

Luminiscencia del hierro en la amatista

CARLOS LOPEZ TASCON*

SUMARIO

El hierro es responsable de la coloración en la amatista, cuarzo pardo (amarillo) y cuarzo verde. La coloración depende de la concentración de hierro, del lugar que éste ocupa en la red y de estado de valencia. Una amatista natural intensamente coloreada muestra bandas luminiscentes cuya ubicación, en la generalidad de los casos, es linealmente dependiente de la energía de la radiación excitadora (bandas "móviles"). Una banda fija H' ubicada aproximadamente en 22000 cm^{-1} , la cual desaparece por tratamiento térmico a 400°C dando paso al surgimiento de otra, también fija, en 18400 cm^{-1} , puede asociarse al Fe^{4+} sustitucional y su transformación en Fe^{3+} sustitucional de acuerdo a la cinética del modelo propuesto para el centro de color. La banda en 18000 cm^{-1} (H) corresponde probablemente a la transición ${}^4T_1\text{ (G)} \longrightarrow {}^6A_1\text{ (S)}$ del Fe^{3+} sustitucional. El tratamiento térmico por encima de la temperatura de transición del cuarzo (573°C) causa el desaparecimiento de la banda H y el surgimiento de una nueva banda ensanchada, H'' , en aproximadamente 20000 cm^{-1} , la cual probablemente se debe al levantamiento de la degeneración del estado ${}^4T_1\text{ (G)}$. Entre las denominadas bandas "móviles" hay dos, A y B, que tienen un comportamiento particular en el sentido de que, aun cuando se observan en un amplio rango de longitudes de onda, la razón entre sus correspondientes energías de emisión permanece constante, $\nu\text{ (B)}/\nu\text{ (A)} = 1.18$. Estas bandas móviles pueden ser asociadas al Fe^{3+} en sitios sustitucionales (banda B) y en sitios intersticiales de coordinación tetraédrica (banda A). La dependencia con la energía excitadora puede eventualmente atribuirse a variaciones locales de defectos de la red cristalina en la vecindad de los iones de Fe^{3+} .

ABSTRACT

Iron is responsible for the coloration of amethyst, brown (yellow) and green quartz. The coloration depends on iron concentration, on the place iron occupies

* Institut für physikalische Chemie der Universität Münster Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia.

Dirección actual: Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

into the lattice and on its valence state. A very intensive colored amethyst shows luminescence bands, most of them with a linear dependence of their energy from the excitation wavelength ("moving" bands). A fixed band H' at about 22000 cm^{-1} in natural amethyst which disappears by annealing of the crystal up to 400°C giving rise to another fixed one, H, at 18400 cm^{-1} can be associated to Fe^{4+} substitutional and its transformation in substitutional Fe^{3+} according to the kinetic of the proposed model for the color center. The luminescence band H probably corresponds to the transition $^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(\text{S})$ of Substitutional Fe^{3+} .

Annealing above the transition temperature (573°C) causes the disappearance of the band H and the appearance of a new broad fixed band centered at about 20000 cm^{-1} , suggesting a removal of the degeneracy of the state $^4\text{T}_1(\text{G})$. Among the "moving" bands there are two of them, A and B, which show a particular behavior; although they are observed in a very wide range of excitation energies, the ratio between their corresponding emission energies is constant, $\nu(\text{B})/\nu(\text{A}) = 1.18$.

These bands can be associated to Fe^{3+} in substitutional sites and interstitial sites of nearly tetrahedral symmetry. Their dependence on the excitation wavelength can eventually be explained as a consequence of local variations of lattice defects in the neighborhood of the Fe^{3+} ions.

INTRODUCCION

Iones de hierro en diferentes estados de valencia pueden difundir en el cuarzo y ocupar allí bien puestos intersticiales (centros I) o substitutionales (centros S) previamente ocupados por átomos de silicio. Un buen dopado con centros substitutionales se obtiene en cristales sintéticos mediante crecimiento a partir de una semilla cortada paralela al plano romboédrico (1011); tales cristales una vez sometidos a radiación ionizante adquieren el color lila característico de la amatista (1) (2). Además de tales centros existe siempre un buen número de centros I.

Contrariamente, los cristales crecidos a partir de una semilla cortada perpendicularmente al eje óptico —eje $\hat{\text{c}}$ —, permiten el dopaje con hierro prácticamente solo en forma de centros I. Estos cristales no adquieren por radiación la coloración de la amatista sino un color pardo o amarillo característico; en algunas regiones pueden adquirir coloración verde (3).

Si bien para los centros S se tiene siempre una coordinación tetraédrica con átomos de oxígeno, hay para los centros I dos posibilidades de importancia: por una parte una coordinación tetraédrica distorsionada a lo largo del canal $\hat{\text{c}}$, y por otra una coordinación octaédrica obtenida a partir de la primera mediante un desplazamiento de $c/6 \approx 0.90\text{\AA}$ a lo largo del eje $\hat{\text{c}}$, esto es, situado en la intersección de los canales $\hat{\text{c}}$ y $\hat{\text{a}}$, prácticamente en el punto equidistante entre dos posiciones equivalentes de átomos de silicio. La figura 1 muestra una proyección de la red del cuarzo sobre un plano perpendicular al eje $\hat{\text{c}}$,

