

CÁLCULO DE LA VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN [F,OH] DEL TOPACIO $Al_2SiO_4(F_{1-x},OH_x)_2$

Luis Flores R., Javier Gómez, Hans Nowak, Ángel Bustamante

Instituto de Investigación de Física, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Resumen

Con el cálculo ab-initio se realizó el análisis de las propiedades electrónicas del topacio en su estado fundamental, con diferentes concentraciones de iones Flúor (F^-) e Hidroxilo (OH^-), utilizando el paquete TB-LMTO-ASA. Este compuesto presenta propiedades ópticas en su forma natural con diferentes concentraciones de $[F,OH^-]$, así como al interactuar con radiación ionizante. Como resultado tendremos que tanto la energía total como el gap decrecen en forma no lineal al aumento de iones OH^- ; siendo el topacio con 100% de F^- más estable que el topacio con OH^- . Resultado de este aumento se produce una transformación de fase, aumentando de volumen y bajando la energía de Fermi.

Palabras claves: Topacio, irradiación de neutrones, ELF, LMTO, centro de color.

Abstract

With ab-initio calculation carried out the analysis of the electronic properties of the topaz in its fundamental state, with different concentrations of Fluorine (F^-) and Hidroxilo (OH^-) ions, using the package TB-LMTO-ASA. This compound presents optic properties in its natural form with different concentrations of $[F,OH^-]$, as well as to the interaction with ionizing radiation. As a result we will have that as much the total energy as the gap fall in non lineal form to the increase of OH^- ions, being the topaz with 100% F^- is but stable that the topaz with OH^- . Product of this increase takes place a phase transformation, increasing of volume and lowering the energy of Fermi.

Keyword: Topaz, neutron irradiation, ELF, LMTO, color center.

I. INTRODUCCIÓN

La formación de defectos puntuales (centros de color), causados por irradiación de neutrones en los cristales naturales transparentes de topacio produce una coloración azul¹. Esta coloración se da a una concentración aproximada de $[F/(F+OH)]=0.958$. En el topacio natural la coloración azul se da alrededor del 67% de iones fluoruro F^- . Se provoca estos defectos para aumentar su valor económico y poder comercializarlo. Nuestro objetivo es calcular con método ab-initio, la estructura de bandas, la densidad de estados DOS, densidad de carga y la función de localización electrónica (ELF) con diferentes concentraciones de $[F,OH^-]$. Esta variación está en relación de $F/(F+OH)$.

Esta nueva información que obtendremos será de importancia para describir el comportamiento del cristal en sus diferentes configuraciones. El cálculo se realizó en el estado fundamental, con el método TB-LMTO-ASA³, modelo que utiliza la teoría de la densidad funcional en su forma local, así como

la base lineal en energía del tipo "tight binding", el potencial Muffin Tin y la aproximación de esferas atómicas (ASA).

II. MARCO TEÓRICO

Estructura del topacio.

El topacio es un flúor-silicato de aluminio con fórmula química $Al_2SiO_4(F_{1-x},OH_x)_2$, esto indica la sustitución parcial isomórfica de la sustitución de los iones de fluor (F^-) por grupos de hidroxilo (OH^-). 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 $F/(F+OH) = 1, 0.75, 0.5, 0.25$ y 0.0 . La celda convencional de estos cristales no tiene las mismas dimensiones, debido al reemplazo de iones F^- por moléculas OH^- . Esto hará que las interacciones entre los átomos sean diferentes y por tanto varíe el comportamiento de las propiedades electrónicas. A temperatura ambiente el topacio tiene un comportamiento aislante,

que puede manifestarse en diferentes colores, según su pureza, concentración de $[F^-, OH^-]$ y las imperfecciones en estas.

Datos cristalográficos del topacio

En la tabla N° 1 se muestran los datos cristalográficos que caracterizan al topacio con diferentes concentraciones, así como los parámetros de red⁴, utilizados durante el cálculo.

