

## CÁLCULO DE LA FUNCIÓN DE LOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA DEL TOPACIO $Al_2SiO_4(F,OH)_2$

Luis Flores, Javier Gómez, Hans Nowak, Ángel Bustamante

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

### Resumen

Mediante el método TB-LMTO-ASA, se realizó el cálculo de la densidad de estados, densidad de carga y la función de localización electrónica del topacio y sus elementos, con el objetivo de estudiar los enlaces de su estructura cristalina, que al ser irradiados posteriormente con neutrones epitérmicos en el núcleo del reactor RP-10, se producirán defectos en la red cristalina, modificando su respuesta óptica. Los resultados muestran que los átomos de aluminio tienen mayor probabilidad de movilización, esto se debe al enlace débil producto de la delocalización electrónica.

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

### Abstract

By means of the TB-LMTO-ASA method, there was realized the calculation of the density of states, density of charge and the electron localization function of the topaz and their elements, with the objective to study of the links of crystalline structure, which having been radiated later with epitermic neutron in the nucleus of the reactor RP-10, will produce faults in the crystalline lattice, modifying optical response. The results show that the atoms of aluminium have major probability of mobilization, as a result of the weak connection product of the electronic delocalization.

**Keywords:** Topaz, neutron irradiation, ELF, LMTO, colour center.

## I. INTRODUCCIÓN

El topacio es uno de los minerales más estudiados en la física nuclear, debido al tratamiento radiactivo que se le puede dar para aumentar su valor como piedra preciosa. La formación de defectos puntuales causados por irradiación de neutrones en los cristales naturales de topacio causa una coloración azul<sup>1</sup>. Nuestro interés es calcular la función de localización electrónica ELF<sup>2, 3</sup> que es importante para describir el grado de movilidad de los electrones en el cristal, responsables de los enlaces atómicos. Esta información describe los diferentes tipos de enlaces en la estructura cristalina, asociándolo con la distribución de energía de neutrones existentes en el reactor RP-10. Para este trabajo se realizó el cálculo ab-initio del topacio en el estado fundamental, con el método TB-LMTO-ASA<sup>4</sup>, que utiliza la teoría de la funcional densidad 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). Como resultado obtendremos la densidad de carga y la ELF, además de las bandas de energía y la densidad de estados (DOS) de los topacios a estudiar.

## II. MARCO TEÓRICO

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

El topacio es un fluorsilicato de aluminio con fórmula química, escrita como  $Al_2SiO_4(F,OH)_2$ , esto indica la sustitución parcial o total isomórfica de los iones de flúor  $F^-$  por grupos de hidroxilo  $OH^-$ . En general estos cristales se encuentran en la naturaleza con impurezas y en 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 unitaria de estos cristales no tienen las mismas dimensiones, debido al reemplazo de iones  $F^-$  por moléculas  $OH^-$ . Esto hará que las interacciones entre átomos sean diferentes y por tanto varíe el comportamiento de los enlaces y de sus propiedades ópticas<sup>5</sup>. A temperatura ambiente el topacio tiene un comportamiento aislante, que puede manifestarse en diferentes colores, según su pureza, la relación de concentración de F/OH y las imperfecciones en estas.







en el cristal. Al realizar el cálculo y visualizar la ELF junto con la densidad electrónica de valencia, se observa un patrón de colores (Figura N° 3), que esta relacionado al tipo de enlace.

### TB-LMTO-ASA

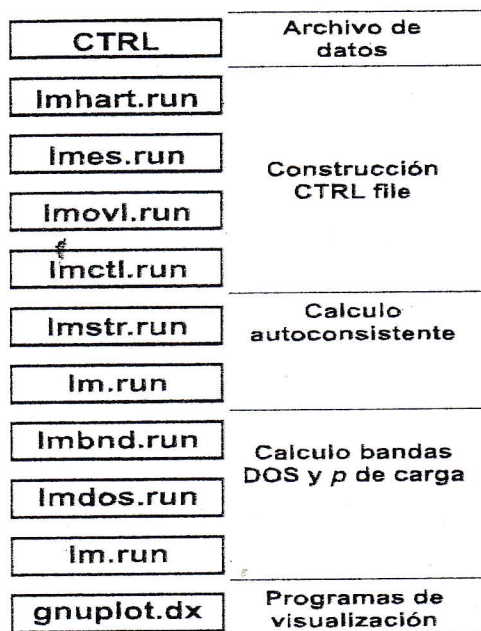


Figura N° 2. Diagrama del paquete TB-LMTO-ASA.

