circ}\text{C}$  para  $1200^{\circ}\text{C}$ . Nessa temperatura acontecia a fusão e iniciava-se a homogeneização e a liberação de bolhas. Os cadinhos eram mantidos por 24 horas a  $1200^{\circ}\text{C}$ .

iv) A temperatura era aumentada de  $1200^{\circ}\text{C}$  para  $1350^{\circ}\text{C}$ . Nessa temperatura, os cadinhos permaneciam por quatro horas, acontecendo a última liberação de bolhas e a homogeneização. O vidro atingia uma temperatura em que podia ser retirado mais facilmente do cadinho de platina.

Mesmo nessa temperatura, conseguia-se despejar apenas uma parte do vidro existente no cadinho. A temperatura caía rapidamente e o vidro tornava-se muito viscoso, permanecendo aproximadamente 20g, das 50g que haviam sido preparadas, dentro do cadinho.

v) O vidro era retirado do forno a  $1350^{\circ}\text{C}$ , e vertido em um cadinho de grafite que estava a  $500^{\circ}\text{C}$ . Esse cadinho era usado pré-aquecido para que se conseguisse uma maior quantidade de vidro homogêneo. O vidro era retirado do molde de grafite e colocado novamente no forno Lindberg Hevi-Duty para o recozimento, evitando, assim, o aparecimento de anisotropias óticas e inomogeneidades. Ele permaneceria a  $500^{\circ}\text{C}$  por 12 horas. Depois disso, o forno era desligado e esfriava lentamente por aproximadamente 12 horas. O vidro só era retirado do forno depois de atingir a temperatura ambiente.



Todas as amostras foram feitas de acordo com o mesmo procedimento. Foram dopadas com pirita nas concentrações 0%; 0,1%; 0,5%; 1,0%; 1,5%; 3,0% ; 5,0% e 10% em peso.

Para possibilitar a obtenção de mais informações a respeito desses vidros, foram produzidos mais dois conjuntos de amostras, dopados com ferro, e com ferro e enxofre. Essa dopagem foi feita de forma que essas novas amostras tivessem o mesmo número de moles de Fe e Fe + S , respectivamente, que nas amostras dopadas com pirita. Como fonte de ferro e enxofre foram utilizados  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e S.

As amostras dopadas com ferro foram feitas nas concentrações equivalentes a 1,0; 3,0 e 5,0% de pirita. As mesmas quantidades em massa de  $\text{SiO}_2$  ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$  foram mantidas, enquanto que uma quantidade de ferro equivalente, na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , foi introduzido. Para fusões de 50 gramas em que entravam na composição 0,50 ; 1,50 e 2,50 gramas de pirita, foram adicionados aproximadamente 0,34 ; 1,0 e 1,70 gramas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  , respectivamente.

Para as amostras dopadas com ferro e enxofre foi feito um procedimento semelhante: Amostras foram feitas com concentrações equivalentes a 1,0 ; 3,0 e 5,0% de pirita, de forma que, para fusões de 50 gramas, foram adicionadas as mesmas quantidades de ferro vistas acima e aproximadamente 0,27 ; 0,80 e 1,33 gramas de enxofre. Todas essas amostras seguiram o mesmo processo de fusão que as dopadas com pirita.

As fusões foram realizadas sem dificuldades, com exceção da com ferro e enxofre equivalente a 5,0% de pirita. Nessa amostra aconteceu uma desagregação de material, formando uma espécie de borra sobre o vidro fundido.

Além de vidros com as composições já citadas, foram feitas amostras de um vidro com composição

$\text{SiO}_2$	67,0%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,0%
ZnO	4,0%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,5%
$\text{K}_2\text{O}$	6,0%
$\text{Na}_2\text{O}$	16,5%

Esse vidro funciona como um filtro de calor, absorvendo nas regiões do ultravioleta e do infravermelho. Sua fusão foi realizada em um forno para crescimento de

cristais Varian adaptado, com atmosfera de argônio. A utilização desse forno deve-se à possibilidade de controle da atmosfera durante a fusão.

Essa amostra apresentou vários problemas com cristalização e com o aparecimento de bolhas, que foram parcialmente solucionados ao modificar-se a pressão da atmosfera de fusão.

### 3.3 VIDROS DOPADOS COM PIRITA

Visualmente, é possível observar a diferença entre as amostras dopadas com diferentes concentrações de pirita. Elas apresentam uma coloração que varia de um verde muito claro, para pequenas concentrações de pirita, até uma cor verde-marrom forte, para grandes concentrações. Para a realização da medida de Transmissão Ótica, as amostras foram cortadas e polidas em ambas as faces. Elas ficaram sem bolhas visíveis a olho nu, apresentando, porém, algumas estrias.