Las estructuras del topacio que se estudian $Al_2SiO_4[F_{1-x}, OH_x]_2$, pertenecen a la familia cristalina ortorrómbica con grupo espacial Pbnm. En la figura N° 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 diferentes fases, según el cálculo realizado.

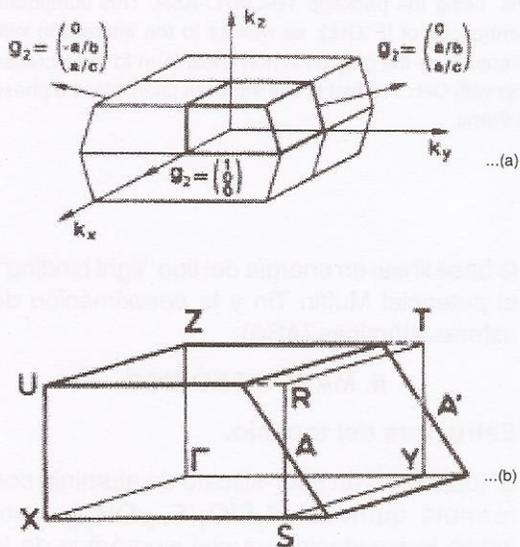


Figura N° 1. a) 1ra Zona de Brillouin en el espacio recíproco del topacio. b) Sección de la zona de Brillouin con los parámetros de alta simetría.

Centros de Color

Es un defecto puntual de la red cristalina el cual absorbe luz visible⁵. 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 y produciéndose el desplazamiento del átomo; dando como consecuencia vacancias y átomos intersticiales.

En la figura N° 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.

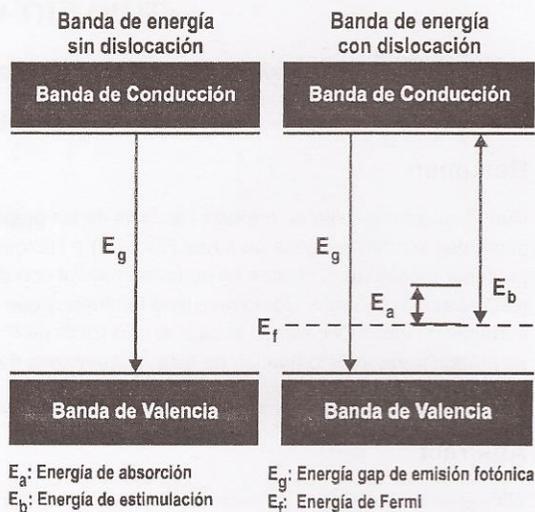


Figura N° 2. Niveles de energía de un centro de color.

En la naturaleza el color que se observa es el complemento de la luz absorbida por los materiales (Tabla N° 2).

El programa TB-LMTO-ASA

El paquete TB-LMTO-ASA esta formado por un grupo de programas entrelazados^{3,6}, que realizan el cálculo de las constantes de estructura, bandas de energía, DOS, densidad de carga, ELF y energía total.

Para que el paquete realice el cálculo en el caso de estructuras abiertas, como semiconductores y cerámicas 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 chequear los datos en el archivo CTRL.
 - Imhart.run:** busca el radio y el potencial MT de las esferas atómicas, desde los potenciales de Hartree atómico.
 - Imovl.run:** incrementa el volumen de las esferas atómicas o esferas de Wigner Seitz (WS).

Tabla N° 1. Datos cristalográficos del topacio.

	Al ₂ SiO ₄	Al ₂ SiO ₄ F _{1.5} (OH)	Al ₂ SiO ₄ F(OH)	Al ₂ SiO ₄ F _{0.5} (OH) _{1.5}	Al ₂ SiO ₄ (OH) ₂
Parámetros de red en u.a.	a= 8.8242 b=16.7214 c=15.8576	a= 8.8477 b=16.7657 c=15.9285	a= 8.8477 b=16.7657 c=15.9285	a= 8.8477 b=16.7657 c=15.9285	a= 8.9200 b=16.8577 c=15.9094
Red de Bravais	Ortorrómbico primitivo				
Grupo espacial	Pbnm				
Volumen	2339.866	2362.795	2362.795	2362.795	2392.33

Tabla N° 2. Color observado y absorbido por un material

λ (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	2.14-1.99	Anaranjado	Azul
620-680	1.99-1.82	Rojo	Azul-Verde
680-780	1.82-1.59	Púrpura	Verde



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

Imes.run: busca esferas intersticiales.

