

**ESTUDIO DEL DESORDEN SUBSTITUCIONAL
EN TECTOSILICATOS
POR EL MÉTODO DE MONTE CARLO**



* 5 3 0 9 5 3 7 3 5 1 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**Memoria presentada para optar al título de Doctor en
Ciencias Químicas**

por

María del Carmen Gordillo Bargueño

Dirigida por

Dr. Carlos Herrero Aísa

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

CSIC

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química-Física

Este trabajo se ha realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, y se ha presentado en el Departamento de Química-Física I por el Profesor Antonio Cabello, a quien expreso mi gratitud.

De igual manera, quiero agradecer su ayuda:

al Dr. Carlos Herrero Aísa, director de esta tesis, por su dedicación y paciencia, sin las cuales este trabajo no hubiera sido posible;

al Ministerio de Educación y Ciencia, que me concedió una beca predoctoral durante los años 1992 a 1995;

al Dr. Rafael Ramírez Merino, que siempre ha estado disponible cuando le he necesitado;

a María Jesús Almeida, bibliotecaria del ICMM, que hizo que la pesada labor de documentación resultara un placer;

al personal del ICMM, por su ayuda y comprensión en todo momento, especialmente a Ana Dotor, que siempre me ha hecho la vida más fácil;

a mis compañeros y amigos, por su constante apoyo, especialmente a Isabel Carrillo (y familia) y a Carlos Pecharromán (y señora), sin los cuales es dudoso que hubiera podido realizar este trabajo;

y por supuesto, a mis padres, a los que siempre tengo presentes.

A todos ellos, gracias.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1. Método	11
1.1. El método de Monte Carlo	13
<i>1.1.1. Generalidades</i>	13
<i>1.1.2. El algoritmo de Metropolis</i>	15
1.2. Modelos empleados	16
<i>1.2.1. Modelos de lattice gas</i>	16
<i>1.2.2. Modelo con interacciones de Coulomb</i>	18
<i>1.2.3. Modelo de potencial empírico</i>	19
1.3. Procedimiento de simulación	21
<i>1.3.1. Generalidades</i>	21
<i>1.3.2. Simulaciones de Monte Carlo con la red fija</i>	27
<i>1.3.3. Simulaciones de Monte Carlo con la red móvil</i>	33
1.4. Modelos analíticos aproximados	35
<i>1.4.1. Modelo de Bragg-Williams</i>	35
<i>1.4.2. Modelo de defectos independientes</i>	36
1.5. Parámetros de orden	38
<i>1.5.1. Parámetros de orden a larga distancia</i>	38
<i>1.5.2. Parámetros de orden a corta distancia</i>	39
<i>1.5.3. Funciones de distribución radial</i>	40
1.6. Cálculo de magnitudes termodinámicas	41
Capítulo 2. Ultramarinas	43
2.1. Descripción del compuesto	45

2.2. Antecedentes experimentales	46
2.3. Composición $\text{Al}_{5.67}\text{Si}_{6.33}$ ($\chi = 1.11$)	48
2.3.1. <i>Condiciones de la simulación</i>	48
2.3.2. <i>Resultados de la simulación</i>	50
2.3.2.1. <i>Comparación con los resultados de RMN de ^{29}Si</i>	50
2.3.2.2. <i>Orden a corta distancia</i>	53
2.3.2.3. <i>Orden a larga distancia</i>	54
2.4. Composición Al_6Si_6 ($\chi = 1$)	56
2.4.1. <i>Propiedades configuracionales</i>	56
2.4.1.1. <i>Orden a corta distancia</i>	56
2.4.1.2. <i>Orden a larga distancia</i>	58
2.4.1.3. <i>Dependencia de la distribución de Si y Al con la temperatura</i>	59
2.4.2. <i>Variables termodinámicas</i>	64
2.4.2.1. <i>Energía configuracional</i>	64
2.4.2.2. <i>Calor específico</i>	65
2.4.2.3. <i>Entropía configuracional</i>	66
2.4.2.4. <i>Energía libre configuracional</i>	68
2.5. Observaciones finales	69
Capítulo 3. Aluminogermanatos con estructura de tipo sodalita	71
3.1. Descripción del compuesto y condiciones de simulación	73
3.2. Modelos utilizados	75
3.2.1. <i>Modelo de lattice gas</i>	75
3.2.2. <i>Modelos analíticos</i>	75
3.3. Propiedades estructurales. Comparación entre modelos	78

3.4. Variables termodinámicas en las diferentes aproximaciones ..	79
3.5. Distribución de Ge y Al según el modelo ILD.....	82
3.6. Observaciones finales	86
Capítulo 4. Chabasitas	89
4.1. Descripción del compuesto.....	91
4.2. Condiciones de la simulación.....	93
4.3. Resultados de la simulación.....	97
4.3.1. Comparación entre resultados experimentales y los obtenidos por simulación de MC.....	97
4.3.2. Variables termodinámicas	102
4.3.2.1. Energía configuracional	102
4.3.2.2. Entropía configuracional	103
4.3.2.3. Energía libre configuracional	105
4.3.2.4. Calor específico configuracional.....	106
4.3.3. Parámetros estructurales	107
4.3.3.1. Orden a larga distancia	108
4.3.3.2. Orden a corta distancia	109
4.3.3.3. Funciones de correlación	111
4.3.3.4. Distribución de los iones aluminio en distintas unidades estructurales	116
4.4. Observaciones finales	120
Capítulo 5. Albitas	121
5.1. Generalidades	123
5.1.1. Estructura de los feldespatos.....	123

5.1.2. <i>Estudios experimentales del desorden substitucional en las albitas</i>	125
5.1.3. <i>Estudios teóricos previos</i>	127
5.2. Condiciones de la simulación	129
5.3. Resultados de la simulación	131
5.3.1. <i>Estructura de la albita</i>	131
5.3.2. <i>Distribución de los iones aluminio en los sitios T</i>	134
5.3.3. <i>Influencia del desorden substitucional en las posiciones atómicas</i>	140
5.3.4. <i>Influencia del desorden en la energía</i>	149
5.3.5. <i>Frecuencias de tensión T-O</i>	151
5.3.6. <i>Distorsión de las cavidades del feldespató</i>	153
5.4. Observaciones finales	154
Conclusiones	157
Bibliografía	161
Apéndice I	173
Apéndice II	181

INTRODUCCIÓN

Los silicatos forman una de las familias más importantes de compuestos inorgánicos, tanto por su abundancia en la corteza terrestre como por la gran variedad de estructuras que presentan [1-3]. La unidad estructural básica de este tipo de compuestos es un tetraedro formado por un ion silicio rodeado por cuatro iones oxígeno. Estos bloques pueden unirse mediante la compartición de átomos de oxígeno para dar lugar a compuestos en los que los tetraedros forman anillos, cadenas o láminas bidimensionales [4-6]. Si todos los iones oxígeno están compartidos por tetraedros contiguos, se origina una red que se extiende en las tres direcciones del espacio. Estos compuestos se denominan tectosilicatos [7]. Cuando en la estructura existen sólo iones silicio, la fórmula estequiométrica general es SiO_2 , y el compuesto se denomina sílice (de la cual existen varias formas diferentes [3]). Es posible, sin embargo, substituir formalmente parte de los átomos de silicio de la estructura por iones aluminio [4-6]. Las cargas formales de ambos iones son diferentes, de tal manera que dicha substitución lleva consigo la pérdida de la electroneutralidad del entramado tridimensional del silicato. Por ello, estos nuevos compuestos han de incorporar otros cationes para compensar el déficit de carga positiva. Estos nuevos iones se localizan en los huecos del entramado formado por la unión de tetraedros. Los átomos Si y Al situados en el centro de los tetraedros reciben el nombre conjunto de átomos o iones T, mientras que los cationes situados fuera del entramado tridimensional se denotan por M.

Dentro de los aluminosilicatos con entramado tridimensional pueden distinguirse tres grandes grupos [7]: zeolitas, feldspatos y feldspatoides. Dentro de este último grupo se encuentran las ultramarinas, que se caracterizan por una estructura tridimensional relativamente abierta y por sus intensos colores [5,8,9], lo que las hace útiles como pigmentos. Otra de sus peculiaridades consiste en la presencia de aniones fuera del entramado tridimensional del aluminosilicato [5,6]. Existen también minerales naturales con la misma topología del entramado aunque incoloros, tales como la sodalita [10-12] y noselita [13], que a veces se incluyen en la categoría de ultramarinas [5].

Las zeolitas forman un grupo bastante heterogéneo de minerales, con formas naturales y artificiales [14-18]. Su fórmula estequiométrica general es $M_{x/n}^{+n}[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)}]^{-x} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ [5,6,14]. A diferencia de las ultramarinas, todas ellas contienen agua en su interior. Sus estructuras son lo suficientemente abiertas para permitir el

intercambio reversible de los iones situados en las cavidades del entramado, así como la absorción y desorción, también reversibles, de moléculas de agua [19]. Estos compuestos se utilizan fundamentalmente para tres fines: como intercambiadores iónicos, como filtros moleculares y como catalizadores ácidos sólidos [14,20]. El intercambio iónico está facilitado por la movilidad de los iones situados fuera del entramado del aluminosilicato, aunque es cierto que algunos iones se intercambian más fácilmente que otros [14]. Un ejemplo típico es el ablandamiento de aguas duras por la sustitución de los iones sodio del interior de la zeolita por iones calcio [20,21]. La función de filtro sólo se presenta en zeolitas deshidratadas, y depende de la forma particular del entramado de cada compuesto. En general, todas las zeolitas tienen una red de canales en su interior, que permite la absorción de moléculas del tamaño adecuado y excluye todas las demás. Estas propiedades permiten la separación de diversos compuestos en función de su peso molecular, o lo que es más importante, por su estructura [14,20,21]. La zeolita A, por ejemplo, es una zeolita artificial utilizada para absorber las formas lineales de los hidrocarburos de una mezcla con formas lineales y ramificadas (utilizadas como gasolinas) [21].

Las zeolitas también se comportan como catalizadores ácidos [14,20], siendo su principal uso industrial el craqueo de petróleo [22-24]. Si se cambian los cationes móviles de las cavidades zeolíticas por iones hidrógeno, el compuesto resultante es un ácido de Brønsted. Los iones hidrógeno se sitúan cerca de los iones aluminio, originando así un sitio ácido en la estructura [5,25]. Si se calienta la zeolita hidrogenada, puede producirse la eliminación de agua de esos sitios ácidos, dejando iones aluminio tricoordinados con iones oxígeno. Estos nuevos sitios se comportan como ácidos de Lewis [5]. La principal ventaja de las zeolitas como catalizadores frente a los sólidos amorfos es la regularidad y gran densidad de sitios ácidos que aportan [14,20], aunque no siempre resulta fácil conocer su posición exacta en la estructura del material.

El tercer grupo importante de aluminosilicatos con entramado tridimensional lo constituyen los feldespatos [2,4,17,26]. A diferencia de los casos anteriores, estos compuestos no tienen uso industrial, sino que son importantes desde el punto de vista básico por su abundancia en la corteza terrestre. Su fórmula estequiométrica general es MT_4O_8 , y los detalles de su estructura dependen en gran medida de la naturaleza

de los cationes situados fuera del entramado. Cuando M es un ion voluminoso (K^+ o Ba^{2+}), los feldespatos cristalizan en el sistema monoclinico, mientras que para iones más pequeños las estructuras resultantes a bajas temperaturas son triclinicas [17,26]. Sin embargo, para bajas fracciones molares de Al en el entramado, incluso los compuestos triclinicos se transforman en monoclinicos a temperatura suficientemente alta [2,27]. Cuando la fracción molar de Al es mayor, los compuestos suelen fundir antes de pasar a la fase de mayor simetría [28].

Todos los aluminosilicatos anteriores tienen estructuras bastante complejas. Para su determinación se ha utilizado, lo mismo que para otros materiales, la difracción de rayos X [4,14,17]. Sin embargo, los iones aluminio y silicio tienen el mismo número de electrones, y debido a la semejanza entre sus factores atómicos de dispersión, resulta difícil determinar sus posiciones respectivas [29]. Así pues, con este método no es fácil saber cómo están distribuidos los iones silicio y aluminio en el entramado tridimensional de estos compuestos. En principio, es posible que estos iones se ordenen según pautas determinadas, o que no existan tales esquemas, es decir, puede haber desorden substitucional [30,31]. Desde el punto de vista básico, es por tanto interesante conocer la distribución de los iones silicio y aluminio en los aluminosilicatos con entramado tridimensional. En las zeolitas, este interés se convierte en práctico: la posición de los átomos de aluminio determina la de los iones hidrógeno, que son los causantes de la actividad catalítica.

Dado que este problema se refiere directamente a los iones silicio y aluminio, suele definirse una red simplificada que agrupa únicamente a los iones T de la estructura, llamada también red T. La forma en que se define esta red se presenta en la Fig. 0.1 para la estructura de la sodalita. En la Fig. 0.1 (a) se presenta una celda unidad de esta estructura (un cuboctaedro) incluyendo los iones del entramado (T y oxígeno) y evitando por simplicidad los iones presentes en las cavidades; mientras que la parte (b) representa la red T de la sodalita (común a este mineral y todas las ultramarinas). El desorden puede tratarse entonces teniendo en cuenta únicamente los iones de la red T, lo que hace este problema formalmente similar al estudio del desorden substitucional en aleaciones metálicas [32-35], aunque la red subyacente sea bastante más complicada que en la mayoría de las aleaciones conocidas.

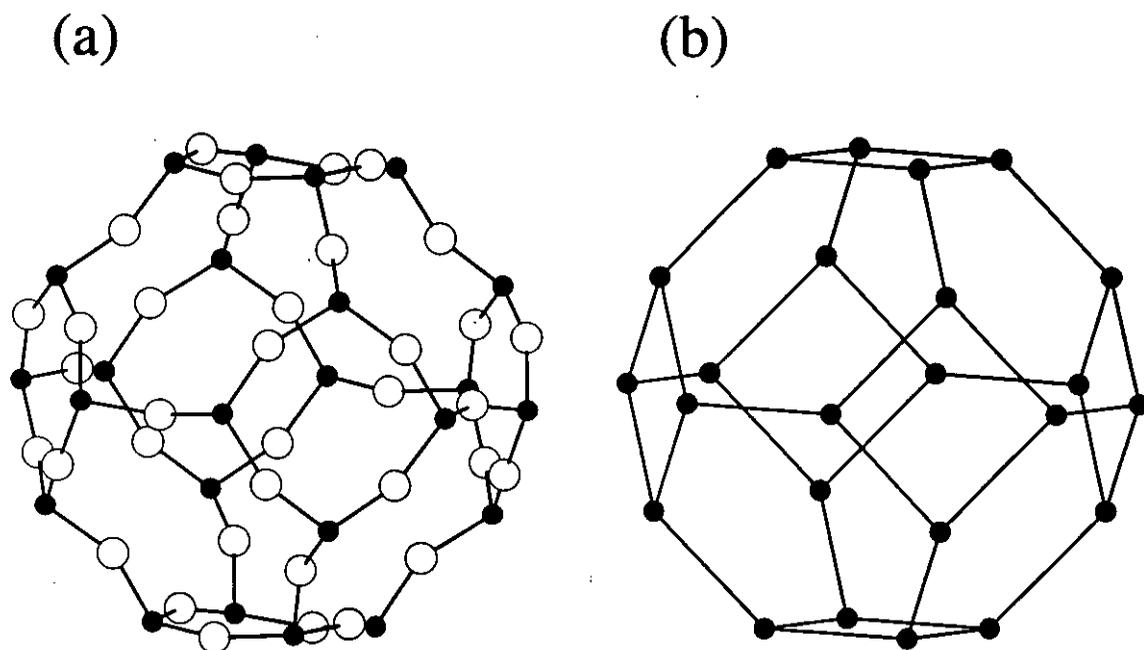


Fig. 0.1. Celdas unidad de la red completa (a) y de la red T (b) de sodalita. Los círculos blancos representan los iones oxígeno, mientras que los negros en ambas figuras dan la posición de los sitios T en la estructura. Los demás iones del compuesto se han omitido por simplicidad.

Una técnica que da información relevante sobre el problema del desorden substitucional en estos compuestos es la resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si , que empezó a usarse sistemáticamente en sólidos en la década de los ochenta [36-39]. Para los aluminosilicatos en los que todos los iones T sean cristalográficamente equivalentes, el espectro de RMN de ^{29}Si presenta hasta cinco picos, que se asignan a entornos diferentes de los iones silicio en la red T. Cada uno de estos entornos posibles corresponde a un número n de iones aluminio vecinos de un ion silicio, donde n varía desde 0 hasta 4 [36,37]. Cuando los iones T no son todos cristalográficamente equivalentes, se puede presentar un conjunto de cinco picos por cada grupo de iones equivalentes por simetría [39]. La intensidad de cada máximo en el espectro es proporcional al número de iones silicio con el entorno correspondiente. Sin embargo, la espectroscopía de RMN es una técnica local, en el sentido de que solamente da información directa sobre la ocupación de tetraedros contiguos, lo que en general no es suficiente para deducir el esquema

completo de orden atómico.

Sin embargo, se conocen algunas características generales acerca de la distribución de los iones silicio y aluminio en la red de sitios T de estos compuestos. En la mayoría de los aluminosilicatos en los que se ha determinado la ordenación de los átomos Si y Al, se cumple la llamada regla de Loewenstein [40]. Ésta sostiene que no puede haber iones aluminio en tetraedros contiguos, o lo que es lo mismo, no puede haber pares Al-Al en la red T (grupos Al-O-Al en la red completa). Esta regla empírica se puede comprender mediante razonamientos de carácter electrostático. Los iones aluminio, que suelen estar en menor cantidad que los de silicio en la red T, poseen un déficit de carga positiva, y la repulsión entre estos déficits es la que evita los pares Al-Al. Se sabe, sin embargo, que esta restricción no es suficiente para explicar correctamente la distribución de Si y Al en estas estructuras [41]. Dempsey propuso otra limitación adicional [42]: la minimización del número de tríadas Al-Si-Al. Es decir, la repulsión entre déficits de carga afectaría a átomos situados más allá de tetraedros vecinos. Sin embargo, como indicó Vega [41], la aplicación directa de estas dos reglas es insuficiente para dar cuenta de las distribuciones atómicas reales.

Para estudiar el desorden substitucional en los aluminosilicatos se han empleado también diferentes métodos teóricos. Una de las vías utilizadas ha consistido en el empleo de métodos *ab initio* en pequeños fragmentos de estructuras de aluminosilicatos, con el fin de estimar las diferencias energéticas entre varias ordenaciones diferentes de Si y Al [43]. Estos cálculos han dado información valiosa sobre las energías de diferentes configuraciones atómicas. Sin embargo, los resultados obtenidos varían bastante en función del tamaño del grupo de átomos utilizado y de los cationes compensadores de carga. Esto hace difícil una generalización de los resultados. En este esquema es además bastante complicado introducir el desorden térmico de los átomos a temperaturas finitas ($T > 0$ K).

Otra vía posible es la utilización de simulaciones de Monte Carlo (MC). Esta técnica es adecuada para el estudio del desorden substitucional, puesto que permite estudiar fragmentos de estructura del tamaño de varias celdas unidad, e introducir los efectos de la temperatura en las distribuciones atómicas simuladas [44-46]. El precio

que hay que pagar por una aproximación tan completa es la simplificación, a veces excesiva, de las interacciones entre átomos, que suelen ser modeladas con potenciales empíricos. Una complicación adicional la constituye la complejidad de las estructuras de los aluminosilicatos. Un ejemplo del empleo de aproximaciones de este tipo lo constituyen las simulaciones de MC llevadas a cabo por Vega [41] y Soukoulis [47] para diversas zeolitas. Estos autores trataron de reproducir las poblaciones relativas de los diferentes entornos de Si derivados de los espectros de RMN de ^{29}Si en un amplio rango de composiciones. Para ello consideraron únicamente los átomos T en redes simplificadas, y modelaron las interacciones entre los átomos de silicio y aluminio de tal manera que cada átomo T sólo se viera influido por sus primeros vecinos en la red T (modelo de *lattice gas*). A pesar de estas severas restricciones, los resultados obtenidos mostraron claramente que las reglas de Loewenstein y Dempsey son insuficientes para dar cuenta de las distribuciones reales de Si y Al en estos materiales.

A partir de ahí se produjeron avances en una doble vertiente: la consideración de la estructura real del compuesto, y el modelado más realista de las interacciones entre los iones del material. Para ello se realizaron simulaciones que consideraban la red T con la topología real de los silicatos, e interacciones efectivas entre primeros y segundos vecinos en dicha red [48]. Sin embargo, se sabe que la naturaleza de los enlaces Si-O y Al-O es parcialmente iónica. Por ello, una descripción realista de los potenciales interatómicos implica la introducción de términos de interacción a larga distancia. El uso de potenciales de Coulomb lleva consigo la consideración de todos los iones de la estructura real para asegurar la electroneutralidad. Herrero *et al.* [48-54], llevaron a cabo una serie de simulaciones de MC tanto en aluminosilicatos laminares (filosilicatos) como en zeolitas, utilizando las estructuras reales de los compuestos. Las distribuciones de Si y Al obtenidas se comparan bien con los resultados deducidos a partir de los espectros de RMN de ^{29}Si en cada uno de los compuestos estudiados. Sin embargo, en estas simulaciones, aunque se permite el intercambio de las posiciones de los iones silicio y aluminio, se supone que las coordenadas de los sitios atómicos son fijas, es decir, no se permiten relajaciones de la red (modelo de red fija).

El objeto de esta memoria es el estudio mediante el método de Monte Carlo del desorden substitucional de Si y Al en tres aluminosilicatos con entramado tridimen-

sional, pertenecientes cada uno de ellos a uno de los grupos citados al principio de esta Introducción. En primer lugar se estudia la ultramarina azul, cuyo interés particular radica en el hecho de que se ha encontrado experimentalmente que viola la regla de Loewenstein [9]. Nuestras simulaciones están encaminadas a estudiar las causas de dicha violación. Para ello se estudió el orden-desorden para dos composiciones distintas, utilizando como variable la temperatura. Como complemento de este tratamiento se han llevado a cabo simulaciones de la distribución de Ge y Al en un aluminogermanato con la misma estructura que las ultramarinas [55,56]. A diferencia del caso de los aluminosilicatos, los rayos X son muy útiles para determinar el grado de desorden substitucional en estos compuestos, puesto que los iones aluminio y germanio tienen distinto número de electrones y se distinguen bien por esta técnica [55].

Dentro del grupo de las zeolitas hemos estudiado el desorden substitucional en la chabasita [14,15]. En ella se reúnen las tres aplicaciones fundamentales de estos minerales: absorbe sin problemas moléculas pequeñas [21], permite con facilidad reacciones de intercambio iónico [57] y se puede usar como catalizador [58]. Nuestro objetivo es el estudio de la distribución de los iones silicio y aluminio en las chabasitas naturales. Para ello se realizaron simulaciones a temperatura ambiente para varias composiciones diferentes, y se analizó la variación de la distribución iónica en función de la fracción molar de Al.

Del grupo de los feldespatos hemos elegido la albita [2,4,17,26]. Este mineral es un feldespato sódico de composición $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Su comportamiento en función de la temperatura es bastante poco común, puesto que al calentar sufre un proceso de desorden substitucional importante (en torno a 1000 K), seguido de una transición de fase triclinico-moniclinico a temperatura más alta (1250 K) [27,28,59]. Esto hace de la albita uno de los compuestos más estudiados de esta familia, tanto experimental como teóricamente [26,28,59,60]. Es por tanto un excelente banco de pruebas para proponer nuevos modelos para el estudio del desorden substitucional en aluminosilicatos.

