



## CALCULO AB-INITIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL TOPACIO $Al_2SiO_4(F,OH)_2$

Luis Flores<sup>a</sup>, Javier Gómez<sup>a</sup>, Hans Nowak<sup>a</sup>, Ángel Bustamante Domínguez<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Apartado postal 14-0149, Av. Venezuela y Universitaria, Lima, Perú.

<sup>b</sup>Instituto Peruano de Energía Nuclear – IPEN, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú.

<sup>c</sup>Universidad Nacional de Ingeniería - UNI, Av. Túpac Amaru Cdra. 9, Lima 25, Perú

---

### Resumen

En este trabajo se realizó el cálculo ab-initio de la estructura de bandas y DOS del Topacio con Flúor (F) e Hidróxido (OH) en el estado fundamental, con el modelo TB-LMTO-ASA. La celda convencional de estos 2 cristales no presentan las mismas dimensiones, debido al reemplazo de iones F por moléculas OH. Los estados energéticos se verán afectados por esta nueva estructura con OH, haciendo variar el comportamiento de las bandas, de la DOS y por lo tanto variando las propiedades ópticas del cristal.

**Palabras Claves:** Estructura de bandas, DOS, Topacio, Flúor.

---

### Abstract

In this work the calculation was made ab-initio of the structure of bands and DOS of the Topaz with Fluoride (F) and Hydroxide (OH) in the fundamental state, with model TB-LMTO-ASA. The conventional cell of these 2 crystals does not present the same dimensions, due to the ion replacement F by molecules OH. The energy states will be affected by this new structure with OH, doing to vary the behavior of the bands, the DOS and therefore varying the optical properties of the crystal.

**Keywords:** Structure of bands, DOS, Topaz, Fluoride.

---

## 1. Introducción

La formación de defectos puntuales (centros de color) causados por la irradiación de los neutrones en los cristales naturales transparentes de topacio causa una coloración azul [1]. Nuestro objetivo es saber cuales son las características físicas que hacen de éstas una gema importante. En este trabajo se realizó el cálculo ab-initio del topacio en el estado fundamental, con el modelo TB-LMTO-ASA [2], modelo que utiliza la teoría de la funcional densidad en su forma local, así como la base lineal en energía del tipo “tight binding”. Como potencial que actúa sobre los electrones se usa el potencial Muffin Tin. En el caso de estructuras

abiertas se introduce esferas intersticiales sin carga positiva. Realizado el calculo obtendremos las bandas de estructura y la densidad de estados de los topacios con Fluor (F) y con Hidróxido (OH), así podremos saber la diferencia entre ellas y predecir cual es mas viable para ser ionizado.

## 2. Marco Teórico

### 2.1 La estructura del topacio $Al_2SiO_4(F,OH)_2$ .

El topacio es un fluorsilicato de aluminio con formula química  $Al_2SiO_4(F,OH)_2$ , esto indica la sustitución parcial isomórfica de los iones de F<sup>-</sup> por grupos de OH<sup>-</sup>. En general estos cristales se

encuentran en la naturaleza con impurezas y con diferentes concentraciones. En nuestro cálculo asumiremos que los cristales se encuentran sin impurezas y con concentraciones de 100% F para el primer caso y 100% OH para el segundo caso. La celda convencional de estos cristales no son de la misma dimensión, debido al reemplazo de iones F por moléculas OH, haciendo que los parámetros de red se incrementen en el caso de 100% OH. Esto hará que las interacciones entre los átomos comprometidos sean diferentes y por tanto varíe el comportamiento de los enlaces. La carga de valencia se verá afectada por esta nueva posición de los átomos y de todo el sistema, la densidad local se verá afectada cambiando las características físicas del cristal. Los estados energéticos se verán afectados por esta nueva estructura con OH, haciendo variar el comportamiento de las bandas y de la densidad de estados DOS del cristal.