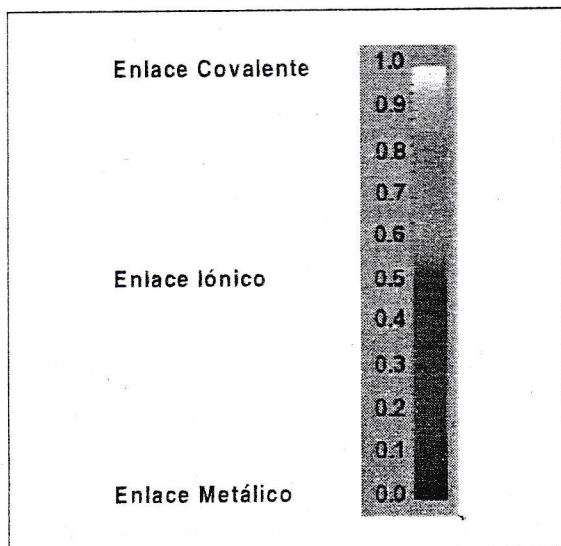


Figura N° 3. Patrón de color relacionado al tipo de enlace.

### Espectro Neutrónico

Los neutrones de fisión poseen una energía promedio de 2 MeV, estos son moderados hasta degradar su energía a valores muy pequeños (0.025 eV). En un reactor de investigación como el RP-10 el espectro de neutrones se considera constituido por tres

componentes, los llamados neutrones térmicos, epitérmicos (intermedios) y rápidos cuya dependencia con la energía es bien diferenciada. Se determinó mediante la medición con monitores de oro la distribución del flujo de neutrones en el reactor RP-10, tal como se muestra en la figura N° 4.

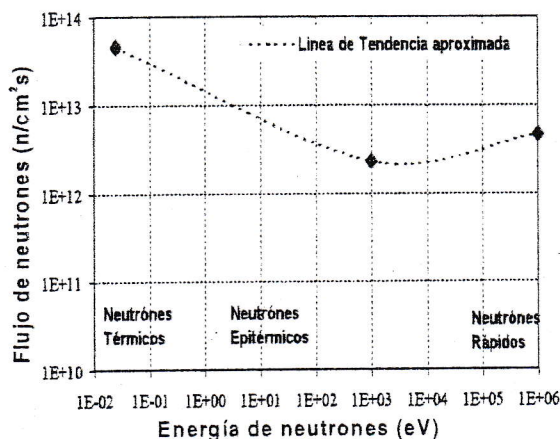


Figura N° 4. Distribución del flujo de neutrones en el reactor RP-10.

Los valores de la medición en detalle son: los neutrones térmicos tienen un promedio de  $4,64 \times 10^{13} (\pm 1,30\%)$  n/cm<sup>2</sup>s, los neutrones epitérmicos  $2,30 \times 10^{12} (\pm 3,10\%)$  n/cm<sup>2</sup>s y los neutrones rápidos  $6,44 \times 10^{12} (\pm 5,13\%)$  n/cm<sup>2</sup>s. Todas estas mediciones están dadas para una potencia de operación del reactor de 10MW.

### Centros de Color

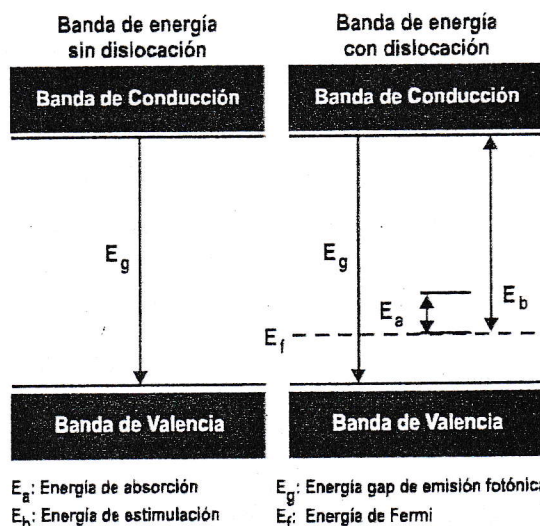


Figura N° 5. Transición electrónica de un aislante.

Es un defecto puntual de la red cristalina el cual absorbe luz visible<sup>6</sup>. Cuando el cristal de Topacio es expuesto a la radiación de neutrones, estos 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 N° 5 se muestra un diagrama de transición electrónica sin defecto y con defecto en la red. Se observa la banda de conducción, de valencia y de transición.