En el estudio de las ultramarinas y chabasitas, el modelo de interacción entre los átomos incluye tanto términos repulsivos de corta distancia como potenciales de Coulomb. También se tienen en cuenta las interacciones debidas a la polarizabilidad de

los iones del material [52]. La estructura es la real de estos compuestos, considerando todos los átomos presentes, no solamente los iones T. Sin embargo, en estos casos no se permite la relajación de los átomos del compuesto fuera de sus posiciones cristalográficas, es decir la red se considera fija. Esto, aunque simplifica mucho los cálculos, hace que en el caso de la albita el modelo presente problemas. Los resultados experimentales en este compuesto ponen de manifiesto que existe un fuerte acoplamiento entre la distorsión de la red (que da origen a la transición triclinico-monoclinico) y el desorden substitucional. Por ello se ha abordado una nueva aproximación, que consiste en permitir que los átomos se muevan fuera de sus posiciones de equilibrio. Este nuevo enfoque, aunque muy costoso desde el punto de vista computacional, produce resultados próximos a los experimentales.

El plan de la memoria es el siguiente: En el capítulo 1 se presenta una introducción general acerca del método de Monte Carlo y de los diferentes modelos utilizados en nuestros cálculos. El capítulo 2 se dedica al estudio de la ultramarina azul, y el 3 a su aluminogermanato isomorfo. El desorden substitucional en las chabasitas se trata en el capítulo 4, reservándose el 5 para las albitas. Finalmente, se presentan las conclusiones y la bibliografía.

1. MÉTODO

1.1. El método de Monte Carlo

1.1.1. Generalidades

Se llama método de Monte Carlo a cualquier técnica numérica que haga uso masivo de números aleatorios [61]. A efectos prácticos, este método es una forma de muestreo estadístico que permite obtener información relevante a partir de un número reducido de estados del sistema [44-46]. Entre sus múltiples usos está la estimación numérica de propiedades termodinámicas en sistemas lo suficientemente complejos como para hacer imposible la vía analítica. En particular, en este trabajo el método de Monte Carlo se utilizará para calcular las propiedades de materiales que presentan desorden substitucional. En cada simulación presentada se supondrá que tanto el número de partículas presentes, N , como el volumen total del sistema, V y la temperatura, T , permanecen constantes. Se operará, por tanto, en el colectivo canónico (también llamado NVT) [62-64], aunque es posible imponer otro conjunto de ligaduras diferentes, trabajando en otros colectivos [65-68].

Si el sistema en cuestión posee M estados discretos, la probabilidad de que se encuentre en el estado m es [62,63]:

$$P(m) = \frac{1}{Z} \exp(-E_m/k_B T) \quad (1.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura. E_m es la energía correspondiente al estado m (ver más adelante). Z es la función de partición del sistema, cuya expresión es:

$$Z = \sum_{m=1}^M \exp(-E_m/k_B T) \quad (1.2)$$

El promedio de cualquier magnitud termodinámica A en el colectivo viene dado por:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{m=1}^M A(m) \exp(-E_m/k_B T) \quad (1.3)$$

En el caso de que el sistema tenga grados de libertad que varíen de manera continua, las expresiones son bastante similares. La función de partición es ahora [62-64]:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp[-E(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)/k_B T] \quad (1.4)$$

y el promedio de A en el colectivo:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \exp[-E(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)/k_B T]}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp[-E(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)/k_B T]} \quad (1.5)$$

donde $d\mathbf{p}^N$ y $d\mathbf{q}^N$ son formas abreviadas de $dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_N$ y $dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_N$, respectivamente. \mathbf{p} y \mathbf{q} representan las posiciones y momentos de cada una de las N partículas del sistema y h es la constante de Planck. La densidad de probabilidad de que el sistema tenga una energía $E(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ es:

$$P'(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \frac{\exp[-E(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)/k_B T]}{Z} \quad (1.6)$$

Las probabilidades $P(m)$ y $P'(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ en los casos de variables discretas y continuas, respectivamente, son conocidas como factores de Boltzmann.

El método exacto para calcular $\langle A \rangle$ consiste en evaluar directamente el sumatorio 1.3 o la integral 1.5. Sin embargo, cuando el número de estados o de grados de libertad es muy grande esto es imposible [45,46,64]. Piénsese, por ejemplo, que una red con N sitios en la que se asigne a cada uno de sus nodos una variable que pueda tomar n valores diferentes tiene n^N estados diferentes. Para $n = 2$ y $N = 100$ (un valor bastante pequeño), el número de estados es del orden de 10^{30} , lo que da idea de la magnitud del problema. Un cálculo de $\langle A \rangle$ por el método de Monte Carlo implica algún procedimiento para seleccionar los estados con un factor de Boltzmann apreciable. En la práctica se hace un muestreo entre todos los estados posibles del sistema, escogiendo los que cumplen esa condición. Como se verá, para llevar esto a cabo son imprescindibles los números aleatorios [61]. Hay diferentes formas de muestrear, aunque la más usada es el algoritmo de Metropolis [44,64].

Las simulaciones de Monte Carlo tienen una larga tradición en la obtención numérica de propiedades en sistemas complejos. Problemas tales como percolación [61], propiedades magnéticas de materiales [46], estructura y propiedades termodinámicas de líquidos [64,69,70] y sólidos [71-74] han sido tratados con éxito con esta técnica. En esta memoria el método de Monte Carlo se aplica al estudio del desorden substitucional en aluminosilicatos.

1.1.2. El algoritmo de Metropolis

En todas las posibles formas de Monte Carlo se parte de un estado del sistema cuyo factor de Boltzmann sea distinto de cero. El muestreo comienza intentando pasar de este estado a otro diferente. La probabilidad de que un sistema pase de un estado n a otro estado m viene expresada por π_{nm} . Los valores de estas probabilidades están condicionados por el hecho de que en el equilibrio las poblaciones relativas de todos los estados del sistema han de conservarse constantes. Para asegurar que esto se cumple se impone la condición de que el número de veces que el sistema pasa del estado n al estado m debe ser igual al número de veces que pasa de m a n (principio de balance específico) [63]. Es decir,

$$P(n)\pi_{nm} = P(m)\pi_{mn} \quad (1.7)$$

Las probabilidades de transición π_{nm} pueden desglosarse en dos términos: la probabilidad de que partiendo de n intentemos ir al estado m , α_{nm} , y la probabilidad de que ese intento tenga éxito, θ_{nm} . Si se impone que $\alpha_{nm} = \alpha_{mn}$, se llega a que la condición de balance en el equilibrio es:

$$P(n)\theta_{nm} = P(m)\theta_{mn}, \quad (1.8)$$

o bien:

$$\theta_{nm}/\theta_{mn} = P(m)/P(n) = \exp[-(E_m - E_n)/k_B T] \quad (1.9)$$

Se pueden hacer varias elecciones para θ_{nm} de tal manera que se cumpla esta última igualdad, y que además hagan que θ_{nm} no sea mayor que 1, como corresponde a una probabilidad. En el algoritmo de Metropolis se escoge [44,63,64]:

$$\begin{aligned} \theta_{nm} &= P(n)/P(m) && \text{si } P(m) < P(n) \\ &= 1 && \text{si } P(m) \geq P(n) \end{aligned} \quad (1.10)$$

Esto significa que si $E_m \leq E_n$ el sistema pasa al estado m , y se calculan las magnitudes de interés en ese nuevo estado. Si por el contrario, $E_m > E_n$, el sistema pasa a ese nuevo estado m con probabilidad θ_{nm} . Para determinar si el sistema cambia efectivamente a dicho estado se genera un número aleatorio, r , en el intervalo $[0,1]$ y se compara con θ_{nm} . Si $r < \theta_{nm}$, el sistema pasa al estado m , y si $r > \theta_{nm}$, se queda en el estado n . Eso quiere decir que evaluamos las propiedades termodinámicas

que nos interesen en el estado m o n , respectivamente. El proceso de Monte Carlo continúa tomando el nuevo estado del sistema como estado inicial y repitiendo todos los pasos enunciados anteriormente. Así se obtiene una sucesión de estados en la que cada uno de ellos depende únicamente del estado anterior (cadena de Markov) [46,64].

En general, todos los algoritmos de Monte Carlo tienen en común la necesidad de emplear números aleatorios. En todas las simulaciones presentadas en esta memoria se utilizaron los generadores de números pseudoaleatorios proporcionados por las estaciones de trabajo DEC en las que se llevaron a cabo los cálculos. Diversas pruebas demostraron que estos generadores suministran números pseudoaleatorios de calidad suficiente para los propósitos de este trabajo.

1.2. Modelos empleados

Como se indica en la Introducción, en esta memoria se trata el problema del desorden substitucional de los iones T (Si o Ge y Al) en tres aluminosilicatos (y un aluminogermanato) con entramados tridimensionales representativos de cada uno de los grupos en que se divide esta familia de compuestos. Se estudiarán los posibles ordenamientos de estos iones T y la influencia de ese orden en las propiedades termodinámicas de estos materiales. Para ello es necesario definir un modelo de interacción atómica. Describiremos seguidamente los modelos utilizados.

1.2.1. Modelos de lattice gas

Las aproximaciones teóricas más sencillas al estudio del orden-desorden substitucional en aluminosilicatos consideran únicamente las interacciones entre los átomos de silicio y aluminio, haciendo abstracción de los demás iones en el cristal. En los primeros estudios por el método de Monte Carlo [41,47] la única ligadura que se impuso a la distribución de iones T fue la regla de Loewenstein [40]: no se permitía la presencia de átomos de aluminio en sitios T contiguos. Sin embargo, en lugar de prohibir la existencia de pares Al-Al, es más razonable suponer que existe una barrera energética que desfavorece su aparición. Así, la energía total del sistema puede

calcularse mediante la expresión:

$$U_L = \epsilon \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (1.11)$$

donde los subíndices i y j se refieren a átomos T situados en tetraedros contiguos. Las variables σ toman los valores 0 ó 1 dependiendo de si el átomo en el sitio especificado es un átomo de silicio (o germanio) o de aluminio. En esta primera aproximación el parámetro ϵ es constante y positivo, y da cuenta de la barrera energética antes mencionada. La energía del sistema es proporcional al número de pares Al-Al y es tanto mayor cuanto más elevado es el número de átomos de aluminio en sitios contiguos. Dicho parámetro ϵ debe ser obtenido a partir de comparaciones con medidas experimentales y da cuenta tanto de la influencia de los demás iones en la red (indirectamente), como de la propia repulsión existente entre átomos de aluminio vecinos. Posteriormente, Dempsey [42] estableció una segunda regla: la repulsión efectiva entre átomos de aluminio no se extiende simplemente a átomos T primeros vecinos en la estructura, sino que tiende a minimizar el número de átomos de aluminio en tetraedros segundos vecinos. Esta ligadura puede introducirse en el cálculo de la energía total mediante un término de la forma:

$$U_D = \beta \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (1.12)$$

Este sumatorio se extiende a todos los pares de átomos i y j que son segundos vecinos en la red T. La energía total es entonces $U_L + U_D$. Varios estudios en diversas estructuras indican que con una combinación adecuada de parámetros ϵ y β se pueden reproducir razonablemente bien los espectros de RMN de ^{29}Si [47,75].

Existe otra posible expresión para la energía total del sistema que se empleará en el caso de la albita. Además de la repulsión entre iones aluminio en tetraedros contiguos, se introduce una energía que hace que estos iones se sitúen preferentemente en ciertos sitios de la red. La expresión para la energía total es entonces de la forma:

$$U = \epsilon \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j - \tau \sum_k \sigma_k \quad (1.13)$$

donde τ da cuenta de la energía que determina que un conjunto de sitios k de la red T tiendan a estar ocupados por átomos de aluminio en detrimento del resto. Por convenio, definimos τ como positiva, con lo que el término correspondiente disminuye

la energía del sistema.

Este modelo fue aplicado por Mazo y Andersen [76,77] a los feldespatos sódicos. Estos autores sugirieron que para que los resultados se aproximaran a los experimentales, el parámetro τ debería depender de la distribución de los iones aluminio en la red T. La dependencia debía ser de la forma:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{4x_{T10}}{3} - \frac{1}{3} \right) \quad (1.14)$$

donde τ_0 es el valor de dicho parámetro cuando todos los iones aluminio están situados en las posiciones T10 de la red T (ver apartado 5.1.2.) y x_{T10} es la fracción de iones aluminio que ocupan esas posiciones. A temperaturas muy bajas, $x_{T10} = 1$ y $\tau = \tau_0$, mientras que a temperaturas altas $x_{T10} = 0.25$, y $\tau = 0$, es decir, no existe preferencia alguna para que los iones aluminio se sitúen en las posiciones T10 [59].

Cuando la energía del sistema considerado se calcula mediante expresiones como las anteriores, donde sólo cuentan los átomos tetraédricos, el modelo se llama de *lattice gas* [31,62]. Como se ha indicado antes, los dos parámetros ϵ y β han de fijarse teniendo en cuenta los datos experimentales.

Son posibles, sin embargo, otros enfoques. En lugar de interacciones a primeros y/o segundos vecinos independientes de las distancias atómicas reales, la energía de interacción puede calcularse mediante expresiones más realistas.

1.2.2. Modelo con interacciones de Coulomb

Uno de los potenciales interatómicos más empleados para calcular la estructura de diferentes aluminosilicatos viene dado como suma de dos términos [49,52]:

$$U = U_d + U_c \quad (1.15)$$

donde

$$U_d = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \quad (1.16)$$

y

$$U_c = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1.17)$$

donde U_c es el potencial de Coulomb: q_i y q_j son las cargas efectivas (no necesariamente formales) de los diferentes iones en la estructura. En principio, el doble sumatorio se extiende a todos los átomos del material y no sólo a los iones T. r_{ij} es la distancia entre los pares de átomos i y j . U_d es un término repulsivo de corta distancia que evita el colapso de la estructura. Los parámetros A , ρ y C_6 son característicos de cada par de átomos y no de la estructura en cuestión. Es conveniente además incluir la energía de polarización de los iones, dada por [52,53]:

$$U_P = -\frac{1}{2} \sum_k \alpha_k |\mathbf{E}_k|^2 \quad (1.18)$$

donde \mathbf{E}_k es el campo eléctrico en el sitio del átomo k , creado por los demás iones de la estructura. α_k representa las polarizabilidad del ion k . En principio, el sumatorio se extiende a todos los iones; sin embargo, dado que las polarizabilidades de los cationes son mucho menores que las de los aniones, sólo se tendrá en cuenta la contribución de éstos últimos.

Los parámetros que definen este potencial para los diferentes pares de átomos necesarios en este trabajo se presentan en la Tabla 1.I.

TABLA 1.I. Parámetros del potencial U_d para todos los pares de átomos necesarios para realizar las simulaciones presentadas en esta memoria. Los correspondientes a los aluminosilicatos están tomados de la referencia [78], mientras que los del par Ge-O se tomaron de [79].

Par	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (eV Å ⁶)
Al-O	1460.30	0.2991	0.000
Si-O	1584.167	0.3296	52.66
Ge-O	1980.02	0.3172	53.66

1.2.3. Modelo de potencial empírico

El modelo anterior de potencial a larga distancia tiene un inconveniente, y es que en algunos casos puede conllevar un coste computacional excesivo. En esos casos es más conveniente utilizar un potencial empírico que reproduzca los resultados experimentales lo mejor posible, y que sea computacionalmente menos costoso. En las

simulaciones de feldespatos presentadas en el capítulo 5 se tomó un potencial que contiene términos de dos y tres cuerpos. El potencial de dos cuerpos es del tipo Born-Mayer-Higgins y tiene la forma [80-82]:

$$V_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(r_{ij}/\beta_{ij}) \right] \quad (1.19)$$

donde como antes los parámetros A y β dependen de los pares ij . ρ es una constante común para todos los pares ($\rho = 0.29 \text{ \AA}$), y q_i y q_j son las cargas formales de los átomos incluidos en el par. erfc indica el complementario de la función error [83] y para calcularlo se utilizó la aproximación dada en [84]. Como antes, los sumatorios incluyen todos los átomos del compuesto y no sólo los iones T. Este potencial puede relacionarse fácilmente con el presentado en el apartado anterior si se tiene en cuenta que ahora todos los parámetros C_{ij} son nulos y que el término de Coulomb se ha sustituido por el primer sumando en el desarrollo del método de Ewald [64,85] (ver apéndice I).

TABLA 1.II. Parámetros del potencial de Born-Mayer-Higgins empleados en este trabajo, tomados de las referencias [80] y [81].

Interacción de dos cuerpos

Par	$A_{ij} (\times 10^{-15} \text{ J})$	$\beta_{ij} (10^{-7} \text{ cm})$
Si-Si	0.1877	0.230
Si-O	0.2962	0.234
Si-Al	0.2523	0.233
Si-Na	0.2001	0.230
O-O	0.0750	0.230
Al-O	0.2750	0.234
Na-O	0.3195	0.234
Al-Al	0.3418	0.235
Al-Na	0.2178	0.230
Na-Na	0.2159	0.230

Interacción de tres cuerpos

	X-O-X ^a	O-Si-O	O-Al-O
$r_i^c (\text{Å})$	2.6	3.0	3.0
$\lambda_i (\times 10^{-18} \text{ J})$	1.0	24.0	24.0
$\gamma_i (\text{Å})$	2.0	2.8	2.8

^a X = Si o Al, indistintamente.

Este potencial interatómico, al igual que el mencionado en el apartado anterior, es un potencial de dos cuerpos, puesto que depende sólo de la distancia entre átomos. Sin embargo, cuando se deja que los átomos se muevan de sus posiciones de equilibrio es conveniente utilizar además potenciales de tres cuerpos [80,81,86]. Para este potencial el término adicional es del tipo de Stillinger y Weber [80-82]:

$$V_3 = \lambda_i \exp\left[\frac{\gamma_i}{(r_{ij} - r_i^c)} + \frac{\gamma_i}{(r_{ik} - r_i^c)}\right] \times (\cos \Theta_{jik} - \cos \Theta^c) \quad (1.20)$$

si $r_{ij} < r_i^c$ y $r_{ik} < r_i^c$, o $V_3 = 0$ en otro caso. Estos términos se aplican a los conjuntos de tres átomos contiguos jik cuyo átomo central i es un ion oxígeno o un ion T. La energía debida a esas contribuciones se obtiene sumando esos términos para todas las triadas jik . γ_i , λ_i y r_i^c son parámetros que dependen del átomo central en la triada (ver Tabla 1.II), y Θ^c es el ángulo tetraédrico (109.47°). Este tipo de potencial se ha usado para estudiar aluminosilicatos en fase vítrea [80,81], así como cristales y superficies de alúmina [82]. Las estructuras obtenidas por simulación son bastante próximas a las experimentales. Los parámetros del potencial para todos los pares de átomos necesarios se encuentran en la Tabla 1.II.

En este trabajo se emplean el modelo con potencial de Coulomb y el del potencial empírico: el primero de ellos para las ultramarinas (capítulo 2), un aluminogermanato (capítulo 3) y chabasitas (capítulo 4), y el segundo para la albita (capítulo 5). También se utilizarán modelos de *lattice gas*, con el fin comparar los resultados obtenidos con las diferentes aproximaciones. Por último, se cotejarán los resultados de simulación con los de modelos sencillos y con los resultados experimentales allí donde sea posible. En todos los casos, las redes utilizadas son las propias de los compuestos a estudiar, sin ninguna simplificación.

1.3. Procedimiento de simulación

1.3.1. Generalidades

El método de Monte Carlo permite obtener estados con diferentes ordenamientos de Si y Al en la estructura y conservar aquéllos cuyo factor de Boltzmann no sea despreciable. Para calcular la energía de cada configuración se aplica uno de los modelos mencionados en los apartados anteriores. Se utiliza, como se indicó antes, el algoritmo

de Metropolis en el colectivo canónico.

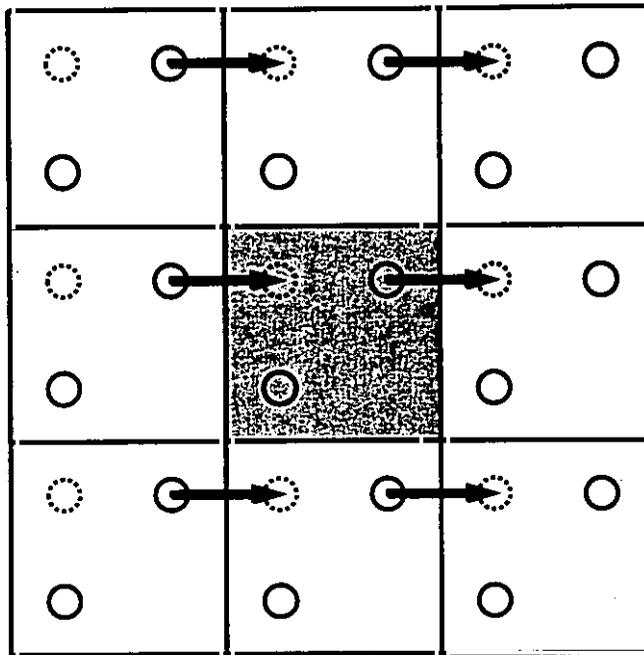


Fig. 1.1 Condiciones de contorno periódicas en un sistema bidimensional. La celda de simulación está indicada en gris y las flechas indican que cuando un átomo de la celda original la abandona, siempre se introduce otro átomo similar por el lado opuesto para mantener constante la densidad a lo largo de toda la simulación. La generalización a tres dimensiones es inmediata.

Las simulaciones se llevan a cabo tomando en consideración un número limitado de átomos. Dado que tratamos con sólidos, el número mínimo necesario es el de los integrantes de una celda unidad, aunque en el cálculo suelen tomarse celdas mayores. El conjunto de celdas unidad en los que realizan los cálculos se denomina celda de simulación. Para evitar los efectos del borde de la celda, se introducen condiciones de contorno periódicas: la celda de simulación se replica en las tres direcciones del espacio de acuerdo con la simetría del compuesto (cúbico en el caso de la ultramarina y el aluminogermanato de sodio y cloro, romboédrico en el caso de la chabasita y triclinico en el caso de los feldespatos sódicos). Se tiene así una red infinita en la que, por convenio, las imágenes de cada ion de la celda inicial se comportan de igual manera que los iones primitivos. Si uno de los átomos sale de la celda de simulación

por uno de sus lados, se conviene en que otro similar entra por el lado opuesto, de tal manera que la densidad iónica permanece constante a lo largo de toda la simulación [45,46,64]. En la Fig. 1.1 se presenta un esquema que refleja esta idea.

Una vez que se supone la celda de simulación rodeada por otras celdas similares, ha de calcularse la energía de cada configuración atómica según el modelo de potencial elegido. Aunque esto conllevaría, en principio, el cálculo de interacciones entre infinitos pares y tríadas, a efectos prácticos sólo se consideran aquellas interacciones para las que la distancia entre los átomos implicados sea menor que un determinado radio de corte, r_{cut} [64]. En las interacciones de dos cuerpos, éste se elige de modo que el error cometido en el cálculo del potencial en cada sitio de la red sea al menos un orden de magnitud menor que las diferencias energéticas producidas al mover un átomo (~ 1 kJ/mol), o al intercambiar las posiciones de dos iones aluminio y silicio (entre 10 y 100 kJ/mol). Para las interacciones de tres cuerpos (potencial usado en el caso de los feldespatos), el radio de corte viene definido de tal manera que incluya holgadamente a los primeros vecinos de cada ion, pero no a los segundos [80,81].

