

Scheelitas a altas presiones

Scheelita es el nombre mineralógico del wolframato de calcio (CaWO_4), una de las fuentes de la industria minera para la extracción del tungsteno. Sus cristales presentan estructura tetragonal, común en muchos óxidos del tipo ABO_4 (un elemento A elemento con valencia +1, +2, +3 o +4 y un elemento B con valencia +7, +6, +5 o +4).

Las “scheelitas” conforman la familia de compuestos isoestructurales al CaWO_4 . Toman en la naturaleza distintas tonalidades, en razón de sus impurezas (véase la figura 1). Sus cristales son apreciados por los coleccionistas de piedras preciosas. Una de las propiedades interesantes de las scheelitas estriba en la intensa fluorescencia de color azul que emiten al iluminarlas con luz ultravioleta. Debido a esta propiedad, las scheelitas se utilizan como materiales centelladores para detectores de rayos X y γ en aplicaciones médicas. Para cumplir esa función, se las hace crecer artificialmente por el método de Czochralski (en el que se introduce un cristal semilla en un crisol con material fundido).

En la actualidad, las scheelitas se emplean también como cristales de láseres, detectores en los aceleradores de partículas, óxidos conductores de iones y endurecedores de cerámicas. Para estas aplicaciones es importante conocer su estructura cristalina y electrónica. Conocimiento que se ha incrementado merced a su investigación reciente a altas presiones.

La presión es la magnitud termodinámica que más varía en condiciones naturales. Cubre un rango de sesenta y cuatro ordenes de magnitud (véase la figura 2). El estudio de los efectos de la presión sobre los materiales constituye la herramienta más efectiva para poner a prueba lo que sabemos de ellos. En los laboratorios especializados pueden alcanzarse presiones superiores a los 360 gigapascal (GPa), 3.600.000 atmósferas,

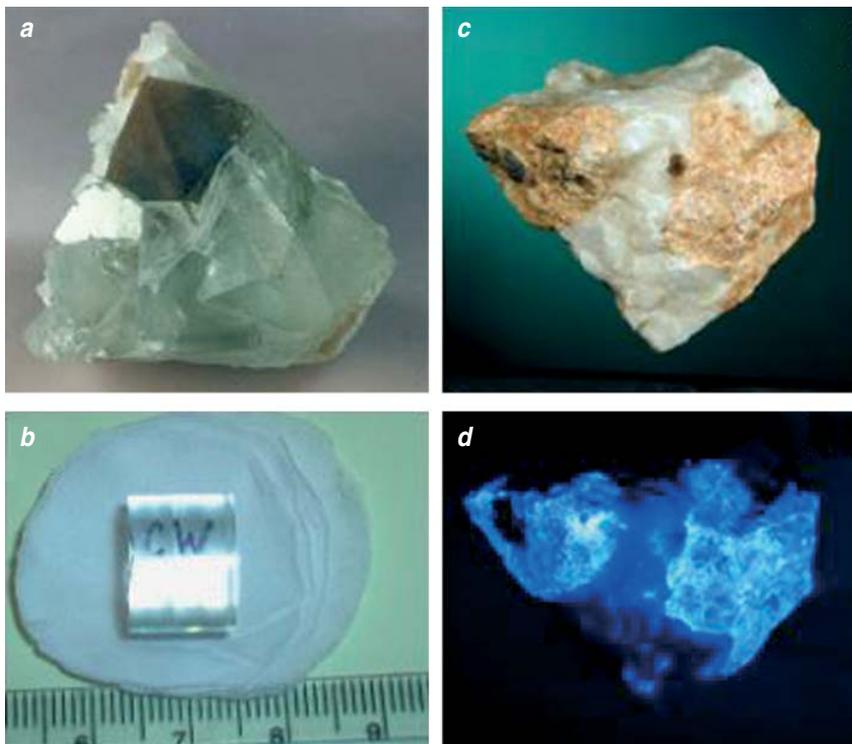
del centro de la tierra. Sometiendo los materiales a estas presiones se produce una reducción sustancial de su volumen y de sus distancias interatómicas.

Tamaño compresión modifica las interacciones intermoleculares e intramoleculares y, por lo tanto, las propiedades de los materiales. Las altas presiones producen fenómenos físicos muy dispares y desconocidos a presión ambiente: metalización de semiconductores y gases, supresión de momentos magnéticos y coexistencia de superconductividad y magnetismo, entre otros. Ante esas posibilidades muchos laboratorios se hallan dedicados al estudio de las propiedades de los materiales a altas presiones.