Imctl.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.

Imstr.run: genera las constantes de estructura.

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

iii) Programas para calcular los datos que serán visualizados.

Imbnd.run: genera las bandas de estructura para ser visualizado.

Imdos.run: genera la densidad de estado para ser visualizado.

Im.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 de Flujo del Programa TB-LMTO-ASA

Todos los programas se encuentran en el directorio principal. El paquete LMTO se resume en la figura N° 3.

Función de localización electrónica (ELF)

La función de localización electrónica (ELF) fue introducida por Becke y Edgecombe⁷. Su análisis topológico fue desarrollado por Silvi y Savin⁸. Esta función está basada en la densidad de energía cinética de los electrones. Desde un punto de vista clásico se puede decir que los electrones con menos energía cinética están más localizados que los electrones con mayor energía cinética. Desde un punto de vista cuántico, la densidad de energía cinética viene definida como:

$$T_0(r) = -\frac{\hbar}{2m} \sum |\nabla \psi(r)|^2 \tag{1}$$

La energía cinética del correspondiente sistema bosónico fue definida por Weizsäcker⁹ como:

$$T_{Bos}(r) = \frac{\hbar}{8m} \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} \tag{2}$$

La energía cinética local de un sistema bosónico es siempre mayor que la energía cinética del sistema fermiónico. Esta diferencia es el exceso de densidad de energía cinética debido a la repulsión de Pauli entre electrones de spin paralelo:

$$D(r) = T_0(r) - T_{Bos}(r) \tag{3}$$

dando una medida de la influencia del principio de Pauli. Cuanto menor es esta diferencia, menor es la probabilidad de encontrar un electrón con el mismo spin cercano al punto de referencia y mayor es la localización

electrónica. Tomando como referencia la densidad de energía cinética de un gas de electrones con la misma densidad electrónica:

$$D_h(r) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \tag{4}$$

haciendo:

$$x(r) = \frac{D(r)}{D_h(r)} \tag{5}$$

que es un índice adimensional de localización, llegamos a la definición de la función de localización electrónica (ELF) como:

$$ELF(r) = \frac{1}{[1 + x^2(r)]} \tag{6}$$

El valor de la función ELF es un número adimensional entre 0 y 1. Valores cercanos a 1 indican una alta localización electrónica (enlace covalente), mientras que valores cercanos a 0 indican una alta deslocalización (enlace metálico). Al visualizar la ELF se observa un rango de colores, la cual se muestra en la figura N° 4, cada color esta relacionada al tipo de enlace.

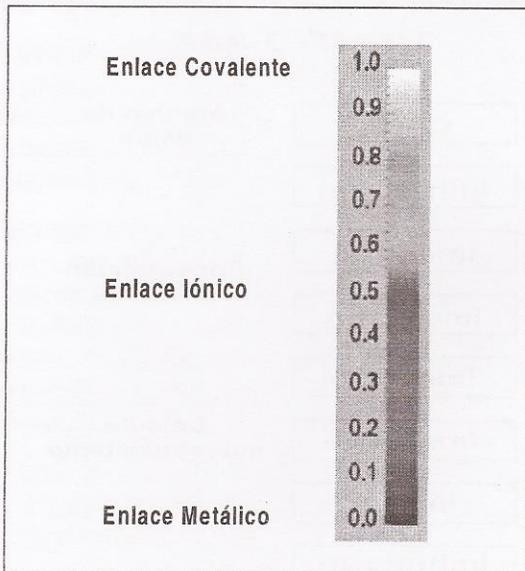


Figura N° 4. Patrón de color relacionado al tipo de enlace.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se muestran los resultados del cálculo de las propiedades electrónicas, además de las curvas que representan los diferentes parámetros que caracterizan al

topacio con cinco tipos de estructuras cristalinas:

- (A) Topacio con $x=0$, $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$
- (B) Topacio con $x=0.25$, $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$
- (C) Topacio con $x=0.5$, $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}(\text{OH})$
- (D) Topacio con $x=0.75$, $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$
- (E) Topacio con $x=1$, $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$

En la figura N° 5, se muestra las posiciones de los átomos en la estructura cristalina del Topacio en diferentes configuraciones, la posición del ión de Flúor ha sido reemplazada por el oxígeno, la posición de hidrógeno es arbitraria, siendo la posición utilizada estable.

La leyenda del color de los átomos es:

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

En la tabla N° 3 se muestran los datos obtenidos por el cálculo LMTO del topacio en sus distintas configuraciones, los valores obtenidos son la energía total, energía de Fermi, DOS, gap de energía, número de electrones de valencia y el volumen de la celda.

Observamos que el topacio del tipo (A) es más estable con respecto a las otras configuraciones, indicado por su energía total electrónica; asimismo la E_F es menor en esta configuración.

El valor de la DOS en la E_F se hace presente cuando $x>0.75$, es decir que a partir de este valor el topacio se vuelve un conductor a $T=0\text{K}$. El aumento del volumen en los topacios (B, C, D y E) es debido al reemplazo de iones F por moléculas OH⁻.

En la figura N° 6, se muestran las bandas de energía y la DOS de los diferentes tipos de Topacio. El topacio del tipo (A) presenta un gap de energía, esto indica que su comportamiento es del tipo aislante. El topacio de tipo (E) no presenta este gap,

indicando que su comportamiento es del tipo metálico. De esto observamos que el gap de energía disminuye conforme aumentamos la concentración de (OH⁻) y con $x > 0.75$ el topacio se hace conductor.

En la figura N° 7 se visualizan las densidades de carga de valencia RHOV con 0.026, 0.043 y 0.09 en u.a., asociado a la función de localización ELF de los topacios¹⁰ del tipo (A), (C) y (E).

Observamos que ha menor densidad de carga los átomos tienen un mayor enlace con una ligera delocalización. Existe una menor localización en el topacio del tipo (E), en donde la influencia de los iones OH⁻ baja la localización de electrones en SiO₄, igualmente en AlO₃, habiendo más electrones delocalizados.

Se observa que el Al presenta una alta delocalización y por lo tanto su enlace es más débil que otros átomos, esto se visualiza mejor cuando la densidad de carga de valencia ρ_v es igual a 0.026 u.a.

Al aumentar la densidad de carga ($\rho_v=0.043$) los enlaces en Si aumentan su localización, siendo ligeramente iónico. Tanto el flúor como el OH⁻ se encuentran aislados y por lo tanto no hay canales de conducción electrónica. Si seguimos aumentando la densidad de carga ($\rho_v=0.09$) se observa que los enlaces entre átomos se hacen más fuertes, como en el caso de SiO₄, en donde el enlace es del tipo covalente. Además podemos observar que el enlace de la molécula OH⁻ es del tipo iónico con ligeras regiones localizadas.

En general existe mayor localización en el cristal del tipo (A) y conforme se incrementan iones OH⁻, los electrones tienden a estar más delocalizados y por lo tanto los enlaces son ligeramente más débiles¹¹.

En la figura N° 8, se muestran seis diferentes curvas en donde se visualizan los parámetros calculados, los valores están dados en la tabla N° 3.