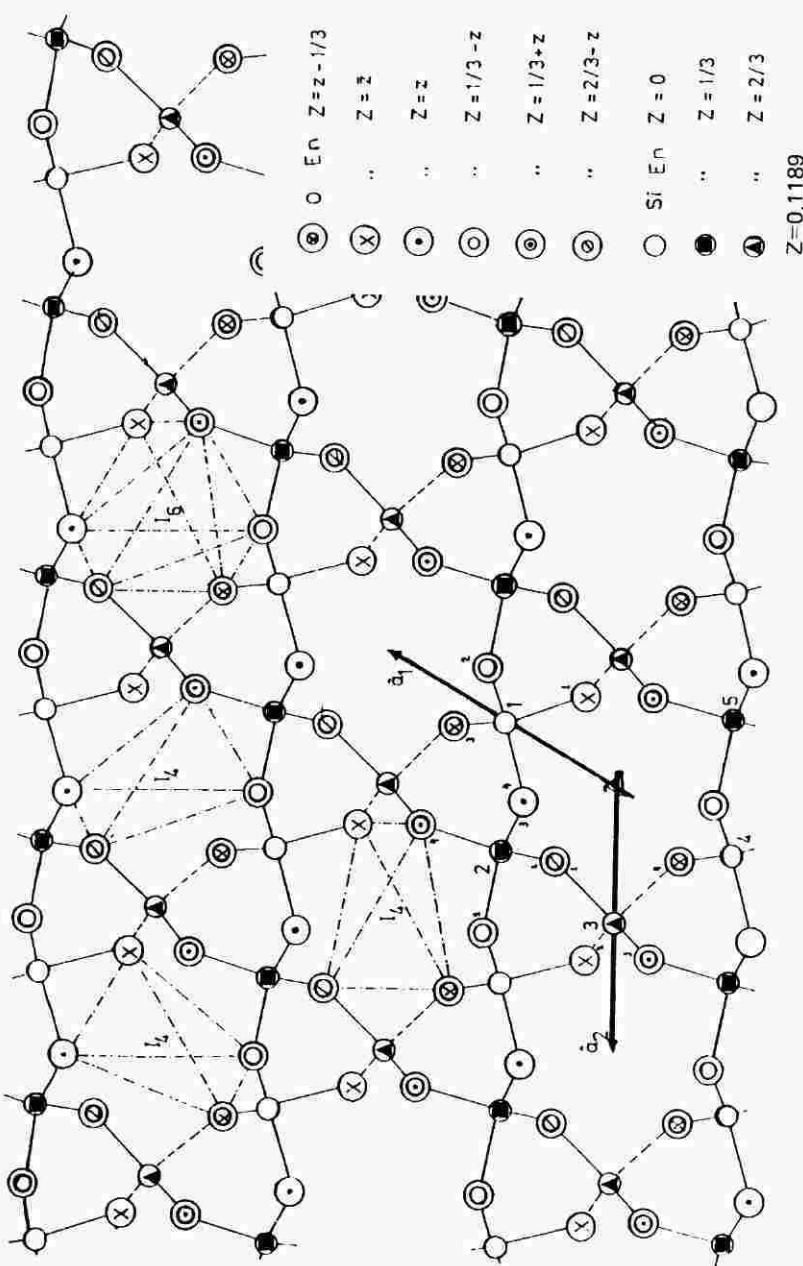


Figura No. 1 Proyección de una red de cuarzo sobre un plano perpendicular al eje $\hat{\alpha}_3$, indicando la coordinación de los centros intersticiales, 1_4 e 1_6 . $/a/ = 4.9132 \text{ \AA}$

la cual deja claramente ver los canales "vacíos" a lo largo de esta dirección, así como también la coordinación de los puestos intersticiales, I_4 (tetraédrica) e I_6 (octaédrica). La figura 2 muestra una proyección de la misma red sobre un plano perpendicular a un eje \hat{a} , la cual deja ver los canales a lo largo de esta dirección, y en donde también se muestra la ubicación de los centros intersticiales.

El estudio de las bandas de absorción óptica en diversos tipos de cuarzo coloreado (1) (4) (5) como también resultados de investigaciones mediante resonancia paramagnética electrónica (1) (3) (6) muestran que por lo general el hierro en estado trivalente puede ocupar lugares sustitucionales o intersticiales de coordinación tetraédrica. Por su parte el hierro en estado divalente tiende a ocupar solamente lugares intersticiales I_4 e I_6 , este último es responsable de la coloración verde. Como posibles compensadores de carga se ha sugerido la difusión simultánea de iones pequeños en lugares intersticiales, tales como Na^+ , Li^+ , B^{3+} o Be^{2+} .

La generación del color en la amatista requiere simultáneamente la presencia de centros Fe^{3+} (S) y $Fe^{3+}(I_4)$ (7). Según LEHMANN (1) (5) el origen del color lila puede ser explicado por el siguiente proceso: la radiación ionizante produce la oxidación del Fe^{3+} (S) a Fe^{4+} (S) y simultáneamente la reducción del $Fe^{3+}(I_4)$ a $Fe^{2+}(I_4)$. Este proceso puede fácilmente invertirse por calentamiento del cristal a temperaturas del orden de 400°C, temperatura para la cual la amatista se torna incolora o ligeramente amarilla. El color es recuperable por irradiación.

PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de luminiscencia y excitación se tomaron mediante uso de un espectrofluorómetro de la firma AMINCO-BOWMAN, el cual se esquematiza en la figura 3, y cuyas principales componentes son: una fuente de radiación (lámpara de xenón), Q, y dos monocromadores idénticos para excitación, A, y emisión, E, los cuales pueden ser operados independientemente. Adicionalmente se cuenta con un fotomultiplicador, PM, del tipo S19/R106 y una serie de colimadores (rendijas) S_1 a S_5 que permiten ajustar la resolución del equipo. El principio de operación es el siguiente: La radiación excitadora emerge de A e incide sobre la muestra, P. La radiación fluorescente emitida por P perpendicularmente a la dirección incidente se analiza mediante el monocromador E y de allí pasa la PM. Esta señal es amplificada y leída, bien manualmente mediante el empleo de un galvanómetro, o bien barrida y graficada. Mediante el empleo de un inversor de tensión es posible medir directamente la intensidad en función de la energía (número de onda) en lugar de la longitud de onda, la cual puede variar entre 200 y 800 nm. Adicionalmente se cuenta con el sistema denominado RATIO mediante el cual se ajusta automáticamente el potencial