Para conseguir presiones de hasta 500 GPa se utiliza una celda de

diamante (CDD). La idea básica consiste en aplicar una fuerza sobre una superficie extensa y transferirla a otra pequeña. Los principales componentes de una CDD son dos diamantes de 1/3 de quilate con caras paralelas opuestas y una culata (la punta) de 0,1–0,5 mm de diámetro. Entre los diamantes se coloca una junta metálica que contiene la muestra a estudiar, el medio transmisor de presión y el calibrante con el que se mide la presión (por ejemplo un rubí cuyo espectro de fluorescencia esté calibrado en función de la presión). La transparencia de los diamantes a la luz y a los rayos X facilita la realización de experimentos a altas presiones.

Con una CDD se han sometido distintas scheelitas a altas presiones. En esas circunstancias se han determinado sus propiedades estructurales mediante difracción y absorción de rayos X y por espectroscopia Raman.



1. Mineral scheelita de alta pureza y libre de defectos (a); cristal artificial de CaWO_4 (b); scheelita con impurezas (c); (d) el mismo mineral iluminado con luz ultravioleta en la oscuridad.

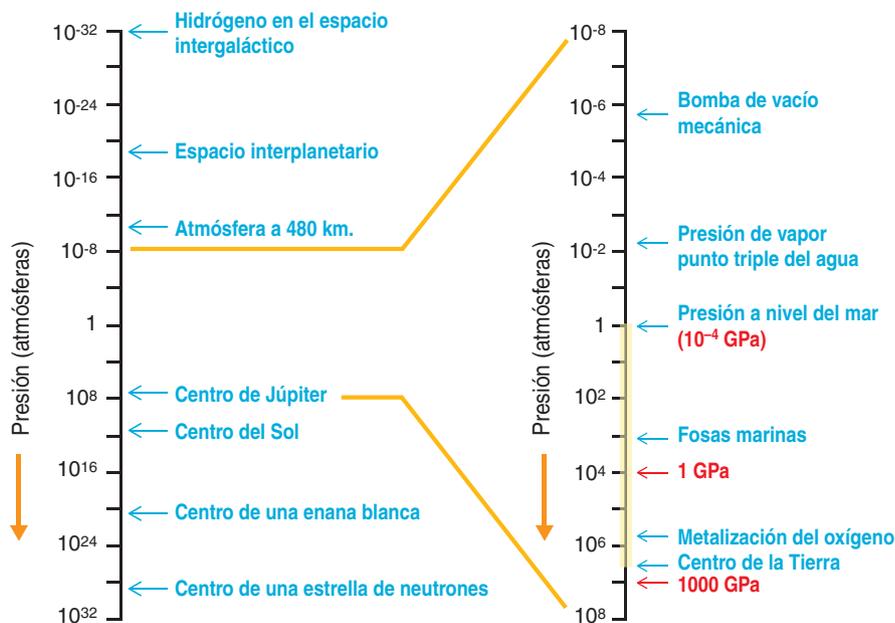
2. Esquema representando las presiones observables en el universo (*izquierda*) y en nuestro planeta (*derecha*). En amarillo se indica el rango de presiones cubierto por una CDD.

La radiación aplicada procede de radiación sincrotrón, la generada por las partículas dotadas de carga que se mueven cerca de la velocidad de la luz cuando se aceleran dentro de un campo magnético. En la espectroscopia Raman, las alteraciones de la frecuencia de un haz láser reflejado en el objeto analizado determinan las vibraciones de las moléculas que lo forman.

Se observó que el CaWO_4 y la mayoría de sus compuestos isoestructurales transforman, a altas presiones, su estructura cristalina tetragonal en una estructura monoclinica, similar a la del mineral fergusonita (YNbO_4). En la estructura cristalina tetragonal de partida, la celda básica que se repite en el cristal tiene dos ejes de una misma longitud y un tercero de longitud diferente, los tres perpendiculares entre sí. En una estructura monoclinica, hay dos ejes perpendiculares y el tercero inclinado con respecto a uno de los otros. La presión de transición de una estructura a otra varía entre 6 y 11 GPa según el compuesto y depende del tamaño relativo del catión A respecto del catión B. Hay una relación lineal entre el cociente del radio de A y de B (r_A/r_B) y la presión de transición (ésta disminuye cuando r_A/r_B aumenta).

