

Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe
Coruña. 2000. Vol. 25, pp. 27-30

Estructura electrónica y gradientes de campo eléctrico en polimorfos de Al_2SiO_5

Electronic structure and electric field gradients in Al_2SiO_5 polymorphs

M. IGLESIAS(1), K. SCHWARZ(2), P. BLAHA(2), D. BALDOMIR(1).

(1) Física Aplicada, Univ. Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, A Coruña

(2) Institute of Physical and Theoretical Chemistry, TU Vienna, Viena, Austria.

Resumen

Se han estudiado los tres polimorfos de Al_2SiO_5 , andalucita, cianita y sillimanita mediante el método LAPW usando el código WIEN97. Andalucita aparece como el polimorfo más estable, de acuerdo con recientes cálculos de pseudopotencial. Los gradientes de campo eléctrico (dentro del 10%) y del parámetro asimétrico η (con un error menor de 0.05) calculados coinciden bien con los datos experimentales.

Introducción

Andalucita, sillimanita y cianita son tres polimorfos de Al_2SiO_5 que aparecen comúnmente en sedimentos pelíticos metamórficos. Aparte de su importancia desde el punto de vista petrológico, estos compuestos también son interesantes desde el punto de vista químico debido a las diferentes coordinaciones de los átomos de aluminio. Detalles de las estructuras, estabilidad y diagramas de fase de estos compuestos pueden encontrarse en Kerrick [1].

El gradiente de campo eléctrico (EFG) es una propiedad del estado fundamental de un sólido y depende drásticamente de la densidad de carga electrónica cerca del núcleo implicado. Datos experimentales de EFGs para ^{27}Al en estos polimorfos pueden encontrarse en [2]-[4], entre otros.

Blaha *et al.* [5] han desarrollado un método para computar EFGs directamente desde cálculos de estructura de bandas mediante métodos de primeros principios. En esta implementación se utiliza el método de ondas planas linearizadas aumenta-

das (LAPW) [6] y los EFGs se calculan completamente de forma autoconsistente. Este esquema de cálculo ha sido aplicado a una gran variedad de sistemas, véase [7] para referencias.

En el presente trabajo hemos realizado cálculos para los tres polimorfos mediante el método LAPW dentro del paquete WIEN97 [5]. Ha sido estudiada la estabilidad de estos compuestos, así como los gradientes de campo eléctrico y las densidades de estados para estos sistemas. Este trabajo es un resumen de uno enviado a *Phys Chem Minerals*.

Detalles computacionales

Los parámetros estructurales han sido tomados de Ralph *et al.* [8] (andalucita), de Yang *et al.* [9] (sillimanita) y de Yang *et al.* [10] (cianita). En todos los casos han sido usados los parámetros obtenidos a temperatura ambiente.

Los radios de las esferas de corte (*muffin-tin*) han sido: 1.8 a.u. para Al, 1.5 a.u. para Si y 1.4 a.u. para O, y el corte para ondas planas ha sido tomado para $R_{\text{m}}K_{\text{max}} = 6.75$, donde R_{m} es el radio de corte más pequeño. Los estados Al 2p, Si 2p y O 2s han sido tratados por medio de orbitales locales [6]. Para andalucita y sillimanita se han usado 36 puntos en el espacio k para la zona irreducible de Brillouin, mientras que para cianita se han usado 40 puntos.

El tratamiento del potencial de corrección-canje se ha realizado por medio de la aproximación de densidad local, LDA [11], y la aproximación del gradiente generalizado, GGA [12].

Resultados

El cálculo con el método GGA produce andalucita como el polimorfo más estable, seguido de sillimanita y cianita a 25 mRy y 42 mRy respectivamente, lo cual coincide con recientes cálculos de pseudo-potencial [13]. El orden se invierte para LDA, donde cianita es el polimorfo de más baja energía, seguido de andalucita (a 54 mRy) y sillimanita (a 94 mRy).

