

Reporte preliminar de la modelación de coloración del topacio irradiado en el reactor RP-10

Javier Gómez¹ ofccfis@unmsm.edu.pe, Luis Flores¹ luis.flores@usach.cl, Hans Nowak¹ hans.nowak@usach.cl, Gerardo Lázaro² glazaro@ipen.gob.pe, Mariano Vela² mvela@ipen.gob.pe, José Solís^{2,3} jsolis@ipen.gob.pe

¹ Instituto de Investigación de Física, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Apartado Postal 14-0149, Av. Venezuela y Universitaria, Lima, Perú.

² Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú.

³ Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú.

Resumen

En este trabajo se hace un cálculo *ab-initio* (o de primeros principios) de la estructura electrónica del topacio usando el método LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation). El diagrama de la estructura de bandas permite estudiar la coloración que adquiere el topacio al ser irradiado con neutrones del núcleo del reactor RP-10.

Abstract

We present here *ab-initio* calculations of the electronic structure of topaz using solid state method LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation). The electronic structure permit us to study the coloration that acquires the topaz when has been irradiated with neutrons of the RP-10 reactor core.

1. Introducción

Hace algunos años el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) inició estudios sobre los efectos que causa la irradiación de neutrones en los materiales. Se han realizado experimentos con cristales de topacio que tienen un potencial comercial al darle un valor agregado como piedra preciosa. La formación de defectos puntuales (centros de color) causados por la irradiación de los neutrones en los cristales naturales transparentes de topacio es la causa del color azul que presenta [1]. En este trabajo se realizó la modelación de la estructura cristalina [2,3] y posteriormente el cálculo de estructura de bandas mediante el código de cálculo LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation) [4], con esto se pudo analizar las coloraciones que adquieren de acuerdo a la distribución energía de neutrones del reactor RP-10.

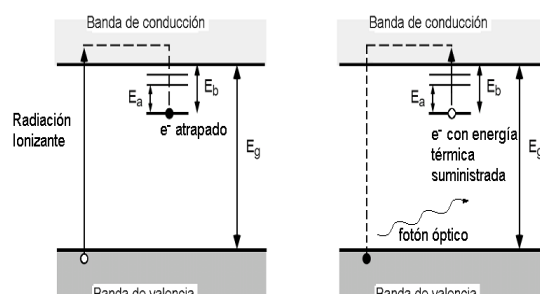
2. Marco Teórico

2.1 Interacción de los Neutrones con la Materia

La interacción de los neutrones con la materia depende de dos factores: La naturaleza del material que se irradia y la naturaleza, intensidad y duración de la irradiación. Cuando el neutrón colisiona con un núcleo, le transfiere energía cinética, independientemente de las reacciones nucleares que puedan tener lugar. A medida que el neutrón se desplaza en la materia, experimenta

colisiones con los átomos del medio que poco a poco lo van frenando (moderando) hasta que acaba por detenerse.

Un centro de color es un defecto puntual de la red cristalina, el cual absorbe luz visible [5]. En la Figura 1 se muestra un diagrama de bandas para un centro de color, donde se observa niveles localizados entre las bandas de conducción y de valencia. Una radiación ionizante excita un electrón de la banda de valencia y este queda atrapado en los niveles localizados. Cuando una radiación luminosa incide sobre el cristal. Este absorbe los fotones, E_a , igual a la energía de absorción y para mayores energías se logra estimular la liberación del entrapamiento E_b .



E_a - Energía de absorción de la Luz.

E_b - Energía de estimulación para la liberación del entrapamiento.

Figura 1. Niveles de energía de un centro de color.

El color que observa es el complemento de la luz absorbida por el material (Tabla 1).

Tabla 1. 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	2.14–1.998	Anaranjado	Azul
620–680	1.998–1.82	Rojo	Azul-Verde
680–780	1.82–1.59	Púrpura	Verde

2.2 Espectro Neutrónico

Los neutrones de fisión tienen una energía promedio de 2 MeV, estos son moderados hasta disminuir 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 esta bien diferenciada según la Figura 2.