La transición scheelita-fergusonita es una transición ferroelástica de segundo orden. En cuanto ferroelástica, experimenta un cambio súbito en su respuesta a una fuerza aplicada a partir de cierto valor de ésta; de segundo orden, por cuanto no requiere absorber o emitir calor para producirse. En esa transición se asiste a un pequeño reordenamiento de los átomos: la fase fergusonita es una versión distorsionada y comprimida

3. Esquema de una CDD (*a*); celda de diamante (*b*); culata de un diamante de la CDD (*c*); junta metálica con la cavidad de presión (*d*), 0,15 mm de diámetro; muestra preparada en una CDD vista a través de un diamante (*e*). Los círculos pequeños son los rubíes utilizados para medir la presión.

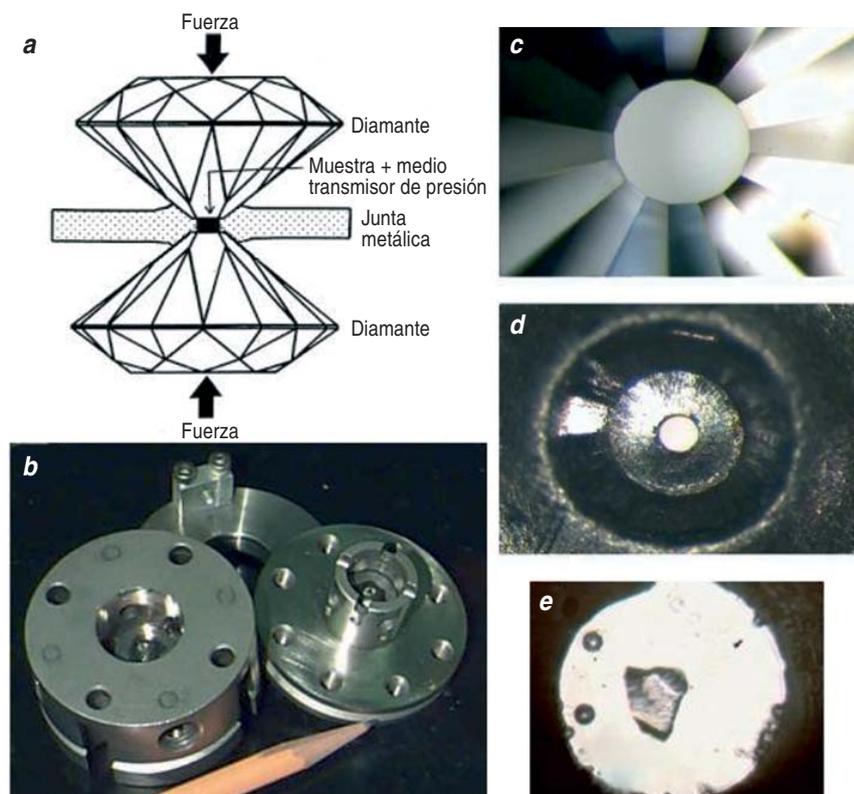


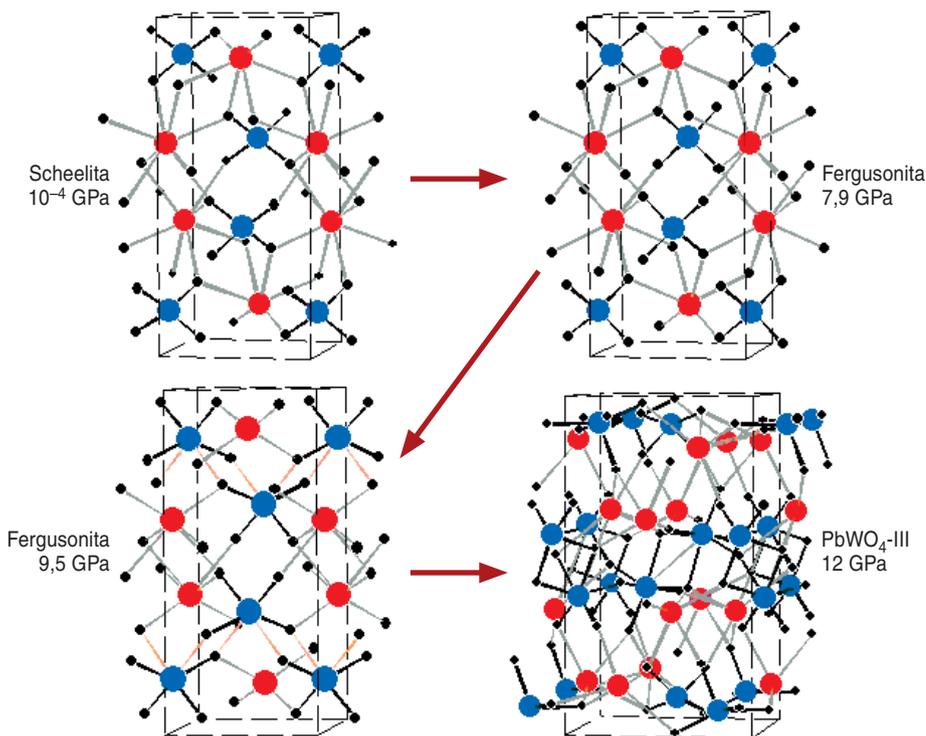
CORTESÍA DE R. HEMLEY, CIW

de la fase scheelita obtenida mediante una ligera distorsión de la matriz de cationes y un desplazamiento de los aniones. Las dos estructuras constan de tetraedros BO_4 , interconectados por cationes del tipo A coordinados con ocho oxígenos. La figura 4 ilustra cuán sutil es el cambio de la estructura cristalina en la transición.

Otro resultado encontrado en los estudios realizados es que los te-

traedros BO_4 se comportan como unidades rígidas que apenas se distorsionan cuando se comprime el material. En consecuencia, la compresibilidad de los compuestos ABO_4 está determinada por la compresión de los poliedros AO_8 . En particular, se estableció que el módulo de compresibilidad de estos materiales era proporcional a la densidad de cargas dentro del poliedro AO_8 .





4. Cambios estructurales del PbWO_4 bajo presión; Pb (punto rojo), W (punto azul) y O (punto negro). Entre 7,9 y 9,5 GPa cambia la coordinación W-O; los nuevos enlaces se muestran en naranja. A 12 GPa la fase postfergusonita posee una estructura más densa.

Por otro lado, en la estructura fergusonita se observó que la distorsión monoclinica aumentaba gradualmente con la presión. En razón de ese fenómeno la coordinación W-O cambia de forma paulatina de cuatro a seis oxígenos (véase la figura 4). Luego, ante una mayor compresión, la estructura fergusonita se transforma en otra estructura monoclinica (fase III del PbWO_4). La fase posfergusonita, más compacta, implica una reducción del volumen del 8 %. La segunda transición es de primer orden —requiere absorber o emitir energía— y supone un reordenamiento considerable de los átomos.