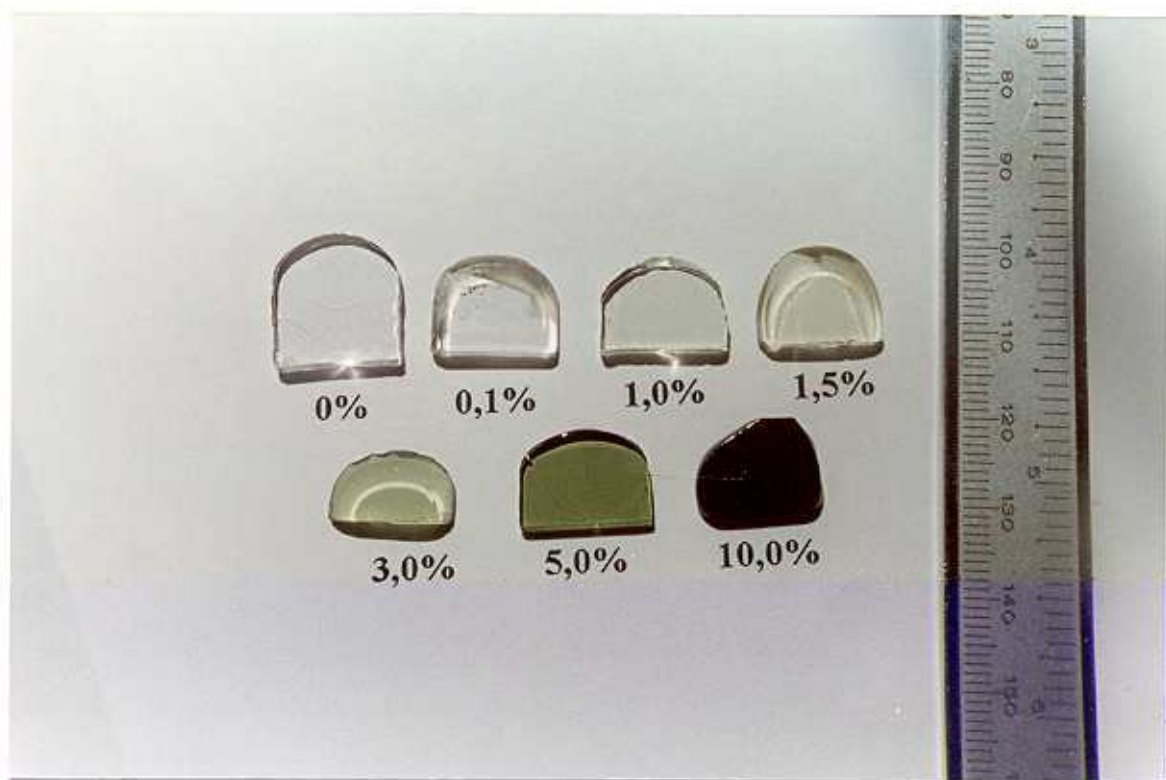


Fig. 13 Fotografia das amostras dopadas com pirita, de 0 a 10%.

## A) Transmissão Ótica

Os espectros de transmissão obtidos para as amostras dopadas com pirita estão mostrados na figura 14 e 15. Os resultados estão normalizados para espessura 2,5 mm.

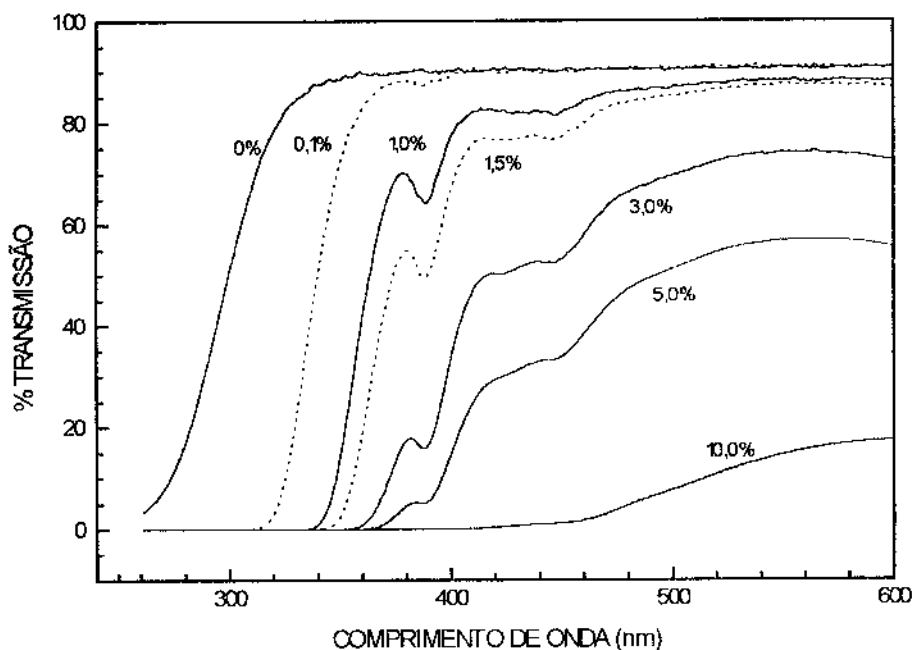


fig. 14 Espectro de Transmissão Ótica na faixa do UV-Vis para os vidros dopados com pirita de 0% a 10%.

A análise da figura mostra que o vidro dopado com 0% de pirita não absorve radiação na região que vai de 400 a 2600 nm. A transmissão máxima de aproximadamente 92% era esperada porque a luz sofre reflexão nas duas interfaces entre o ar e o vidro que deve atravessar. Essa amostra tem uma abrupta mudança de transparente para opaco na região do ultravioleta, passando de 80% de transmissão, em aproximadamente 310 nm, para 5% de transmissão, em aproximadamente 280 nm, ou seja, ela apresenta dois comportamentos distintos para radiações com comprimento de onda diferentes apenas de 30 nm. Essa intensa absorção é atribuída a transições eletrônicas em átomos de oxigênio ligados a apenas um átomo de silício.