Las propiedades ópticas de los cristales están relacionadas con la relación de dispersión cerca de la energía de Fermi, que es la zona en donde los electrones de valencia son excitados a otro estado energético superior, cayendo luego a un estado fundamental, emitiendo una radiación característica. Es importante saber la razón por la que estos cristales absorben y emiten ciertas radiaciones electromagnéticas, siendo la

principal los centros de color, formados por los defectos dentro del cristal.

#### Datos cristalográficos del topacio

En la siguiente tabla presentamos los datos que caracterizan al topacio con F y OH, así como los parámetros de red, utilizados en el cálculo [4].

Tabla 1. Datos cristalográficos del topacio (F,OH)

	$\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$
Parámetros de red en u.a.	a=8.82427 b=16.7214 c=15.8576	a=8.92008 b=16.8577 c=15.9094
Red de Bravais	Ortorrómico primitivo	
Grupo espacial	Pbnm	
Volumen	2339.866	2392.330

Las estructuras del topacio que se estudian  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$  y  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ , pertenecen a la familia cristalina ortorrómica con grupo espacial Pbnm. En la Figura 1 se muestra la celda irreducible de la 1ra Zona de Brillouin con los parámetros de alta simetría, correspondiente al espacio recíproco de la celda unitaria de topacio para sus dos fases, según el cálculo realizado.

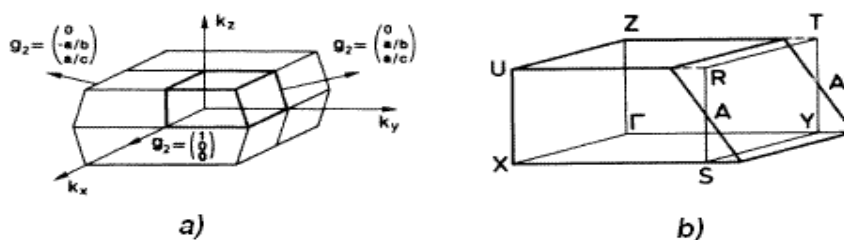


Figura 1. a) 1ra Zona de Brillouin en el espacio recíproco del topacio. b) Sección de la zona de Brillouin con los parámetros de alta simetría.

#### Centros de Color

Es un defecto puntual de la red cristalina el cual absorbe luz visible [3]. Cuando el cristal de Topacio es expuesto a la radiación de neutrones, estas colisionan con los átomos de la red cristalina, creando defectos puntuales en el cristal (centros de color), debido al rompimiento de ciertos enlaces, produciéndose el

desplazamiento del átomo, dando como consecuencia vacancias y átomos intersticiales. En la Figura 2 se muestra un diagrama de bandas para el centro de color. Se observa la banda de conducción, el estado excitado y el estado de valencia. En la naturaleza el color que se observa es el complemento de la luz absorbida por los materiales (Tabla 2).

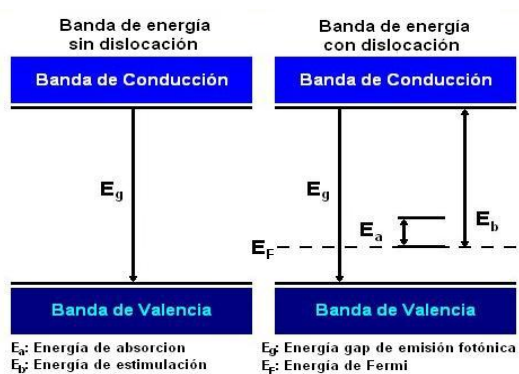


Figura 2. Niveles de energía de un centro de color

Tabla 2. Color observado y absorbido por un material

$\lambda$ (nm)	Energía (eV)	Color Absorbido	Color Observado
380–420	3.26–2.95	Violeta	Verde-Amarillo
420–440	2.95–2.82	Violeta-Azul	Amarillo
440–470	2.82–2.64	Azul	Anaranjado
470–500	2.64–2.48	Azul-Verde	Rojo
500–520	2.48–2.38	Verde	Púrpura
520–550	2.38–2.25	Amarillo-Verde	Violeta
550–580	2.25–2.14	Amarillo	Violeta-Azul
580–620	2.14–1.998	Anaranjado	Azul
620–680	1.998–1.82	Rojo	Azul-Verde
680–780	1.82–1.59	Púrpura	Verde