El problema de la celda finita no se palía del todo con la introducción de condiciones de contorno periódicas [46]. La celda de simulación ha de ser de tamaño suficiente para que éste no influya en las magnitudes termodinámicas obtenidas. Con el fin de averiguar el tamaño más adecuado se hacen cálculos para varias magnitudes (por ejemplo la energía), en celdas de simulación diferentes y los resultados se normalizan a una celda unidad del material. La celda escogida es aquella a partir de la cual no hay variación apreciable en las magnitudes que se calculan. En la Fig. 1.2 se representa la variación de la energía configuracional con el tamaño de celda en el caso del aluminogermanato de sodio y cloro. Puede verse que a partir de una celda de simulación que contenga 27 celdas unidad, las variaciones con el tamaño no son apreciables. La prueba se repitió para diferentes temperaturas, con los mismos resultados. Se tomaron, por tanto, celdas de simulación formadas por 27 celdas unidad. El mismo proceso se llevó a cabo para las ultramarinas y chabasitas. En el caso de la albita se eligió una celda de simulación formada por cuatro celdas unidad, que incluye el mayor número de átomos compatible con la capacidad de las máquinas utilizadas (una celda de simulación formada por dos celdas unidad daba resultados parecidos).

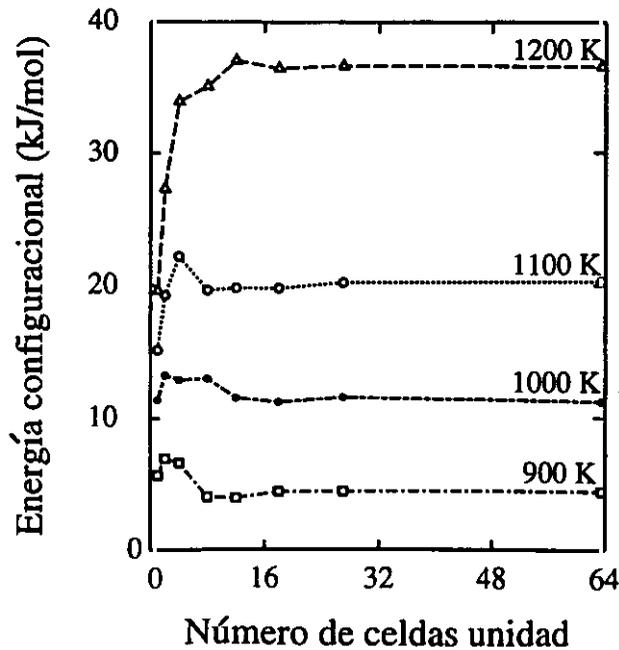


Fig. 1.2 Energía configuracional en función del tamaño de la celda de simulación para un aluminogermanato de sodio y cloro isoestructural con la sodalita. Los números indican la temperatura de simulación. Las energías están normalizadas a una celda unidad que incluye 12 sitios T y el cero de energía corresponde a una temperatura de 0 K.

Para obtener configuraciones atómicas de acuerdo con el algoritmo de Metropolis, se operó con el siguiente esquema [52-54]:

1. Los átomos de silicio (o germanio) y aluminio de la celda de simulación se distribuyen al azar en los sitios T de esa celda. Virtualmente cualquier distribución atómica es posible, siempre que tenga un factor de Boltzmann diferente de cero.
2. Se obtiene una nueva configuración de Si (Ge) y Al intercambiando la posición de un átomo Al con la de un átomo Si (Ge) escogido al azar. La elección del átomo de aluminio que se va a intercambiar puede hacerse también al azar, o secuencialmente entre todos los átomos de la celda de simulación. Ambas posibilidades son equivalentes.

3. Se calcula la energía de la configuración inicial y la de la configuración con los átomos de aluminio y silicio escogidos intercambiados. Aquí se pueden presentar dos casos:

a) Si la energía de la nueva configuración del sistema (U_f) es menor que la inicial (U_i), la nueva configuración se conserva, y a partir de ella se calculan los correspondientes promedios de las variables termodinámicas que interesan.

b) Si U_f es mayor que la de la distribución inicial, otros dos casos son posibles. Llamemos $\Delta U = U_f - U_i$, y obtengamos un número aleatorio entre 0 y 1, llamado r . Dependiendo del valor de r :

b.1.) Si $r < \exp(-\Delta U/k_B T)$, se conserva la nueva configuración para obtener promedios.

b.2.) En caso contrario se conserva la configuración inicial y ésta se utiliza para contabilizar los promedios termodinámicos.

4. Se toma como configuración inicial la que se haya conservado y se vuelve al paso 2.

Como se ve fácilmente, el paso de una configuración a otra está determinado únicamente por la diferencia entre las energías de ambas, con lo que el cero de energía elegido no afecta a los resultados obtenidos. En el caso de que sólo se tengan en cuenta los grados de libertad configuracionales (y no la relajación de la red), una elección adecuada del cero puede ahorrarnos bastante tiempo de cálculo (ver apartado 1.3.1.).

Este algoritmo permite intercambiar átomos y obtener configuraciones de equilibrio, tanto para un modelo de *lattice gas* como para otros más complicados en los que sólo se tengan en cuenta magnitudes que dependan únicamente de la distribución atómica. Sin embargo, si queremos permitir desplazamientos de los átomos fuera de sus posiciones de equilibrio, ha de llevarse a cabo otro proceso similar para seleccionar

los movimientos atómicos que se deben aceptar. La única diferencia con el esquema anterior radica en el paso 2, que consiste ahora en intentar cambiar la posición de un átomo de la celda de simulación. Con esta nueva configuración del sistema se calcula la energía en el paso 3. El resto del algoritmo es similar. Llamamos paso de Monte Carlo a un intento o bien de intercambio o bien de desplazamiento de todos los átomos de la celda de simulación (o si permitimos el desplazamiento y el intercambio, al conjunto de ambos).

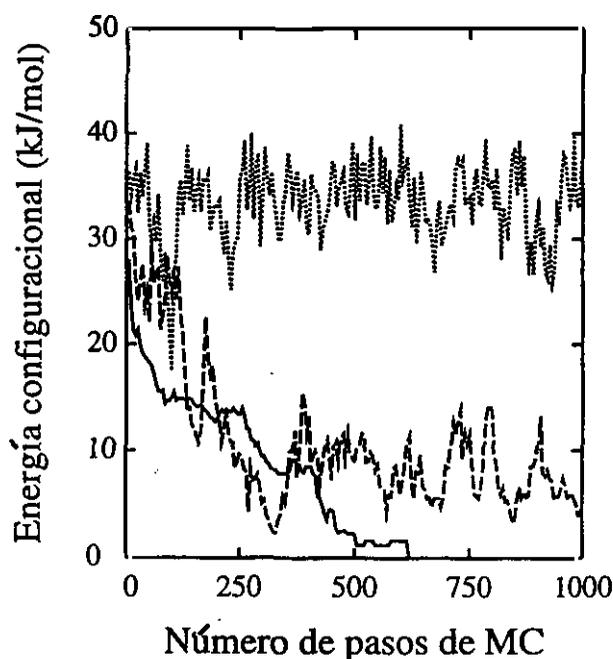


Fig. 1.3. Energía configuracional en función del número de pasos de equilibración en el caso de la ultramarina azul de composición ideal ($\text{Na}_{7.5}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_8\text{S}_{4.5}$). La línea continua representa la equilibración a 300 K; la discontinua, a 650 K, y la punteada, a 850 K. Los resultados están normalizados a una celda de 12 sitios T.

Dado que la configuración con la que se inicia una simulación puede ser cualquiera, es posible que esté muy alejada del equilibrio a la temperatura en cuestión. Una manera de asegurar que la repetición de los pasos descritos antes conduce a configuraciones atómicas de equilibrio es inspeccionar todas las magnitudes calculadas y confirmar que fluctúan en torno a unos valores medios para cada temperatura. Normalmente, para que esto ocurra es necesario realizar un determinado número de pasos hasta llegar

al equilibrio [45,46,63,64]. El proceso mediante el cual se llega a configuraciones de equilibrio a partir de cualquier configuración inicial se denomina equilibración. Este proceso se muestra en la Fig. 1.3, donde se presenta la equilibración para la ultramarina azul a tres temperaturas diferentes (300, 650 y 850 K). En ordenadas se muestra la energía configuracional y en abscisas, el número de pasos de Monte Carlo. Como se puede apreciar, en este sistema y para esta magnitud, la equilibración es relativamente rápida para las tres temperaturas, siendo casi inmediata para la temperatura más alta presentada ($T = 850$ K). El resto de las variables termodinámicas calculadas en la equilibración tiene un comportamiento similar.

Sin embargo, el algoritmo de Metropolis combinado con un proceso de equilibración puede ser insuficiente para asegurar un muestreo eficiente de las configuraciones de equilibrio. En efecto, a temperaturas bajas, el sistema queda atrapado en un mínimo local de energía en lugar de alcanzar el mínimo absoluto. Puede aplicarse entonces la técnica llamada *simulated annealing* [87], que consiste en iniciar las simulaciones a una temperatura mucho mayor que aquella para la cual se van a calcular los promedios termodinámicos. A temperatura más alta podemos muestrear un número más grande de configuraciones, puesto que la expresión $\exp(-\Delta U/k_B T)$ mencionada en el paso b.1. del método de Metropolis toma valores mayores, y aumenta la probabilidad de que las configuraciones propuestas sean aceptadas. Esto hace que el espacio de configuraciones se muestree mejor. Posteriormente, el sistema se va enfriando lentamente hasta llegar a la temperatura en la cual se van a calcular las magnitudes deseadas, confiando en que en los pasos intermedios, la mayor temperatura del sistema permita una mejor exploración del espacio de configuraciones. Cuando éste es particularmente difícil de estudiar (muchos mínimos locales), puede ser conveniente repetir varios procesos de *simulated annealing*, partiendo cada vez de configuraciones diferentes para asegurar que las configuraciones obtenidas a temperaturas bajas son realmente mínimos absolutos.

1.3.2. Simulaciones de Monte Carlo con la red fija

La primera parte de este trabajo (capítulos 2 al 4) está dedicada al estudio del desorden substitucional en tres compuestos diferentes: ultramarina azul, un alu-

minogermanato de sodio y cloro, y chabasitas. En todos ellos se utilizará un modelo de red fija. Con ello queremos indicar que, aunque se permite el intercambio de posiciones de los átomos de aluminio y silicio (o germanio) en los sitios T de la red, no se permite que los átomos se desplacen (las coordenadas de los sitios atómicos son fijas a lo largo de la simulación). Al igual que el resto de los iones de la estructura, los cationes situados fuera del entramado tridimensional (iones sodio y calcio), se mantienen inmóviles a lo largo de la simulación de MC, distribuyéndose aleatoriamente en sus posiciones correspondientes cuando la degeneración del sitio cristalográfico que ocupan es mayor que el número de iones necesario para mantener al cristal eléctricamente neutro. Esto implica que las propiedades vibracionales del sistema no son accesibles. Sin embargo, operar de esta manera reduce mucho el tiempo de cálculo y es para algunos compuestos la única vía posible. En estas simulaciones se empleará el primero de los potenciales dependientes de la distancia descritos antes (apartado 1.2.2.), que incluye únicamente términos de dos cuerpos. No se consideran los términos de tres cuerpos, ya que su principal función es la de ajustar los ángulos entre los diferentes átomos en la estructura, que en una red fija son invariables.

En el esquema práctico del algoritmo de Metropolis dado en el apartado anterior se indica que es necesario calcular las diferencias de energía entre configuraciones y no las energías totales de las configuraciones, lo que permite tomar cualquier cero de energía. Para simplificar los cálculos, se puede hacer la siguiente partición de la energía total, U_t [52]:

$$U_t = U_1 + U_2 + U_3, \quad (1.21)$$

donde U_1 da cuenta de las interacciones entre pares de átomos en los que ninguno de los dos es un ion T. Este término no depende de la distribución de átomos tetraédricos. U_2 incluye las interacciones en las cuales sólo uno de los integrantes del par es un átomo tetraédrico, mientras que U_3 recoge todas las interacciones en las que los dos átomos están en la red de sitios T. Estos dos últimos términos dependen de la ordenación de Si (o Ge) y Al en la estructura. Se calcularán ahora las diferentes particiones de la energía para cada uno de los términos del potencial: término de corta distancia, potencial de Coulomb y energía de polarización de los aniones.

a) Términos de corta distancia.

Estos términos son debidos a la repulsión entre las nubes electrónicas de los iones del cristal y a las interacciones de dispersión entre ellas. Usualmente este tipo de contribuciones sólo se tienen en cuenta para pares anión-anión y catión-anión. La suma de estos términos para todos los pares O-O y O-Cl u O-S da un resultado que no varía al cambiar la distribución de átomos Si y Al en la celda de simulación, y por tanto, no es necesario calcularlo en cada paso de Monte Carlo. Los átomos T son cationes, así pues los términos T-T de corta distancia son despreciables. En la literatura no existen potenciales de corta distancia para las interacciones T-Cl y T-S. Sin embargo, los iones Cl^- del aluminogermanato y S_3^- de la ultramarina se encuentran en sitios cristalográficos tales que la suma de las interacciones debidas a todos los aniones en las cavidades del entramado para cada uno de los iones T depende únicamente de si el ion T es un ion silicio o aluminio, y de su posición. Esto hace que la energía total debida a estos términos dependa únicamente del número de iones silicio y aluminio en la celda de simulación, y no de su distribución. Es decir, puede prescindirse del cálculo de dichas interacciones.

Los únicos términos interesantes son entonces los debidos a los pares Si-O (Ge-O) y Al-O. Se calcula la interacción de cada ion aluminio y cada ion silicio (o germanio) con todos los iones oxígeno situados a una distancia menor del radio de corte para este término, $r_{cut} = 10 \text{ \AA}$. Para agilizar las simulaciones, se calculan ambas interacciones Si-O y Al-O para cada sitio de la red T. Estos términos no varían a lo largo de toda la simulación, puesto que las posiciones atómicas no cambian y las distancias T-O, de las que dependen estos términos, son constantes. Para obtener la energía debida a esta contribución se suman los términos correspondientes a cada uno de los sitios T de la red, teniendo en cuenta si cada sitio está ocupado por un átomo de silicio o de aluminio. Cuando la configuración atómica cambia, se tienen en cuenta los términos correspondientes sin necesidad de recalcularlos.

b) Potencial de Coulomb.

En este caso sólo es necesario tener en cuenta los términos U_2 y U_3 . Para calcular las

interacciones entre pares ij se utiliza el método de Ewald (ver Apéndice I).

b.1) Términos del potencial U_2 . Estos términos son de la forma:

$$U(s, t) = \frac{1}{2} \sum_{s, t} q_s q_t v(s, t) \quad (1.22)$$

donde $v(s, t)$ viene dado por

$$v(s, t) = \sum_{\mathbf{r}_i} \frac{1}{|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_t|} \quad (1.23)$$

El subíndice s indica un átomo no perteneciente a la red de sitios T, y t , iones silicio o aluminio. q_s y q_t son las cargas efectivas de los iones involucrados en la interacción. En el caso de los iones sodio y calcio, tomamos las cargas +1 y +2, respectivamente, y en el de los iones cloruro y S_3^- , -1. Sin embargo, para los cationes situados en sitios T y los aniones oxígeno no se toman cargas formales: se supone que la diferencia entre las cargas de los iones silicio y aluminio es $q_{Si} - q_{Al} = \delta$, con $\delta \leq e$ (e , carga positiva elemental) [52]. Esto es razonable porque se sabe que en los compuestos iónicos los átomos raramente pierden o ganan tantos electrones como indican sus cargas formales [88]. La carga de los iones oxígeno se toma para que el conjunto de la estructura resulte eléctricamente neutra. δ es un parámetro ajustable que se toma de tal manera que las distribuciones de Si (Ge) y Al obtenidas mediante simulación sean lo más parecidas posible a las deducidas mediante técnicas experimentales (^{29}Si o difracción de rayos X).

Los términos U_2 para el potencial de Coulomb pueden calcularse como:

$$U_2 = q_{Si} q_O \sum_{Si} v(Si, O) + q_{Si} q_{Ct} \sum_{Si} v(Si, Ct) + q_{Si} q_{An} \sum_{Si} v(Si, An) + \quad (1.24)$$

$$+ (q_{Si} - \delta) q_O \sum_{Al} v(Al, O) + (q_{Si} - \delta) q_{Ct} \sum_{Al} v(Al, Ct) + (q_{Si} - \delta) q_{An} \sum_{Al} v(Al, An)$$

donde, por ejemplo, $v(Si, O)$ indica el potencial eléctrico creado por todos los iones oxígeno en el sitio correspondiente a cada ion silicio. El sumatorio se extiende a todos los iones silicio de la celda unidad, y lo mismo para cada uno de los seis términos presentes. An y Ct significan anión y catión situados en las cavidades del entramado, respectivamente, y en los compuestos considerados pueden ser Cl^- o S_3^- , y Na^+ o Ca^{2+} . Sustituyendo la carga de los iones aluminio por su valor, $q_{Si} - \delta$, agrupando

términos y definiendo un nuevo cero de energía, llegamos a la expresión (ver Apéndice I):

$$U_2 = -\delta \sum_{Al} q_s v(Al, s), \quad (1.25)$$

donde s representa a los átomos no pertenecientes a la red de sitios T. $v(Al, s)$ indica el potencial creado por todos los iones s sobre cada ion aluminio en la red. De entre todos los términos de potencial con esta forma se han conservado únicamente aquéllos que cambian con la distribución de Si y Al. A efectos prácticos, y dado que las distancias interatómicas no cambian en la simulación, se calcula el término $q_s v(T, s)$ para todos los sitios T de la red, y se suman solamente aquellas contribuciones en las que en el sitio T correspondiente haya un ion aluminio (multiplicadas por δ).

b.2) Términos de tipo U_3 . Estos términos son de la forma:

$$U_3 = \frac{1}{2} \sum_{t1, t2} q_{t1} q_{t2} v(t1, t2), \quad (1.26)$$

donde $t1$ y $t2$ se refieren a cationes tetraédricos. La expresión de v es similar a la dada más arriba. Como en el caso de los términos U_2 , también aquí podemos desdoblar este sumatorio en:

$$U_3 = \frac{1}{2} q_{Si}^2 \sum_{Si} v(Si, Si') + q_{Si} (q_{Si} - \delta) \sum_{Si} v(Si, Al) + \quad (1.27)$$

$$+ \frac{1}{2} (q_{Si} - \delta)^2 \sum_{Al} v(Al, Al').$$

Haciendo el mismo tipo de reordenación que en los términos U_2 llegamos a:

$$U_3 = -q_{Si} \delta \sum_{Al} v(Al, T) + \frac{1}{2} \delta^2 \sum_{Al} v(Al, Al'), \quad (1.28)$$

donde los términos $v(Al, T)$ indican la interacción entre cada uno de los iones T de la estructura y los cationes aluminio de la red. Al igual que en el caso de los términos U_2 , el primer sumando de la parte derecha se calcula para todos los sitios T de la red (es una interacción entre cada sitio de la red T con todos los demás) y en la suma correspondiente a cada configuración se toman únicamente las contribuciones de los sitios T con un átomo de aluminio. El segundo sumando puede evaluarse mediante una matriz en la que aparezcan las interacciones entre todos los pares ij de átomos en sitios T (sin tener en cuenta las cargas). Nuevamente, sólo se considerarán los

términos de esa matriz donde ambos átomos i y j sean iones aluminio.

c) Energía de polarización.

La expresión general para este término energético es [52]:

$$U_P = -\frac{1}{2} \sum_k \alpha_k |\mathbf{E}_k|^2, \quad (1.29)$$

donde

$$\mathbf{E}_k = \sum_s q_s \mathbf{e}^P(k, s), \quad (1.30)$$

con

$$\mathbf{e}^P(k, s) = \frac{\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_s}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_s|^3}. \quad (1.31)$$

\mathbf{E}_k es el campo eléctrico creado en el sitio k por los demás iones de la red. α_k es la polarizabilidad del ion situado en el sitio k . Como hemos dicho más arriba, sólo se calcula este término para los aniones. Los sumatorios se extienden a todos los iones de la red.

El campo eléctrico en el sitio k puede dividirse en cuatro términos:

$$\mathbf{E}_k = q_{\text{Si}} \sum_{\text{Si}} \mathbf{e}^P(k, \text{Si}) + q_{\text{Al}} \sum_{\text{Al}} \mathbf{e}^P(k, \text{Al}) + \quad (1.32)$$

$$+ q_{\text{O}} \sum_{\text{O}} \mathbf{e}^P(k, \text{O}) + q_{\text{An}} \sum_{\text{An}} \mathbf{e}^P(k, \text{An}) + q_{\text{Ct}} \sum_{\text{Ct}} \mathbf{e}^P(k, \text{Ct})$$

donde, por ejemplo, $q_{\text{O}} \sum_{\text{O}} \mathbf{e}^P(k, \text{O})$ indica el campo eléctrico creado por todos los átomos de oxígeno sobre el ion situado en k . Siguiendo un proceso similar al utilizado en el apartado anterior (ver Apéndice I) y conservando únicamente los términos que dependen de la distribución de Si (Ge) y Al se llega a:

$$U^P = \delta \sum_k \alpha_k q_s \sum_s \sum_{\text{Al}} \mathbf{e}^P(k, s) \mathbf{e}^P(k, \text{Al}) - \frac{1}{2} \delta^2 \sum_k \alpha_k \sum_{\text{Al}} \sum_{\text{Al}'} \mathbf{e}^P(k, \text{Al}) \mathbf{e}^P(k, \text{Al}') \quad (1.33)$$

Igual que en el caso de los términos de energía de Coulomb, el término dependiente de δ puede evaluarse para todos los átomos T y calcularse únicamente para aquellos sitios ocupados por iones de aluminio. El segundo sumando puede evaluarse también con ayuda de una matriz similar a la descrita en (b).

El valor de δ depende de la estructura del compuesto y de si éste es un aluminosilicato o un aluminogermanato. Su valor se obtiene mediante comparación de alguna magnitud calculada con su correspondiente valor experimental. Por ejemplo, en el caso de la ultramarina azul, $\delta = 0.26 e$ (e , carga positiva elemental), mientras que para la chabasita $\delta = 0.35 e$. En el caso del germanato de sodio y cloro, $\delta = q_{Ge} - q_{Al} = 0.49 e$.

1.3.3. Simulaciones de Monte Carlo con la red móvil

Como se mencionó en la Introducción, los modelos de red fija pueden dar cuenta de las propiedades del sistema que dependen únicamente de la distribución de los átomos Si y Al en aluminosilicatos, pero a veces pueden ser insuficientes. Este es el caso en los feldespatos sódicos (albitas). Cuando la temperatura aumenta, estos compuestos no sólo sufren fenómenos de orden-desorden que involucran a los átomos tetraédricos, sino que además, a 1250 K se produce una transición de fase de una estructura triclinica a otra monoclinica [2,59]. Esta combinación de fenómenos hace imposible que modelos de red fija, como los descritos en el apartado anterior, den una explicación suficiente de lo que ocurre cuando aumenta la temperatura. Por eso, para dar una explicación razonable de la ordenación de Si y Al en estos materiales, se deben permitir los desplazamientos atómicos.