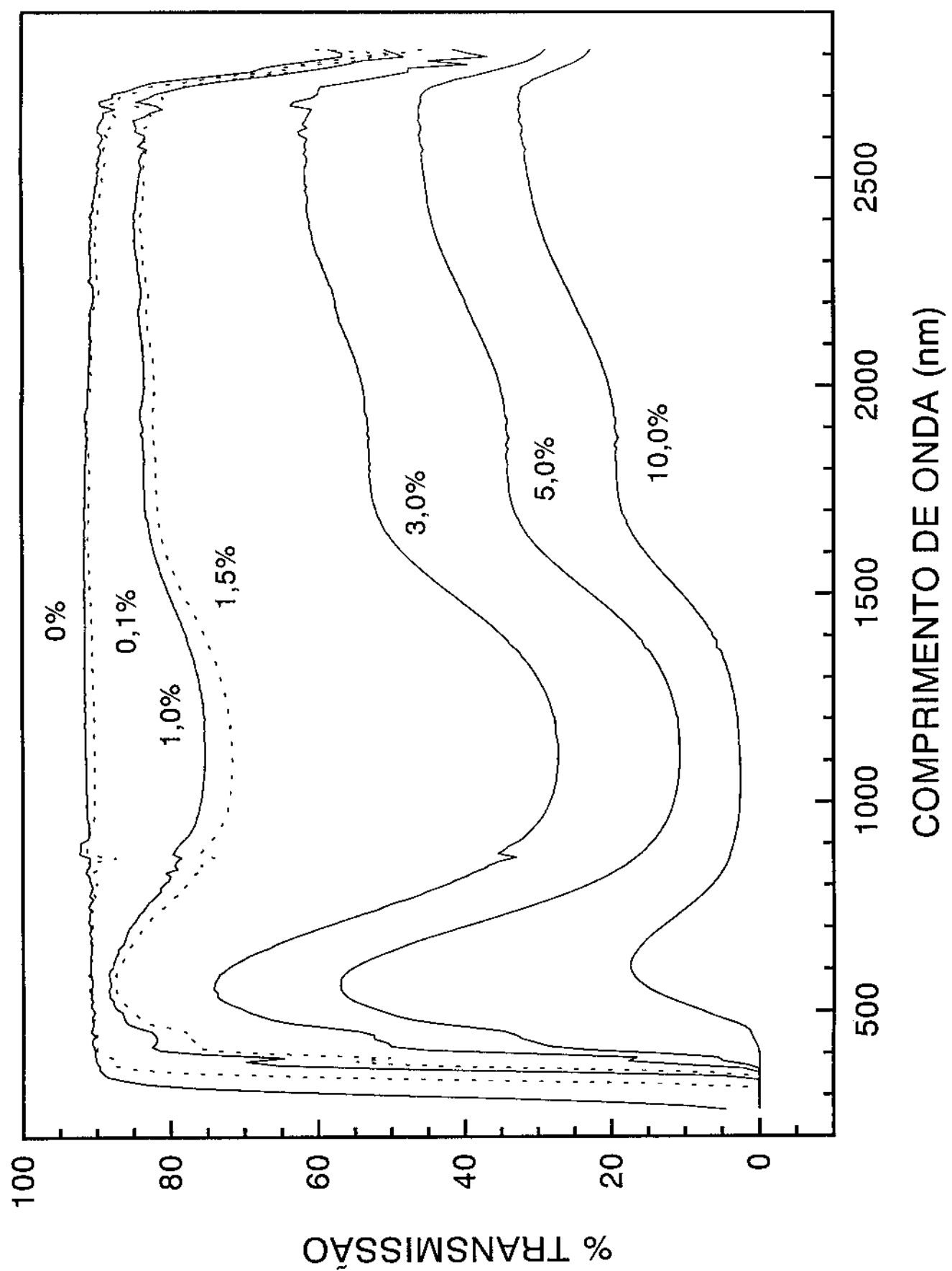


Fig. 15 Espectro de Transmissão Ótica para os vidros dopados com pirita

Na sílica vítrea ( $\text{SiO}_2$ ), o corte no ultravioleta acontece em aproximadamente 160 nm, e está associado a excitações eletrônicas dentro do tetraedro  $\text{SiO}_4^{2-}$ . A introdução de alcalinos e alcalinos terrosos desloca a posição de corte para maiores comprimentos de onda (na amostra dopada com 0% de pirita para  $\cong 280$  nm). Eles rompem ligações Si-O, deixando alguns átomos de oxigênio ligados a apenas um de silício. Na região do infravermelho, essa transição para opaco se dá de uma forma mais suave. A absorção nessa região é relacionada com vibrações coletivas da rede.

Na amostra dopada com 1% de pirita já é possível observar todas as bandas de absorção que são provocadas pela pirita. O pequeno pico que aparece na região de 860 nm é devido à troca de detetor no espectrofotômetro. A comparação entre os resultados esperados e os obtidos experimentalmente mostra excelente concordância.

	<b>previsto</b>	<b>observado</b>
${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E(D)$	375nm	380nm
${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(D)$	413nm	420nm
${}^6A_1(S) \rightarrow ({}^4E_1, {}^4A_1)(G)$	434nm	435nm
${}^5T_2(D) \rightarrow {}^5E(D)$	1100nm	1100nm

Além disso, a banda do  $\text{Fe}^{2+}$  (1100 nm) deve ser larga e intensa, devido à forte dependência do estado  ${}^5E$  com  $Dq$  e por ser permitida pela regra de seleção de spin. Já as bandas do  $\text{Fe}^{3+}$  (375, 413 e 434 nm), devem ser estreitas e fracas, devido à pouca influência de  $Dq$  na energia dessas bandas, e porque são proibidas pela regra de seleção de spin. Essas previsões também estão de acordo com o observado experimentalmente.

No espectro observa-se um grande deslocamento da posição de corte do ultravioleta mesmo com pequenas variações na concentração de pirita. Esse deslocamento é associado às transferências de carga que acontecem entre os ligantes e o íon central do complexo coordenado. Essa absorção tem intensidade muito superior à da

<sup>2</sup> Tomozawa, M.; Doremus, R. (ed.) (1979) *Glass I* (Teatrise on Materials Science and Technology, Vol. 12). Academic Press Inc., p. 44.

causada por transições  $d \rightarrow d$ , porque não é proibida pela regra de seleção de Laporte.

A figura 16 mostra os comprimentos de onda em que a transmissão é de 5%, considerada a posição de corte, para as diferentes concentrações de pirita.