En la naturaleza el color que se observa es el complemento de la luz absorbida por los materiales. En la tabla N° 2 se muestra las longitudes de onda y energías de los colores absorbidos. Si observamos un topacio de color azul, entonces el color absorbido será anaranjado con energía de 1.99 – 2.14 eV y longitud de onda alrededor de 580 – 620 nm, la energía de transición es entonces alrededor de 2.64 – 2.82 eV que corresponde al azul.

Tabla N° 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	2.14–1.99	Anaranjado	Azul
620–680	1.99–1.82	Rojo	Azul-Verde
680–780	1.82–1.59	Púrpura	Verde

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó el cálculo de la densidad de carga y la ELF 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  $Al_2SiO_4(OH)_2$

En la figura N° 6, se muestra las posiciones de los átomos en la estructura cristalina del Topacio del tipo (A) y (B), la posición del ión Flúor ha sido reemplazado por el oxígeno, la posición de hidrógeno es arbitrario, siendo esta una de la más estable. Los colores que se toma como referencia de los átomos son los siguientes:

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

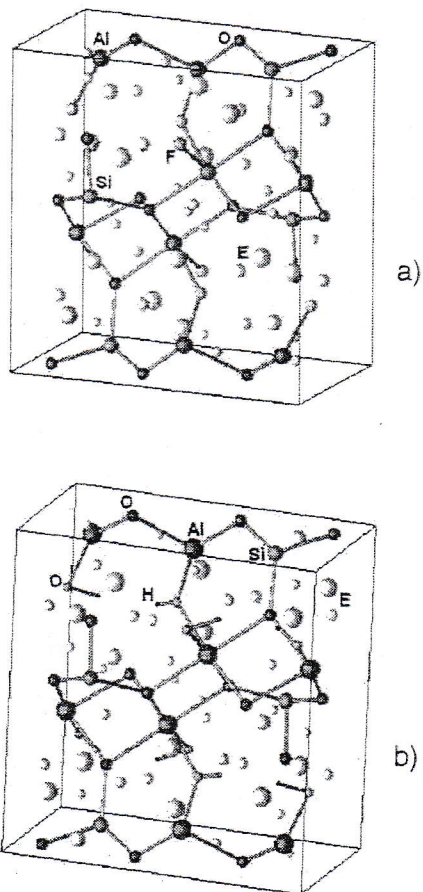


Figura N° 6. Estructura cristalina del Topacio del tipo a) (A) y b) (B).

En la figura N° 7, se muestran las bandas de energía junto con la DOS del Topacio tipo (A) y (B). El topacio del tipo (A) presenta un gap de energía, esto indica que su comportamiento es del tipo aislante. El topacio de tipo (B) no presenta este gap, indicando que su comportamiento es metálico.

En la tabla N° 3 se muestran los resultados obtenidos del cálculo LMTO del topacio del tipo (A) y (B). Estos resultados son la energía total, energía de Fermi, DOS, gap de energía, número de electrones de valencia y volumen de la celda.



Se observa que el topacio (A) es mas estable indicado por su energía total electrónica, igualmente la  $E_F$  es ligeramente menor que el topacio (B). El aumento del volumen en (B) es debido al reemplazo de iones F por moléculas OH.

En la figura N° 8 se muestra la densidad de carga de valencia RHOV, asociado a la ELF de los topacios del tipo (A) y (B). Aquí damos densidades de carga con 0.026 (a,d), 0.043 (b,e) y 0.09 (c,f). Se observa que ha menor densidad de carga los enlaces presentan mayor conexión con delocalización electrónica. Existe una menor localización en el topacio del tipo (B), en donde la influencia de la molecula OH baja la localización de electrones en  $SiO_4$ , igualmente en  $AlO_3$  hay mas electrones delocalizados.

En la figura N° 9 observamos la densidad de carga total RHO con la ELF, donde vemos claramente que el Al presenta un enlace mas debil que el resto de los átomos. En general existe mayor electrones localizados en todo el cristal del tipo (A), por lo tanto sus enlaces son mas fuertes que en (B). Y ademas el atomo de Al presenta un enlace mas debil que el resto de los atomos.

En las figuras N° 10 y 11 mostramos las DOS de los diferentes atomos del topacio del tipo (A) y (B), en donde se observa que la influencia de OH hace que la banda de conduccion se acerque hasta la  $E_F$ , sin embargo en Si y el O1 este gap casi se mantiene. Esta influencia de la molecula OH, es debido a la aportacion que hace el O (figura N° 11), en donde se observa

una mayor cantidad de estados de conduccion muy cerca de la  $E_F$ .

