

## PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E VIBRACIONAIS DO $\text{CaCO}_3$ NA FASE CALCITA: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO

Neste trabalho, estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de amostras naturais de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) na fase calcita tanto do ponto de vista experimental, utilizando as técnicas de difração de raios-X, espectroscopias de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e do Infravermelho do espectro eletromagnético, e de espalhamento Raman, como do ponto de vista teórico, através do emprego da Teoria do Funcional Densidade na sua Aproximação Local para a Densidade, expansão da função de onda em ondas planas e o Método Pseudopotencial para obter uma interpretação mais precisa dos dados experimentais obtidos. Os dados experimentais obtidos nos indicaram a presença na amostra natural de defeitos, ou de outras fases, que contribuem com picos de difração de raios-X e com patamares no espectro de absorção óptica, que não foram confirmados nos resultados dos cálculos teóricos. Análises cuidadosas da configuração atômica dos planos responsáveis pelos picos extras difratados na amostra natural permitem nos inferir que o defeito pode se tratar de vacâncias de Ca, ou da presença de átomos de cálcio no interstício. Todavia, uma análise de Rietveld incluindo uma segunda fase do  $\text{CaCO}_3$ , a aragonita, mostraram que esta estrutura pode estar presente na amostra com uma concentração menor que 1,8 %, distorcendo os planos responsáveis pelos picos extras. Desta forma, é necessário realizar novos experimentos de difração de raios-X para podermos discernir sobre o que há na amostra natural de calcita. Através dos resultados experimentais de absorção no UV-Vis em conjunto com a análise da estrutura eletrônica teórica, verificamos que o *gap* entre as bandas de condução e valência é indireto e tem o valor de  $(5,80 \pm 0,01)$  eV. Este resultado está em boa concordância com os resultados teóricos disponíveis na literatura. Finalmente, identificamos os modos vibracionais ativos tanto no infravermelho como no espalhamento Raman, que também estão em boa concordância com os dados disponíveis na literatura. Através dos resultados de infravermelho, conseguimos identificar o modo que contribui para o *gap* indireto da calcita, o modo  $E_u(\text{TO})$  em

1423  $\text{cm}^{-1}$ . Na identificação dos modos ativos em Raman, observamos, além dos picos previstos nos resultados teóricos, um pico em 150  $\text{cm}^{-1}$  pode ser, provavelmente, identificado como referente ao provável defeito detectado nos experimentos de difração de raios-X. Esperamos, então, que a metodologia desenvolvida neste trabalho, bem como os resultados obtidos, possa servir de guia para futuros trabalhos em caracterização de materiais, em especial, de minerais naturais.