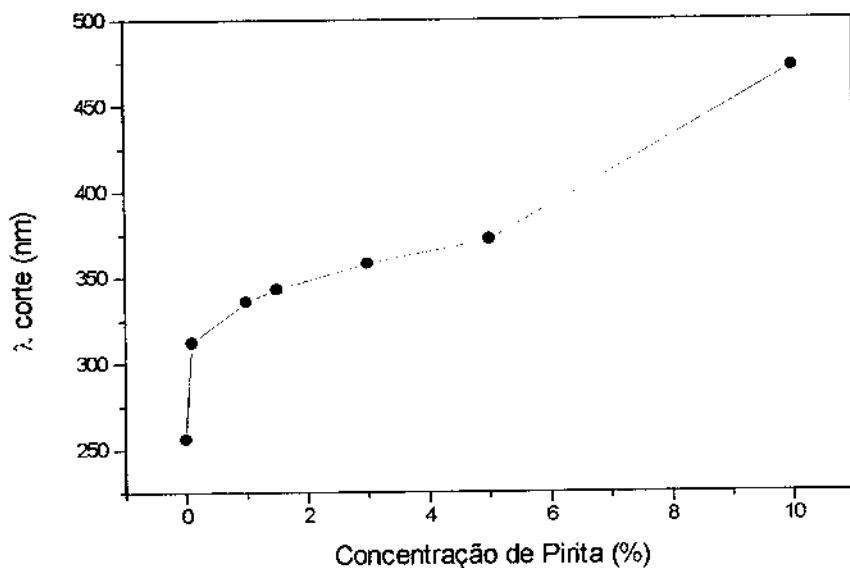


Fig.16 Deslocamento da posição de corte no ultravioleta devido à presença da pirita.

A simetria esperada para o  $\text{Fe}^{2+}$  é octaédrica, e a banda de absorção que surge no espectro é consistente com essa previsão. A simetria para o  $\text{Fe}^{3+}$  é controversa. As bandas observadas em 380, 420 e 435 nm podem ser razoavelmente explicadas tanto com simetria octaédrica como simetria tetraédrica<sup>3</sup>. As bandas que podem decidir por uma ou outra simetria são as causadas por transições de  ${}^6\text{A}_1(\text{S})$  para os estados  ${}^4\text{T}_1(\text{G})$  e  ${}^4\text{T}_2(\text{G})$ . Porém, essas bandas são de difícil detecção. Alguns autores afirmam ter observado espectroscopicamente essas bandas e, assim, confirmado a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> Hannover, B.; Lenglet, M.; Dürr, J.; Cortes, R. (1992) J. Non-Cryst. Solids (151), 209-216.

<sup>4</sup> idem 3.

Outros autores, com base em trabalhos de luminescência, afirmam não ter encontrado evidência de  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico, considerando todo  $\text{Fe}^{3+}$  presente em simetria tetraédrica<sup>5</sup>.

Neste trabalho, devido à ausência da pequena banda na região de 890 nm (seria causado pela transição  ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$ ), o  $\text{Fe}^{3+}$  é considerado em simetria tetraédrica.

As amostras dopadas com ferro e com ferro e enxofre trazem novas informações a respeito da influência do enxofre nas bandas de absorção. Uma comparação entre os espectros obtidos para a dopagem com o mesmo número de moles de ferro está na figura 17.

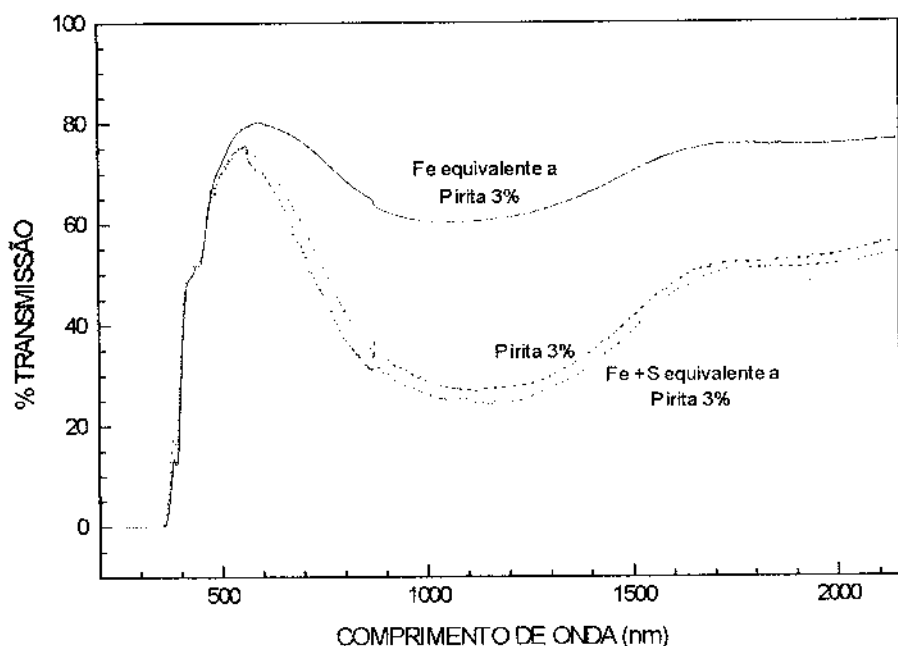


Fig 17 Espectro de transmissão para amostras dopadas com pirita, Fe, e Fe + S.

Nesses espectros percebe-se que a grande influência do enxofre no vidro se dá na intensidade da banda de absorção do  $\text{Fe}^{2+}$ . O enxofre modifica a condição de óxi-redução

<sup>5</sup> Karen, E.; Furukawa, T.; White, W. (1982) Phys. Chem. Glasses 23(5), 169-178.

da fusão. Dessa maneira, a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  é favorecida, aumentando a intensidade dessa banda.

Em todos os três espectros, a largura, a posição das bandas de absorção e a posição do corte no ultravioleta não estão sendo alterados. O enxofre não modifica essas propriedades. Como o enxofre está alterando a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  presente, é de se esperar que apenas o  $\text{Fe}^{3+}$  esteja relacionado com a posição de corte no ultravioleta, ou que a transferência de carga que causa esse corte seja independente do estado de oxidação do ferro.

Uma das preocupações durante a fusão era se o enxofre iria permanecer ou não no vidro durante a fusão. A temperatura de ebulição do enxofre é  $444^{\circ}\text{C}$ . Como os vidros foram aquecidos até  $1350^{\circ}\text{C}$ , todo o enxofre introduzido inicialmente poderia ter evaporado. Devido à diferença de intensidade da banda do  $\text{Fe}^{2+}$  na figura, percebe-se que ao menos uma parte do enxofre permanece na amostra.