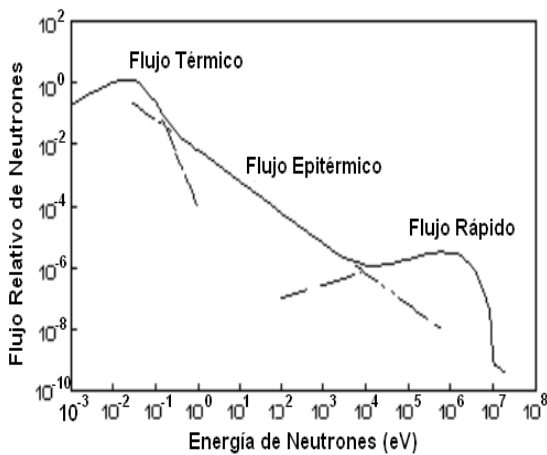


Figura 2. Distribución típica de la energía de los neutrones en el núcleo de un reactor nuclear.

2.3 El Código LMTO-ASA

El código LMTO-ASA esta formado por un grupo de programas entrelazados [4], que realizan el cálculo de las constantes de estructura, bandas de energía, densidad de estado y densidad de carga.

La forma y el orden como utilizamos éste paquete se describe como sigue:

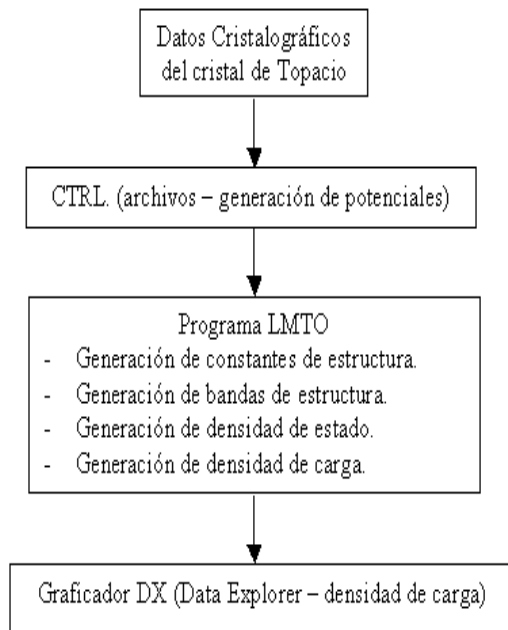
- Se crea un archivo llamado CTRL [A]. Este lleva datos de la celda unitaria, en forma ordenada para ejecutar los programas *TB-LMTO*.
- El siguiente paso es calcular el tamaño de las esferas Muffin-Tin, ejecutando el programa *lmhart.run*.
- Se ejecuta el programa *lmovl.run* para incrementar el radio de las esferas Muffin-Tin y calcular el volumen de la celda unitaria y la suma de los volúmenes de estas esferas.
- Por ser la celda unitaria una estructura abierta, se ejecuta el programa *lmes.run*.
- Se ejecuta nuevamente el programa *lmovl.run*, incrementando los radios de las esferas intersticiales (e.i.).
- Debemos aumentar la orden verbos a 50 en la categoría IO del archivo CTRL y ejecutar el programa *lmctl.run*.
- Cambiado los valores en OMMAX1, se procede a ejecutar nuevamente el programa *lmovl.run*, calculando los nuevos radios y volúmenes.
- Logrado la igualdad de volúmenes, se procede a ejecutar el programa *lmctl.run*, sin antes cambiar en el archivo CTRL ciertas ordenes como IACTIV=T, WRIBAS=T y ORIGIN=0 0 0, (en las categoría IO, OPTIONS y PLOT, respectivamente).
- Antes de calcular la auto-consistencia, se debe calcular las constantes de estructura y un término de corrección en el espacio real *TB*, ejecutando el programa *lmstr.run*.
- Para el cálculo de la auto-consistencia debemos cambiar la orden IACTIV=T por F.
- Al lograr la convergencia, aumentamos al doble el número de puntos en el espacio recíproco **k** en la orden NKABC y cambiamos el valor de BEGMON=F por T en las categorías BZ y START del archivo CTRL. De esta forma tendremos un cálculo mas fino de las propiedades.
- Hasta el paso anterior hemos terminado con el cálculo principal del LMTO. Nos toca calcular la relación de dispersión en la 1ra zona de Brillouin del espacio recíproco.
- Calculada la relación de dispersión se ejecuta *lmdos.run*, obteniendo la densidad de estados (DOS). La DOS es visualizada por *gnudos.exec*.
- La densidad de carga ($\rho(\mathbf{r})$) de la estructura es calculado por *lm.x*. Para realizar el cálculo debemos cambiar la orden CHARGE=F por T (OPTIONS), ADDCOR=F por T (CHARGE) y aumentar los puntos en NDEL1, NDEL2 y NDEL3 (Y123 45, 45, 90 e Y124 45, 45, 210) y cambiar el valor de FORMAT=2 (PLOT). El programa generará archivos con información de la posición y densidad de carga total, valencia y de los estados *s, p, d y f*.