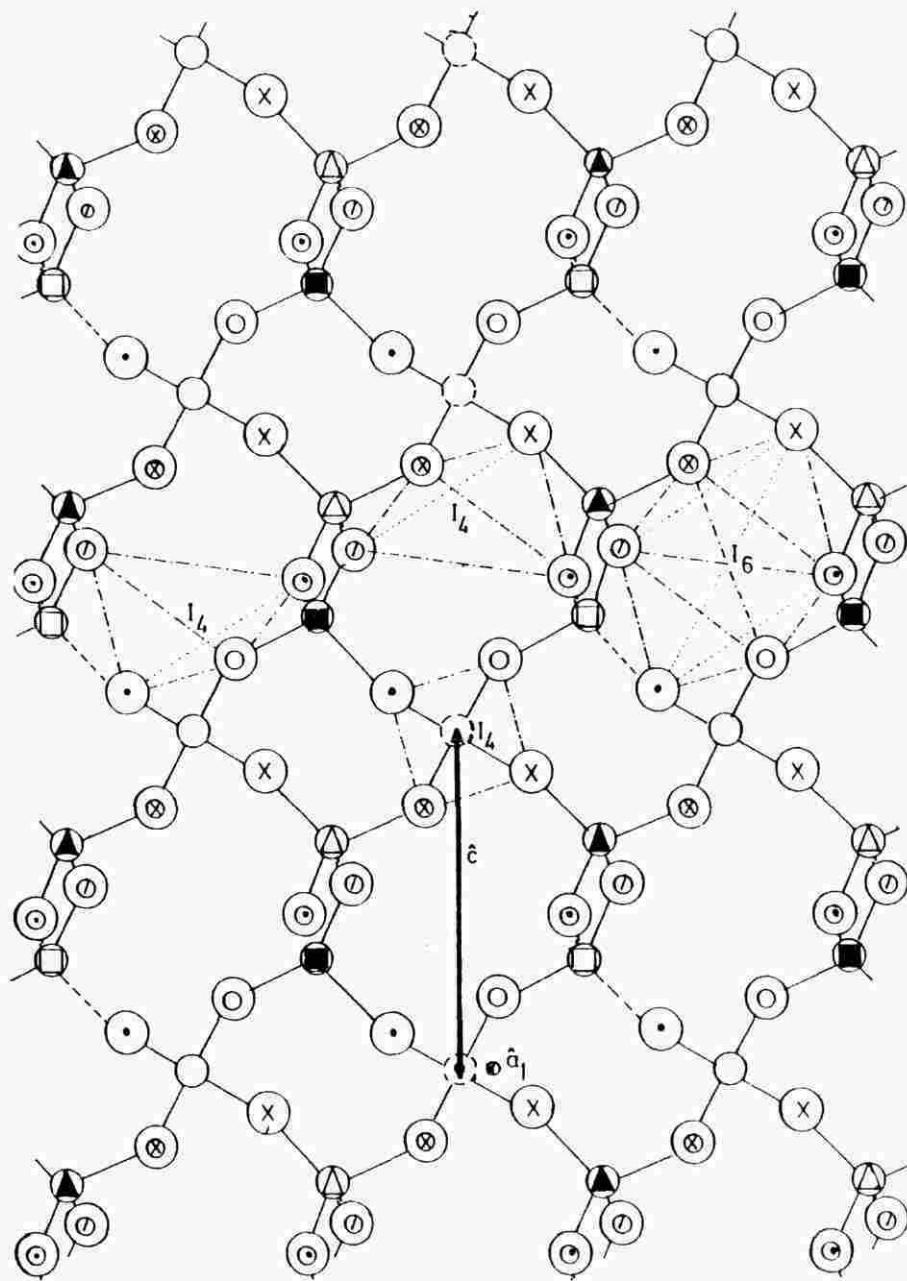


Figura No. 2 Proyección de una red de cuarzo sobre un plano perpendicular a un eje \hat{a} , en la cual pueden también observarse los distintos sitios intersticiales y los canales a lo largo de dicha dirección. $/a = 5.4045 \text{ \AA}$.

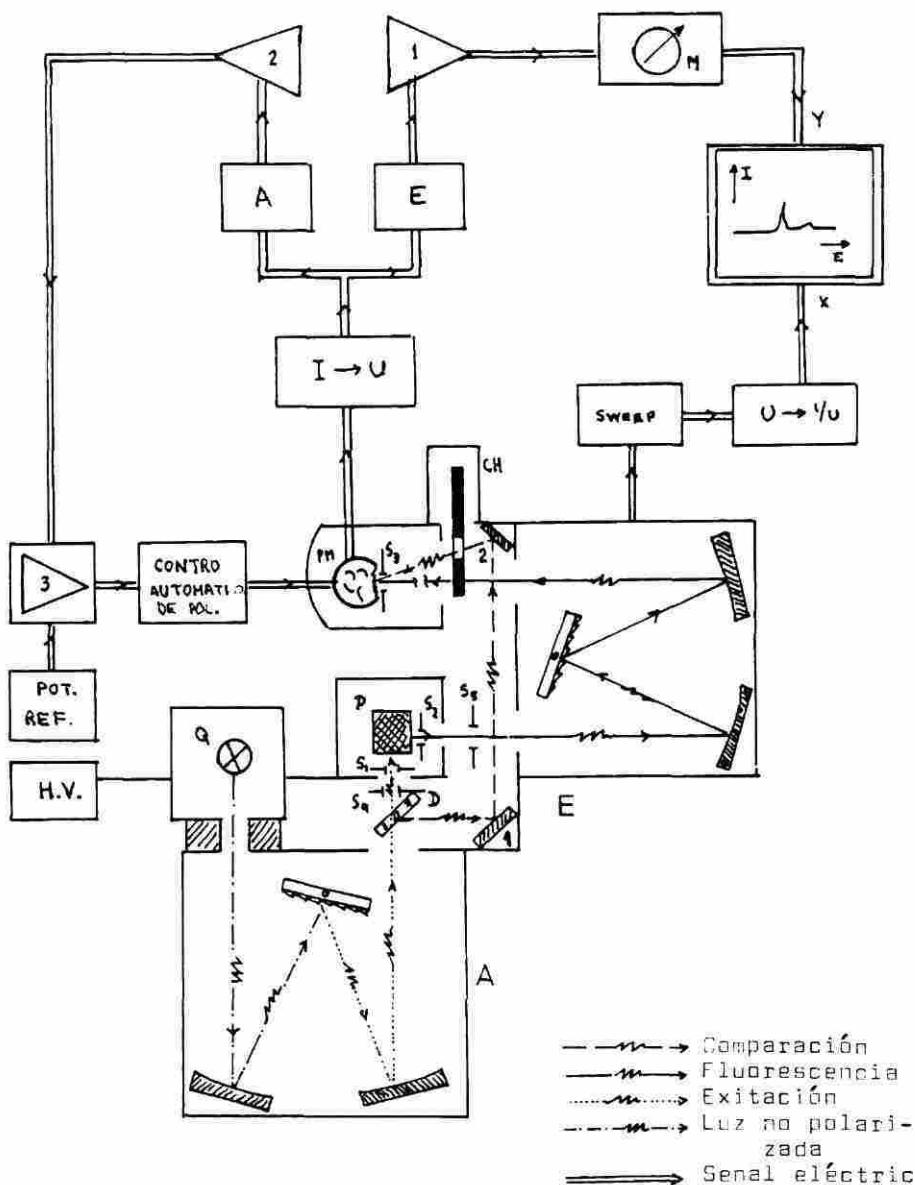


Figura No. 3 Esquema de una Espectrofluorómetro con unidad automática de corrección "RATIO". A, Unidad de excitación; E, Unidad de Emisión (Analizador); Q, Lámpara de zenón; PM, Fotomultiplicador; CH, Chopper.

de polarización del PM a fin de corregir la inestabilidad en la intensidad de la radiación producida por Q. Para ello, parte de la radiación excitadora se dirige directamente al PM utilizando el espejo semitransparente D y los espejos adicionales 1 y 2. Mediante el empleo de un chopper, CH, se hace llegar al PM periodicamente, bien la radiación excitadora, bien la fluorescente que emerge de E, de tal forma que permanentemente pueden detectarse variaciones de intensidad de la lámpara, las cuales se corrigen en la forma descrita.

Los cristales estudiados fueron amatistas naturales provenientes de Catalán Grande (Uruguay), las cuales se caracterizan por su intensa coloración lila; amatista sintética crecida en la Unión Soviética por el procedimiento de BALITSKY(2) y cristales sintéticos de cuarzo pardo de la firma SAWYER. Para todos los cristales se tomó su espectro de fluorescencia y excitación en forma natural. La aparición de bandas cuya ubicación varía con la longitud de onda de la radiación excitadora obligó a la toma de dichos espectros para diferentes valores, bien de la longitud de onda excitadora (emisión fija), bien de la fluorescente (excitación fija).