Para avaliar a quantidade de enxofre presente após a fusão, foi feita uma micro-análise. Encontrou-se que essa quantidade não tem relação direta com a quantidade introduzida na preparação das amostras. Inicialmente, o enxofre se mantém no vidro, porém, em uma dopagem de 1% de pirita, já ocorre saturação na quantidade desse elemento. Em todas as amostras acima de 1%, a mesma quantidade, aproximadamente 0,15% em peso de enxofre está presente.

Finalmente, a figura 17 indica que as dopagens com pirita ou com ferro e pirita são essencialmente a mesma coisa. O fato de o enxofre estar previamente ligado com o ferro não altera o espectro de absorção.

O estudo da absorção de radiação na região do infravermelho, que pode ser provocada pelo ferro e influenciada pelo enxofre, tem várias aplicações na produção de filtros de calor e na fabricação de detectores de infravermelho. Além disso, se o vidro absorve na região do infravermelho, também deve emitir nessa região. Isso aumenta sua transmissão de calor, diminuindo o tempo útil de trabalho com o vidro em estado viscoso, e transferindo mais calor para as paredes dos fornos durante a fusão, o que modifica as condições adequadas para a produção desse material.



## B) Ressonância Paramagnética Eletrônica

Para a realização das medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), uma pequena quantidade de amostras de vidro foi transformada em pó, moídas em um almofariz de ágata.

O resultado dessa medida para amostras dopadas com 1% e 10% de pirita estão na figura 18 junto com a previsão teórica. As amostras com 1,5% ; 3,0% e 5% apresentam o mesmo comportamento<sup>6</sup>.

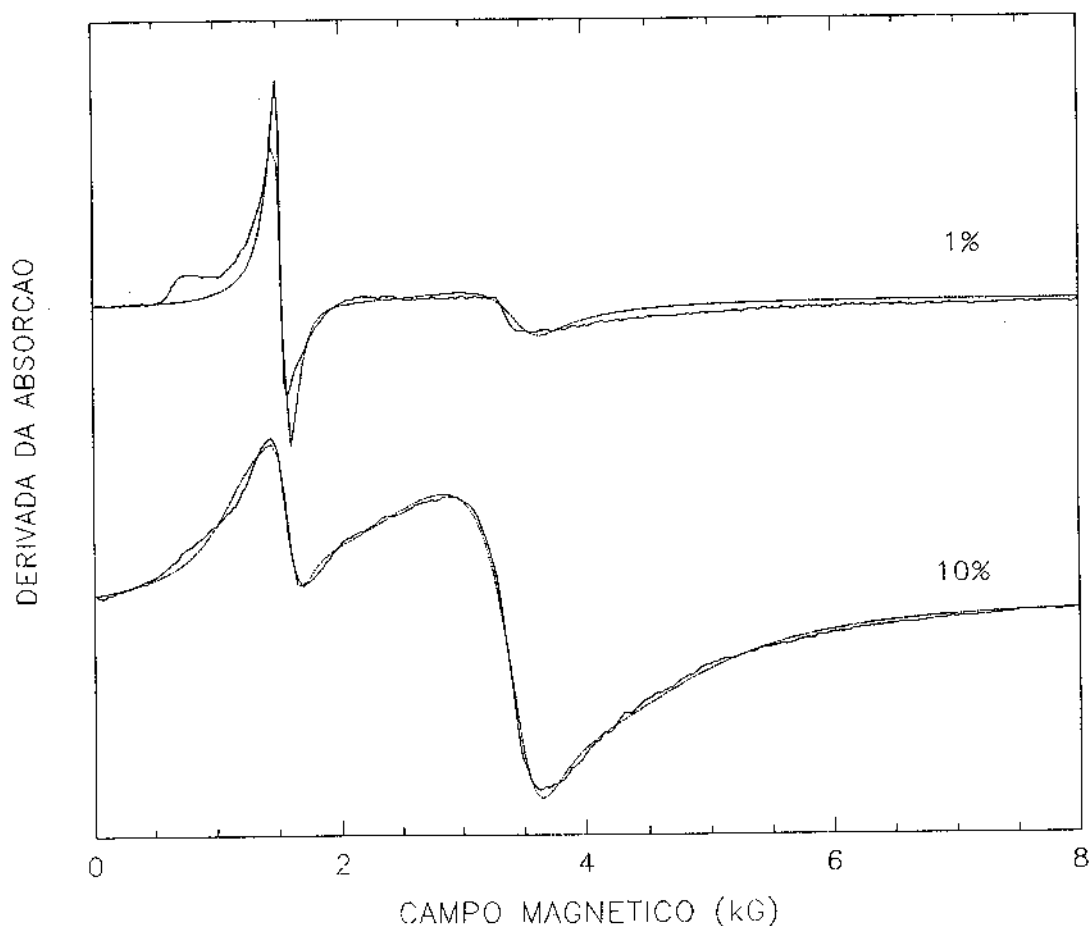


Fig.18 Espectro de EPR para os vidros dopados com 1% e 10% de pirita

Experimental (---); teórico (—)

<sup>6</sup> As medidas de EPR e o ajuste experimental foram feitos pelo Grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética do IFGW.

A previsão das linhas obtidas experimentalmente é feita a partir do ajuste de alguns parâmetros da teoria levando em consideração a interação do campo magnético externo e o spin das espécies paramagnéticas, e as distorções que os íons sofrem devido à presença dos ligantes. Foram consideradas três linhas diferentes no ajuste. Uma relacionada com a influência dos ligantes, uma relacionada com a distribuição aleatória da microestrutura da amostra com relação ao campo magnético, e, finalmente, uma relacionada com o ferro na forma de precipitado.

A primeira informação desse espectro é a confirmação de que o  $\text{Fe}^{3+}$  está presente na amostra. À temperatura ambiente o  $\text{Fe}^{2+}$  não é perceptível pela EPR.