## 2.2 El Código TB-LMTO-ASA

El paquete *TB-LMTO-ASA* está formado por un grupo de programas entrelazados, que realizan el cálculo de las bandas de energía, densidad de estado, densidad de carga y energía total. Para que el paquete realice el cálculo en el caso de estructuras abiertas, como semiconductores, cerámicas y topacio por ejemplo, éste debe colocar esferas intersticiales sin núcleo, en los espacios vacíos de la celda, tratando el problema como una celda compacta. El paquete *TB-LMTO-ASA* se encuentra en un directorio principal y consiste de 4 grupos de programas que son:

- i) Programas para construir y comprobar los datos en el archivo CTRL.  
***lmhart.run***: busca el radio y el potencial MT de las esferas atómicas, desde los potenciales de Hartree atómico.

***lmovl.run***: aumenta el volumen de las esferas atómicas o esferas de Wigner Seitz (WS).

***lmes.run***: introduce esferas intersticiales.

***lmctl.run***: reescribe el archivo CTRL conforme a los parámetros en el CTRL original e inserta nuevos valores.

- ii) Programas para calcular las constantes de estructura y el cálculo autoconsistente.

***lmstr.run***: genera las constantes de estructura.

***lm.run***: es el programa principal LMTO y lleva a cabo las iteraciones hasta la autoconsistencia.

- iii) Programas para calcular los datos que serán visualizados.

***lmbnd.run***: genera las bandas de estructura para ser visualizado.

***lmdos.run***: genera la densidad de estado para ser visualizado.

***lm.run***: genera archivos de la densidad de carga para luego ser visualizado. (Este es el mismo del grupo ii, pero con diferente opción en el archivo CTRL.)

- iv) Programas de visualización.

***gnubnd.run***: visualiza las bandas de estructura.

***gnudos.run***: visualiza la densidad de estados.

***gnucharge.run***: visualiza la densidad de carga y la localización electrónica (ELF).

***Data explorer (dx)***, ***rasmol***: programas adicionales de visualización.

### Diagrama del paquete TB-LMTO-ASA

Todos los programas se encuentran en un directorio principal del paquete LMTO. La utilización de los programas LMTO se resume en el siguiente diagrama:

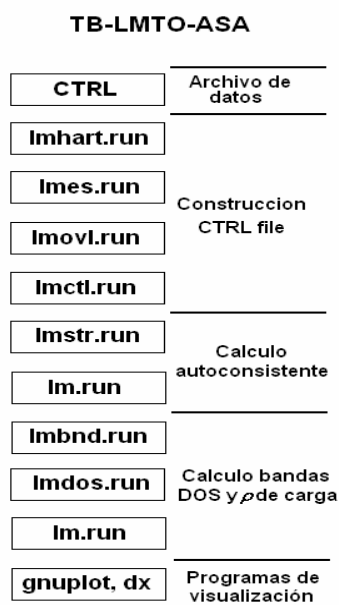
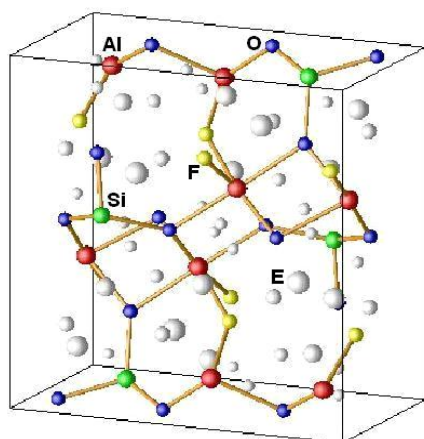


Figura 3. Diagrama del paquete TB-LMTO-ASA.

### 3. Resultados y Discusión

Se realizó el cálculo de la estructura de bandas y DOS del Topacio en el estado fundamental ( $T=0K$ ) en dos tipos de celdas:

- (A) Estructura cristalina del Topacio  $Al_2SiO_4F_2$   
 (B) Estructura cristalina del Topacio  $Al_2SiO_4(OH)_2$ .