Las scheelitas se estudiaron también mediante cálculos computacionales basados en principios básicos. Los cálculos deducidos concuerdan con los resultados experimentales y predicen la existencia de estructuras con simetría ortorrómbica —tres ejes perpendiculares desiguales—, a presiones de más de 20 GPa. La combinación de experimentos y teoría permitió establecer una sistemática estructural para los compuestos ABO_4 , en la que figuran otros compuestos, además de las scheelitas; por

ejemplo, los zircones (los compuestos isoestructurales al ZrSiO_4). Siguen esta secuencia: simetría tetragonal (circón → scheelita) → monoclinica (fergusonita → post-fergusonita) → ortorrómbica. Por último, a presiones de más de 40 GPa las scheelitas tienden a convertirse en amorfas, debido a la ruptura de las simetrías del cristal, o a descomponerse en óxidos binarios.

Los efectos de la presión en la estructura cristalina de las scheelitas modifican indirectamente sus propiedades ópticas y electrónicas. En ese ámbito, se estableció que, como consecuencia de la reducción de las distancias interatómicas, la banda prohibida ubicada entre las bandas de conducción y valencia se cerraba con la presión.

Tales resultados permiten poner a prueba nuestro conocimiento de las scheelitas, mejorándolo y facilitando el perfeccionamiento de sus aplicaciones técnicas. Por otro lado, las conclusiones extraídas resultan de interés en eofísica y geoquímica. Las scheelitas y los zircones son minerales abundantes en las rocas de la parte superior de la corteza terrestre

y en los restos de meteoritos que impactan sobre nuestro planeta. A una profundidad de 100 km bajo tierra se encuentran presiones cercanas a 10 GPa, que pueden generarse cuando impacta un meteorito contra el suelo. Es muy probable que en esas situaciones los minerales sufran las transformaciones vistas en los laboratorios. En consecuencia, los estudios a altas presiones son de gran utilidad para interpretar las observaciones hechas en la naturaleza.

DANIEL ERRANDONEA
Dpto. Física Aplicada, ICMUV,
Universidad de Valencia