El muestreo del espacio de fases se lleva a cabo mediante una combinación de dos movimientos distintos. En primer lugar, se intenta desplazar cada uno de los átomos de la celda de simulación en las tres direcciones del espacio una distancia obtenida al multiplicar un número aleatorio a entre -1 y 1 por una magnitud fija r_{max} , que depende del tipo de átomo a mover. Esa distancia r_{max} se escoge de tal manera que la relación entre el número de desplazamientos aceptados y el de desplazamientos totales intentados sea 0.5 [64]. Esta tasa se consigue de una manera relativamente fácil: durante la equilibración se permite que r_{max} varíe para aproximarse a ella. Para ello se calcula la citada relación cada número determinado de pasos y si es diferente de 0.5 se aumentan o disminuyen los valores de r_{max} para que el número de aciertos sea de un 50%. Basta un número reducido de tales escalados para que la relación entre aciertos y movimientos totales permanezca constante. Una vez conseguido esto, las distancias r_{max} no se varían durante el resto de la simulación.

Como la relación entre desplazamientos aceptados y rechazados es fija (0.5), r_{max} debe variar con la temperatura. Por ejemplo, a 250 K, $r_{max} = 0.10$ Å para el sodio y 0.22 Å para el mismo tipo de átomos a 1250 K. Las variaciones con el tipo de átomo son también importantes; a 1000 K r_{max} vale 0.05 Å para los átomos Si y Al, 0.19 Å para los cationes sodio y 0.07 Å para los iones oxígeno. El conjunto de los intentos de desplazar todos los átomos de la celda unidad una vez constituye un paso de MC 'de desplazamiento'.

Después de cada paso 'de desplazamiento' se intenta el intercambio de la posición de cada uno de los átomos de aluminio de la celda de simulación por la de un átomo de silicio escogido al azar, tal y como se ha indicado antes. El conjunto de intentos de intercambiar cada uno de los átomos Al recibe el nombre de paso de MC 'de intercambio'. Debido a la diferencia entre las distancias de equilibrio de los pares Al-O y Si-O (~ 0.15 Å), la mayoría de los intentos de intercambio no se aceptan. Esto es debido a que cuanto mayor sea la diferencia entre las distancias, mayor es la energía necesaria para que el intento de intercambio prospere. Por esta razón, es conveniente que el número de pasos de MC de intercambio sea mayor que el de pasos de desplazamiento, con el fin de obtener distribuciones de equilibrio a cada temperatura estudiada con el mínimo coste computacional. Para obtener una relación adecuada entre el número de pasos de ambos tipos, se hicieron varias pruebas. En ellas se siguió el comportamiento del parámetro de orden a larga distancia en función de dicha relación. Se observó que las magnitudes termodinámicas calculadas no dependen de la relación escogida, utilizándose finalmente una relación 1:25 entre el número de pasos de desplazamiento y de intercambio, con el fin de optimizar el tiempo de cálculo.

El número de intercambios aceptados también varía con T . Para temperaturas menores de 900 K, no se observa en las simulaciones ningún intercambio entre átomos de silicio y aluminio. A 920 K, la temperatura más baja para la que se producen intercambios atómicos, se acepta 1 intercambio de cada 1000. A 1000 K, la relación entre éxitos e intentos totales es de 1 a 500, mientras que a 1380 K, la temperatura más alta considerada, la citada relación es de 1 a 50.

Sin embargo, aparece un problema. Como las simulaciones se han llevado a cabo en el colectivo canónico, el volumen de la celda (y los parámetros de celda, ángulos y distancias) permanece constante a lo largo de cada simulación. Para imitar el comportamiento de expansión térmica de los feldespatos se tomaron celdas diferentes a distintas temperaturas, manteniendo constantes los parámetros de celda a lo largo de cada simulación. Estos parámetros se obtienen a partir de medidas de difracción de rayos X. Sin embargo, no hay refinamientos de rayos X (ni de neutrones) para estructuras de feldespatos en equilibrio térmico en el rango de temperaturas en el que hemos realizado las simulaciones. Esto es debido a que si se parte de configuraciones no equilibradas, para obtener estados de equilibrio a la temperatura correspondiente es necesario romper enlaces Al-O y Si-O, algo bastante difícil. Por ello se tomaron los parámetros de celda de estructuras metastables con los átomos de aluminio y silicio distribuidos prácticamente al azar en la red de sitios T [89]. Al tomar los parámetros de una estructura metastable desordenada, se disminuyen las posibilidades de que los ángulos y distancias de la celda influyan en las propiedades de orden-desorden calculadas. La única posibilidad de evitar esta dependencia de los datos experimentales es hacer simulaciones en las cuales se permita que los parámetros de celda varíen, es decir trabajar en el colectivo isotérmico-isobárico [64], no en el canónico. Desgraciadamente, esto no es posible, por ahora, debido al gran coste computacional requerido.

1.4. Modelos analíticos aproximados

Como se indica en el apartado anterior, ninguno de los modelos elegidos para describir los sistemas que nos ocupan tiene solución analítica exacta. Mediante la simulación de MC pueden obtenerse resultados numéricos, pero también se pueden despreciar los efectos de la correlación entre los átomos para conseguir soluciones analíticas aproximadas. En este trabajo utilizamos varias aproximaciones de este tipo con el fin de compararlas con los resultados de nuestras simulaciones.

1.4.1. Modelo de Bragg-Williams

Es una de las aproximaciones más sencillas para los problemas de orden-desorden [30-32]. Consiste en aplicar un modelo de campo medio a la distribución de dos tipos

de átomos en los nodos de una red. En nuestro caso, la red es la de los sitios T, y los átomos, los de silicio (o germanio) y aluminio. Como todos los modelos de campo medio, el de Bragg-Williams desprecia las correlaciones entre átomos, que sí están consideradas en la simulaciones de Monte Carlo. Por ello, la principal utilidad de estas aproximaciones es analizar el papel de esas correlaciones en los fenómenos de orden-desorden.

En el aluminogermanato estudiado en el capítulo 3 se utiliza un modelo de campo medio aplicado a un modelo de *lattice gas*. La relación entre las fracciones de Ge y Al en la red T es 1. En este esquema, la energía configuracional del sistema se supone proporcional al número de pares Al-Al en la estructura, es decir $U = \epsilon N_p$, donde $N_p = 4Np(1-p)$. p es la fracción de antisitios de aluminio sobre el total de átomos de aluminio, N , y 4 es el número de primeros vecinos en la red de sitios T (un antisitio es un átomo T que no está situado en el lugar que ocuparía en una distribución completamente ordenada). El número de configuraciones compatibles con un valor dado de p es [29]:

$$\Omega = \left(\frac{N!}{[(1-p)N]!(pN)!} \right)^2 \quad (1.34)$$

La entropía se obtiene entonces mediante la fórmula de Boltzmann, $S_c = k_B \ln \Omega$. A partir de ella y de la energía configuracional se obtiene la energía libre, $F_c = U - k_B T \ln \Omega$, que se minimizará con respecto al parámetro p para obtener el número de antisitios de aluminio en equilibrio, p_e , a cada temperatura T . Usando la aproximación de Stirling para los factoriales, se llega a la siguiente ecuación para p_e :

$$2\epsilon(1 - 2p_e) = k_B T \ln \frac{1 - p_e}{p_e} \quad (1.35)$$

A partir del valor de p_e obtenido para cada temperatura pueden derivarse las variables estructurales y termodinámicas del sistema. Por ejemplo, el número de pares Al-Al es $4Np_e(1 - p_e)$, y la entropía se obtiene substituyendo el valor de p_e en la expresión de Ω dada más arriba y tomando el logaritmo.

1.4.2. Modelo de defectos independientes

El modelo de Bragg-Williams no es la única aproximación posible de campo medio. En el aluminogermanato estudiado en el capítulo 3, la relación entre las fracciones

molares de Ge y Al es 1, lo que implica que la presencia de un antisitio de aluminio conlleva la existencia de otro antisitio de germanio. La asociación de varios de estos antisitios crea un defecto. Los tres defectos con menor energía aparecen en la Fig. 2.7 (capítulo 2), llamados allí *A*, *B* y *C*. (Son los mismos que en la ultramarina porque ambos compuestos son isoestructurales. Para más detalles consultar el capítulo 2). El modelo desarrollado aquí trata de obtener las concentraciones de tales defectos en el equilibrio suponiendo que no hay interacción entre ellos (bajas concentraciones de defectos). Por eso, en adelante se le nombrará como modelo de defectos independientes (DI).

Se define la concentración de cada tipo de defectos Y_X ($X = A, B, C$) como la relación entre su número y el número de átomos Al en la celda de simulación. La energía configuracional de una distribución en la que hay únicamente defectos de tipo X es $U_X Y_X N$, donde U_X es la energía necesaria para crear un defecto de este tipo a partir de una configuración ordenada en la que los átomos de distinto tipo alternan en la estructura. Las degeneraciones dependen del tipo de defecto en cuestión. Así:

$$\Omega_A = 4^N \frac{N!}{[(1 - Y_A)N]!(Y_A N)!} \quad (1.36)$$

$$\Omega_B = \left(\frac{N!}{[(1 - Y_B)N]!(Y_B N)!} \right)^2 \quad (1.37)$$

$$\Omega_C = \frac{N!}{[(1 - Y_C)N]!(Y_C N)!} \quad (1.38)$$

A partir de estas degeneraciones se puede, de igual manera que antes, definir una energía libre configuracional para cada tipo de sitio, $F_X = U_X Y_X N - k_B T \ln \Omega_X$. Minimizando con respecto al parámetro desconocido, Y_X , se obtienen las fracciones de antisitios en equilibrio:

$$Y_A = \frac{4}{4 + \exp(U_A/k_B T)} \quad (1.39)$$

$$Y_B = \frac{1}{1 + \exp(U_B/2k_B T)} \quad (1.40)$$

$$Y_C = \frac{1}{1 + \exp(U_C/k_B T)} \quad (1.41)$$

Los valores de U_A , U_B y U_C se obtienen a partir de las simulaciones que incluyen potenciales de larga distancia, y son 51.2 kJ/mol, 77.8 kJ/mol y 49.3 kJ/mol, respectivamente para el aluminogermanato estudiado en el capítulo 3. En esencia, este

modelo de defectos independientes (DI) es otra aproximación de campo medio, pero a diferencia del modelo de Bragg-Williams, tiene en cuenta en parte las correlaciones entre antisitios. Por ejemplo, U_C es la energía necesaria para crear cuatro pares Al-Al precisamente en las posiciones relativas características del sitio C (ver Fig. 2.7), y lo mismo puede decirse de los demás defectos.

1.5. Parámetros de orden

Dado que el objeto de la presente memoria es un estudio del desorden substitucional en aluminosilicatos y aluminogermanatos, es necesario disponer de magnitudes que cuantifiquen este desorden. En general, un parámetro de orden es cualquier variable que tome el valor cero cuando el sistema esté totalmente desordenado, y un valor máximo (o mínimo), cuando esté completamente ordenado. Pueden definirse parámetros de orden distintos dependiendo del tipo de orden y del sistema a estudiar.

1.5.1. Parámetros de orden a larga distancia

El concepto de orden a larga distancia está ligado al concepto de subred [29]. En el caso de los aluminosilicatos, una subred es un subconjunto de sitios de la red T regularmente dispuestos. En las redes T de la ultramarina, del aluminogermanato con entramado de sodalita, y de la chabasita, pueden definirse dos subredes, llamadas por convenio T_1 y T_2 , de tal manera que los átomos de cada subred tengan sus cuatro primeros vecinos situados en la otra. Así cada subred contiene la mitad del total de sitios T. Cuando existe orden a larga distancia, la mayoría de los átomos de aluminio están situados en una de estas subredes, dejando la otra ocupada por átomos de silicio (o germanio). Esta idea se puede cuantificar mediante el parámetro L definido por [90]:

$$L = \frac{|\langle N_1 - N_2 \rangle|}{N} \quad (1.42)$$

donde N es el número de átomos Al en la celda de simulación, y N_1 y N_2 son el número de átomos de aluminio situados en las subredes T_1 y T_2 , respectivamente. Las barras verticales indican valor absoluto, y los paréntesis angulares, promedio sobre todas las configuraciones obtenidas en las simulaciones de Monte Carlo a una temperatura dada. El parámetro L toma el valor +1 cuando el orden a larga distancia es perfecto,

y 0 cuando tal orden no existe. Cuando $L = 0$, los átomos de aluminio ocupan las dos subredes con la misma probabilidad.

El caso de las albitas tratadas en el capítulo 5 de esta memoria es algo diferente. Para ellas, la relación entre las fracciones molares de Si y Al es 3. Además, en este compuesto existen cuatro sitios T cristalográficamente diferentes, llamados T10, T1m, T20 y T2m, todos ellos con la misma multiplicidad. A bajas temperaturas, todos los átomos Al se encuentran en la subred T10. Una medida del orden a larga distancia se obtiene mediante el parámetro Y , definido como [91]:

$$Y = \frac{N_{T10} - N_{resto}/3}{N}, \quad (1.43)$$

donde N_{T10} es el número de iones aluminio situados en los sitios T10 y N_{resto} es el número de átomos Al en los otros sitios T. Cuando el orden a larga distancia es completo, $Y = 1$, mientras que cuando los iones aluminio se hallan repartidos con igual probabilidad en todos los sitios T, $Y = 0$, y no hay orden a larga distancia.

1.5.2. Parámetros de orden a corta distancia

A diferencia del caso anterior, el orden a corta distancia está relacionado con qué tipo de átomos son los primeros (o segundos) vecinos de un ion determinado en la red de sitios T. Para cuantificar este tipo de orden se pueden emplear cantidades como el número de pares Al-Al o el número de tríadas Al-Si-Al. Además, pueden usarse otros parámetros, tales como funciones de correlación entre sitios [33,92]. Así, para la correlación entre primeros vecinos T se define el parámetro de orden S_1 dado como:

$$S_1 = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_{pv} \quad (1.44)$$

donde σ_i y σ_j son etiquetas que se asignan a cada sitio de la red T y toman el valor +1 cuando el sitio en cuestión está ocupado por un ion aluminio y -1 cuando está ocupado por un ion silicio. Los paréntesis angulares indican el promedio sobre todos los pares de primeros vecinos (pv) ij en la red T. Cuando la relación entre las fracciones molares de Si (o Ge) y Al es 1 y el orden a corta distancia es completo, S_1 toma el valor -1, mientras que cuando los átomos Si (o Ge) y Al se distribuyen al azar en la red de sitios T su valor es 0. El número de pares Al-Al y el parámetro S_1 están

relacionados linealmente (ver ecuación 2.8 en el capítulo 2).

Análogamente, se puede definir un parámetro que mide la correlación en la ocupación de los segundos vecinos (*sv*) T, al que se llamará S_2 :

$$S_2 = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_{sv} \quad (1.45)$$

Para una relación entre fracciones molares de Si y Al de 1, a una distribución con alternancia perfecta entre átomos de silicio y aluminio en la red T, le corresponde un valor $S_2 = +1$, mientras que para una distribución aleatoria, $S_2 = 0$.

1.5.3. Funciones de distribución radial

Las funciones de distribución radial, f.d.r. o $g(r)$, dan información acerca de la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia r de otro átomo dado [62]. Son, por tanto, independientes de la orientación relativa del par de átomos que se considera. Ambos átomos pueden ser de la misma especie o de especies diferentes. Estas magnitudes se utilizarán para estudiar el cambio de las posiciones atómicas relativas en función del desorden substitucional.

Estas funciones se definen para cada tipo de pares de átomos $\alpha\beta$ presentes en el compuesto. Para calcularlas se obtiene primero el número de pares de un determinado tipo (por ejemplo Al-O), cuyos átomos se encuentren a una distancia entre $r - dr$ y $r + dr$, y se divide por el volumen comprendido entre dos esferas con esos radios. La f.d.r. se define como la relación entre este cociente y la densidad de iones β en la celda de simulación. Dado que para mejorar la estadística se suele promediar para todos los iones α en la celda unidad, la expresión general para la función de distribución radial, $g(r)_{\alpha\beta}$, es [62]:

$$g(r)_{\alpha\beta} = \frac{\sum_{\alpha} N_{\alpha\beta}}{4\pi/3[(r + dr)^3 - (r - dr)^3]\eta N_{\alpha}}, \quad (1.46)$$

donde $g(r)_{\alpha\beta}$ indica la función de distribución radial del par $\alpha\beta$, $N_{\alpha\beta}$ es el número de átomos de tipo β situados a una distancia entre $r + \delta r$ y $r - \delta r$ de un átomo α . η es la densidad de átomos de tipo β en la celda unidad y N_{α} es el número de iones α en la celda de simulación.

Esta definición implica que cuando no existe correlación entre los pares considerados, la función de distribución radial toma el valor 1, como ocurre para distancias grandes. Sin embargo, cuando r es menor que la suma de los radios efectivos de los iones del par considerado, la función de distribución radial correspondiente toma el valor 0. En el intervalo entre ambas distancias, el comportamiento de la función de distribución da información importante acerca de la estructura del material. Así como para un líquido la f.d.r no se anula nunca para distancias mayores que la suma de los radios atómicos del par, en los sólidos existen intervalos de distancias en los que la f.d.r. se anula, como consecuencia de la mayor rigidez de su estructura [64].

En los problemas de desorden substitucional, se puede definir una función de correlación entre sitios de una red dada (la red T en nuestro caso), de forma similar a la función de distribución radial $g(r)_{\alpha\beta}$ pero en función de una variable discreta n (un entero que indica la distancia entre sitios: $n = 1$ para primeros vecinos; $n = 2$ para segundos vecinos, etc). Por similitud con 1.46, tenemos ahora:

$$g(n)_{\alpha\beta} = \frac{\sum_{\alpha} N_{\alpha\beta}}{\eta_{\beta} N_n N_{\alpha}} \quad (1.47)$$

donde $N_{\alpha\beta}$ es el número de átomos de tipo β que son n -ésimos vecinos de un átomo α ; η_{β} es la fracción de átomos de tipo β en la red T, y N_n es el número de sitios n -ésimos vecinos de un sitio dado. Para una distribución atómica aleatoria se tiene $g(n)_{\alpha\beta} = 1$ para todos los valores de α , β y n . La función $g(n)_{\alpha\beta}$ se usará en particular para el caso en que ambos átomos α y β sean Al (ver capítulo 4).

1.6. Cálculo de magnitudes termodinámicas

Las magnitudes termodinámicas que se calculan en esta memoria son la energía, la entropía, el calor específico y la energía libre. La energía se obtiene directamente de la simulación, mientras que para el calor específico (c_v) y la entropía hay que hacer cálculos un poco más elaborados. Por ejemplo, el calor específico es la derivada de la energía con respecto a la temperatura. Pero en el colectivo canónico, usado para los cálculos de esta memoria, c_v puede expresarse también como [62]:

$$c_v = \frac{(\Delta U)^2}{k_B T^2} \quad (1.48)$$

donde ΔU representa las fluctuaciones de la energía a lo largo de la trayectoria de Monte Carlo. Es decir:

$$(\Delta U)^2 = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 \quad (1.49)$$

donde, como antes, los paréntesis angulares indican promedio sobre toda la trayectoria, para una determinada temperatura. A partir del calor específico puede obtenerse la entropía a través de la expresión [93]:

$$S_c(T) = S_c^0 + \int_{T_0}^T \frac{c_v}{T'} dT' \quad (1.50)$$

donde $S_c(T)$ representa la entropía a la temperatura T . S_c^0 es el valor de la entropía en el estado de referencia. Cabe destacar que para que esta manera de calcular $S_c(T)$ sea válida, es necesario que el volumen de la celda de simulación permanezca constante para todas las temperaturas. Como se ha indicado antes, en el caso de la albita esto no se así: aunque para cada temperatura los parámetros de celda sean constantes, varían de una temperatura a otra. Por ello, con el modelo utilizado no pueden obtenerse ni la energía libre ni la entropía del sistema. Una vez calculadas la energía y la entropía, la energía libre configuracional se obtiene mediante la expresión $F_c = U - TS_c$.

2. ULTRAMARINAS

2.1. Descripción del compuesto

La ultramarina azul es el análogo sintético del mineral lazurita (llamado también lapislázuli) [8,9,94]. Ambos aluminosilicatos tienen el mismo entramado tridimensional (cationes en sitios T y átomos de oxígeno) que el mineral sodalita [10-12]. Haciendo abstracción de los iones oxígeno y de los situados fuera del entramado, se puede considerar una estructura simplificada de estos compuestos formada por la yuxtaposición en las tres dimensiones del espacio de cuboctaedros en cuyos vértices se encuentran los átomos T (Si y Al, ver Fig. 2.1). En la estructura completa, los iones oxígeno se encuentran aproximadamente a medio camino entre dos vértices (ver Fig. 0.1). Como en el resto de los tectosilicatos, cada átomo T está rodeado de cuatro átomos O que son sus primeros vecinos en la red completa y de cuatro átomos en la red simplificada que incluye únicamente los sitios T. Los demás iones del compuesto están en el interior de los cuboctaedros. Los aniones se localizan en el centro del cuboctaedro, mientras que los cationes (normalmente cationes sodio) se sitúan en los vértices de un tetraedro cuyo centro coincide con el centro geométrico de la celda unidad [8].

La importancia de las ultramarinas y de la lazurita radica en que son excelentes pigmentos para pinturas [5,8,9]. El color obtenido depende del tipo de aniones presentes en el interior de los cuboctaedros. El azul característico del lapislázuli y de la ultramarina azul se debe a aniones S_3^- [5,8,95-98], pero la introducción adicional de otros grupos diferentes en la estructura proporciona un gama de colores que va desde el verde al rojo [95-98]. En esta memoria se trata específicamente la ultramarina azul.

Los aniones S_3^- , que hacen interesante a este compuesto desde el punto de vista de las aplicaciones prácticas, también determinan el método de síntesis. Estos iones son inestables en medio acuoso, lo que hace inviable una síntesis hidrotermal [9,20]. En lugar de ello, las ultramarinas se obtienen pirolíticamente, lo que supone que la temperatura de síntesis ($T > 1000$ K) [99-101] es mucho mayor. Esto es importante porque las propiedades configuracionales (las asociadas a la distribución de Si y Al en el compuesto) van a depender de la citada temperatura. Además veremos que los aniones altamente polarizables situados fuera del entramado también influyen en el

proceso de desorden de los átomos de Si y Al de la estructura.

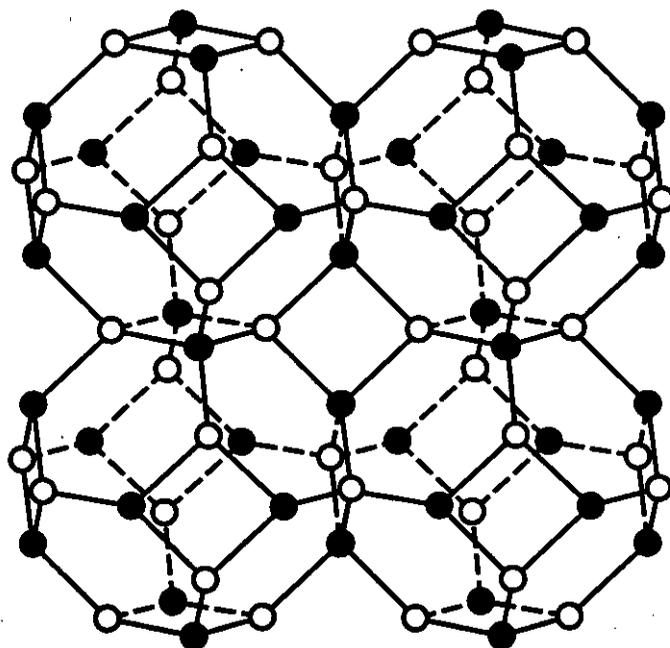


Fig. 2.1. Esquema de la estructura de la ultramarina azul que incluye solamente los iones T. Los puntos negros representan iones aluminio y los blancos, iones silicio. Los iones oxígeno, situados aproximadamente a mitad de camino entre dos iones T, no se muestran para simplificar la figura. Los demás iones están situados dentro de los cubo-octaedros.