Figura 4. Estructura cristalina del Topacio  $Al_2SiO_4F_2$ 

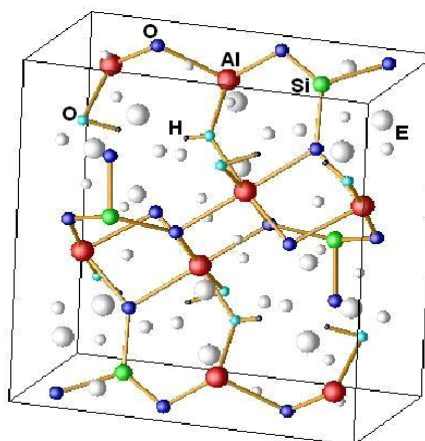
En la figura 4, se muestra las posiciones de los átomos en la estructura cristalina del Topacio del tipo (A) descritas anteriormente. La leyenda del color de los átomos es:

Aluminio (Al) = rojo,

Silicio (Si) = verde,  
 Oxígeno (O) = azul,  
 Fluor (F) = amarillo,  
 Esferas vacías (E) = blanco.

En la figura 5, se muestra las posiciones de los átomos en la estructura cristalina del Topacio del tipo (B), la posición del ión de Fluor ha sido reemplazado por el oxígeno, la posición de hidrógeno es arbitrario, se ha calculado para varias posiciones de hidrogeno, mostrándose la posición mas estable en el calculo, esto no indica que sea la posición adecuadamente estable, pueden existir otras posiciones. La leyenda del color de los átomos es:

Aluminio (Al) = rojo,  
 Silicio (Si) = verde,  
 Oxígeno (O) = azul,  
 Oxígeno H (O) = celeste,  
 Hidrógeno (H) = negro,  
 Esferas vacías (E) = blanco.

Figura 5. Estructura cristalina del Topacio  $Al_2SiO_4(OH)_2$ 

En la figura 6, se muestran la grafica de la banda de estructura junto con su DOS del Topacio (A), se observa que este tipo de Topacio presenta una banda prohibida de 1.5776 eV de energía aproximadamente, observándose claramente la separación de las bandas de valencia y de conducción, por tal motivo este cristal presenta un comportamiento del tipo aislante. Cabe recalcar que los valores obtenidos en el calculo de las bandas de energía, no son exactamente los valores reales para estos compuestos, sin embargo la forma de las bandas nos dan una idea de los estados involucrados en el comportamiento óptico de los elementos. En la

figura 7, se muestran la estructura de bandas y DOS del Topacio del tipo (B), observamos que no presenta una banda prohibida, indicando que su comportamiento es metálico, la gran contribución a su estado conductor se debe a la molécula de OH, en donde las bandas de energía cruzan la energía de Fermi. En la Tabla 3 se muestra los datos obtenidos terminado el calculo LMTO del topacio con F y OH, siendo estos la energía total, energía de Fermi, DOS, gap de energía, número de electrones de valencia y el volumen de la celda.

Tabla 3. Datos obtenidos en el calculo LMTO para topacio F y OH

	$\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$
$E_T$ (Ry)	-10198.236197	-9817.839900
$E_F$ (Ry)	-0.124683	-0.102920
DOS	0	2.764571
Gap (eV)	1.5776	0
# $e^-_v$	144	144
Vol. (Ry)	2339.86585	2392.329584