Posteriormente los cristales fueron sometidos a tratamiento térmico, calentándolos inicialmente a 300°C durante 60 minutos, tiempo al cabo del cual se dejaron enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente, luego se tomaron los espectros respectivos. El procedimiento se repitió sucesivamente, pero la temperatura de calentamiento fue cada vez aumentada en 50°C hasta alcanzar 650°C.

RESULTADOS

Cristales Naturales

Los espectros del cristal sometido a tratamiento térmico a 300 y 350°C no muestran variaciones significativas respecto a los tomados para el cristal no tratado, salvo en las bandas cercanas al pico de dispersión de luz, las cuales van paulatinamente aumentando su dependencia con la excitación. Es preciso notar que posteriormente a estos tratamientos el cristal mantiene en gran parte su coloración original.

La figura 4(a) muestra algunos espectros de fluorescencia del cristal no tratado térmicamente (NA1/U) para varios valores de la longitud de onda de la radiación excitadora, λ_A . En paréntesis, debajo del valor correspondiente de λ_A , se halla el factor de sensibilidad con el cual fue corrido el respectivo espectro. La figura 4(b) muestra algunos espectros de excitación para el mismo cristal a diferentes valores de la longitud de onda de la emisión. La identificación de la banda excitadora A_A es posible por seguimiento de espectros sucesivos, y es la que da origen a la banda fluorescente A. La identificación de otras

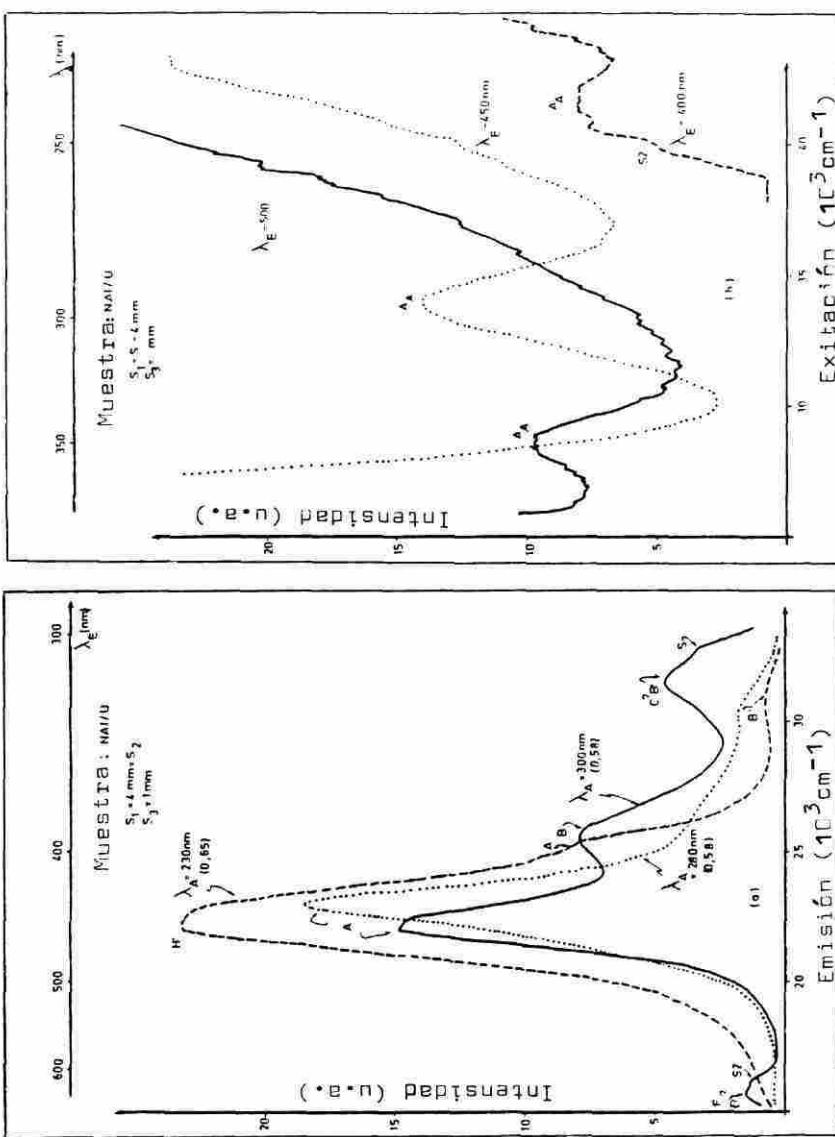


Figura No. 4 Espectros de (a) Emisión y (b) de Excitación de la amatista natural no tratada térmicamente -NA1/U-. Los números entre paréntesis indican la sensibilidad del espectrofluorómetro en cada caso.

bandas excitadoras se complica por ser estas muy débiles en comparación con la intensidad de la radiación dispersada.

La banda fija H' se ubica en 22000 cm^{-1} y su intensidad disminuye a medida que aumenta el valor de λ_A ; para una excitación de 280 nm dicha banda no es reconocible en el espectro salvo por un suave codo superpuesto a la banda A. A medida que aumenta la longitud de onda excitadora aparecen en el espectro una serie de bandas "móviles" identificadas como D, F, C y B', todas ellas con una ubicación dependiente de λ_A . Las bandas identificadas como S y S2 corresponden a radiación dispersada de primero y segundo orden.