2.2. Antecedentes experimentales

Klinowski y colaboradores [9] repararon en las propiedades anómalas de las ultramarinas desde el punto de vista del desorden substitucional. La fórmula estequiométrica ideal de la ultramarina azul por celda unidad es $\text{Na}_{7.5}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_8\text{S}_{4.5}$ [8,9], coincidiendo esta celda con uno de los cubo-octaedros mencionados anteriormente. Dado que los átomos de azufre se encuentran en grupos de tres, en promedio hay 1.5 aniones S_3^- por celda unidad. Klinowski y colaboradores estudiaron un compuesto con composición ligeramente diferente a la ideal, con una relación entre las fracciones molares de Si y Al, que llamaremos χ , de 1.11.

Este compuesto fue caracterizado por RMN de ^{29}Si , técnica que permite obtener

información cuantitativa acerca de los diferentes entornos de los átomos de silicio en la red T. Se obtuvo también un espectro de RMN de ^{27}Al , pero, aunque resultó ser más ancho que los correspondientes a estructuras ordenadas, no presenta la resolución necesaria para distinguir los diferentes entornos atómicos [8]. Para la composición ideal, $\chi = 1$, y en un compuesto en el que no haya átomos de aluminio en tetraedros contiguos, se espera una única señal en los espectros de RMN de ^{29}Si , la correspondiente a un ion silicio rodeado de cuatro iones aluminio. En este caso es fácil saber si se viola la regla de Loewenstein: esto se produce cuando aparece más de una señal en los correspondientes espectros de RMN.

En el caso que nos ocupa, χ es levemente mayor que uno y el problema es algo más complicado, puesto que en los espectros de RMN de ^{29}Si se pueden presentar varios picos correspondientes a los distintos entornos de silicio, aun en el caso en el que se respete la regla de Loewenstein. Sin embargo, el análisis de los espectros de RMN permite saber si se cumple esta regla o no merced al siguiente razonamiento [41]. Sean I_k las intensidades relativas de cada una de las señales en el espectro ($k = 0, 1, 2, 3, 4$). Se define el primer momento del espectro (número medio de iones aluminio que rodean a cada ión silicio) como el sumatorio:

$$M_1 = \frac{1}{I_{tot}} \sum_{k=0}^4 k I_k \quad (2.1)$$

donde k indica el número de iones aluminio vecinos de cada átomo de silicio e I_{tot} es la suma de las intensidades relativas de las distintas señales del espectro. Llamemos N_p al número de pares Al-Al, y N al número de átomos de aluminio. N_T será el número de átomos tetraédricos en la muestra. Las fracciones $x = N/N_T$ y $x_1 = N_p/N_T$ serán las densidades de iones aluminio y de pares Al-Al en la red de sitios T, respectivamente. Por cada par Al-Al hay dos átomos de aluminio que tienen por vecino otro ion aluminio, y así todos los átomos de aluminio del material tienen un total de $2N_p$ vecinos Al. Como cada ion aluminio tiene 4 vecinos T, el número de pares Si-Al es $4N - 2N_p$. La relación entre el número de pares Si-Al y el número total de átomos de silicio es entonces:

$$\frac{4N - 2N_p}{N_T - N} = M_1 \quad (2.2)$$

Dividiendo numerador y denominador del primer miembro por N_T y reordenando

términos se tiene:

$$x_1 = 2x - \frac{1}{2}(1-x)M_1 \quad (2.3)$$

Si se cumple la regla de Loewenstein, $x_1 = 0$, y entonces:

$$M_1 = \frac{4x}{1-x} = \frac{4}{\chi} \quad (2.4)$$

relación obtenible fácilmente a partir de los datos experimentales de RMN, y de la que podemos deducir si en el compuesto que nos ocupa existen pares Al-Al [102]. En el material analizado por Klinowski, el número de pares Al-Al es bastante grande, aproximadamente 5.2 por celda unidad, es decir se produce una violación clara de la regla de Loewenstein. Existe además otro dato adicional para sostener esta hipótesis: si la distribución de Si y Al fuera ordenada, deberían existir dos sitios cristalográficos diferentes para los iones silicio y aluminio, cosa que no se ha observado [8]. La presencia de pares Al-Al es un fenómeno bastante raro, ya que todos los compuestos en los que se ha podido determinar la distribución de silicio y aluminio en la red de sitios T obedecen la regla de Loewenstein. A continuación se presentan las simulaciones de Monte Carlo llevadas a cabo para tratar de establecer las posibles causas de este comportamiento. Se analizarán dos composiciones diferentes, las correspondientes a $\chi = 1.11$ y $\chi = 1$.

2.3. Composición $\text{Al}_{5.67} \text{Si}_{6.33}$ ($\chi = 1.11$)

2.3.1. Condiciones de la simulación

La celda de simulación utilizada está compuesta por 27 celdas unidad dispuestas formando un cubo de $3 \times 3 \times 3$ celdas. Se comprobó previamente que celdas de simulación más grandes no mejoraban los resultados obtenidos. Como se menciona anteriormente, Klinowski y colaboradores [9] estudiaron la composición $\chi = 1.11$, para la que obtuvieron una violación de la regla de Loewenstein. Cuando $\chi = 1.11$, la composición de la celda de simulación es $\text{Na}_{193.5} \text{Si}_{171} \text{Al}_{153} \text{O}_{648} \text{S}_{121.5}$. Como se indica en el capítulo anterior, se emplea un modelo de red fija con un potencial interatómico que consta de tres términos: uno repulsivo de corta distancia, un término de energía de Coulomb y otro de polarización de los iones. Se verá que este modelo es suficiente para explicar la presencia de pares Al-Al. Las coordenadas atómicas se tomaron de la

referencia [8], donde fueron obtenidas mediante difracción elástica de neutrones (ver Tabla 2.I). Sin embargo, usando este refinamiento, obtenemos unas distancias entre los átomos de azufre demasiado cortas (aproximadamente 1.0 Å) para corresponder a un enlace real S-S. Por ello, aunque se sitúan los átomos S en las posiciones '12 e' del grupo espacial $I\bar{4}3m$, se hace de tal manera que la distancia entre ellos es 2.1 Å, más realista para un enlace S-S. Los átomos de sodio fueron distribuidos al azar sobre sus correspondientes sitios cristalográficos.

TABLA 2.I. Coordenadas reducidas de la ultramarina azul tomadas de la referencia [8]. Corresponden al grupo espacial $I\bar{4}3m$, cúbico ($a = 9.0338$ Å).

Especie	x	y	z
Si	0.25	0.50	0.0
Al	0.25	0.50	0.0
O	0.350	0.350	0.018
Na	0.182	0.182	0.182
S	0.079	0.0	0.0

Para realizar las simulaciones es necesario conocer además las polarizabilidades aniónicas. El valor tomado para el O^{2-} es 1.984 \AA^3 [78], mientras que el valor correspondiente a los iones S_3^- es desconocido. Esta polarizabilidad ha sido estimada sumando los valores de dos átomos de azufre neutros [103] y un ion S^- . Esta última tampoco se conoce, y se obtuvo como el promedio entre las polarizabilidades de un átomo neutro y de un ion S^{2-} [29]. El resultado final es un valor de 3.9 \AA^3 por cada uno de los átomos de azufre del ion S_3^- . Puesto que este valor es aproximado, se realizaron diversas pruebas para ver la influencia que esa incertidumbre tiene en las distribuciones de Si y Al, llegando a la conclusión de que incluso variaciones de un 20% en la polarizabilidad del ion S_3^- no afectan a la ordenación de los átomos tetraédricos.

Un parámetro indeterminado a priori es δ ($\delta = q_{Si} - q_{Al}$), del cual dependen los términos de interacción a larga distancia. En cálculos similares descritos en la literatura [52-54], este parámetro se ha obtenido mediante la comparación de las distribuciones de Si y Al teóricas y las deducidas de datos experimentales a una o varias

temperaturas. Se elige el valor de δ para el cual las discrepancias sean mínimas. Las magnitudes configuracionales dependen de la temperatura de síntesis, que en este caso no se conoce con precisión, haciendo difícil la comparación directa entre simulación y experimento. Por ello el valor de δ utilizado para la ultramarina azul es el de la zeolita A, un aluminosilicato con estructura parecida. Para este compuesto se obtuvo un valor de $\delta = 0.26 e$ (e , unidad elemental de carga positiva) [54], a partir de la comparación de los resultados de las simulaciones de MC con los espectros de RMN de ^{29}Si para un amplio rango de composiciones (desde $\chi = 3$ hasta $\chi = 1$).

Con el fin de disminuir la probabilidad de que el sistema quedara confinado en estados metastables, se utilizó la técnica de *simulated annealing*, descrita en el capítulo 1 [87]. En este caso, se parte de temperaturas en torno a 2500 K, para enfriar lentamente hasta el intervalo entre 1800 y 100 K, en el cual se analiza la distribución de Si y Al. En cada una de las temperaturas simuladas se llevan a cabo 10^5 pasos de Monte Carlo, cada uno consistente en el intento de intercambio de cada uno de los átomos de aluminio de la celda de simulación por un Si escogido al azar. Los primeros 5000 pasos se emplean para la equilibración del sistema. Los resultados obtenidos no varían apreciablemente aunque se aumente el número de pasos de Monte Carlo o se utilicen celdas de simulación mayores.

2.3.2. Resultados de la simulación

Como se indicó anteriormente, se pretende conocer las razones de la violación de la regla de Loewenstein en la ultramarina. Los dos hechos por los que este compuesto es diferente de la mayoría de los aluminosilicatos, en los que esta regla se cumple, son la alta temperatura de síntesis y la presencia de aniones muy voluminosos en las cavidades del entramado. Por tanto, se analizará la influencia que estos dos factores tienen en la distribución de los iones silicio y aluminio en la red de sitios T.

2.3.2.1. Comparación con los resultados de RMN de ^{29}Si

Para ver la influencia de la temperatura de síntesis en la distribución atómica, comparamos las fracciones relativas de átomos de silicio rodeados de n átomos de

aluminio con las obtenidas por espectroscopía de RMN de ^{29}Si [9]. En la Tabla 2.II se presentan las abundancias relativas de cada uno de los entornos de Si (un ion silicio rodeado de n iones aluminio) deducidas del espectro de RMN y las obtenidas mediante simulaciones de MC a varias temperaturas. Aunque no se conoce bien la temperatura hasta la que la estructura de la ultramarina es estable, en compuestos con el mismo entramado tridimensional existen datos que permiten suponer que ésta es de al menos 1600 K [104,105], que es la temperatura más alta a la cual se calculan los espectros de RMN.

TABLA 2.II. Poblaciones relativas de cada entorno de Si obtenidas por RMN de ^{29}Si y por simulaciones de MC a las temperaturas indicadas. Los datos experimentales se han tomado de la referencia [9]. Los datos para cada temperatura se normalizan a la unidad.

Entorno	RMN de ^{29}Si	650 K	800 K	1000 K	1200 K	1600 K
Si(4 Al)	0.074	0.608	0.289	0.193	0.153	0.117
Si(3 Al)	0.286	0.239	0.351	0.357	0.344	0.320
Si(2 Al)	0.302	0.072	0.248	0.308	0.331	0.352
Si(1 Al)	0.201	0.044	0.092	0.121	0.145	0.176
Si(0 Al)	0.138	0.036	0.021	0.022	0.027	0.036

Sin necesidad de análisis alguno puede observarse que la discrepancia entre las poblaciones deducidas a partir de los espectros de RMN y las obtenidas a partir de las distribuciones de equilibrio calculadas va disminuyendo al aumentar la temperatura. Esta diferencia se ha cuantificado mediante el parámetro R dado por:

$$R^2 = \frac{1}{5} \sum_{k=0}^4 (I_k^c - I_k^e)^2 \quad (2.5)$$

donde I_k^c son las fracciones de Si calculadas y I_k^e son las derivadas del experimento, ambas normalizadas a la unidad.

La variación del parámetro R con la temperatura de simulación se representa en la Fig. 2.2. Los círculos negros son los resultados de la simulación de MC. Como puede verse, a temperaturas menores de 600 K, R es considerablemente grande, y en torno a esa temperatura, se produce un descenso brusco de este parámetro R . Para

temperaturas mayores de 900 K, la discrepancia entre los valores experimentales y calculados es prácticamente constante. El valor de R correspondiente a una distribución aleatoria de Si y Al se indica con una línea discontinua ($R = 0.063$). Esta discrepancia es del mismo orden que la obtenida en nuestras simulaciones a $T > 1200$ K. El valor de las intensidades relativas, I_k , correspondientes a una distribución aleatoria puede calcularse asignando una distribución binomial a las probabilidades de los distintos entornos de los iones silicio. La expresión es:

$$I_k = \frac{4!}{(4-k)!k!} x^k (1-x)^{4-k} \quad (2.6)$$

donde x es la fracción atómica de iones aluminio en los sitios T; en este caso, $x = 0.47$.

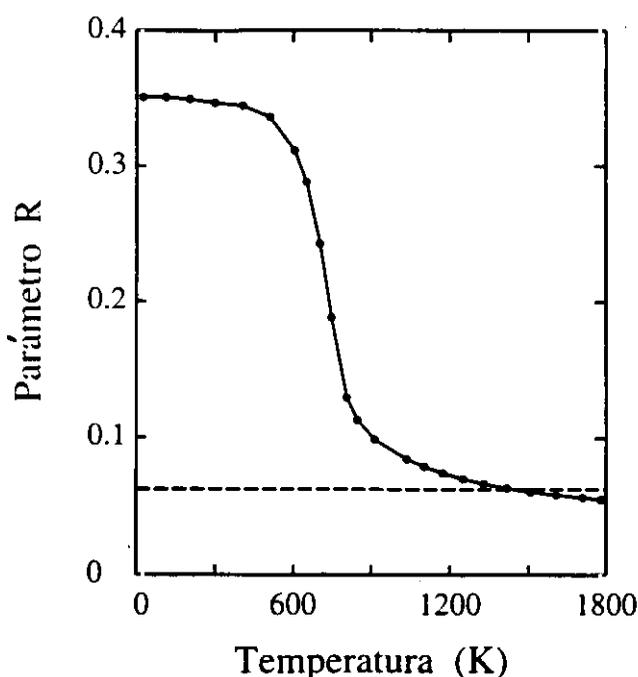


Fig. 2.2 Parámetro R que cuantifica la diferencia entre las poblaciones de los entornos de Si obtenidas por RMN de ^{29}Si y las calculadas para diferentes temperaturas. La línea discontinua indica el valor de R para una distribución aleatoria de Si y Al sobre la red de sitios T.

Dado que la diferencia entre los valores experimentales y calculados es mínima para temperaturas superiores a 1200 K y el compuesto se ha sintetizado a temperaturas altas, podemos concluir que la distribución de Si y Al corresponde a un estado

metastable característico de temperaturas mucho más altas que la temperatura ambiente. El material puede permanecer en este estado durante mucho tiempo, puesto que para pasar de una distribución atómica desordenada a otra con los átomos Si y Al ordenados es necesario romper enlaces Si-O y Al-O, lo que resulta bastante difícil a bajas temperaturas. Por tanto, la violación de la regla de Loewenstein se debe en principio, a la alta temperatura de síntesis de este material.

2.3.2.2. Orden a corta distancia

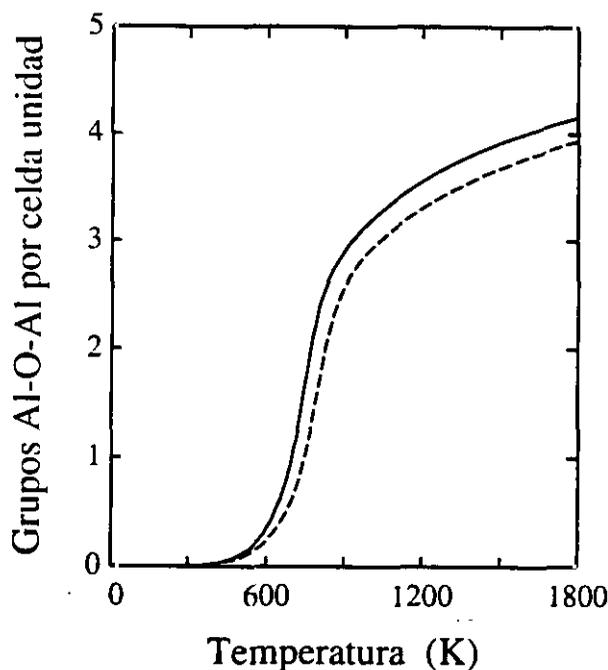


Fig. 2.3. Número de pares Al-Al (o grupos Al-O-Al) en función de la temperatura para una celda unidad con 12 sitios T. La línea continua indica los resultados de las simulaciones que incluyen los términos de la energía de polarización debida a los iones S_3^- , y la discontinua, los resultados obtenidos cuando se desprecia tal efecto.

Para ver que efectivamente se viola la regla de Loewenstein, se calcula el número de átomos de aluminio que tienen como vecinos otros iones aluminio en la red de sitios T, es decir, el número de grupos Al-O-Al (pares Al-Al) en función de la temperatura. Estos resultados vienen dados por la línea continua en la Fig. 2.3. Otro aspecto característico de este compuesto es la presencia de los iones S_3^- en las cavidades de

los cuboctaedros. Con el fin de analizar la influencia que la alta polarizabilidad de estos iones tiene en el grado de desorden substitucional de Si y Al, se llevaron a cabo simulaciones en las que no se consideró la polarización de los grupos S_3^- . Los datos obtenidos están representados por la línea discontinua. El número de grupos Al-O-Al está expresado por celda unidad del compuesto (12 sitios T, un cuboctaedro).

Estos resultados están en la misma línea y amplían los presentados en la Fig. 2.2. Para temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, las distribuciones de equilibrio no contienen pares Al-Al. Sin embargo, para $T > 400$ K aparecen grupos Al-O-Al en número creciente con la temperatura. En ambos modelos, el que incluye la polarización de los iones S_3^- y el que no la tiene en cuenta, se obtiene un aumento brusco del número de pares Al-Al entre 600 y 900 K, seguido de un ascenso más suave hasta 1800 K, máxima temperatura analizada. Se observa también que la curva correspondiente al modelo en el que no se considera la polarización de los iones S_3^- queda por debajo de la otra. Es decir, que la polarización de estos iones favorece la existencia de un mayor número de uniones Al-O-Al. Sin embargo, esta influencia en la aparición de grupos Al-O-Al no es tan importante como la de la temperatura.

El número de pares Al-Al es una medida del orden a corta distancia. En una distribución completamente ordenada a corta distancia, cada átomo de aluminio está rodeado de cuatro átomos de silicio: no hay, por tanto, pares Al-Al. Si por el contrario, la distribución es aleatoria, el número de pares Al-Al viene dado por $N_p = 2N_T x^2$, donde $x = N/N_T$ (N , número de átomos de aluminio, N_T , número de átomos T). En nuestro caso, para $x = 0.47$, el número de pares Al-Al por celda unidad es 5.3. En las simulaciones de MC a 1800 K obtenemos aproximadamente 4 pares Al-Al/celda unidad, lo cual indica que todavía existe un grado apreciable de orden a corta distancia.

2.3.2.3. Orden a larga distancia

Para completar el estudio de las variables configuracionales para $\chi = 1.11$, se calculó el grado de orden a larga distancia en función de la temperatura, y se ha cuantificado por medio del parámetro L , definido en el capítulo anterior. Este parámetro

toma el valor 1 para una distribución completamente ordenada a larga distancia, y 0, para una distribución de Si y Al sin este tipo de orden. La dependencia de L con la temperatura se representa en la Fig. 2.4. Como en el caso del orden a corta distancia, se muestran los datos para el modelo que tiene en cuenta la polarización de los iones S_3^- , y para el que no la tiene en cuenta. Los resultados para el primero de ellos se representan mediante círculos negros y para el segundo mediante cuadrados negros.

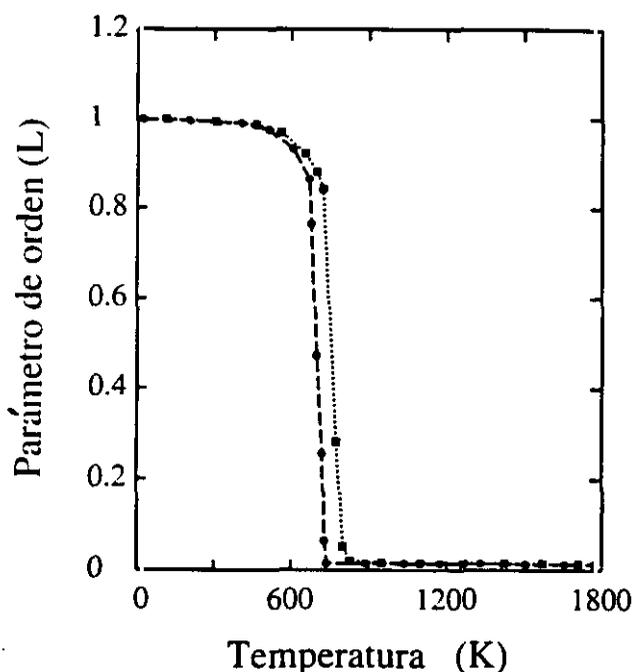


Fig. 2.4. Parámetro de orden a larga distancia L , en función de la temperatura. Los círculos representan los resultados de las simulaciones que incluyen la polarización de los iones S_3^- y los cuadrados, los de cálculos en los que se desprecia este efecto.

En torno a 750 K se produce un descenso brusco en L , que llega a anularse. Esto indica que a esa temperatura se produce una transición de fase. La fase de baja temperatura se caracteriza por la existencia de orden a larga distancia, y la de alta temperatura, por la inexistencia de ese ordenamiento atómico. Sin embargo, como se ha visto al discutir la dependencia del número de pares Al-Al con la temperatura, esto no significa que para $T > 750$ K el desorden sea total; queda una cantidad apreciable de orden a corta distancia. También se observa que la presencia de iones S_3^- favorece el desorden substitucional, y hace que la transición ocurra a una temperatura levemente

menor.

Recapitulando los resultados anteriores podemos decir que las razones de la violación de la regla de Loewenstein en la ultramarina azul son fundamentalmente dos: las altas temperaturas de síntesis y la presencia de iones muy polarizables fuera del entramado. La influencia de estos iones es de menor cuantía con respecto al primer factor, pero significativa. La distribución de Si y Al en la red de sitios T es la propia de la elevada temperatura de síntesis y se conserva en un estado metastable a temperatura ambiente. El compuesto puede permanecer en este estado metastable casi indefinidamente, puesto que para ordenarlo se precisa la ruptura de enlaces Al-O y Si-O, lo que es poco probable a $T \sim 300$ K.