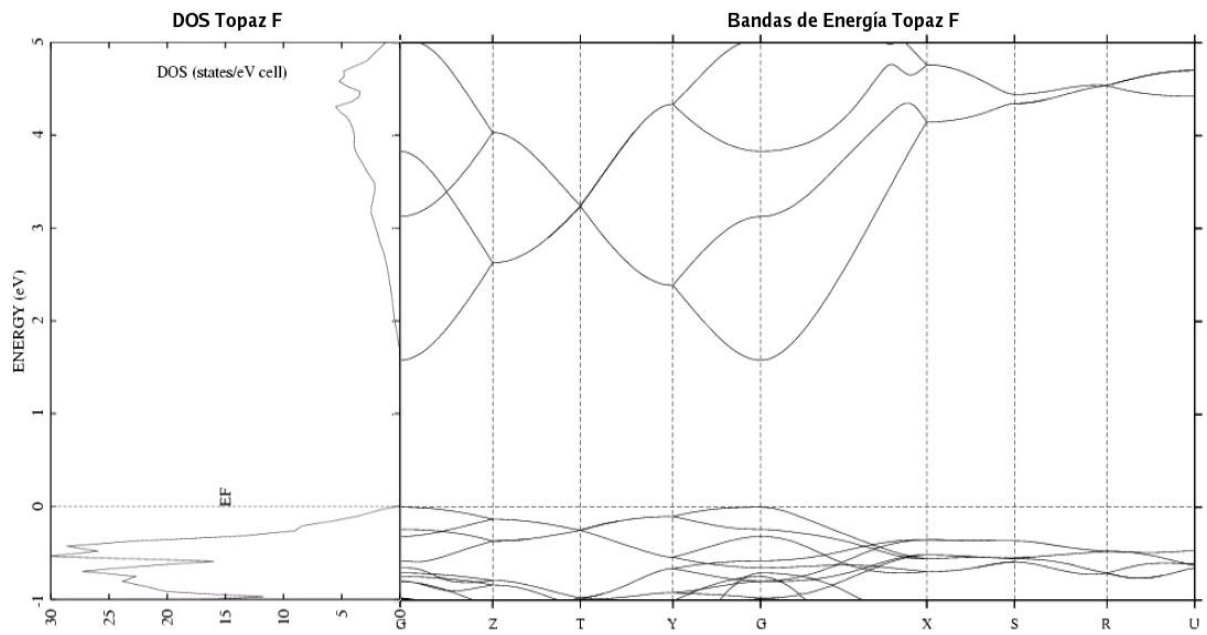
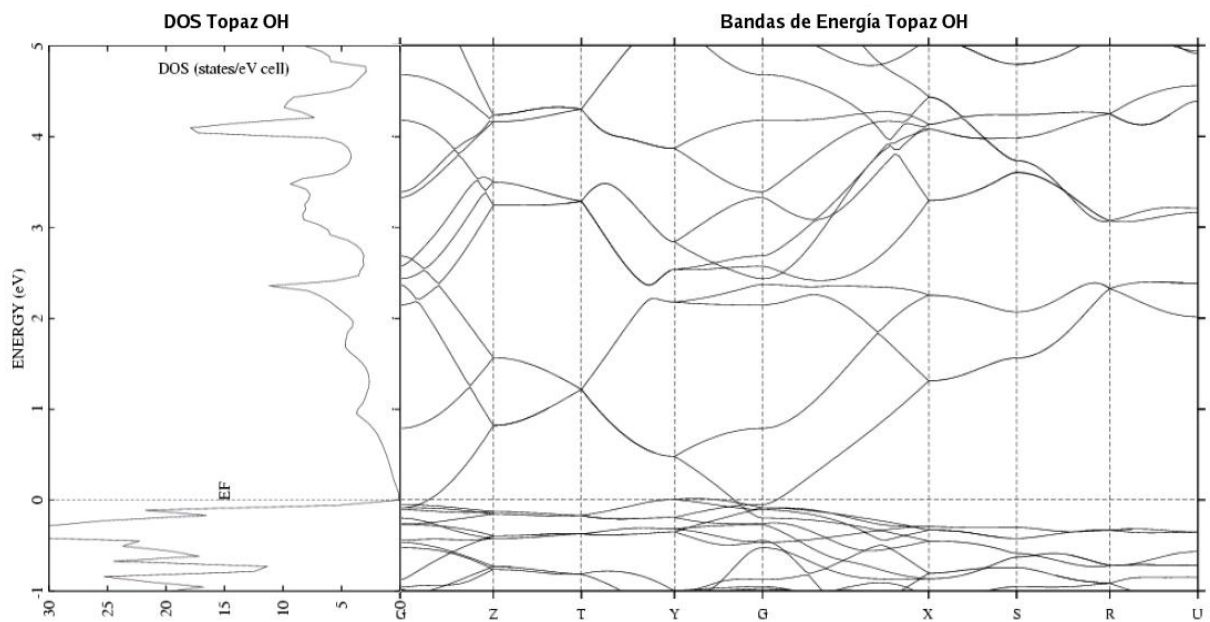
#### 4. Conclusiones