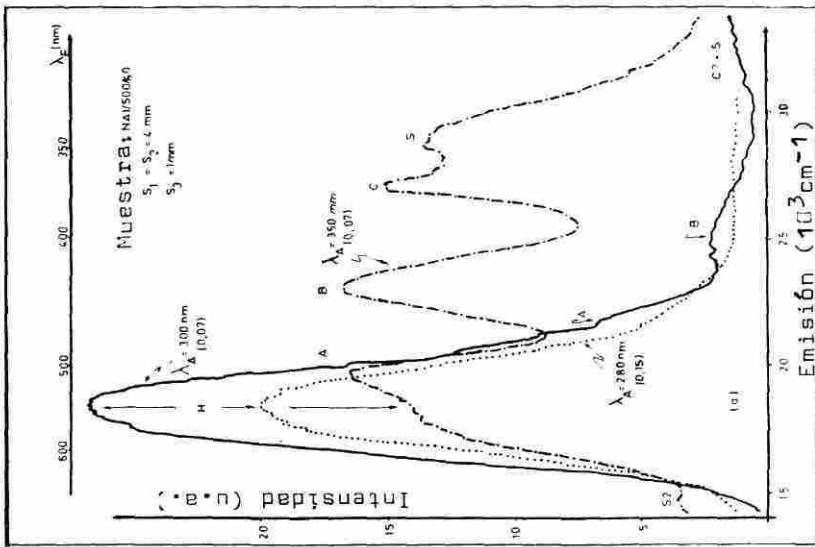
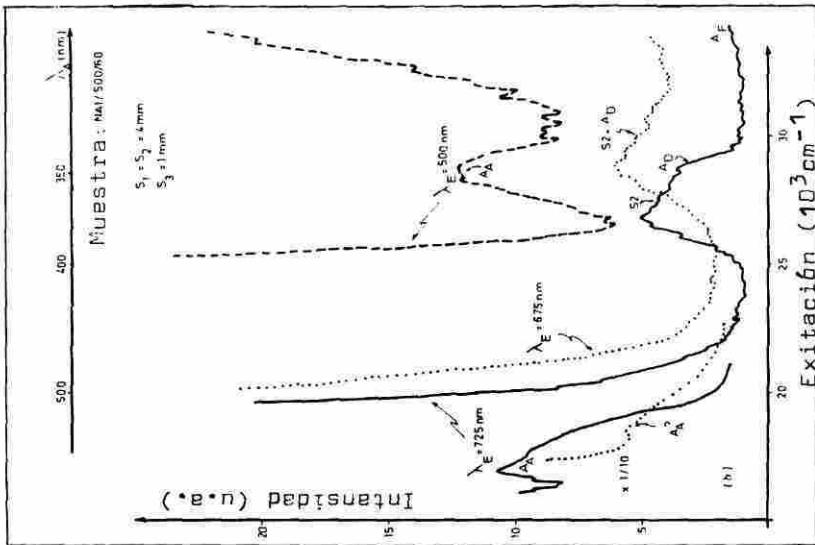
La figura 5(a) muestra espectros de fluorescencia para cuando la temperatura de calentamiento ha alcanzado 400°C y el color ha desaparecido por completo (NA1/B). La figura 5(b) muestra algunos espectros de excitación, para las mismas condiciones, en los cuales puede verse, como en el caso anterior, la banda excitadora A_A que da origen a la emisión A.

Comparando la fluorescencia para $\lambda_A = 230\text{ nm}$ en NA1/U y en NA1/B puede apreciarse que en ambos casos aparece la banda H', sin embargo, para NA1/B las bandas A y B' son relativamente más intensas. Adicionalmente, para NA1/B se observa un codo lateral superpuesto a la banda H', lo cual corresponde a otra nueva banda fija H no observada en los espectros de NA1/U. Con excepción de esta última banda, y salvo variaciones en la intensidad de las restantes, el comportamiento cualitativo es en ambos casos similar.

A medida que la temperatura de calentamiento aumenta muestran los espectros cambios significativos principalmente en lo que concierne a las bandas H' y H; la primera de ellas prácticamente desaparece para calentamiento por encima de 450°C , la otra se hace cada vez más notoria, su ubicación en 18400 cm^{-1} puede eventualmente ser menor como consecuencia de la rápida pérdida de sensibilidad del PM para valores de λ menores a 500 nm(8).

Las figuras 6(a) y (b) muestran espectros de fluorescencia y excitación para el cristal calentado a 500°C . La banda H puede observarse para excitaciones entre 230 y 400 nm. También la banda A y B pueden observarse, con intensidades comparables, para λ_A entre 300 y 500 nm. Por otra parte, la banda B' nitidamente observada en NA1/B, desaparece por completo lo mismo que las bandas E y F. Las bandas C y D en la cercanía de los picos de dispersión de luz se hacen más notorias.

Cuando el cristal ha sido calentado por encima de la temperatura de transición del cuarzo α a la modificación β (573°C), se observa una transformación de la banda H en otra, H⁺, ubicada en aproximadamen-



Efectos de (a) Emisión y (b) de Excitación para una amatista natural cuando ha perdido su brillo tras tratamiento térmico a 400°C. Nótese que la banda H' es aun reconocible superpuesta con la banda H, la cual no aparece en el espectro de NA1/U.

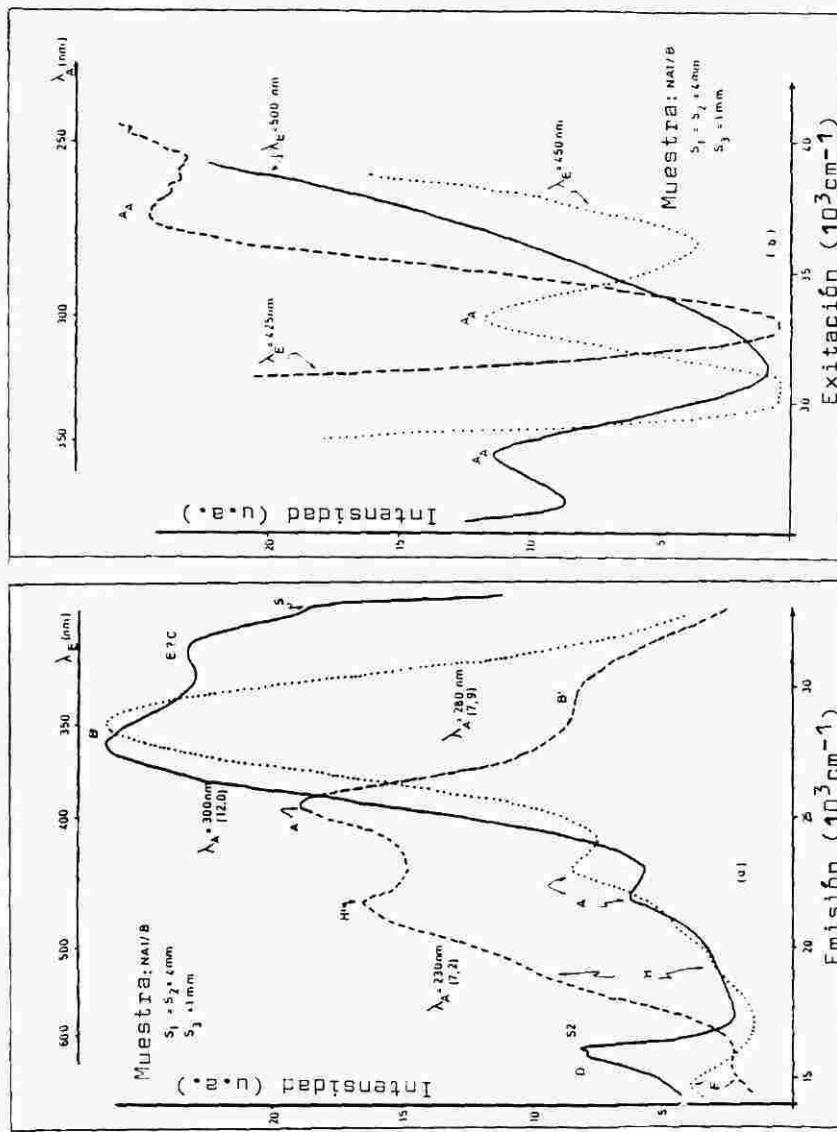


Figura No. 6 Espectros de (a) Emisión y (b) de Excitación de la amatista natural tras tratamiento térmico a 500°C. Se observa un mayor pronunciamiento de la banda H' mientras que la banda H ha desaparecido completamente del espectro.

te 20000 cm^{-1} (ver figura 7(a)). Por su parte la banda B aparentemente se hace más intensa en comparación con la A, el comportamiento de ambas es, sin embargo, similar al previamente descrito para otras temperaturas de calentamiento. Sobre las bandas C y D puede también decirse que no muestran variaciones en su comportamiento.