2.4. Composición Al_6Si_6 ($\chi = 1$)

Una vez analizada la aparición de pares Al-Al en las ultramarinas, se tratará con detalle la variación de las magnitudes configuracionales en función de la temperatura. Esto lo haremos para la composición ideal, $\chi = 1$. La celda de simulación tiene ahora una composición $\text{Na}_{202.5}\text{Si}_{162}\text{Al}_{162}\text{O}_{648}\text{S}_{121.5}$. Las coordenadas atómicas son las mismas que las empleadas en el apartado anterior (ver Tabla 2.I). El resto de las condiciones de la simulación y el intervalo de temperaturas son similares a los tomados para el caso $\chi = 1.11$. En estas simulaciones se tendrá siempre en cuenta el efecto de la polarización de los iones S_3^- en la distribución de Si y Al.

2.4.1. Propiedades configuracionales

2.4.1.1. Orden a corta distancia

La Fig. 2.5 muestra el comportamiento de los dos parámetros de orden a corta distancia elegidos, S_1 y S_2 . Para una distribución completamente ordenada, ambos parámetros toman los valores -1 y 1 , respectivamente, mientras que en una distribución de Si y Al aleatoria, $S_1 = S_2 = 0$. Como ya se indicó, el primero da cuenta de la correlación entre primeros vecinos en la red de sitios T y el segundo entre los segundos vecinos T. Como en el caso del parámetro L , tanto para S_1 como para S_2 hay

un cambio relativamente brusco en torno a 750 K, aunque no tan grande como para el orden a larga distancia. Además, ninguno de estos dos parámetros cae a cero, sino que después de un rápido descenso en valor absoluto, disminuyen suavemente con la temperatura. También se observa que el valor de S_2 es más próximo a cero que el de S_1 a temperaturas altas, lo que significa que las correlaciones entre primeros vecinos son siempre mayores que entre segundos vecinos en sitios T, como era de esperar. El hecho de que ninguno de los dos parámetros caiga a cero, indica que sigue existiendo una correlación apreciable hasta segundos vecinos T a esas temperaturas.

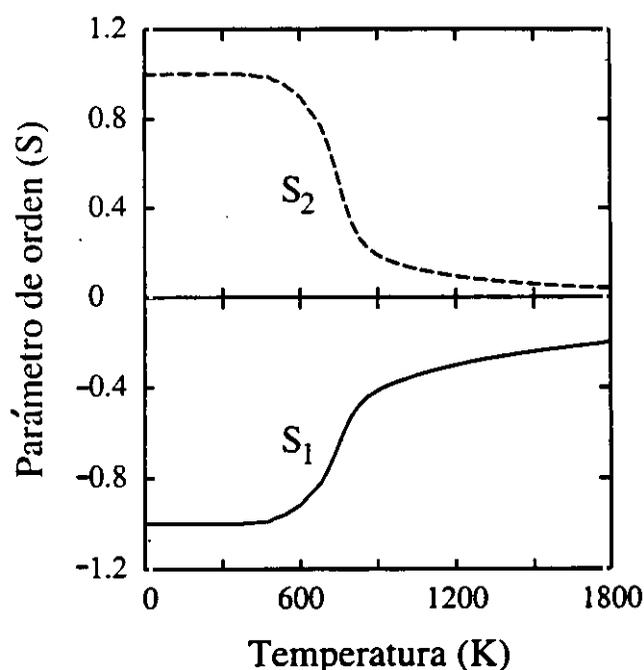


Fig. 2.5. Variación con la temperatura de los parámetros de orden a corta distancia, S_1 y S_2 .

Hay una relación directa entre S_1 y el número de pares Al-Al presentes en la estructura, que se puede expresar como:

$$N_p = \frac{1}{2} N_T (S_1 + 1), \quad (2.7)$$

donde N_p es el citado número de pares y N_T es el número total de sitios T en la celda de simulación ($N_T = 324$). Así, para $S_1 = 0$ se tiene $N_p = N_T/2$, el número de pares Al-Al correspondiente a una distribución aleatoria. Vemos pues, que el comportamiento del orden a corta distancia es análogo al de la relación $\chi = 1.11$; el número

de pares Al-Al a 1800 K todavía dista mucho del correspondiente a una distribución aleatoria, pero a temperaturas próximas a las de síntesis pirolítica (> 1000 K), está claro que se viola la regla de Loewenstein ($S_1 \neq -1$).

2.4.1.2. Orden a larga distancia.

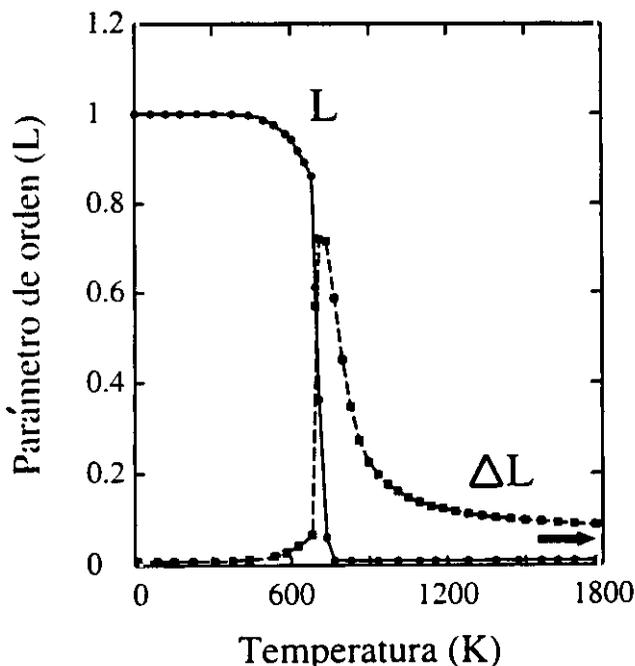


Fig. 2.6. Parámetro de orden a larga distancia L (círculos) y sus fluctuaciones ΔL en función de la temperatura. Una flecha horizontal indica el valor de ΔL correspondiente a una distribución aleatoria de Si y Al en la red de sitios T.

La variación del parámetro de orden a larga distancia con la temperatura se presenta en la Fig. 2.6. Como puede verse, su comportamiento es similar al descrito para $\chi = 1.11$: cerca de $\chi = 1$, L no es lo suficientemente sensible a la composición como para presentar variaciones apreciables con cambios tan pequeños. Igual que antes, obtenemos ahora un cambio brusco de L a aproximadamente 750 K, es decir aparece una transición de fase por pérdida del orden a larga distancia. A bajas temperaturas, $L = +1$, lo que significa que todos los átomos Si están situados en una de las subredes (T_1 o T_2) definidas en el apartado 1.5.1., y lo mismo ocurre con los átomos de aluminio. Esto se traduce en que se puede asignar un sitio cristalográfico a los átomos

de aluminio y otro distinto a los de silicio. Sin embargo, a altas temperaturas los átomos Si y Al no tienen preferencia por una subred determinada, con lo que se tiene un único sitio cristalográfico para los átomos T. Por tanto, a bajas temperaturas el grupo espacial del compuesto será $P\bar{4}3n$ (dos sitios T diferentes), mientras que a altas temperaturas es $I\bar{4}3m$ (un único sitio T). Como puede apreciarse, el descenso brusco en L se produce de manera continua, según lo cual, se espera que la transición de orden-desorden sea de segundo orden.

En la Fig. 2.6. se presentan también las fluctuaciones de L . Éstas divergen en la temperatura de transición. Dado que nuestra celda de simulación es de tamaño finito, dicha divergencia no es tal, sino un máximo localizado en la temperatura de transición. La cola de las fluctuaciones de L (lo que se diferencia de cero a altas temperaturas) depende también del tamaño de la celda de simulación, y para una distribución aleatoria de Si y Al es igual a $N_T^{-1/2}$ (N_T , número de sitios T en la celda de simulación, ver Apéndice II) [106]. El valor obtenido para el tamaño de celda de simulación que nos ocupa viene dado por la flecha negra de la Fig. 2.6.

2.4.1.3. Dependencia de la distribución de Si y Al con la temperatura

En esta sección se analiza la relación entre ambos tipos de orden, a corta y a larga distancia, con el fin de explicar cómo varía con la temperatura la distribución de Si y Al de equilibrio. Para ello se presentará un parámetro que denominaremos γ , definido como la relación entre el número de pares Al-Al y el número de antisitios de aluminio. Un antisitio es un átomo T que está situado fuera de la subred que le corresponde a bajas temperaturas. Por ejemplo, si a bajas temperaturas los átomos de aluminio se concentran en la subred T_1 , los antisitios de aluminio están situados en la red T_2 . Cuando $\chi = 1$, la presencia de un antisitio de aluminio implica la existencia de un antisitio de silicio, de igual manera que por cada par Al-Al, existe otro Si-Si. Como puede verse fácilmente, la relación entre el número de antisitios de aluminio, N_A , y el parámetro de orden L es:

$$N_A = \frac{1}{4} N_T (1 - L). \quad (2.8)$$

El parámetro γ está relacionado con los parámetros de orden a corta y la larga distancia, y sirve para obtener información valiosa acerca de la distribución de Si y Al

en la red de sitios T. En efecto, a partir de las fórmulas 2.7 y 2.8, se obtiene:

$$\gamma = \frac{2(S_1 + 1)}{1 - L}, \quad (2.9)$$

expresión válida para $L < 1$.

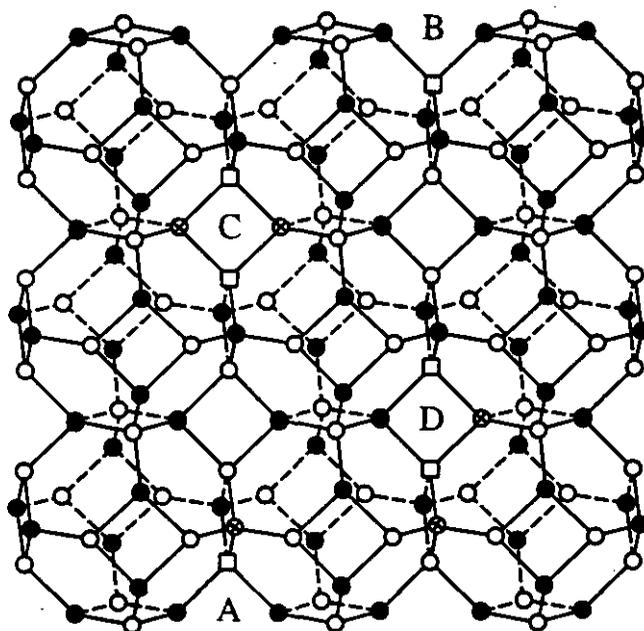


Fig. 2.7. Fragmento de la estructura de la ultramarina que muestra los diferentes tipos de antisitios *A*, *B*, *C* y *D* (ver texto para más detalles).

En este contexto es interesante analizar los diferentes defectos que aparecen en la distribución ordenada de Si y Al al aumentar la temperatura. Un defecto está formado por uno o varios antisitios asociados, tanto de silicio como de aluminio. Los defectos que aparecen en la distribución atómica a bajas temperaturas están representados en la Fig. 2.7. Nótese que se representan sólo los átomos tetraédricos: los círculos negros y blancos son átomos de aluminio y silicio, respectivamente, situados en la subred que les corresponde. Los antisitios de aluminio están representados por cuadrados blancos y los de silicio por círculos con una cruz en su interior. El defecto más sencillo, denominado *A*, consta de un antisitio de aluminio y otro de silicio, e incluye tres pares Al-Al y otros tres pares Si-Si. Los demás defectos por orden de complejidad son: el *B*, con un antisitio de cada tipo, cuatro pares Al-Al y otros cuatro Si-Si, (en la figura se representa sólo el antisitio de aluminio); el *C*, con dos antisitios de aluminio y otros

dos de silicio (y cuatro pares Al-Al y Si-Si), y por último, el *D*, con cuatro antisitios.

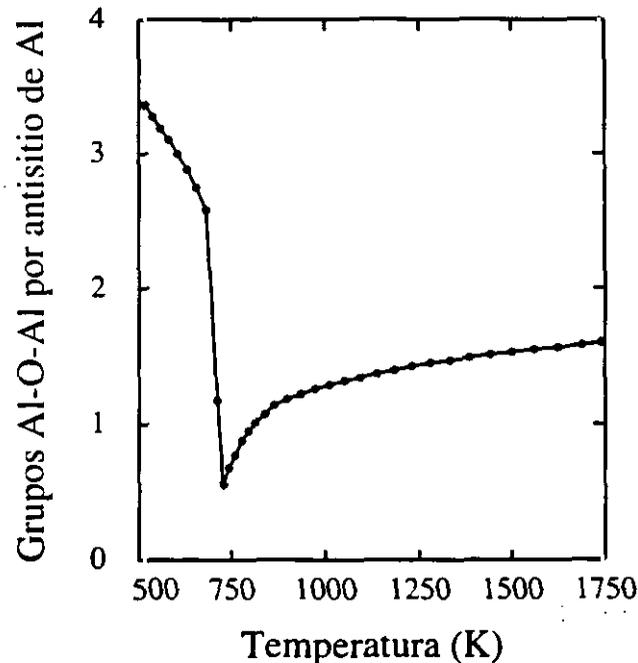


Fig. 2.8. Número de grupos Al-O-Al por antisitio de aluminio (parámetro γ) en función de la temperatura. Para $T > 750$ K la denominación antisitio es solamente una etiqueta conveniente, puesto que las dos subredes son equivalentes.

La gráfica que describe la evolución de γ con respecto a la temperatura (Fig. 2.8) empieza, a diferencia de las anteriores, a 500 K, la temperatura a la que hay en promedio un antisitio de aluminio en la celda de simulación. Con nuestro muestreo de Monte Carlo, cada átomo de aluminio puede saltar a cualquier posición dentro de la celda de simulación; si el intercambio se produce con un átomo de silicio en un tetraedro vecino, aparece un defecto de tipo *A*; si el átomo de silicio elegido es otro, de tipo *B*. En el primer caso se crean tres pares Al-Al, y en el segundo, cuatro. Las energías necesarias para crear tales defectos, son 31.9 y 43.4 kJ/mol, respectivamente, es decir, hay una diferencia energética entre ambos de $2.8 k_B T$ a 500 K. Para determinar la población relativa de estos dos tipos de defectos es necesario conocer también su multiplicidad. Si un átomo salta a una de sus cuatro posiciones vecinas, el número de configuraciones equivalentes es cuatro, frente a $N - 4$ cuando salta a otra posición diferente. Los defectos *A* y *B* están presentes entonces en una relación 1:2.9 a 500 K

(obtenida a partir de la relación entre sus factores de Boltzmann a esta temperatura). Teniendo en cuenta el número de antisitios y pares Al-Al asociados a cada tipo de defecto, esta relación se traduce en un valor de $\gamma = 3.7$, frente al representado en la Fig. 2.8 a 500 K, $\gamma = 3.4 \pm 0.2$. Esta diferencia con el valor de γ obtenido en la simulación de MC no es casual, indicando que ya a esta temperatura, aparecen configuraciones con más de un antisitio de aluminio. Hasta 700 K, el parámetro γ decrece suavemente, aunque a 600 K su valor es ya inferior a 3. Esto implica que los defectos de tipo *C* o *D*, que tienen una menor relación N_p/N_A , tienen ahora un peso apreciable. Esto es debido, en parte, a que la energía para crear defectos con dos antisitios de aluminio es menor que la necesaria para crear dos defectos con dos antisitios independientes (36.3 kJ/mol para defectos de tipo *C* y 50.7 kJ/mol para defectos de tipo *D*, frente a 63.8 kJ/mol para dos defectos de tipo *A*). En cualquier caso, los antisitios tienden a asociarse entre sí.

El descenso brusco de γ a partir de 700 K y hasta la temperatura de transición ($T = 750$ K) coincide con un ascenso rápido en el número de antisitios (una disminución brusca en L). Esto se debe a que los antisitios de aluminio tienden también a estar rodeados de cuatro antisitios de silicio, igual que los demás átomos de aluminio. Como consecuencia de ello aparecen dominios ordenados de antisitios, cuyas fronteras con la red de sitios ordenados subyacente están marcadas por la presencia de pares Al-Al. Cuanto mayores sean estos dominios, menor será la relación entre su frontera y su volumen, y por tanto, el parámetro γ tenderá a disminuir, con un mínimo en la temperatura de transición, que es el resultado mostrado en la Fig. 2.8. Para temperaturas más altas que 750 K, estos dominios se rompen, como pone de manifiesto el comportamiento de γ . La dependencia de γ con la temperatura en este intervalo puede explicarse teniendo en cuenta que para $T > 750$ K, las dos subredes T_1 y T_2 en las que se ha dividido la red de sitios T están igualmente pobladas de átomos de aluminio y silicio ($L = 0$). Esto implica que $\gamma = 4N_p/N_T$, o sea, que γ es una función lineal de N_p , y por tanto su dependencia con la temperatura es la misma que la del número de pares Al-Al.

Una confirmación indirecta de la existencia de dominios de antisitios viene dada en la Fig. 2.9. En ella se representa la energía media necesaria para crear un par

Al-Al, que llamaremos ϵ , frente al número total de pares Al-Al por celda unidad. Este número de pares puede variar de cero a seis, siendo este último número el que corresponde a una distribución aleatoria de Si y Al. La energía ϵ se obtiene a partir de la derivada de la energía configuracional respecto al número de pares Al-Al, N_p .

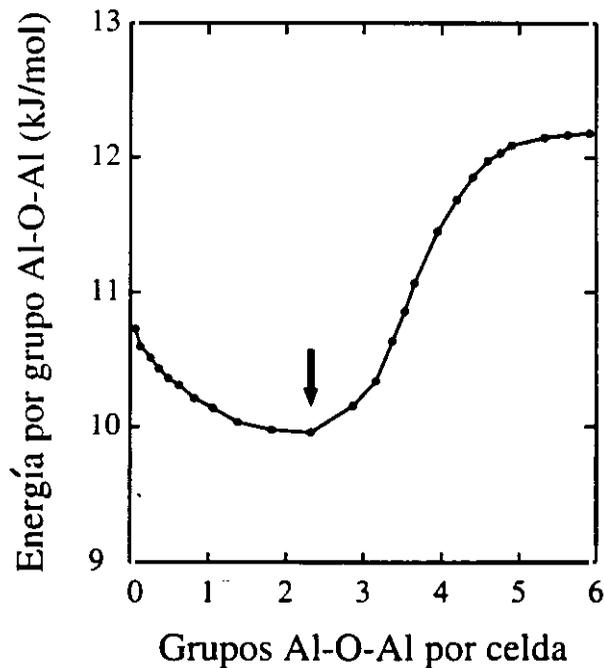


Fig. 2.9. Energía media ϵ necesaria para crear un par Al-Al en la estructura de la ultramarina en función del número de pares Al-Al por celda unidad. Los puntos indican las medias obtenidas a partir de simulaciones a diferentes temperaturas. Una flecha vertical indica el valor correspondiente a la temperatura de transición, que coincide con el mínimo de ϵ .

En la Fig. 2.9. una flecha señala el valor de N_p para el que se produce la transición orden-desorden (2.3 pares Al-Al por celda unidad). Se observa que la energía media necesaria para crear un par Al-Al decrece con el número de pares hasta que se produce la transición. Esto encaja con la idea de la creación de dominios: la energía necesaria para crear pares Al-Al se ve compensada con la estabilización obtenida cuando los antisitios de aluminio se ven rodeados por antisitios de Si. Esta estabilización es tanto mayor cuanto mayores son los dominios de antisitios, y así la energía necesaria para crear un par Al-Al es mínima en torno a la temperatura de transición. Por encima

de ella, cuando los dominios empiezan a romperse, este efecto favorable deja de ser efectivo, y por tanto ϵ empieza a crecer. Es razonable suponer que para $N_p > 5$ no existen dominios, lo que causa que en la región correspondiente, ϵ sea independiente del número de pares Al-Al. El valor de ϵ para una distribución aleatoria está en torno a 12.2 kJ/mol. La energía representada puede concebirse formalmente como el calor de la reacción $2 \text{ Al-O-Si} \rightarrow \text{ Al-O-Al} + \text{ Si-O-Si}$, para el cual se tienen valores obtenidos mediante medidas calorimétricas para diferentes estructuras. Putnis y Angel [107] obtuvieron que la creación de un par Al-Al en la albita cuesta energéticamente 25 kJ/mol, mientras que Carpenter y colaboradores [108] dieron un valor algo más alto para la cordierita (34 kJ/mol). En cualquier caso, nuestros valores obtenidos por simulación de MC, aunque son más bajos, son del mismo orden que los experimentales.

2.4.2. Variables termodinámicas

Para completar el estudio del desorden substitucional en la ultramarina azul, se calculó la variación de algunas magnitudes termodinámicas en función de la temperatura. En particular, se presentan a continuación los resultados obtenidos para la energía, el calor específico, la entropía y la energía libre configuracionales. Todos los resultados están referidos a una celda unidad del compuesto (1 cuboctaedro, 12 sitios T).

2.4.2.1. Energía configuracional

La energía configuracional se representa en la Fig. 2.10 en función de la temperatura entre 0 y 1800 K. La línea continua indica los resultados de nuestra simulación, mientras que la línea de trazos representa la energía configuracional correspondiente a una distribución aleatoria. En ambos casos, el cero de energía corresponde a una distribución perfectamente ordenada, en la que los iones silicio y aluminio alternan en la estructura.

Para temperaturas menores que 400 K, la energía es la correspondiente a la distribución atómica completamente ordenada, en buen acuerdo con los valores de los parámetros de orden L , S_1 y S_2 , que indican que el orden es perfecto. Sin embargo, por

encima de 400 K, la energía configuracional sube, primero suavemente y luego más bruscamente entre 600 y 900 K, coincidiendo con la transición de orden-desorden. Este crecimiento no es tan brusco como el descenso obtenido para el parámetro L a $T = 750$ K, aunque el incremento de energía configuracional en ese intervalo de temperaturas es del orden de 30 kJ/mol, un valor relativamente grande en este contexto. Desde 900 hasta 1800 K, la energía configuracional sigue subiendo, aunque de una manera más suave. A 1800 K, sin embargo, se obtiene una considerable diferencia entre los resultados de nuestra simulación de MC y la energía correspondiente a una distribución aleatoria. Esto indica que la existencia de orden a corta distancia (que es el único que queda), implica una estabilización energética del sistema bastante importante a esas temperaturas.

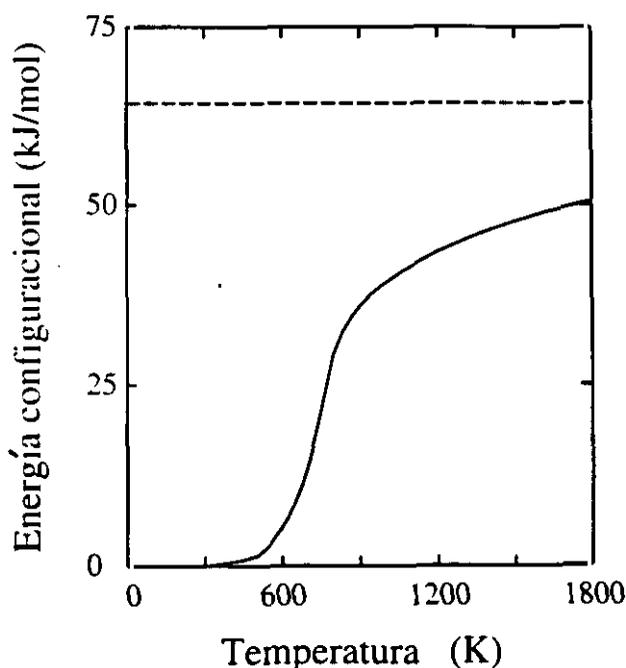


Fig. 2.10. Energía configuracional en función de la temperatura. Las energías están dadas por celda unidad, que incluye 12 sitios T. La energía de la distribución ordenada se toma como cero, y la de una distribución aleatoria de Si y Al viene dada por la línea discontinua.