Densidad de Carga ($\rho(r)$)

Una de las aplicaciones del método LMTO es el cálculo de la densidad de carga. Como resultado tenemos los archivos RHOV, RHOS, RHOP, RHOD y RHOF, que son las densidades de carga de valencia y de los estados s , p , d y f en toda la celda.

Diagrama de Flujo del Programa TB-LMTO-ASA

Todos los programas se encuentran en el directorio principal. El paquete LMTO consiste de cuatro clases que se resume en el siguiente diagrama de flujo:



3. Resultados y Conclusiones

Se midió con monitores de oro la distribución del flujo de neutrones en el reactor RP-10, tal como se muestra en la Figura 3.

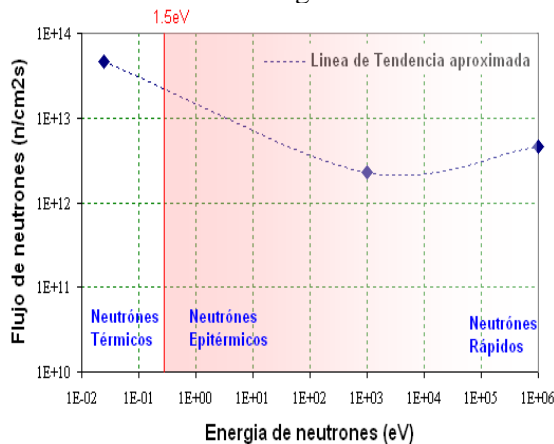


Figura 3. Distribución del flujo de neutrones en el reactor RP-10.

Los valores del flujo de neutrones son: los neutrones térmicos tienen un promedio de $4,64 \times 10^{13}$ n/cm²s, los neutrones epitérmicos $2,30 \times 10^{12}$ n/cm²s y los neutrones rápidos $6,44 \times 10^{12}$ n/cm²s. Todas estas mediciones están dadas para una potencia de operación del reactor de 10MW.

El topacio es un fluorsilicato de aluminio, $Al_2SiO_4(F,OH)_2$, esto indica la sustitución parcial isomórfica de los iones de flúor (F^-) por grupos de hidroxilo (OH^-). La concentración de F^-/OH^- puede variar dependiendo del origen del cristal de topacio [6]. Debido a ello se realizó el cálculo de la estructura de bandas del topacio con dos tipos de celdas.

(A) Estructura cristalina del topacio con iones de F^- al 100% y grupos de OH^- al 0%.

(B) Estructura cristalina del topacio con iones de F^- al 0% y grupos de OH^- al 100%.

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

- Aluminio (Al) = rojo,
- Silicio (Si) = verde,
- Oxígenos (O1) = azul,
- (O2) = cian,
- (O3) = magenta,
- Fluor (F) = amarillo,
- Esferas vacías (E) = blanco.

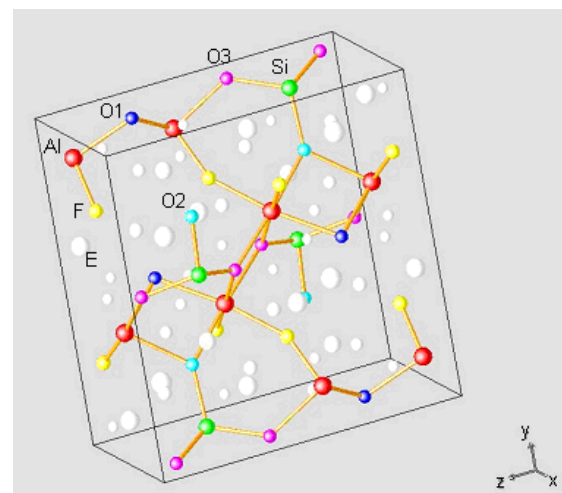


Figura 4. Estructura cristalina del topacio con iones de Fluor (100% F^- , 0% OH^-).