La figura 7(b) muestra espectros de excitación para cuando la temperatura de calentamiento ha alcanzado 600°C (NA1/600/60), los cuales, comparativamente a los anteriormente descritos, muestran una mayor resolución.

La figura 8 resume los resultados anteriores: para cada una de las bandas fluorescentes se grafica el número de onda de la emisión en función del número de onda de la excitación. Puede observarse que solamente las bandas H' , H y H^+ son "fijas", las demás son "móviles". La dependencia entre los números de onda de la emisión y la excitación puede representarse mediante la relación empírica:

$$\nu_E = m \nu_A' + \nu_0 \quad (\nu_E < \nu_A)$$

En esta expresión ν representa número de onda. La Tabla 1 resume los valores de m y ν_0 calculados para las bandas más intensas observadas después de cada proceso de calentamiento.

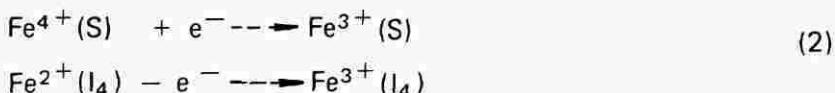
Cristales Sintéticos

Las bandas fluorescentes H' , H y H^+ no se observaron en los cristales sintéticos estudiados. La banda A, lo mismo que las bandas C y D en las cercanías de los picos de dispersión de luz, pueden observarse claramente en la amatista sintética y, como en el caso de amatistas naturales, muestran dependencia de su ubicación con la energía excitadora. La banda B no se observó en el cuarzo pardo y en la amatista sintética pudo observarse solo en algunos casos, en otros, por razón de su baja intensidad, no fue posible identificarla con exactitud.

DISCUSION

Bandas Fijas

La transformación observada de la banda H' en la banda H a medida que la amatista pierde su coloración natural por causa del tratamiento térmico, permite suponer que tales bandas están asociadas al proceso de destrucción de los centros de color, el cual, de acuerdo a lo anteriormente expuesto, puede representarse como:



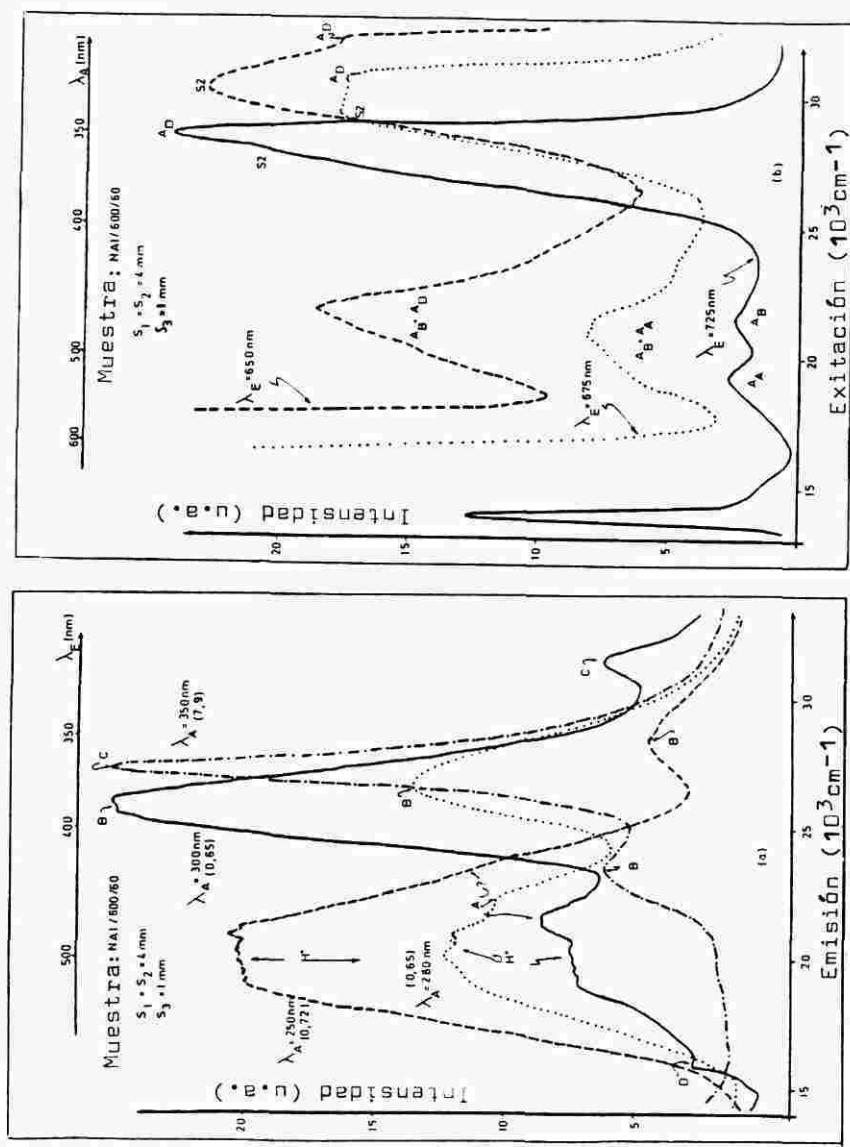


Figura No. 7 Espectros de (a) Emisión y (b) de Excitación de la amatista natural tras tratamiento térmico a 600°C, por encima de la temperatura de transición de la modificación α a la β (573°C). Las bandas H' ni H aparecen en el espectro, a cambio aparece H⁺ aparentemente con una estructura fina no resuelta.

Tabla 1

PARAMETRIZACION DE LAS BANDAS DE FLUORESCENCIA EN LA AMATISTA

Banda	A	B	B'	F	D	C				
Temper. (C)	m	\tilde{V}_o^*	m	\tilde{V}_o	m	\tilde{V}_o	m	\tilde{V}_o	m	\tilde{V}_o
Natural	0.31	11.6	0.47	10.2	? +	?	?	?	(.43)x	(1.5)
300	0.32	11.4	0.36	13.3	?	(30)	?	?	(.45)	(1.1)
350	0.33	11.0	0.23	18.2	0.15	24.6	0.04	14.0	?	?
400	0.36	10.1	?	?	0.21	20.9	0.1	11.0	?	?
450	0.40	8.35	0.39	12.3	-	-	-	-	(0.5)	(0.4)
500	0.40	8.15	0.50	8.70	-	-	-	-	(0.4)	(1.3)
550	0.29	11.2	0.51	8.54	-	-	-	-	0.46	0.46
600	0.31	11.1	0.53	11.0	-	-	-	-	0.47	0.47
650	0.31	11.1	0.43	11.0	-	-	-	-	0.47	0.47

* Los valores de \tilde{V} están dado en 10^3 cm^{-1}

+ La banda existe pero no es posible seguirla con precisión

x Los valores entre paréntesis no son confiables debido a fuerte superposición.