O espectro experimental para cada uma das concentrações é caracterizado por duas linhas que estão na região de 1550 e 3400 Gauss. A linha próxima a 1550 Gauss está relacionada com sítios substitucionais e intersticiais no vidro. Sítios substitucionais são aqueles nos quais o ferro está entrando na rede vítrea no lugar de outro elemento, por exemplo, o silício. Nesse sítio, os orbitais do ferro estão sob a ação de um campo elétrico com simetria distorcida, pois o ferro tem carga  $3+$ , enquanto que o silício, carga  $4+$ . No sítio intersticial, o  $\text{Fe}^{3+}$  também está submetido a uma distorção de simetria causada pelos vizinhos mais próximos. Ele está alojado fora da rede vítrea, em vazios e interstícios, e não terá todos os seus vizinhos iguais e distribuídos simetricamente.

A linha próxima de 3400 Gauss está relacionada com o ferro precipitado. O ferro está com todos os ligantes ao redor iguais, e por isso livre de distorções de simetria. Esse ferro é considerado disperso na matriz vítrea, na forma de óxidos ou de sulfetos.

No espectro, é importante observar as relações entre as linhas de 1550 e 3400 Gauss de uma mesma amostra.

Na amostra com 1% de pirita, a linha que indica o ferro substitucional ou intersticial está muito mais intensa do que a do ferro precipitado. Na amostra com 10%, aconteceu o contrário. A linha de 3400 é mais intensa que a de 1550 Gauss. Isso indica que o ferro inicialmente posicionado no sítio substitucional no vidro, passa, com o aumento da concentração de ferro, a permanecer preferencialmente na forma de precipitado.

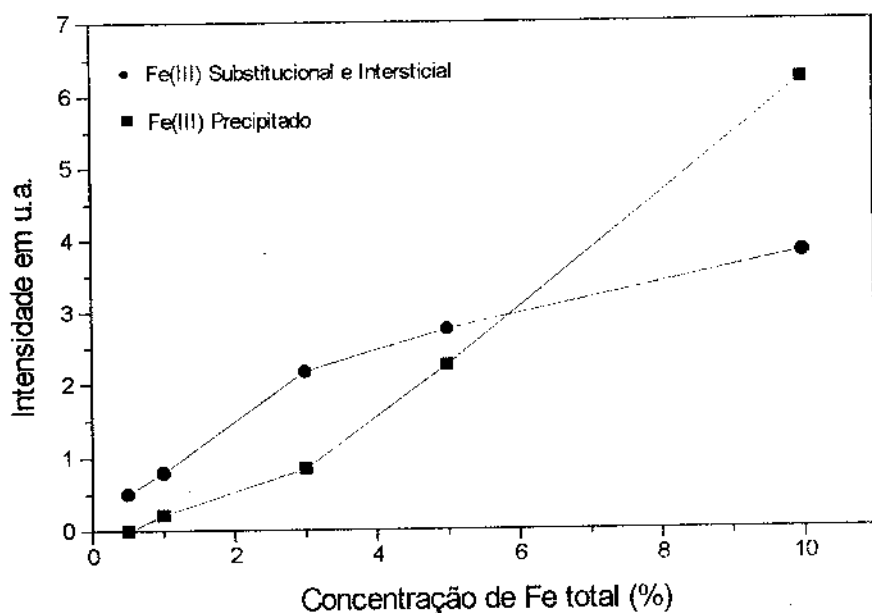


Fig.19 Intensidade das linhas de EPR para os diferentes sítios de  $Fe^{3+}$ .

A figura acima, obtida a partir da área sob as três linhas previstas teoricamente, representa esse fato. Com o aumento da concentração de ferro, há uma tendência a saturação do sítio substitucional e aumento do ferro na forma de precipitado.

### 3.4 FILTRO DE CALOR

Um vidro que pudesse ser utilizado como filtro de calor foi fabricado atendendo a um pedido feito, através do prof. Humberto Nicola, pelo Escritório de Transferência de Tecnologia (ECTT). Esse filtro, reprodução de um filtro importado, deveria transmitir na região do azul e absorver o máximo de radiação possível para os outros comprimentos de onda.

Inicialmente, foi feita uma micro-análise qualitativa de uma amostra do filtro importado e, a partir dela, utilizando-se o conhecimento previamente adquirido na preparação de amostras de vidros dopados com pirita, foi imaginada uma composição

que poderia ter como resultado o vidro desejado. Essa composição foi primeiramente fundida em atmosfera oxidante (ambiente), porém a absorção na região do infravermelho foi menor que a esperada. Para tentar aumentar a absorção nessa região, foi realizada em seguida uma fusão em atmosfera neutra de argônio.