Se observa que el gap de energía decae aproximadamente de forma cuadrática al aumento de iones OH⁻ (a), mientras que la energía total es lineal al aumento de esta concentración (b), sin embargo la E_F se

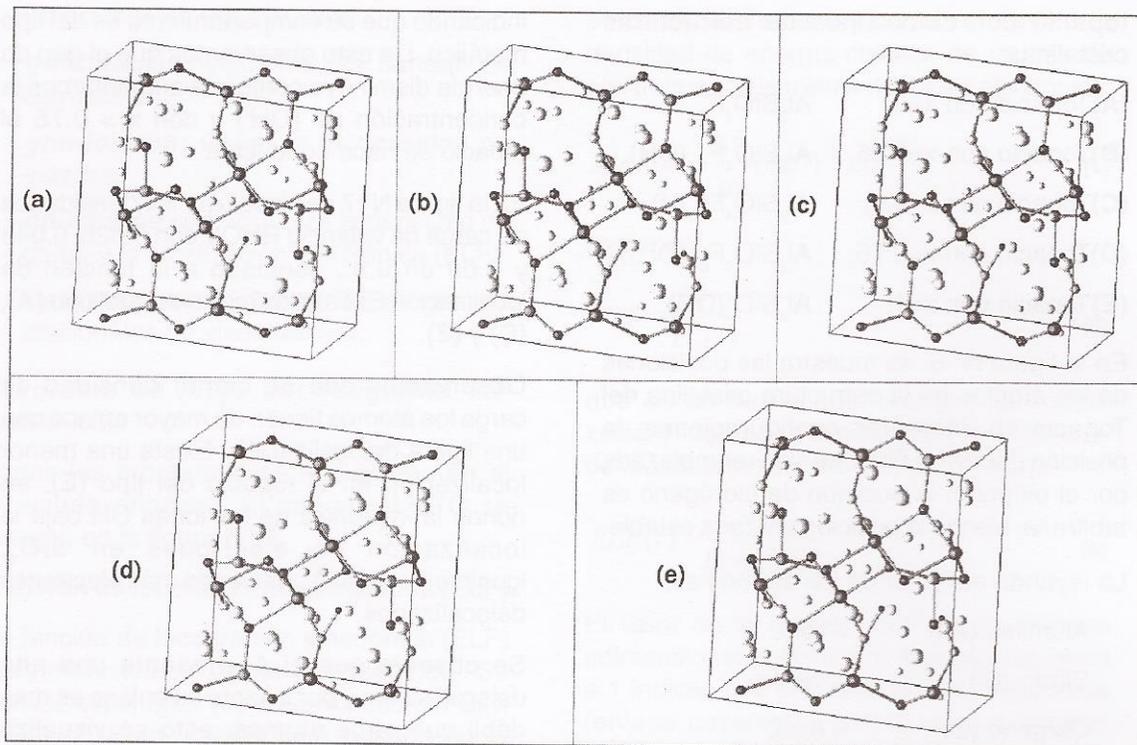


Figura N° 5. Estructura cristalina de diferentes tipos de Topacio $Al_2SiO_4[F_{1-x}OH_x]_2$.