Según ésto, es preciso considerar las siguientes posibilidades:

La banda H' puede provenir del $\text{Fe}^{4+}(\text{S})$ o del $\text{Fe}^{2+}(\text{I}_4)$. De otra parte, la Banda H proviene del $\text{Fe}^{3+}(\text{S})$ o del $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$. No es posible, sin embargo, de acuerdo a los resultados hasta ahora obtenidos, establecer inequivocadamente el origen de tales bandas. Podemos suponer sí que la banda H' es muy poco probable que tenga su origen en el ion $\text{Fe}^{2+}(\text{I}_4)$ ya que espectros ópticos de este centro en cuarzo muestran solamente dos bandas de absorción en 6000 y 5000 cm^{-1} (1) (5), valores que se encuentran fuera del rango en el cual se realizó la excitación del cristal (ver figura 8). Por el contrario, bandas propias de absorción óptica en la amatista en 10525, 18350 y 28300 cm^{-1} han sido asociadas al $\text{Fe}^{4+}(\text{S})$, razón por la cual puede, en principio, asociarse también a este ion la banda fluorescente H' en 22000 cm^{-1} . La no aparición de la banda en la amatista sintética puede asociarse con una menor concentración de este ion.

En el rango de excitación empleado también el $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$ presenta varias bandas de absorción (4), es, sin embargo, poco probable que sea este último el responsable de la banda H, pues de así serlo, esta banda debería aparecer con mayor intensidad en los cristales sintéticos de amatista y cuarzo pardo, los cuales, de acuerdo a mediciones mediante resonancia paramagnética electrónica, contienen una mayor concentración de centros intersticiales (9). Con base en lo anterior puede suponerse que la banda H está asociada al ion $\text{Fe}^{3+}(\text{S})$, asociación que es consistente con la transformación de la banda H' en H y el primer proceso en la ecuación (2). Ciento es que no se conocen datos sobre bandas de absorción de este ion en el cuarzo, se sabe, sin embargo, que el Fe^{3+} en lugares sustitucionales en AlPO_4 y GaPO_4 genera bandas de absorción en 18400 y 18000 cm^{-1} respectivamente (10). La banda H puede asociarse con la transición ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ de este ion.

La banda ensanchada H⁺ con centro en aproximadamente 20000 cm^{-1} , la cual es observada para temperaturas de calentamiento del cristal por encima de la temperatura de transición.

Del cuarzo, puede interpretarse como una modificación de la banda H producida por una estructura fina no resuelta atribuible al levantamiento de la degeneración del estado ${}^4\text{T}_1$. (G). Una banda fosorescente en aproximadamente 13100 cm^{-1} observada en el sistema $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$: Fe^{3+} muestra, a baja temperatura (77 k), una estructura, la cual ha sido interpretada en igual sentido (11) (12) (13).

Bandas Móviles

La diferencia en energía entre las bandas A y B varía aproximadamente entre 3500 y 4000 cm^{-1} , valor relativamente grande como para atribuirlo al desdoblamiento de un estado degenerado, al menos para el

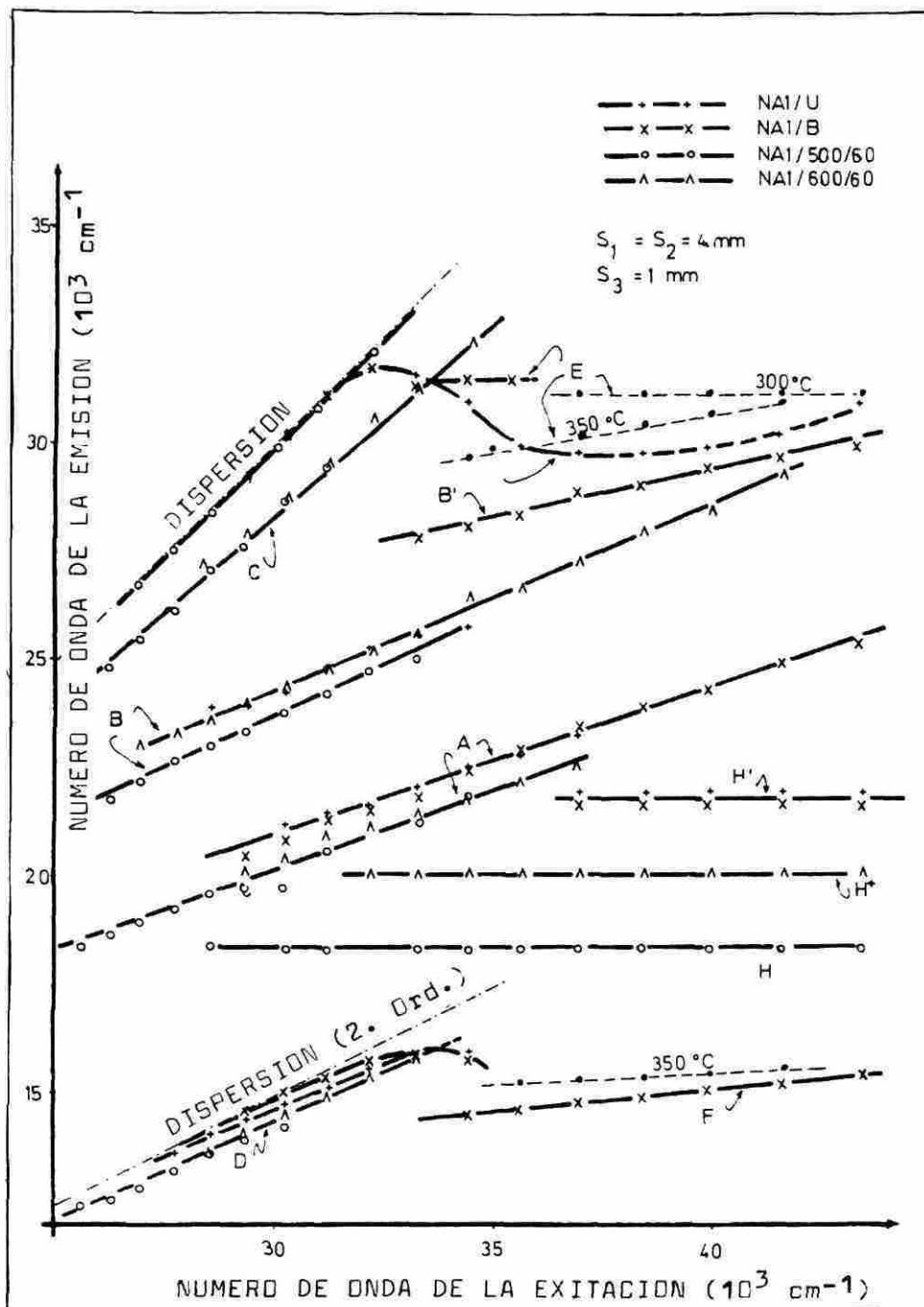


Figura No. 8 Representación de las bandas de Luminiscencia atribuidas al Fe en la amatista, y su dependencia de la energía de la radiación excitadora. La razón entre las energías de emisión de las bandas "móviles" B y A se mantiene constante y su valor es $(B) / (A) = 1.18$