Dentro de nuestras conclusiones podemos decir que el comportamiento del topacio del tipo (A) y (B), cambian radicalmente de aislante a metálico a  $T=0\text{K}$  y debido a la existencia de una banda prohibida, necesitamos dar al topacio del tipo (A) energía de ionizaciones mayores a 1,6eV para producir centros de color (defectos en el cristal) de acuerdo a la figura 2, creando las condiciones para producir estados metaestables, que puedan hacer que los electrones de valencia salten a este nuevo estado. La estabilidad electrónica del topacio es mayor en la que contiene 100% de F, la cual se le relaciona con gap de 1.5776 eV, mientras en el topacio con OH la estabilidad electronica es menor. Se observa que la cantidad de electrones de valencia para los dos tipos de topacio es la misma de 144 y el volumen en el topacio OH es ligeramente mayor a la del topacio F. La radiación de neutrones, que es una radiación indirectamente ionizante, al interaccionar con el Topacio le causa defectos, por tal motivo y de acuerdo a la distribución del flujo de neutrones en función de la energía, los neutrones adecuados son los que se encuentran en el rango de los Epitérmicos. Para energías mayores, que es el rango de lo neutrones Rápidos, la coloración del topacio no

se produce debido a que su probabilidad de interacción con los componentes del Topacio el tipo (A) (Si, F y O), es muy baja. La coloración que adquiere el Topacio del tipo (A) después de ser expuesto a la radiación de los neutrones Epitérmicos en el RP-10, esta relacionado con el complemento de la cantidad de energía que absorbe del espectro visible. La mayor probabilidad se da en las energías encima y mas próximas de 1,6eV.

#### Referencias

- [1]. Wang Ying, Gu Yong-Bao. "Research on radiation-induced color change of white topaz". *Radiation Physics and Chemistry* 63. pp. 223-225 (2002).
- [2]. O. Japsen, O. K. Andersen. "The STTUGART TB-LMTO Program". *Max Plank intitut fur Festkorperforschung*. D-70569 Stuttgart, Germany.
- [3]. Charles Kittel. "Introducción a la Física del Estado Sólido". *Editorial Reverte*. 671 pp. (1975).
- [4]. "Topaz mineral data". <http://webmineral.com/data/topaz.shtml>
- [5]. V. Ivanov, E. Belokonema, J. Protas. "Multipole Analysis of Electron Density in Topaz using X-ray Diffraction Data". *Acta Cryst.* B54, pp. 774-781 (1998).
- [6]. Eduardo Gurdenali Yukihara. "Devandando a cor e a termoluminescencia do topazio: um estudo dos defectos". *Teses Brasil* (2000).
- [7]. IAEA. "Neutron Fluence Measurements". *Technical Reports Series Nro. 107*. pp. 146-147 (1970).
- [8]. K. S. Raju. "Topaz – On Neutron Irradiation". *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 32. pp. 929-930 (1981).
- [9]. Divanizia N. Souza, Jose Fernandez de Lima, Mario Ernesto G. Valerio, Jose Marcos Sasaki, Linda V. E. Caldas. "Radiation-Induced charge trapping and recombination process in natural topaz studied by TL, EPR and XRD". *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*. B 218. pp. 123-127 (2004).

Figura 6. Estructura de Bandas y DOS del Topacio  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$ Figura 7. Estructura de Bandas y DOS del Topacio  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$