En la Figura 5, se muestra las posiciones de los átomos en la estructura cristalina del topacio del tipo (B), las posiciones de

oxígeno e hidrógeno son un poco arbitrarios. La leyenda del color de los átomos es:

- Aluminio (Al) = rojo,
- Silicio (Si) = verde,
- Oxígenos (O) = negro,
- Hidrógeno (H) = gris,
- Esferas vacías (E) = blanco,

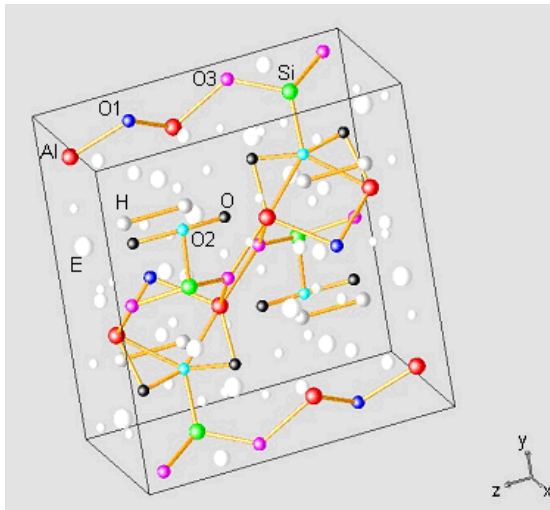


Figura 5. Estructura cristalina del topacio con grupos iónicos de Hidroxilo (0% F⁻, 100% OH⁻).

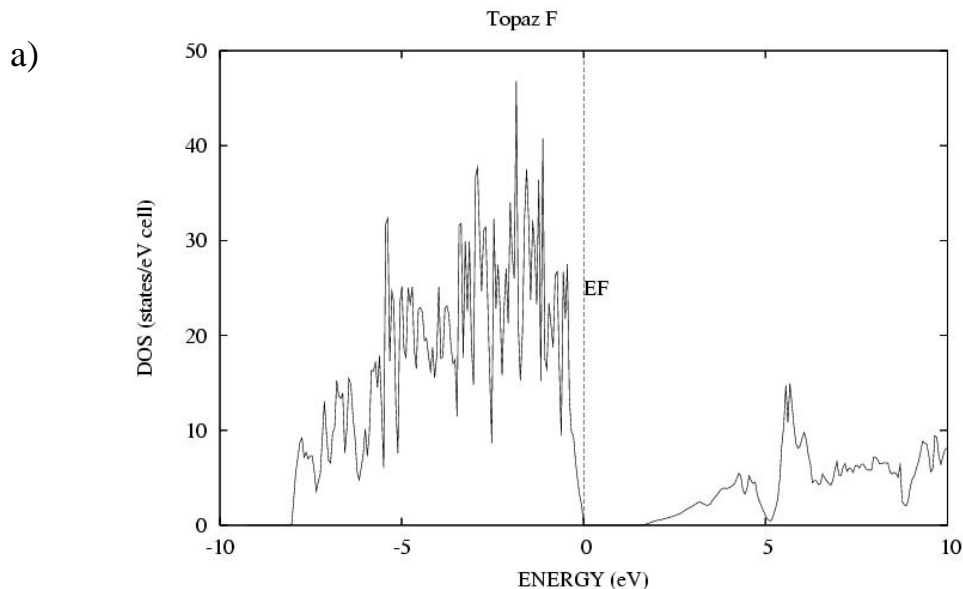
En la Figura 6 se tiene dos gráficas para analizar la estructura electrónica del topacio con iones de F⁻ al 100% y grupos de OH⁻ al 0%. En ellas se observan que este tipo de topacio presenta una banda prohibida de 1,5

eV de energía, por tal motivo se comporta como un aislante.

Debido a esta banda prohibida, necesitamos irradiar con neutrones al topacio del tipo (A) que tengan una energía mayor a 1,5 eV para producir centros de color (defectos en el cristal) de acuerdo a la Figura 1.

La radiación de neutrones, que es una radiación indirectamente ionizante, al interactuar con el topacio le causa defectos, por tal motivo y de acuerdo a la distribución del flujo de neutrones en función de la energía (Figura 3), los neutrones adecuados son los están 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) (Si, F y O), es muy baja. Para el caso del Aluminio se necesita energías del orden de 6,8 MeV a 11,1 MeV [7], que el RP-10 produce en cantidades mínimas.