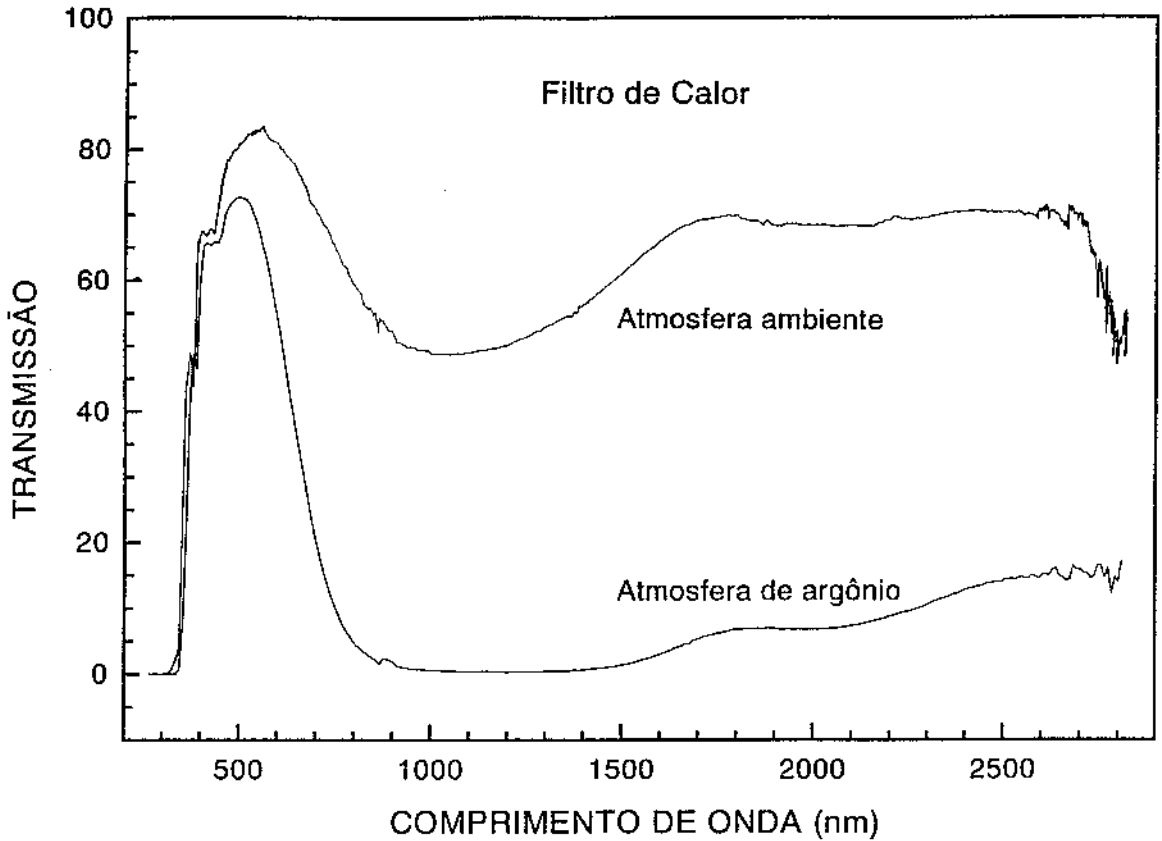


Fig. 20 Espectro de Transmissão Óptica para amostras com mesma composição fundidas em atmosferas diferentes.

A fusão nessa atmosfera fez com que fosse obtido um vidro com as características desejadas. O ferro é, novamente, um elemento fundamental na composição desse vidro. Ele é o responsável pela intensa absorção no infravermelho e no ultravioleta.

Nessa fusão, ao invés da influência do enxofre, pode-se constatar a influência da atmosfera. Com a retirada do oxigênio é privilegiada a formação de  $Fe^{2+}$ , aumentando a intensidade dessa banda de absorção

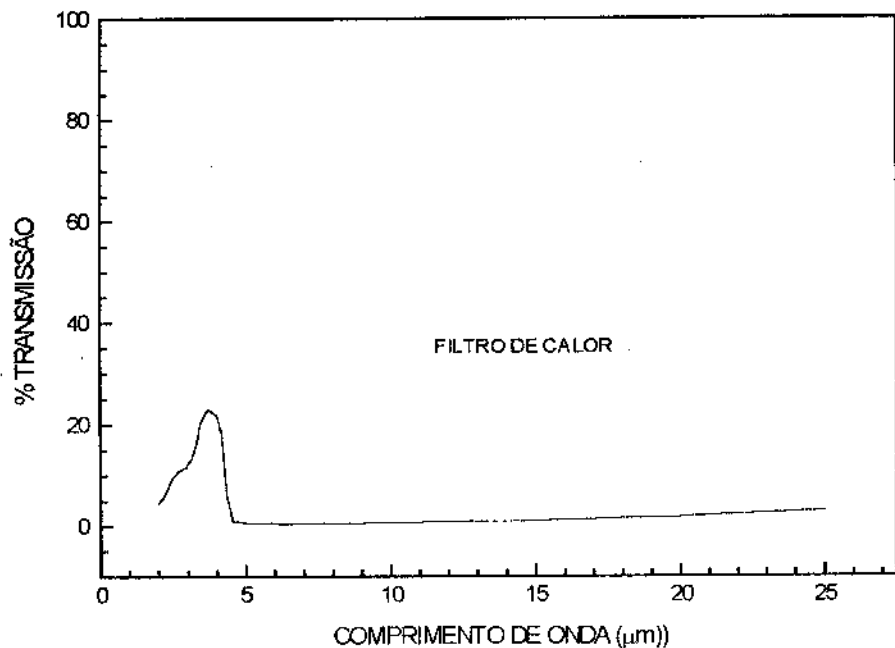


Fig. 21 Espectro de Transmissão Ótica para a região do infravermelho

Na figura 21, observa-se a grande absorção dessa amostra para grandes comprimentos de onda.

Um vidro com propriedades semelhantes pode ser obtido utilizando-se uma composição que torne a fusão redutora, ao invés do procedimento aqui adotado<sup>7</sup>.

Abaixo, uma fotografia da amostra obtida

<sup>7</sup> Joanni, E. (1986) *Vidros para Absorção de Calor e Cadinhos do Sistema  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$* . Tesc de Mestrado, São Carlos, UFSCar.

zado na compreensão dos fenômenos, os físicos começaram a  
tal teoria poderia ter um caráter apenas provisório. O própr  
um exame crítico da sua teoria a fim de mostrar aos jovens  
ssidade de pro... de uma nova teoria dos fenô  
icos: a me... estava descobrindo os princípios  
sem escre... maneira geral e lógica, os processos a  
a noção... quânticos viesse a ser uma consequênc  
sta des... teve lugar em 1924-1926. Por um lado, por  
Schröd... estabeleceram um paralelismo entre a r  
ica e a c... do por Heisenberg, que fez um  
dos conce... posição, velocidade, trajetória;  
inda, que se... sistemas atômicos exigia un  
ervação e de medida, fisicamente indispensável, que ocas  
ão e uma modificação profunda desses conceitos. Sc



Fig 22 Fotografia da amostra fundida em atmosfera de argônio.

## IV. CONCLUSÃO

Com o estudo de vidros de silicatos dopados com pirita foi possível dominar o processo de fabricação de uma certa classe de vidros.

A Teoria do Campo Ligante aplicada aos vidros dopados com pirita forneceu bons resultados com relação à intensidade, posição e largura das bandas de absorção. Essas bandas foram as normalmente encontradas para o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . As simetrias para as duas configurações também foram as tradicionais,  $\text{Fe}^{2+}$  octaédrico e  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédrico, não tendo sido encontrada evidência de  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico.