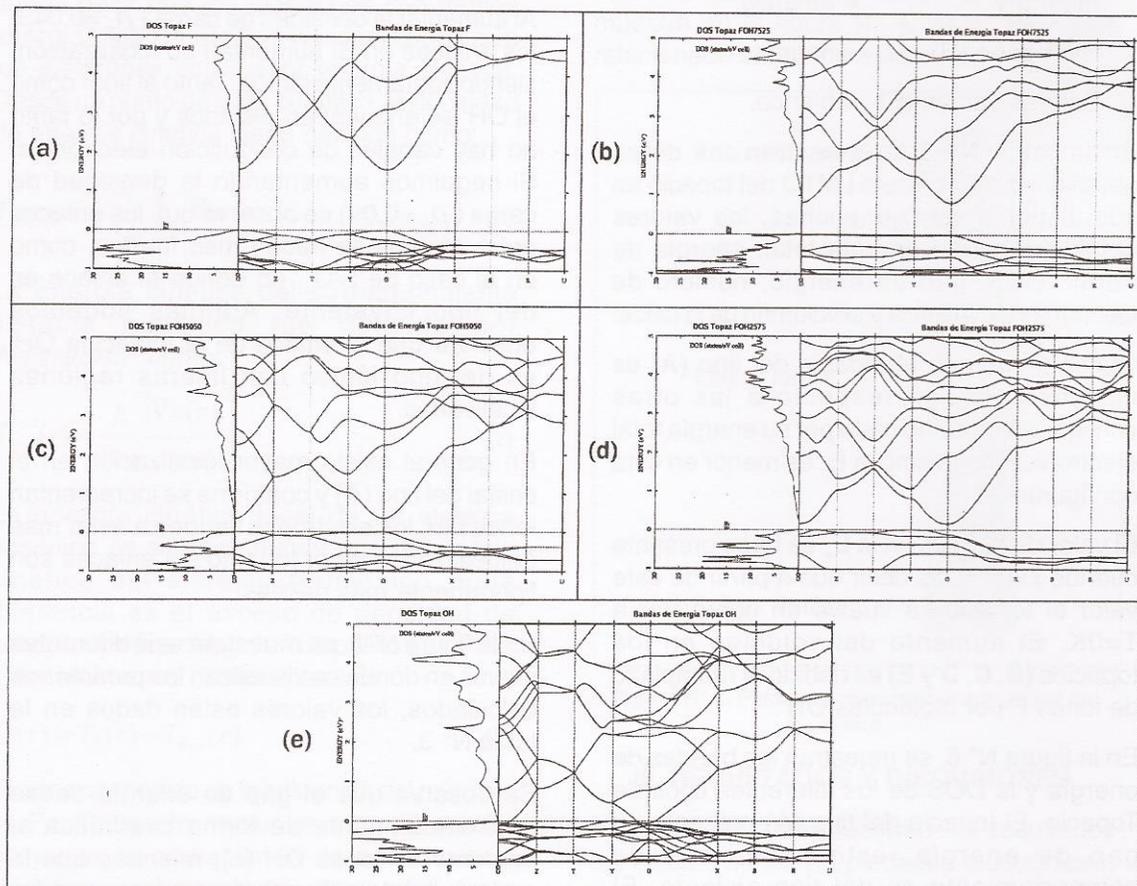


Figura N° 6. Bandas de energía y DOS de diferentes tipos de Topacio $Al_2SiO_4[F_{1-x}OH_x]_2$.