2.4.2.2. Calor específico

El calor específico configuracional, c_v , se representa en la Fig. 2.11. Como se

mencionó en el capítulo 1, en el colectivo canónico se puede calcular esta magnitud a partir de las fluctuaciones de la energía configuracional (ecuación 1.48), que es el método que nosotros hemos utilizado. Igual que antes, los resultados aparecen normalizados para una celda unidad del material.

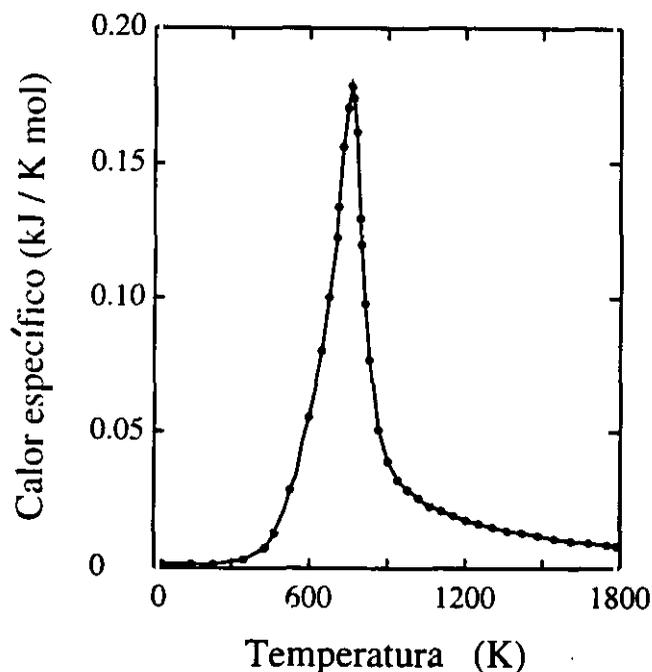


Fig. 2.11. Calor específico configuracional en función de la temperatura. Los datos se obtuvieron a partir de las fluctuaciones de la energía.

Como era de esperar, y corroborando los resultados obtenidos para las fluctuaciones de L , c_v presenta un máximo a la temperatura de transición de orden-desorden. Como ocurre con ΔL , esto es debido al tamaño finito de la celda de simulación, y en el límite termodinámico ($N_T \rightarrow \infty$) el calor específico presentaría una divergencia.

2.4.2.3. Entropía configuracional

A partir del calor específico puede obtenerse la entropía configuracional usando la expresión dada en el capítulo 1 (ecuación 1.50). El valor cero de entropía corresponde

a la distribución atómica perfectamente ordenada. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig 2.12. Su aspecto es muy similar al de la energía configuracional: por debajo de 400 K toma el valor correspondiente a una distribución completamente ordenada, y en las inmediaciones de la temperatura de transición crece rápidamente, para aminorar su ritmo de aumento con la temperatura en el resto del intervalo estudiado. Como antes, la línea discontinua representa la entropía configuracional correspondiente a una distribución aleatoria. Este último valor se ha obtenido mediante la expresión de Boltzmann, $S_c = k_B \ln \Omega$, siendo Ω el número de configuraciones posibles para la distribución de Si y Al. Para una distribución aleatoria:

$$\Omega = \frac{N_T!}{[(N_T/2)!]^2} \quad (2.10)$$

La diferencia entre el valor de S_c obtenido a partir de nuestras simulaciones a 1800 K y el de una distribución aleatoria es apreciable ($\Delta S_c = 4.9 \text{ J/K mol}$) debido a la presencia de orden atómico a corta distancia. Este hecho está de acuerdo con la observación correspondiente para la energía configuracional, indicada en el apartado anterior.

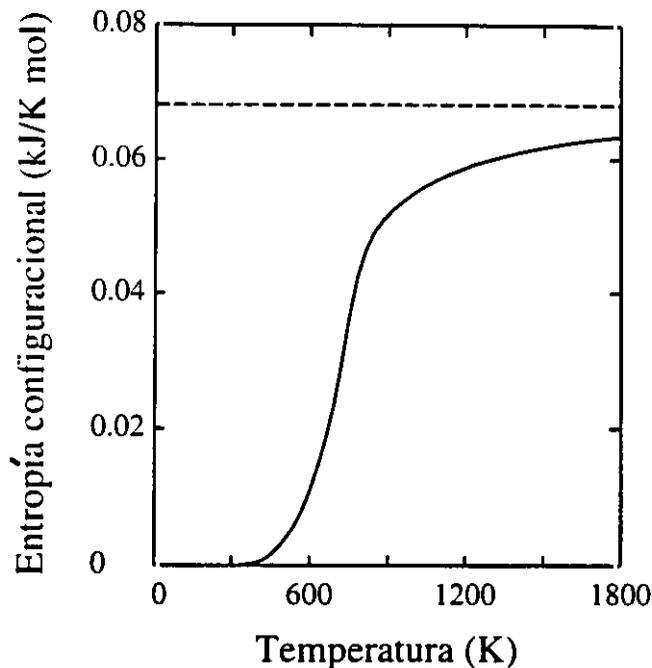


Fig. 2.12. Entropía configuracional en función de la temperatura. La entropía de una distribución aleatoria está indicada por la línea discontinua.

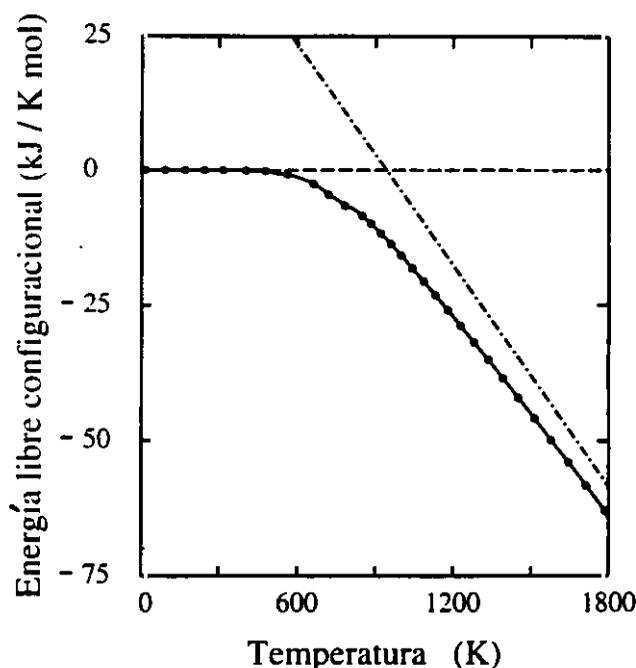
2.4.2.4. *Energía libre configuracional*

Fig. 2.13. Energía libre configuracional en función de la temperatura. Los puntos son los resultados de la simulación de MC, mientras que la línea discontinua representa la energía libre de una distribución de Si y Al completamente ordenada. La línea de trazos y puntos representa la de una distribución aleatoria a cada temperatura.

Por último, a partir de la energía y la entropía calculadas anteriormente se obtiene la energía libre configuracional ($F_c = U - TS_c$). Nuestros resultados de simulación vienen dados por los círculos negros situados sobre la línea continua. La línea discontinua es la energía libre de una distribución ordenada (que vale cero por la elección del origen de energía y entropía), y la línea de trazos y puntos indica la energía libre correspondiente a una distribución aleatoria. Esta última se ha obtenido sustituyendo en la definición de F_c los valores correspondientes a una distribución al azar ($U = 64.3$ kJ/mol, $S_c = 69$ J/K mol). A partir del cruce de las dos líneas discontinuas se puede estimar la temperatura de transición: ambas se cortan a 950 K, una temperatura del mismo orden, aunque superior, que la obtenida previamente. Los resultados de la energía libre configuracional confirman lo dicho anteriormente. Hasta aproximadamente 450 K la energía libre es la de una distribución ordenada. A

partir de esa temperatura, F_c empieza a disminuir, indicando que son más estables termodinámicamente las configuraciones con grados crecientes de desorden. Se observa también que la energía libre queda siempre por debajo de la correspondiente a una distribución aleatoria. La diferencia entre ambas, no obstante, va disminuyendo con la temperatura, como era de esperar.

2.5. Observaciones finales

Resumiendo, los parámetros de orden a corta y larga distancia se comportan de manera muy similar para las composiciones $\chi = 1.11$ y $\chi = 1$. En ambas se observa una transición de fase por pérdida del orden a larga distancia en torno a 750 K. Sin embargo, aunque en las inmediaciones de esta temperatura también se produce un descenso importante en el grado de orden a corta distancia, las distribuciones atómicas distan mucho de ser aleatorias. Ese orden residual a altas temperaturas produce una estabilización apreciable tanto en la energía interna como en la energía libre configuracionales. El proceso de desorden se realiza mediante la formación de dominios. La estabilización energética obtenida permite que la energía necesaria para crear un par Al-Al varíe en función del tamaño de los dominios, indicando la importancia de las correlaciones entre los iones del sistema.

3. ALUMINOGERMANATOS CON ESTRUCTURA DE TIPO SODALITA

3.1. Descripción del compuesto y condiciones de simulación

En este capítulo se estudia un aluminogermanato de sodio y cloro isoestructural con la ultramarina azul, aunque existen numerosos compuestos de este tipo con las mismas estructuras que diversos aluminosilicatos [55,109-113]. La red de sitios T es por tanto, similar a la de la ultramarina estudiada en el capítulo precedente, sólo que ahora incluye átomos de aluminio y germanio en vez de aluminio y silicio. Los aniones situados en las cavidades del entramado son ahora iones Cl^- . La composición de la celda unidad es pues, $\text{Na}_8\text{Ge}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ [55]. La razón por la que se estudia un compuesto tan similar a la ultramarina es que en los aluminogermanatos la diferencia entre los factores atómicos de difusión de rayos X de los iones germanio y aluminio permite distinguir claramente entre ambos átomos. Esto hace que sea posible estudiar el desorden substitucional mediante esta técnica. En este capítulo, se comparan también los resultados de simulación de MC obtenidos para modelos de interacción a larga distancia (el utilizado en las ultramarinas) con otros que sólo incluyen potenciales de corta distancia, y con dos modelos analíticos aproximados. Esto permite ver por un lado la influencia del potencial utilizado y por otro los efectos de las correlaciones entre átomos. Como en el capítulo 2, no se permiten las relajaciones de la red, es decir, tenemos un modelo de red fija.

TABLA 3.I. Coordenadas reducidas del aluminogermanato de sodio y cloro, con entramado de tipo sodalita, tomadas de la referencia [55]. El grupo espacial en el que se ha hecho el refinamiento es el $\text{P}\bar{4}3\text{n}$, cúbico ($a = 9.044 \text{ \AA}$).

Especie	x	y	z
Ge	0.25	0.5	0.0
Al	0.25	0.0	0.0
O	0.1424	0.1426	0.4278
Na	0.1729	0.1729	0.1729
Cl	0.0	0.0	0.0

La celda de simulación consta, como antes, de 27 celdas unidad (27 cuboctaedros) formando un cubo de $3 \times 3 \times 3$ celdas unidad. La red de sitios T contiene, por tanto, 324 sitios. Sin embargo, a diferencia de las ultramarinas, el grupo espacial es

P43n. En este grupo existen dos sitios cristalográficos T diferentes (y por tanto, dos subredes diferentes) para los átomos Al y Ge, a los que llamaremos T_1 y T_2 , respectivamente. Las coordenadas atómicas se tomaron del trabajo de Fleet [55] (Tabla 3.I), y las polarizabilidades para los iones oxígeno y cloruro son 1.984 y 3.66 Å³ [78,29]. El potencial de corta distancia es del mismo tipo que el usado para las ultramarinas, y los parámetros para la interacción de los pares Ge-O y Al-O se tomaron de la referencia [79] (ver apartado 1.2.2.). Las variables presentadas son medias sobre 5.5×10^4 configuraciones atómicas, de las que las 5000 primeras se emplean en la equilibración. Asimismo, se utilizó la técnica de *simulated annealing*, como en el caso de las ultramarinas, con el fin de evitar que el sistema quedara atrapado en estados metastables a bajas temperaturas. La temperatura inicial fue de 2000 K, analizándose las magnitudes obtenidas entre 600 y 1200 K. Por debajo de 600 K, el sistema muestra una alternancia perfecta de iones germanio y aluminio en la red T.

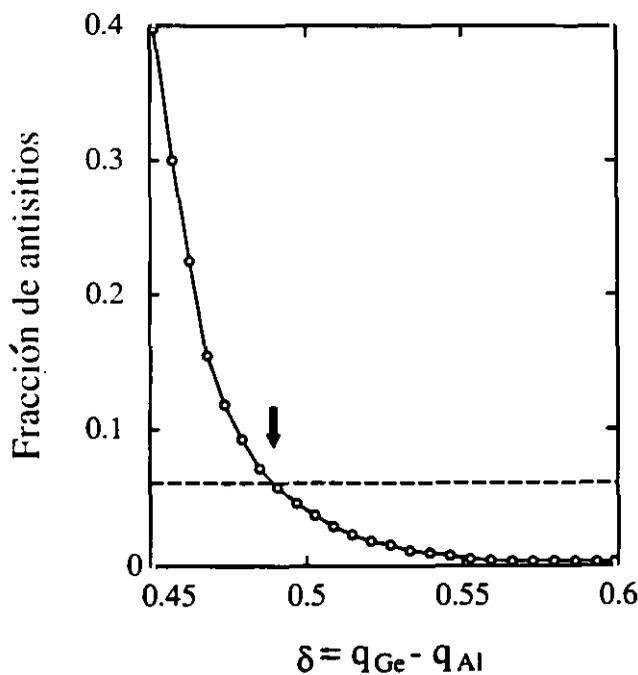


Fig. 3.1. Fracción de antisitios de aluminio en función del parámetro δ . La flecha indica la intersección entre el valor experimental y los datos obtenidos en la simulación de MC a 1048 K. El valor de δ obtenido es 0.49 e.

Para estimar el valor de $\delta = q_{Ge} - q_{Al}$, se cuenta con un dato obtenido también

por Fleet [55]. Según este autor, a 1048 K, la relación entre el número de antisitios de aluminio y el número total de átomos de aluminio es 0.062. Así pues, hemos llevado a cabo una serie de simulaciones de MC a 1048 K con diferentes valores de δ con el fin de tomar aquél que produzca la fracción de antisitios más próxima a la experimental. Los resultados se muestran en la Fig. 3.1. Los círculos blancos representan los resultados de la simulación con nuestro modelo de interacciones a larga distancia, mientras que la línea discontinua indica el valor dado por Fleet, obtenido a partir de datos de difracción de rayos X. La flecha negra indica el punto de corte entre ambas líneas, para $\delta = 0.49$ e. Éste será el valor usado en el resto de las simulaciones. En adelante, nos referiremos al modelo con interacciones a larga distancia mediante las letras ILD. Este valor de δ es superior al empleado para la diferencia entre las cargas efectivas de los iones silicio y aluminio en la ultramarina ($\delta = 0.26$ e) [54], aunque es todavía bastante inferior al correspondiente a cargas formales, $\delta = e$.

3.2. Modelos utilizados

3.2.1. Modelo de *lattice gas*

Un modelo sencillo para estudiar los problemas de orden-desorden en aluminosilicatos (y aluminogermanatos) es el de un *lattice gas* (LG) [31,62] con únicamente repulsión entre pares Al-Al. En esta aproximación se tienen en cuenta únicamente los átomos T. Las simulaciones realizadas con este modelo tienen por objeto comparar los resultados obtenidos con los del modelo ILD. Dado que estudiamos el modelo de *lattice gas* mediante simulación de Monte Carlo, en ambos casos se tienen en cuenta las posibles correlaciones entre átomos. Las condiciones de simulación son similares a las descritas anteriormente: las magnitudes obtenidas son medias sobre 10^5 pasos de Monte Carlo, estando cada uno de ellos integrado por un intento de intercambio de cada átomo de aluminio por otro de Si en la celda de simulación. A cada temperatura estudiada se realizaron 10^4 pasos de equilibración.

3.2.2. Modelos analíticos

Para obtener resultados analíticos es necesario prescindir de las correlaciones entre

las posiciones de los átomos de aluminio y germanio. Las aproximaciones utilizadas son modelos de campo medio. La primera de ellas es un modelo de Bragg-Williams (BW) [30-32] para la red de sitios T (ver apartado 1.4.1.). En esta aproximación no existe orden a corta distancia, a menos que exista también orden a larga distancia. Esto implica, por ejemplo, que el modelo de BW sea inadecuado a temperaturas mayores que la temperatura de transición (T_c), puesto que, como se vio en el caso de la ultramarina, para $T > T_c$, existe aún un grado importante de orden a corta distancia. Sin embargo, en el intervalo de temperaturas estudiado, en este compuesto se está todavía por debajo de tal temperatura, con lo que este modelo es, en principio, útil.

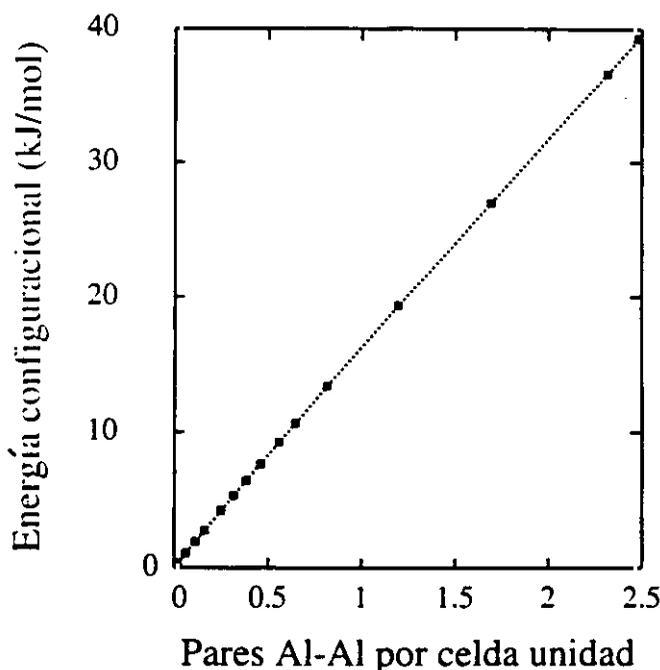


Fig. 3.2. Energía configuracional para el modelo ILD en función del número de pares Al-Al por celda unidad. Los puntos indican los resultados obtenidos a diferentes temperaturas en las simulaciones que incluyen interacciones a larga distancia. La línea de puntos es una guía para la vista.

El valor de ϵ , es decir la repulsión efectiva entre átomos Al primeros vecinos en la red T, se obtiene a partir de las simulaciones que incluyen términos de larga dis-

tancia. ϵ se toma igual a la derivada de la energía configuracional con respecto al número de pares Al-Al, N_p , cuando $N_p \rightarrow 0$, (ver Fig. 3.2). El valor obtenido es $\epsilon = 18.7$ kJ/mol. Es necesario hacer tal extrapolación porque, si se mira detenidamente esta figura, puede apreciarse que la dependencia de la energía con el número de pares Al-Al no es exactamente lineal. La variación de esta pendiente con el número de pares es similar a la presentada en la Fig. 2.9 para el caso de la ultramarina. El intervalo de temperatura estudiado aquí corresponde a la zona de bajada de la energía en esa figura. Como en la ultramarina, este descenso se interpreta como la estabilización debida a la formación de dominios de antisitios ordenados (cada antisitio de aluminio tiende a estar rodeado por cuatro átomos de Ge, y viceversa; ver apartado 3.5.). No existen datos experimentales con los que comparar el valor de ϵ dado arriba, que formalmente corresponde al calor de reacción $2 \text{ Al-O-Ge} \rightarrow \text{Al-O-Al} + \text{Ge-O-Ge}$. Sin embargo, como se indicó antes (apartado 2.4.1.3.), existen algunos valores experimentales para una reacción análoga en aluminosilicatos [107,108] (entre 25 y 34 kJ/mol, dependiendo de la estructura). De todas formas, el valor obtenido para ϵ es del orden de magnitud esperado, y algo mayor que el deducido para la ultramarina por un método similar ($\epsilon = 10.8$ kJ/mol a partir de la Fig. 2.9).

El segundo modelo analítico utilizado en este capítulo es el denominado en el capítulo 2 'modelo de defectos independientes' (DI). Hace uso del hecho de que a temperaturas bajas el número de defectos en la distribución de Ge y Al es pequeño, y las interacciones entre estos defectos pueden ser despreciadas en primera aproximación. Por tanto, es de esperar que este modelo sólo sea útil a bajas temperaturas, aunque las correlaciones entre antisitios están parcialmente incluidas al considerar defectos que pueden incluir varios antisitios y no antisitios individuales, como en el modelo de Bragg-Williams.

Los resultados presentados en este capítulo se estructuran como sigue: en primer lugar se compararán los resultados de las simulaciones llevadas a cabo con interacciones atómicas a larga distancia con los de los otros modelos, tanto simulados como analíticos. En segundo lugar, se analizará con detalle la distribución de los átomos de aluminio y germanio a partir de los resultados obtenidos con el modelo ILD.

3.3. Propiedades estructurales. Comparación entre modelos

En primer lugar se estudiará la influencia del modelo utilizado en el grado de desorden de la distribución de Ge y Al entre 600 y 1200 K. Para ello presentamos la Fig. 3.3, en la cual se muestra la dependencia del número de antisitios de aluminio frente a la temperatura para los cuatro modelos utilizados. Los cuadrados blancos indican los resultados del modelo ILD, mientras que los círculos blancos son los datos obtenidos para un *lattice gas*. Ambas series de datos tienen en cuenta las correlaciones atómicas. Una flecha negra vertical indica la temperatura de síntesis del aluminogerminato estudiado. Las líneas representan el número de antisitios correspondiente a los modelos analíticos (sin correlaciones). La línea discontinua corresponde al modelo de Bragg-Williams, y la punteada al modelo de defectos independientes (DI). Los mismos símbolos y líneas presentados en la Fig. 3.3 se utilizarán en las figuras siguientes para referirnos a los cuatro modelos. Lo primero que se observa es que hasta ~ 800 K las cuatro aproximaciones dan resultados similares. Esto implica que ni las correlaciones entre defectos ni el tipo de interacciones interatómicas consideradas son importantes para describir el grado de orden a larga distancia (recordemos que el número de antisitios está relacionado con el parámetro de orden a larga distancia, L , ver ecuación 2.8). Sin embargo, se observa que esto sólo ocurre cuando el número medio de antisitios de aluminio es muy pequeño, menos de 1 por celda de simulación.