Mesmo possuindo baixa temperatura de ebulição, o enxofre não se volatilizou completamente. Ele influencia principalmente a banda de 1100 nm, pois torna a fusão redutora, favorecendo o aparecimento de  $\text{Fe}^{2+}$ . A forma com que o enxofre é introduzido, como S ou ligado ao ferro, não modifica sua atuação. Quantidades idênticas de enxofre estão presentes nas amostras com concentrações maiores ou iguais a 1% de pirita.

A pirita funciona basicamente como uma fonte de ferro em condição redutora. O  $\text{Fe}^{3+}$  inicialmente entra na estrutura do vidro no sítio substitucional ou intersticial e, com o aumento da quantidade de ferro na amostra, ele permanece cada vez mais na forma de precipitado.

Além do vidro dopado com pirita, foi fabricado um vidro que funciona como um filtro de calor, com transmissão de radiação ocorrendo quase que exclusivamente na região do azul. Na fusão desse filtro, foi possível verificar a influência da atmosfera no estado de óxi-redução da fusão. A atmosfera redutora favorece o aparecimento de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Em função dos resultados obtidos no presente trabalho, seria interessante no futuro a realização de amostras de vidros dopadas com pirita e fundidas em atmosfera

reduzida e, também, de amostras com menores quantidades de enxofre, para possibilitar a análise da sua saturação e sua influência no aumento da intensidade da banda de absorção do  $\text{Fe}^{2+}$ . Além disso, nas amostras já produzidas, poderia-se medir espectroscopicamente a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  presente, e realizar medidas de outras propriedades, como por exemplo, resistividade elétrica, densidade, temperatura de transição vítrea, índice de refração, efeito faraday e efeito kehr.



## V. BIBLIOGRAFIA

- BAESSO, M. L. (1987) *Influência dos Metais de Transição em Vidros de Aluminato de Cálcio e Soda-Lime*. Campinas, UNICAMP- IFGW.
- BAMFORD, C.R. (1962) *The Application of the Ligand Field Theory to Coloured Glasses*. Phys. Chem. Glasses 3(6), 189-202.
- BATES, T. (1962) *Ligand Field Theory and Absorption Spectra of Transition-Metal Ions in Glasses*. In: Mackenzie, J.D. (ed.). "Modern Aspects of Vitreous State - Vol. 2", London, Butterworths.
- BETHE, H. (1929) Ann. Physik 3, 133.
- BORN, M.; WOLF, E. (1980) *Principles of Optics*. Pergamon Press, 6<sup>th</sup> ed.
- DOUGLAS, R.W.; ZAMAN, M.S. (1969) *The Chromophore in Iron-sulphur Amber Glasses*. Phys. Chem. Glasses 10 (4), 125-132.
- ELLIOTT, S.R. (1989) *Physics of Amorphous Materials*. Longman Scientific & Technical.
- FANDERLIK, I. (1983) *Optical Properties of Glasses*. (Glass Science and Technology. Vol 5). Elsevier Scientific Publishing Company.

- FENSTERMACHER, J.E. (1980) *Optical Absorption due to Tetrahedral and Octahedral Ferric Iron in Silicate Glasses*. J. Non-Cryst. Solids (38 & 39), 239-244.
- FINFELSTEIN, R.; VAN VLECK, J.H. (1940) J. Chem. Phys. 8, 190.
- GHIORDANESCU, V.; CERCHEZ, M.V. (1985) *The Effects of Iron on Ultraviolet Protection and Colour Characteristics of Emerald Green Glasses*. Glass Tech. 26(1), 60-62.
- HAMERMESH, M. (1962) *Group Theory and its Applications to Physical Problems*. Addison Wesley publishing.
- HANNOYER, B.; LENGLET, M.; DÜRR, J.; CORTES, R. (1992) *Spectroscopic Evidence of Octahedral Iron (III) in Soda-lime Silicate Glasses*. J. Non-Cryst. Solids 151, 209-216.
- ILSE, F.; HARTMANN, H. (1951) Z. Physik Chem. 197, 339.
- JOANNI, E. (1986) *Vidros para Absorção de Calor e Cadinhos do Sistema  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$* . São Carlos, UFSCar.
- KAREN, E.F.; FURUKAWA, T.; WHITE, W.B. (1982) *Transition Metal Ions in Silicate Melts. Part 2. Iron in Sodium Silicate Glasses*. Phys. Chem. Glasses 23(5), 169-178.
- ORGEL, L.E. (1955) *Spectra of Transition-Metal Complexes*. J. Chem. Phys. 23(6), 1004-1014.
- PAUL, A. (1990) *Chemistry of Glasses*. London, Chapman and Hall Ltd.
- RAWSON, H. (1980) *Properties and Applications of Glass. (Glass Science and Technology. Vol 3)*. Elsevier Scientific Publishing Company.

- SCHLÄFER, H.L.; GLIEMANN, G. (1969) *Basic Principles of Ligand Field Theory*.  
John Wiley & Sons Ltd.
- TANABE, Y.; SUGANO, S. (1954) *On the Absorption Spectra of Complex Ions*. J.  
Phys. Soc. Japan 9(5), 753-779.
- TOMOZAWA, M.; DOREMUS, R.H. (ed.) (1979) *Glass I. (Teatrise on Materials  
Science and Technology. Vol. 12)*. Academic Press Inc., p. 44.
- WERNER, A. (1907) Ber. dt Chem. Ges. 40,15.
- WEYL, W. A. (1978) *Coloured Glasses*. Society of Glass Technology.
- WONG, J.; ANGELL, C.A. (1976) *Glass - Structure by Spectroscopy*. New York,  
Marcel Dekker.
- ZACHARIASEN, W.H. (1932) J. Amer. Chem. Soc. 54, 3841 - 3851.
- ZARZYCKI, J.(ed.) (1991) *Glasses and Amorphous Materials*.(Materials Science and  
Technology. Vol.9). VCH