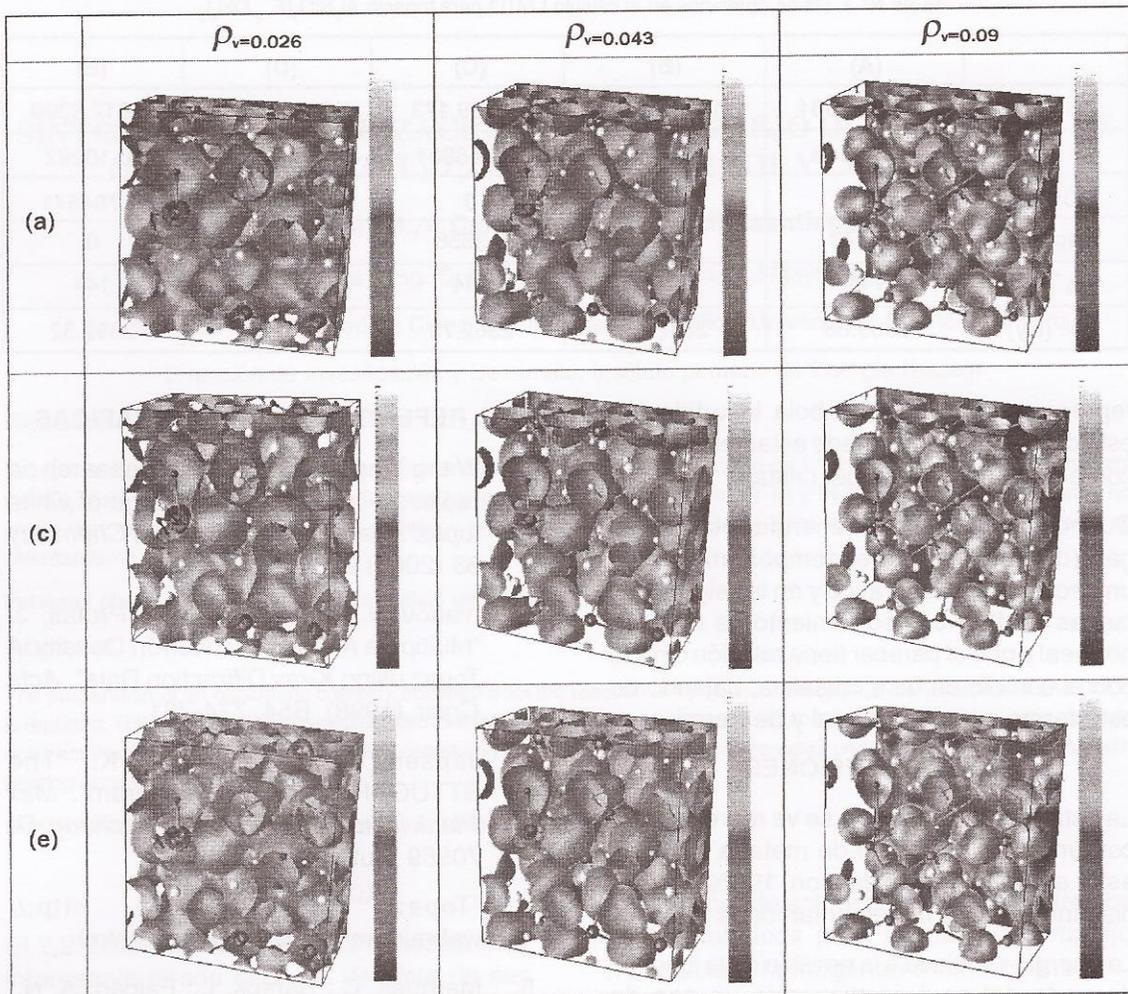


Figura N° 7. Visualización de la densidad de carga y la ELF de los diferentes tipos de Topacio.

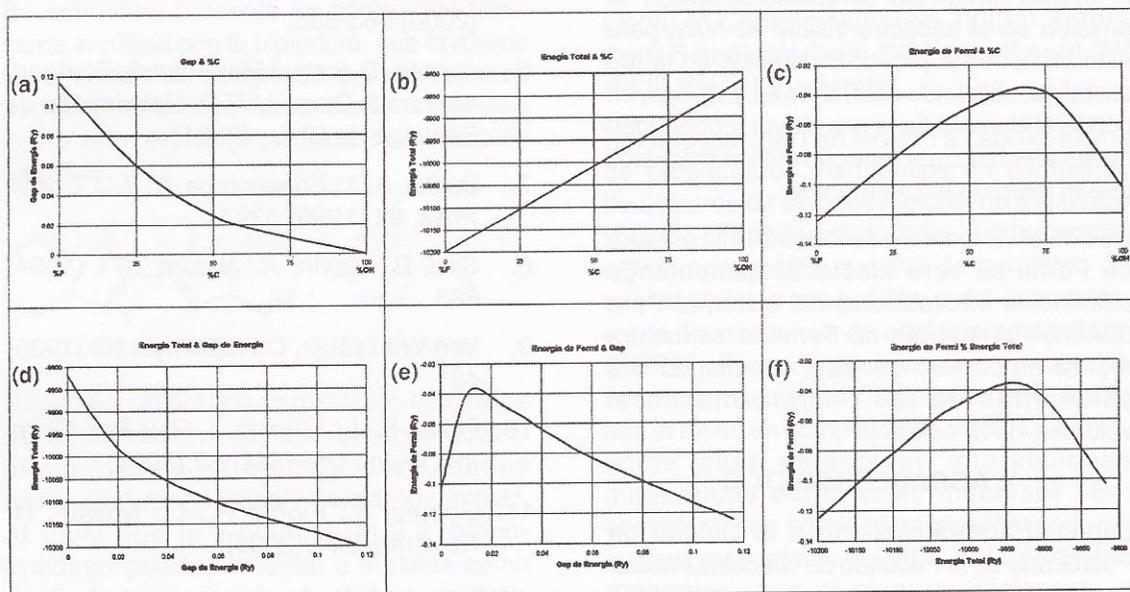


Figura N° 8. Visualización de los parámetros calculados por LMTO del Topacio.