La estructura electrónica ha sido calculada para los tres polimorfos. Los resultados difieren poco entre GGA y LDA, con lo cual el análisis se realizará para el método GGA. Las bandas de valencia se extienden aproximadamente sobre 8 eV y las bandas de conducción están separadas por un gap de energía de 5.2, 5.5 y 6.3 eV para andalucita, sillimanita y cianita. Debemos hacer notar que en DFT a menudo subestima los gaps de energía, incluso en un factor 2. Las densidades de estados (DOS) son similares para todos los átomos, las bandas de valencia consisten principalmente de estados O-2p, Al-3s y -3p, y Si-3s y -3p fuertemente mezclados sobre toda la región.

Los gradientes de campo eléctrico y parámetros de asimetría η de todos los átomos en los tres sistemas han sido calculados siguiendo a Blaha *et al.* [5]. En la siguiente tabla se comparan los valores para todos los sitios inequivalentes de los aluminios con los datos experimentales. En la conversión de las frecuencias NMR a EFGs de ^{27}Al hemos usado el valor $Q=0.140\text{b}$ para el momento cuadrupolar nuclear, tomado de [14]. Como puede observarse, hay un buen acuerdo entre nuestros valores calculados y los datos experimentales ($\sim 10\%$) para todos los sitios de aluminio (el signo no fue medido). Es interesante observar como los valores teóricos son todos menores que los datos experimentales, lo cual sugiere un posible valor más grande para el momento cuadrupolar de ^{27}Al ($Q=0.155\text{b}$ llevaría a errores menores del 3% en los EFGs). Esto viene corroborado por el hecho de que el parámetro de asimetría η , que no depende de Q , está en perfecto acuerdo con los datos experimentales.

		Andalucita		Sillimanita		Cianita	
		Teor.	Exp. [4]	Teor.	Exp. [2]	Teor.	Exp. [3]
Al1	EFG	+4.11	4.51	-2.32	2.63	+2.66	2.96
	h	0.08	0.10	0.49	0.46	0.26	0.27
Al2	EFG	+1.57	1.72	-1.82	2.00	-0.96	1.09
	h	0.73	0.67	0.51	0.53	0.84	0.89
Al3	EFG					-1.75	1.93
	h					0.64	0.59
Al4	EFG					-2.51	2.77
	h					0.39	0.38

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. KERRICK, D.M., *The Al₂SiO₅ polymorphs. Reviews in mineralogy*, v 22. Washington, DC (1990).
- [2]. RAYMOND M, HAFNER SS, *J. Chem. Phys.* 53, 4110-4111 (1970).
- [3]. ALEMANY LB, MASSIOT D, SHERRIFF BL, SMITH ME, TAULELLE F, *Chem Phys Letters* 177, 301-306 (1991).
- [4]. BRYANT PL, HARWEL CR, WU K, FRONCZEK FR, HALL RW, BUTLER LG, *Phys Chem A* 103, 5246-5252, (1999).
- [5]. BLAHA, P., SCHWARZ, K., LUITZ, J., WIEN97. ISBN 3-9501031-0-4. Viena, 1999.
- [6]. SINGH, D., *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*. Kluwer Academic, Boston (1994).
- [7]. WINKLER B, BLAHA P, SCHWARZ K, *Am. Mineralogist* 91, 545-549 (1996).
- [8]. RALPH RL, FINGER LW, HAZEN RM, GHOSE S, *Am Mineralogist* 69, 513-519, (1984).
- [9]. YANG H, HAZEN RM, FINGER LW, PREWITT CT, DOWNS RT, *Phys Chem Minerals* 35, 39-47, (1997).
- [10]. YANG H, DOWNS RT, FINGER LW, HAZEN RM, PREWITT CT, *Am Mineralogist* 82, 467-474, (1997).
- [11]. PERDEW JP, WANG Y, *Phys Rev B* 45:13244-13249 (1992).
- [12]. PERDEW JP, BURKE S, ERNZERHOF M, *Phys Rev Lett* 77, 3865-3868 (1996).
- [13]. OGANOV AR, BRODHOLT JP, *Phys Chem Minerals* 27, 430-439.
- [14]. PYYKKÖ P, *Z. Naturforsch* 47a, 189-196 (1992).