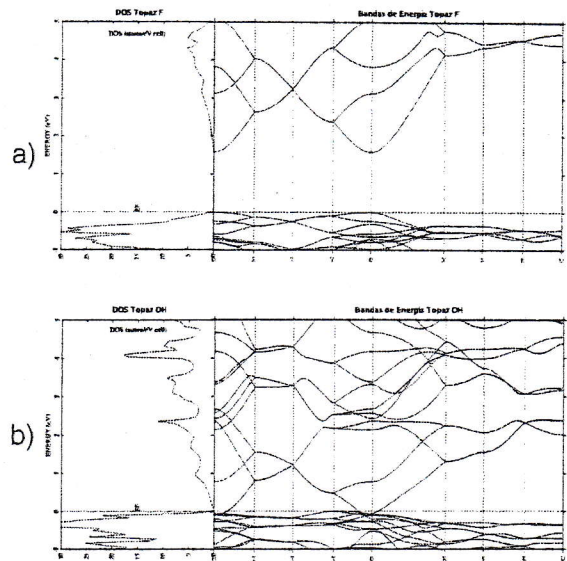


Figura N° 7. Bandas de energía y DOS del Topacio del tipo a) (A) y b) (B).

Tabla N° 3. Datos obtenidos en el cálculo LMTO para topacio del tipo (A) y (B).

	$Al_2SiO_4F_2$	$Al_2SiO_4(OH)_2$
$E_T$ (Ry)	-10198.2362	-9817.8399
$E_F$ (Ry)	-0.124683	-0.10292
DOS( $E_F$ )	0	2.764571
Gap (eV)	1.5776	0
# $e^-$	144	144
Vol. (Ry)	2339.86585	2392.329584

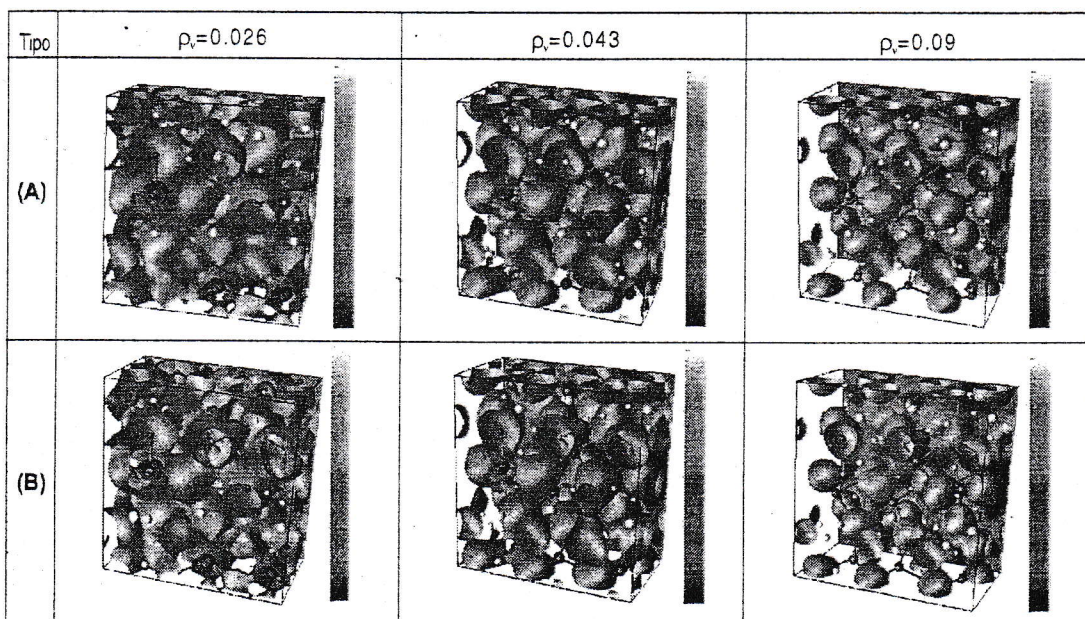


Figura N° 8. RHO+ELF, con  $\bar{n}_v = 0.016, 0.043$  y  $0.09$ , del Topacio del Tipo (A) (a, b, c) y (B) (d, e, f).