La coloración que adquiere el topacio del tipo (A) después de ser expuesto a la radiación de los neutrones epitérmicos en el RP-10, está relacionado con el complemento de la cantidad de energía que absorbe del espectro visible. La mayor probabilidad se da en las energías encima y más próximas de 1,5 eV. De acuerdo a la Tabla 2, el RP-10 produce topacios del tipo (A) de color verde, verde azulado y azul.



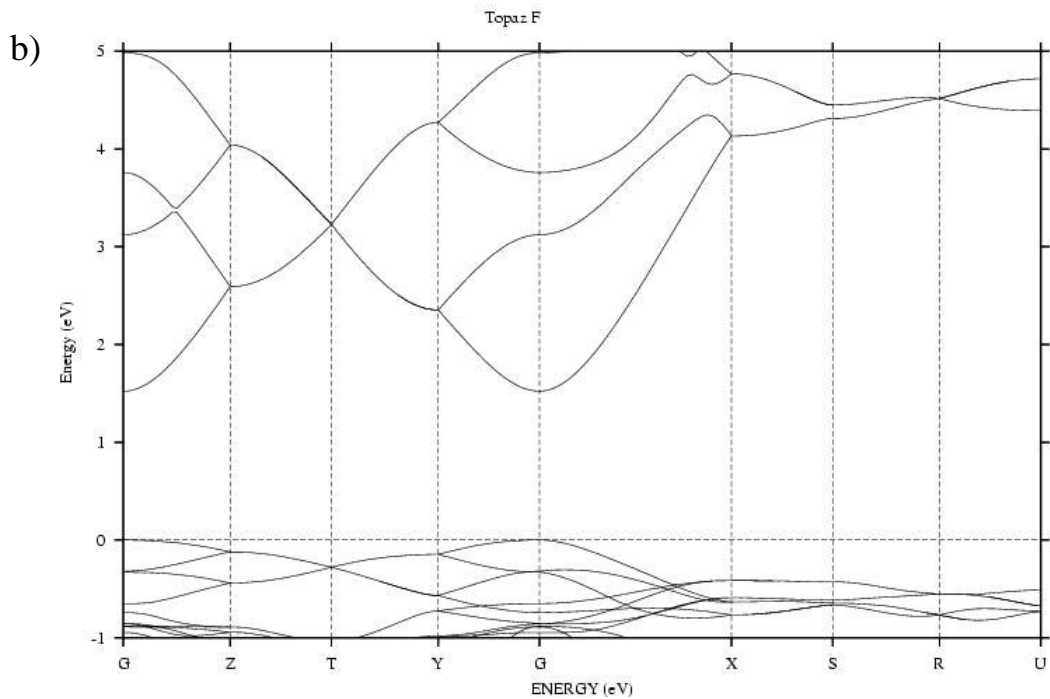
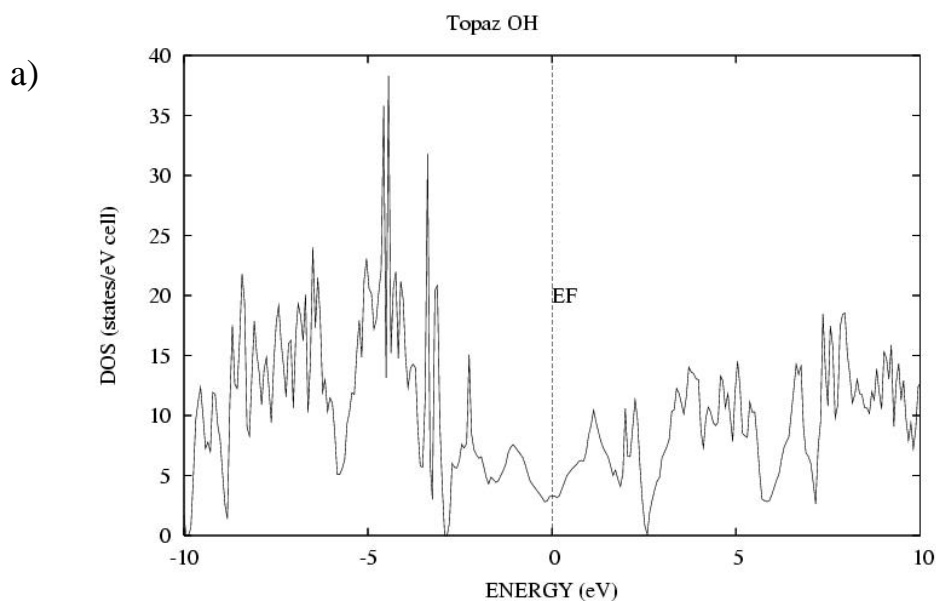


Figura 6. a) Densidad de estados (DOS) y b) Estructura de bandas del topacio con iones de Fluor (100% F, 0% OH).