Tabla N° 3. Datos obtenidos en el cálculo LMTO para topacio $Al_2SiO_4[F_{1-x}OH_x]_2$.

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
E_T (Ry)	-10198.2361	-10103.4415	-10009.173	-9914.9772	-9817.8399
E_F (Ry)	-0.124683	-0.08353	-0.048901	-0.038546	-0.10292
DOS	0	0	0	0	2.764571
Gap (eV)	1.5776	0.816	0.3536	0.1496	0
# e^-_v	144	144	144	144	144
Vol. (Ry)	2339.86	2362.79	2362.79	2362.79	2392.32

representa con una parábola invertida (c), este comportamiento puede estar relacionado con el cambio de fase del cristal.

Cuando se visualiza la energía total con el gap (d), nuevamente el comportamiento es un decaimiento cuadrático y en las siguientes curvas (e, f) el comportamiento de la E_F es no lineal y que al parecer tiene relación directa con el cambio de fase cristalina, bajando de esta forma su energía total y de Fermi.

IV. CONCLUSIONES

La estabilidad del topacio se ve representada con un cambio de fase de metal a aislante, esta estabilidad se da con 100% F y va disminuyendo al incrementar iones OH.

La energía asociada a la emisión de la longitud de onda del azul corresponde un gap de energía de aproximadamente 2.73 eV, es decir con una concentración de ~33% de OH. Para el topacio con un alto contenido de iones F la emisión en el espectro visible es nula, para esto se necesita provocar defectos en la red cristalina, utilizando neutrones epitérmicos, en donde el aluminio tiene una mayor probabilidad de ser afectado, por tener un enlace más débil que el resto de los elementos.

Debido al incremento de iones OH, la energía de Fermi se vera afectada, aumentando además la inestabilidad del sistema. Para disminuir la energía de Fermi la estructura realiza un cambio de fase, cambiando sus parámetros de red, incrementando el volumen de la celda.

V. AGRADECIMIENTOS

Especial agradecimiento a la Unidad de PostGrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM por su apoyo con el Laboratorio de Cálculo Científico.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wang Ying, Gu Yong-Bao. "Research on radiation-induced color change of white topaz". *Radiation Physics and Chemistry* 63 (2002) 223-225.
2. Ivanov, V.; Belokonema, E.; Protas, J. "Multipole Análisis de Electrón Density in Topaz using X-ray Diffraction Data". *Acta Cryst.* (1998). B54, 774-781.
3. Japsen, O.; Andersen, O. K.; "The STTUGART TB-LMTO Program". *Max Plank intitut fur Festkorperforschung*. D-70569 Stuttgart, Germany.
4. "Topaz mineral data". <http://webmineral.com/data/topaz.shtml>
5. Marques, C.; Santos, L.; Falcao, A. N.; Silva, R. C.; Alves, E. "Luminescence studies in color centres produced in natural topaz". *Journal of Luminescence* 87-89 (2000) 583-585.
6. Jepsen, O. Institut Max-Planck, Stuttgart, Alemania. Curso LMTO, Universidad de Santiago de Chile, (2001)
7. Becke, A.D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
8. Silvi, B.; Savin, A. *Nature*, 371 (1994) 683.
9. Von Weizsäcker, C.F. *Z. Phys.* 96 (1935) 431.
10. Flores R., L.; Gómez, J. *Rev. Per. Quím. Ing. Quím. UNMSM*, 9,3 (2006).
11. Gómez, J.; Flores R., L.; Nowak, H. *Revista-IPEN*, (2005).