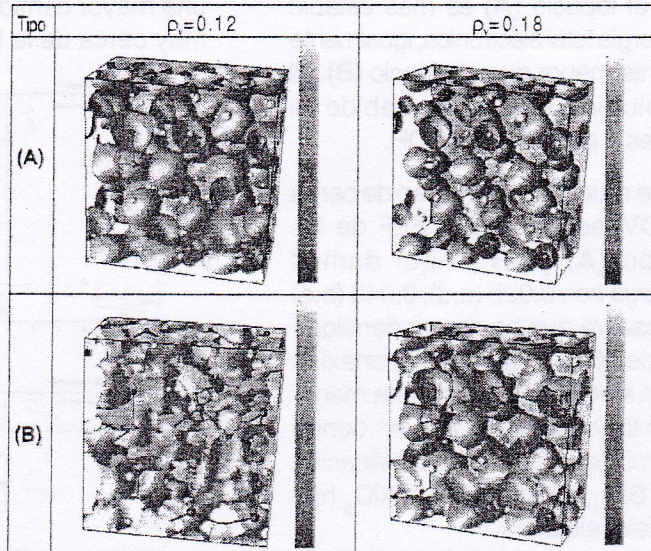


Figura N° 9. RHO, con  $\bar{r}=0.12$  y  $0.18$ , del Topacio del Tipo (A) (a, b) y (B) (c,d).

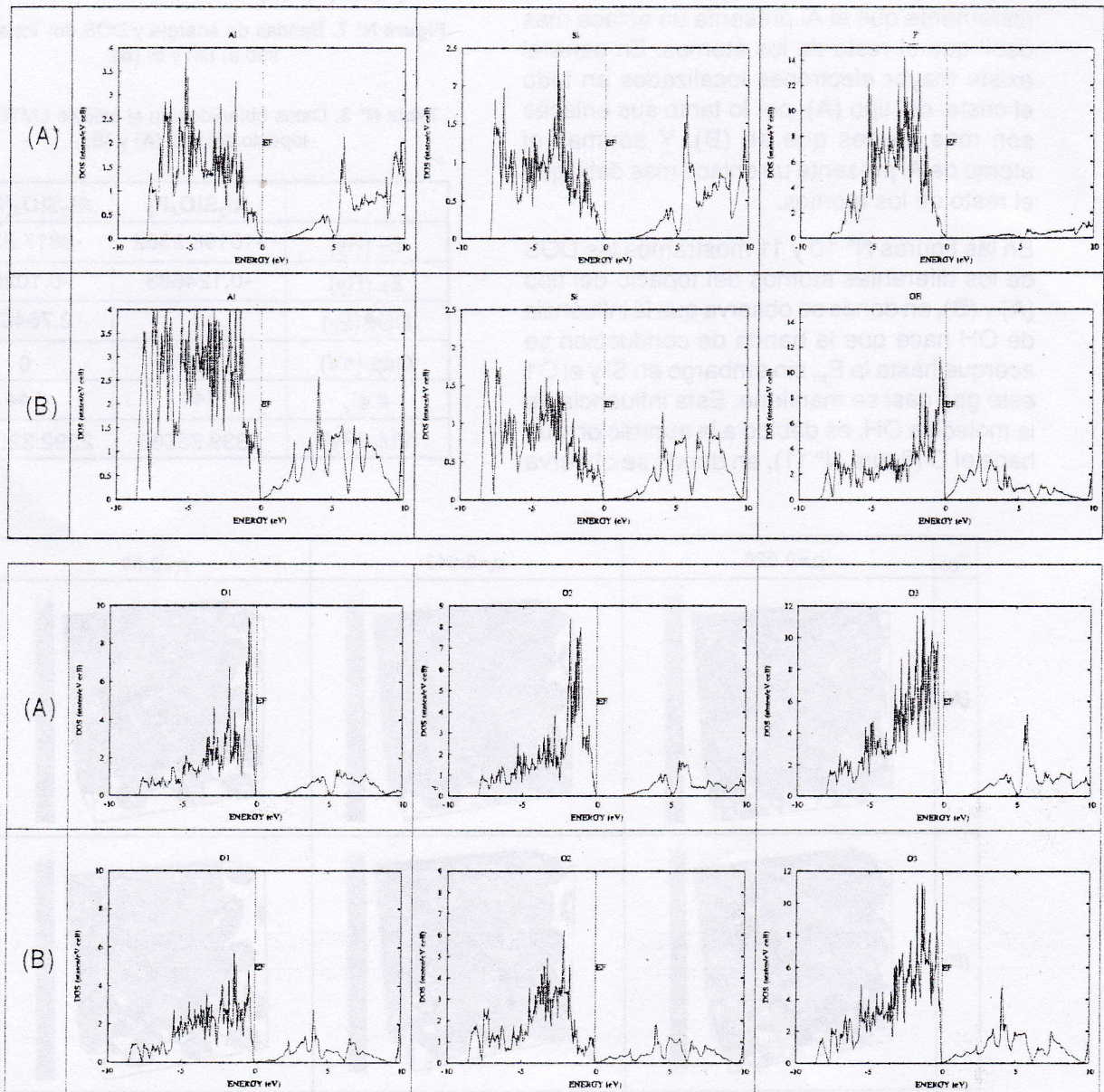


Figura N° 10. DOS de los elementos del topacio del tipo (A) y (B).