En la Figura 7 se muestran las gráficas de la estructura de bandas del topacio del tipo (B), la gran contribución a su estado conductor se debe a la molécula de OH, en donde las bandas de energía pasan la energía de Fermi.

Debido a esto la probabilidad de que el topacio del tipo (B) para producir centros de color 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 a un alto flujo de neutrones rápidos [8]. El costo de irradiar topacio del tipo (B) sería muy alto y no existen las condiciones necesarias en el reactor RP-10.



b)

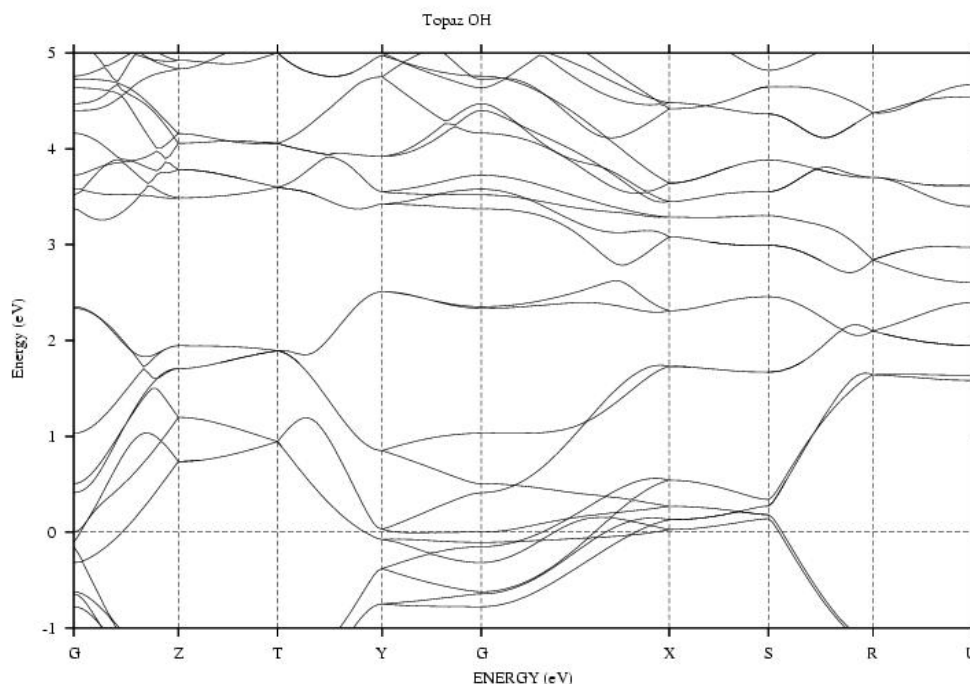


Figura 7. a) Densidad de Estados (DOS) y b) Estructura de bandas del topacio con iones de Hidróxido (0% F, 100% OH).

De acuerdo a lo analizado existe una contracción relativa entre $[OH]/[F]$ del topacio y la coloración.

Para valores de concentración de 0.52 a 1.63 el topacio permanece incoloro, pero para valores de 0.49 el topacio es azul [9], esto será el estudio de un futuro trabajo.

4. Bibliografía

[1]. W. Ying, G. Yong-bao. *Research on radiation-induced color change of white topaz*. Radiation Physics and Chemistry 63 (2002) 223-225.

[2]. V. Ivanov, E. Belokonema, J. Protas. *Multipole Analysis of Electron Density in Topaz using X-ray Diffraction Data*. Acta Cryst. (1998). B54, 774-781.

[3]. Topaz mineral data. <http://webmineral.com/data/topaz.shtml>

[4]. O. Japsen, O. K. Andersen. *The STTUGART TB-LMTO Program*. Max Plank

intitut fur Festkörperforschung. D-70569 Stuttgart, Germany.

[5]. C. Kittel. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Editorial Reverte. (1975) 671.

[6]. E. 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. (1970) 146-147.

[8]. K. S. Raju. *Topaz – On Neutron Irradiation*. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 32 (1981) 929-930.

[9]. D. N. Souza, J. Fernandez de Lima, M. Ernesto G. Valerio, J. 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 (2004) 123-127.