orden de magnitud de las distorsiones existentes en el cuarzo. De mayor importancia es el hecho de que en todos los casos estudiados la razón entre las energías de emisión de las dos bandas se mantiene constante. En promedio este valor es,

$$\nu_E(B) / \nu_E(A) = 1.18 \pm 0.01 \quad (3)$$

Tanto la banda A como la B pueden, entonces, asociarse a centros con idénticos ligantes y la misma simetría pero con diferente distancia ion-ligante; para el caso que nos ocupa, al $\text{Fe}^{3+}(S)$ y al $\text{Fe}^{3+}(I_4)$ corresponderían las bandas B y A respectivamente. Esta afirmación es consistente con el hecho de que en los cristales sintéticos estudiados la banda A aparece tanto en la amatista como en el cuarzo pardo mientras que la banda B no aparece en este último.

Diferentes sistemas muestran dependencia de la ubicación de sus bandas fluorescentes con la excitación. Así, por ejemplo, FLINT y GREENOUGH(14) reportan el corrimiento de la banda fluorescente en 950 nm por variación de la longitud de onda excitadora en compuestos con grupos FeCl_4^- , el cual se origina en la superposición de dos bandas cercanas pero con diferente tiempo de decaimiento. SZOLLOSY et al.(15) encuentran una fuerte dependencia de la banda luminescente del Mn^{2+} en 600 nm observada en vidrios de metafosfatos; este comportamiento se explica suponiendo variaciones locales en la vecindad de los iones de manganeso. LANVER y LEHMANN(16) observaron también un desplazamiento de la banda luminescente del Mn^{2+} con la energía de la excitación en sistemas $(\text{enH}_2)\text{ZnX}_6$: Mn ($x=\text{Cl}, \text{Br}$), el cual es atribuido a la superposición de bandas no resueltas con diferentes probabilidades de transición. Esta última interpretación, extrapolada al caso presente, no aclara el hecho de que las bandas A y B aparezcan con menor intensidad en la amatista sintética, ni tampoco por qué su intensidad y rango de observación en la amatista natural aumentan a medida que se incrementa la temperatura de calentamiento del cristal. Sin excluir completamente la anterior posibilidad, parece más convincente una explicación cercana a la dada por SZOLLOSY et al. en el sentido de asociar las bandas A y B a iones $\text{Fe}^{3+}(I_4)$ y $\text{Fe}^{3+}(S)$ conjuntamente con distorsiones locales en la estructura cristalina cercana. En apoyo de esta interpretación estaría una banda fosforescente en 23800 cm^{-1} del sistema $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3: \text{Fe}^{3+}$, cuya intensidad aumenta con el tratamiento térmico del cristal (11).

Es posible que las bandas B' y E (o F) tengan un origen similar al propuesto para las bandas A y B. El hecho de que estas bandas tienen mayor importancia que las bandas A y B durante el proceso de destrucción de los centros de color ($T \leq 400^\circ\text{C}$), lleva a suponer que aquellas están intimamente relacionadas con los iones $\text{Fe}^{4+}(S)$ y/o $\text{Fe}^{2+}(I_4)$ y la transferencia de carga que tiene lugar durante este proceso.

Si las bandas C y D, las cuales según lo establecido aparecen siempre cercanas a los picos de dispersión de luz, tienen realmente el carácter de bandas luminiscentes, es difícil de establecer. Probablemente están ellas más íntimamente asociadas con el fenómeno de la dispersión que con el de la fluorescencia.

COMENTARIOS FINALES

La interpretación dada aquí a las bandas luminiscentes observadas en la amatista es consistente con el modelo propuesto para el centro de color ($\text{Fe}^{3+}(\text{S})$) y su desaparición por tratamiento térmico de acuerdo a la cinética implícita en la ecuación 2. Una interpretación definitiva no es posible a la luz de los datos hasta ahora existentes, es de esperarse que medidas cuidadosas de intensidad de las bandas y su dependencia con el tratamiento térmico, conjuntamente con mediciones a bajas temperaturas que permitieran aumentar la resolución de los espectros, permitan allegar información suficiente acerca del problema aquí tratado.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea agradecer al Prof. Dr. Gerhard Lehmann del Instituto de Fisicoquímica de la Universidad de Nünster (Alemania Federal) bajo cuya dirección, y como parte de una tesis doctoral, fue realizado el presente trabajo. El Servicio Alemán de Intercambio Académico y la Universidad Nacional de Colombia patrocinaron la estadía del autor en la institución arriba mencionada; a ellas se dirigen también mis sentimientos de gratitud.

Bogotá, abril 23 de 1983.

REFERENCIAS

1. G. LEHMANN, Z. Naturf. **22**, 2080 (1967).
2. V.S. BALITSKY, J. Crys. Growth, **41**, 100 (1977).
3. L.M. MATARRESE, J.S. WELLS and R.L. PETERSON, J. Chem. Phys. **50**, 2350 (1969).
4. G. LEHMANN, Phys. kondens. Mater. **13**, 297 (1971)
5. G. LEHMANN, Am. Mineralog. **60**, 335 (1975).

6. T. BARRY, P. McNAMARA and W.J. MOORE, J. Chem. Phys. **42**, 2599 (1965).
7. G. LEHMANN and W.J. MOORE, J. Chem. Phys. **44**, 1741 (1966).
8. American Instrument Co. Instruction Manual 768-H y 959-A1.
9. C. LOPEZ T, Disertación, Univ. Münster, 1981.
10. G. LEHMANN, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **72**, 279 (1970).
11. G.T. POTT and B.D. McNICOL, Chem. Phys. Lett. **12**, 62 (1971).
12. D.T. PALUMBO, J. Luminesc. **4**, 89 (1971).
13. G.T. POTT and B.D. McNICOL, J. Chem. Phys. **56**, 5246 (1972).
14. C.D. FLINT and P. GREENOUGH, J. Chem. Phys. **56**, 5771 (1972).
15. L. SZOLLOSY, T. SZORNYI and K. SZANKA, Acta Phys. Chem. Nova series **XXI**, 119 (1975).
16. U. LANVER and G. LEHMANN, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **72**, 279 (1970).