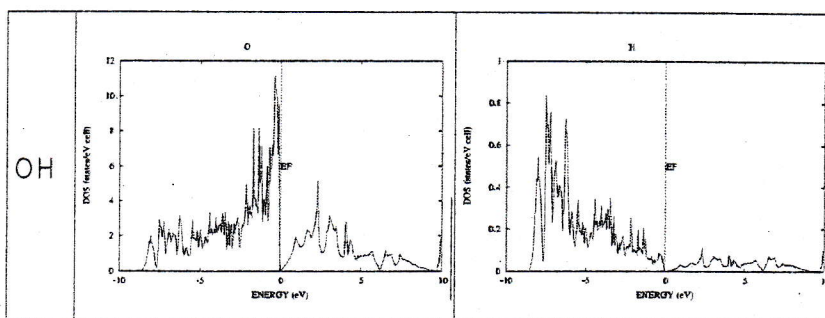


Figura N° 11. DOS de los elementos del hidroxilo OH.

#### IV. CONCLUSIONES

Dentro de nuestras conclusiones podemos decir que el comportamiento del topacio del tipo (A) y (B), cambian radicalmente de aislante a semiconductor y a metálico a  $T=0K$ . Debido a la existencia de una banda prohibida, necesitamos bombardear con neutrones epitérmicos al topacio del tipo (A) para generar centros de color (defectos en el cristal), creando las condiciones para producir estados meta-estables, que puedan hacer que los electrones de valencia salten a este nuevo estado.

La estabilidad electrónica del topacio es mayor en el topacio del tipo (A). El gap de energía para un topacio rico en F, se le relaciona con un cristal transparente es decir que la energía de transición esta fuera del espectro electromagnético, igualmente sucede con los topacios ricos en OH.

La estabilidad de la  $E_f$  esta relacionada al cambio de fase de topacio del tipo (A) al (B). Este cambio de fase se relaciona directamente con el cambio volumétrico debido al reemplazo de iones F por hidroxilo OH. Además la cantidad de electrones de valencia para los dos tipos de topacio es la misma de 144.

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 los neutrones Rápidos, la coloración del topacio no se produce debido a que su probabilidad de interacción con los componentes del Topacio el tipo (A) (Al, 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.

Debido a esto, la probabilidad de producir centros de color en el topacio del tipo (B) es muy baja. Los neutrones adecuados, para este Topacio del tipo (B) son los neutrones Rápidos, además los topacios deben ser expuestos por tiempos muy prolongados y un alto flujo de neutrones Rápidos<sup>9</sup>. El costo de irradiar Topacio del tipo (B) seria muy alta y no existen las condiciones necesarias en el RP-10.

#### 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 Calculo Científico.

#### VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wang Ying, Gu yong-bao. *Radiation Physics and Chemistry* **63**, 223-225, (2002).
2. "Electron function localization" <http://www.cfps.mpg.de/ELF/>
3. Becke, A. D.; Edgecombe. *Journal of Chemical Physics* **92**, 5397-5403, (1990).
4. Japsen O., Andersen O. K. "The TB-LMTO-ASA Program". Max Plank institut fur Festkorperforschung. D-70569 Stuttgart, Germany.
5. Souza D. N., Fernandes de Lima J., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B 218** 123-127, (2004).

6. "Topaz mineral data".  
<http://webmineral.com/data/topaz.shtml>
7. Jepsen O., Institut Max-Planck, Stuttgart, Alemania. Curso LMTO, Universidad de Santiago de Chile, (2001).
8. Castagnet C., Rocca H. C. "Inducao de cor, por irradiacao em cristais de Topazio. CNEN/SP. Sao Paulo- Brasil". *IPEN-264*, 05-26, Octubre, (1989).
9. Marques C., Santos L., Falcao A. N., Silva R. C., Alves E. *Journal of Luminescence* **87-89**, 583-585, (2000).