Conforme va aumentando la temperatura la situación cambia. Los cuatro modelos dan resultados diferentes entre sí; las discrepancias más importantes aparecen entre el modelo ILD y los demás. La presencia de interacciones a larga distancia implica que los antisitios que formen parte de defectos lejanos entre sí pueden estabilizarse mutuamente y ayudar a aumentar el desorden del sistema (mayor número de antisitios). Cuando únicamente se consideran interacciones a corta distancia, una estabilización similar sólo ocurre para antisitios vecinos pertenecientes al mismo defecto, de ahí que el número de antisitios en un sistema descrito por un modelo de *lattice gas* sea menor que para un sistema con interacciones a larga distancia. Para los modelos analíticos, la interacción entre los antisitios o es nula (para BW), o está introducida de forma directa únicamente para los antisitios que forman parte del mismo defecto (DI). Por eso, un sistema descrito por un modelo de Bragg-Williams presenta la menor tendencia a

desordenarse. Hemos de concluir, por tanto, que las correlaciones entre defectos son una importante fuente de estabilización de las distribuciones atómicas desordenadas, y que si no se tienen en cuenta, no es posible hacer una descripción realista de las distribuciones de Ge y Al en la red de sitios T. Cuando estas correlaciones son lo suficientemente importantes, pueden formarse dominios ordenados extensos, como ocurre en torno a la temperatura de transición orden-desorden en las ultramarinas.

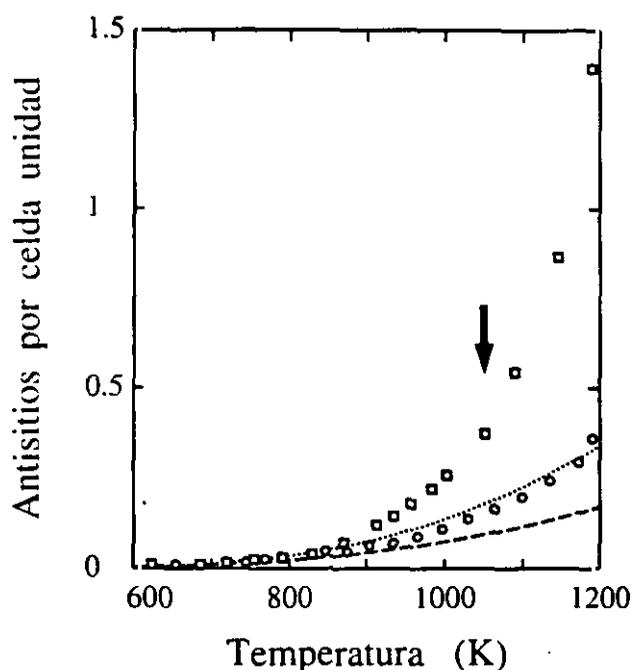


Fig. 3.3 Número de antisitios de aluminio por celda unidad en función de la temperatura. Los símbolos indican los datos obtenidos cuando se tienen en cuenta las correlaciones atómicas: los cuadrados representan los resultados del modelo ILD, y los círculos, los del modelo de *lattice gas*. Las líneas son los resultados de las dos aproximaciones analíticas: la línea punteada es la correspondiente al modelo de DI, y la discontinua, al modelo de BW. La flecha vertical indica la temperatura de síntesis del aluminogermanato estudiado.

3.4. Variables termodinámicas en las diferentes aproximaciones

Las representaciones de la energía y entropía configuracionales en función de la temperatura muestran un aspecto similar a la del número de antisitios presentada en la Fig. 3.3. En particular, el comportamiento de la energía se entiende fácilmente si se

tiene en cuenta que el cero de energía corresponde a una distribución completamente ordenada, y que la energía configuracional debe ser una función creciente del número de antisitios, aunque los detalles varíen de unos modelos a otros.

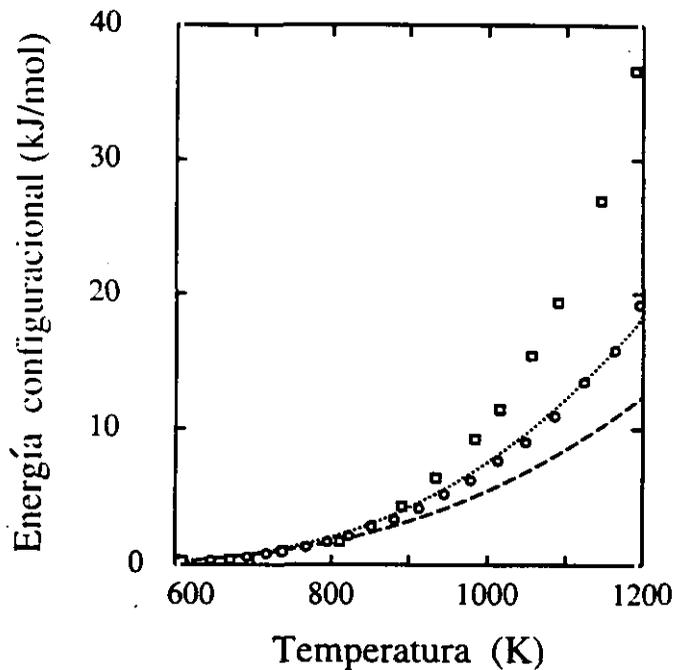


Fig. 3.4. Energía configuracional en función de la temperatura para los diferentes modelos considerados. Los símbolos y líneas son los mismos que los de la Fig. 3.3. Los resultados están normalizados para una celda unidad de 12 sitios T.

Lo mismo ocurre con la entropía, que es una medida del número de configuraciones accesibles al sistema, compatibles con las condiciones impuestas (temperatura, volumen, número de partículas, etc), y aumenta con el número de antisitios presentes. Como antes, se observa que hasta aproximadamente 800 K, los cuatro modelos dan resultados parecidos, pero a temperaturas más altas la discrepancia es manifiesta, en la misma línea de lo indicado en la discusión del número de antisitios. Sin embargo, la energía y la entropía configuracionales no varían exactamente del mismo modo, puesto que, por ejemplo, la energía configuracional de un modelo ILD es un 12% mayor que la de un *lattice gas*, mientras que su entropía es un 40% mayor. Sin embargo, incluso a temperaturas de 1200 K la entropía obtenida para el modelo ILD está todavía muy lejos del valor de la entropía configuracional de una distribución atómica aleatoria

(69.2 J K/mol, frente a 40 J K/mol obtenidos de la simulación a dicha temperatura).

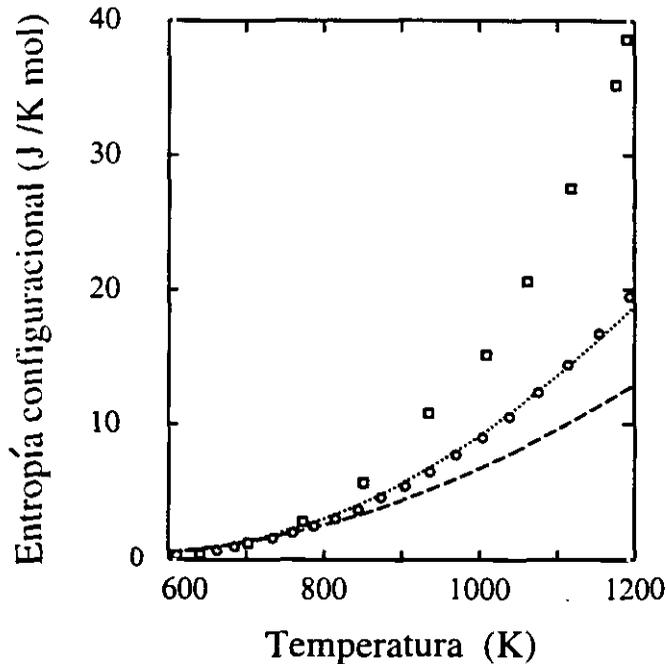


Fig. 3.5. Entropía configuracional en función de la temperatura para los diferentes modelos estudiados. Los símbolos y líneas son los de la Fig. 3.3, y los resultados se expresan por celda unidad del sistema.

El balance entre la energía y la entropía viene dado por la energía libre configuracional, representada en la Fig. 3.6. Los resultados obtenidos abundan en lo dicho anteriormente: los sistemas descritos por modelos que tienen en cuenta correlaciones entre átomos, tienen una energía libre menor que las aproximaciones de campo medio, y la energía libre más alta corresponde al modelo de BW. Para cuantificar la contribución relativa de los términos energéticos y entrópicos a la estabilización del sistema, calculamos el cociente $\alpha_S = T_S S_c(T_S)/U(T_S)$ (T_S , temperatura de síntesis, 1048 K), para las cuatro aproximaciones usadas. Puesto que nuestro estado de referencia es el correspondiente a 0 K, tanto la energía como la entropía son positivas, con lo que la relación obtenida ha de ser mayor que uno para obtener una energía libre negativa. Los modelos de campo medio tienen $\alpha_S \sim 1.18$; el de *lattice gas*, $\alpha_S = 1.25$, mientras que para el modelo ILD, $\alpha_S = 1.31$, como es de esperar por el importante

descenso en la energía libre configuracional obtenida para este modelo a $T \sim 1048$ K. Hay que hacer notar, sin embargo, que a pesar de las grandes diferencias en energía libre obtenidas para los distintos modelos, el parámetro α_S no varía mucho de unos a otros.

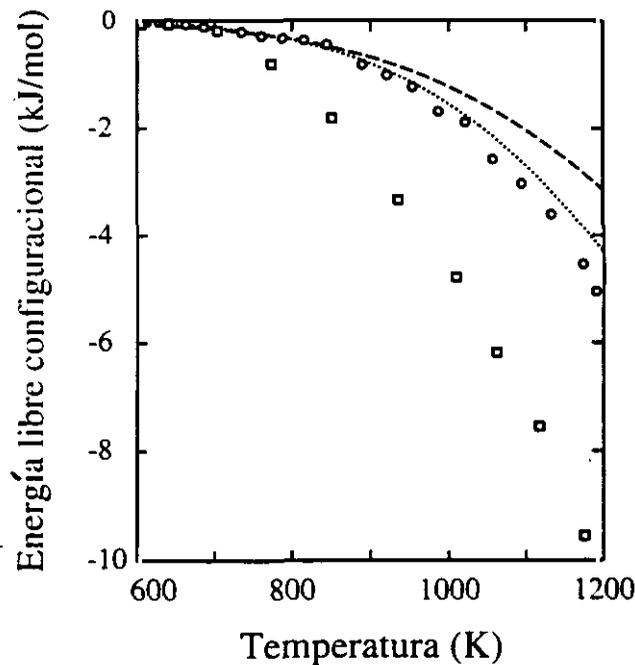


Fig. 3.6. Energía libre configuracional en función de la temperatura. Los símbolos y líneas corresponden a los mismos modelos que en la Fig. 3.3.

3.5. Distribución de Ge y Al según el modelo ILD

Una vez hechas las comparaciones entre los modelos estudiados y comprobada la influencia que en los resultados tienen la existencia de interacciones a larga distancia y las correlaciones entre antisitios, se tratará de analizar las distribuciones de Ge y Al de equilibrio en el intervalo de temperaturas estudiado. Se usará para ello el modelo ILD, el más realista de todos los discutidos en apartados anteriores.

Para cuantificar la correlación entre los antisitios en el compuesto, se utilizarán los parámetros que llamaremos P_n y Q_n . P_n es la probabilidad de que, habiendo un antisitio de aluminio en una determinada posición de la red T, el n -ésimo vecino de

ese antisitio en la red T sea otro ion aluminio. Q_n representa la probabilidad de que un antisitio de aluminio tenga como n -ésimo vecino otro antisitio, sea de aluminio o de germanio. La disposición de los diversos vecinos tetraédricos de un determinado sitio T se muestra en la Fig. 3.7. El círculo marcado con una cruz es el sitio T de partida y los demás llevan una etiqueta que indica el orden de sus distancias al sitio inicial. Los círculos negros representan sitios T que pertenecen a la misma subred que el sitio inicial, siendo los círculos blancos sitios de la otra subred. Q_n es igual a P_n cuando los vecinos considerados están en la misma subred (T_1 o T_2) que el antisitio de referencia, siendo $Q_n = 1 - P_n$ en caso contrario.

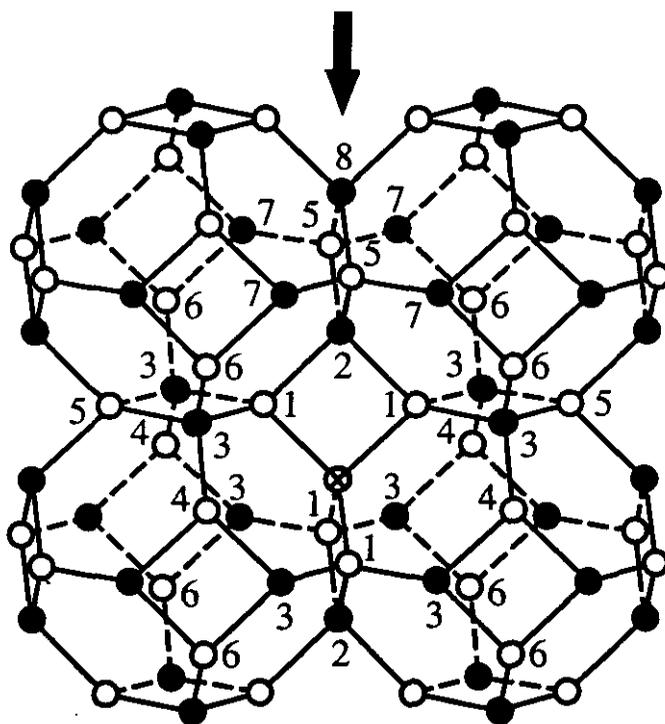


Fig. 3.7. Fragmento de la estructura del aluminogermanato de sodio y cloro que muestra la disposición de los 8 primeros vecinos de la estructura a partir del antisitio de origen, marcado con una cruz. Una flecha indica la dirección a lo largo de la cual es más probable que se sitúen los antisitios a partir del antisitio de referencia.

En la Fig. 3.8 se muestra el comportamiento de P_n frente a la temperatura para n de 1 a 5. Las probabilidades para valores mayores de n son similares a los de $n = 3$ o $n = 4$, dependiendo de si el n -ésimo vecino pertenece a la subred T_2 o T_1 , respec-

tivamente. A la temperatura de 800 K hay en promedio un antisitio de aluminio por celda de simulación. Vemos que para esa temperatura $P_1 = 0.71$, un valor menor que el correspondiente a distribuciones con sólo defectos de tipo *A* o *B*: 0.75 ó 1, respectivamente (ver Fig. 2.7). Esto indica, que ya a esta temperatura, pueden encontrarse antisitios asociados para formar defectos de tipo *C* (ver Fig. 2.7), puesto que el valor de P_1 para una distribución que contenga únicamente defectos de tipo *C* es 0.5. Para explicar esto hemos de tener en cuenta que los defectos de tipo *C* son más fáciles de crear energéticamente, aunque sus multiplicidades sean menores que las de los otros dos tipos de defectos. A medida que sube la temperatura y el número de antisitios aumenta, P_1 va disminuyendo, es decir, los antisitios de aluminio tienden cada vez más a tener como vecinos a antisitios de germanio. A 1200 K, $P_1 = 0.43$, lo que equivale a que cada ion aluminio en los defectos esté rodeado en promedio por 1.72 ($= 4 P_1$) iones aluminio como primeros vecinos, frente a los dos correspondientes a una distribución aleatoria. Recordemos que en el estudio de la ultramarina (capítulo 2) se utilizó el parámetro γ para estudiar la existencia de dominios ordenados de antisitios ($\gamma = N_p/N_A$; N_p número de pares Al-Al; N_A , número de antisitios de aluminio). El valor de γ a 1200 K para este aluminogermanato es por tanto 1.72. Esto indica una cierta tendencia a la formación de dominios ordenados, aunque no tan extensos como en el caso de la ultramarina en torno a la temperatura de transición ($\gamma \sim 0.5$).

El comportamiento de P_2 con respecto a la temperatura es opuesto al de P_1 : cuando T disminuye, P_2 aumenta. Como se indicó antes, P_2 es la probabilidad de que un segundo vecino T de un antisitio de aluminio sea otro átomo de aluminio. El valor de P_2 a 800 K es 0.19, considerablemente diferente de cero (para los defectos de tipo *A* y *B* es 0), pero no crece nunca por encima de 0.5, el valor correspondiente a una distribución aleatoria. Es decir, la correlación entre un antisitio de aluminio y sus segundos vecinos es menor que la existente con los primeros vecinos, como era de esperar. El comportamiento con respecto a la temperatura de las demás probabilidades P_n es más regular. A 800 K, $P_n \sim 1$ o $P_n \sim 0$, dependiendo de si el n -ésimo vecino considerado pertenece a la subred T_1 o T_2 (los antisitios de aluminio están situados en la subred T_2). P_n disminuye (o aumenta) lentamente con la temperatura hasta alcanzar su valor correspondiente a 1200 K.

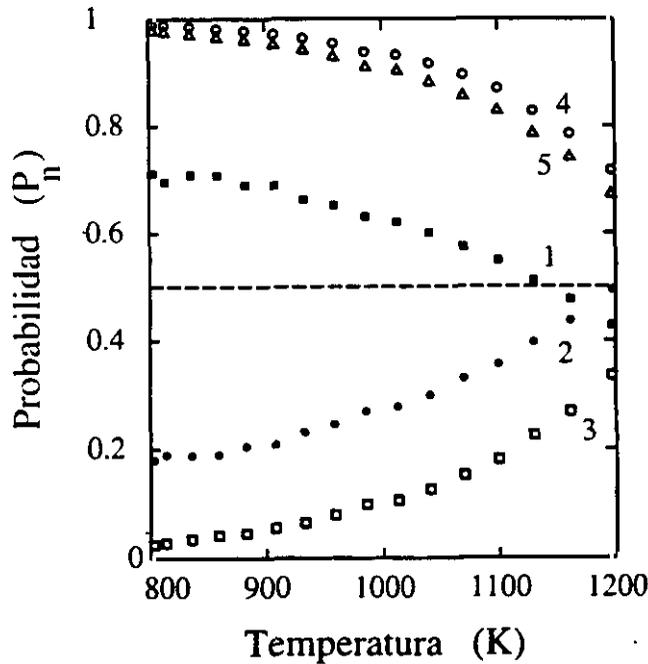


Fig. 3.8. Parámetro P_n en función de la temperatura. La línea discontinua muestra el valor de P_n para una distribución aleatoria de Ge y Al.

La Fig. 3.9 representa la probabilidad de encontrar un antisitio como n -ésimo vecino de un antisitio de aluminio (parámetro Q_n), para cuatro temperaturas diferentes, cada una indicada al lado de la curva correspondiente. Como puede verse, se produce un descenso en Q_n conforme nos vamos alejando del sitio de referencia. Sin embargo, este descenso no es regular, sino que los segundos, quintos y octavos vecinos del antisitio de referencia están considerablemente más poblados de antisitios que lo que parece ser la tendencia general. En particular, Q_5 es mayor que Q_4 , y Q_8 mayor que Q_7 para todas las temperaturas estudiadas. Por otra parte, vemos que la dependencia de Q_n con la distancia es similar en todo el rango de temperaturas estudiado, lo que indica que los cambios producidos en Q_n son únicamente debidos a la variación del número de antisitios, pero no a un diferente esquema de orden. Las probabilidades más altas de presencia de antisitios se dan en las posiciones localizadas en las filas de cuadrados marcadas con una flecha en la Fig. 3.7; es decir, las agrupaciones de antisitios son más bien alargadas. La razón es bastante simple: las correlaciones entre antisitios son mayores cuanto menor es la distancia entre ellos. Así pues, un

antisitio de aluminio en una posición determinada, tiende a rodearse de antisitios de germanio en sus primeros vecinos, y de antisitios de aluminio en sus segundos vecinos. Estos antisitios de aluminio están situados en los vértices de dos cuadrados contiguos, como puede verse en la Fig. 3.7. A su vez, estos últimos antisitios tenderán a estar rodeados de antisitios de germanio en sus primeros vecinos (que son quintos vecinos del antisitio de aluminio inicial), y de antisitios de aluminio en sus segundos vecinos (que son octavos vecinos del primer antisitio). Esta especie de efecto concatenado es lo que hace que, al menos cuando el número de antisitios es relativamente pequeño, Q_5 y Q_8 estén más poblados que sus inmediatos vecinos.

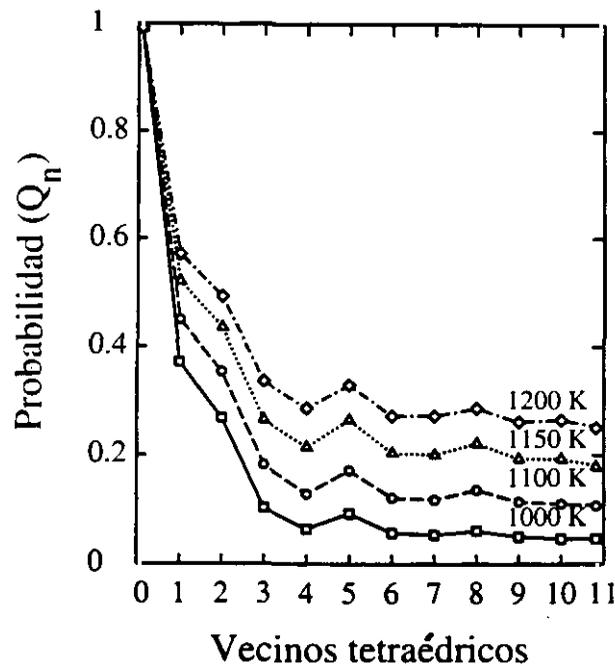


Fig. 3.9. Probabilidad Q_n de encontrar un antisitio como n -ésimo vecino de otro de referencia. Las temperaturas de simulación se indican al lado de cada curva.

3.6. Observaciones finales

En resumen, las correlaciones entre antisitios son importantes para la estabilización de las configuraciones desordenadas, como también lo es la existencia de interacciones a larga distancia (en este caso términos de Coulomb y de energía de polarización). Estas correlaciones son responsables de la formación de dominios ordenados de anti-

sitios, como vimos en el caso de la ultramarina. La propia estructura del compuesto es la que determina, sin embargo, la forma de esos dominios, que en este caso son defectos alargados que se extienden por filas de cuadrados como la indicada en la Fig. 3.7.

4. CHABASITAS

4.1. Descripción del compuesto

Las chabasitas forman una de las familias de zeolitas naturales más abundante y ampliamente distribuida en la corteza terrestre [15,17], presentando además la mayor variación en la relación entre las fracciones molares de Si y Al (parámetro χ). Para las chabasitas naturales, χ oscila entre 1.5 y 4 [14,17], aunque existen también yacimientos de zeolitas con $\chi = 1$, que comparten la topología de la chabasita y que se denominan willhendersonitas [114,115]. En general, se ha visto que las muestras con χ alta ($\chi > 2.8$) proceden de rocas sedimentarias, mientras que las de χ entre 2.3 y 1.5 han cristalizado en ambientes hidrotermales, y por tanto a temperatura más alta [14,15]. El intervalo entre $\chi = 1.5$ y 1 está ocupado por chabasitas sintéticas, generalmente potásicas [116,117]. Esta distinción es importante, puesto que la distribución de Si y Al en la red de sitios T depende directamente de la temperatura de síntesis, como se vio en el caso de las ultramarinas. Entre los cationes presentes en las cavidades del entramado zeolítico, el más común es Ca^{2+} , seguido por Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , y en mucha menor proporción, Ba^{2+} [118-120]. El intercambio iónico es asimismo bastante fácil, pudiendo obtenerse chabasitas con iones cobre, plata, cadmio, amonio, etc, en su interior, además de compuestos enriquecidos en iones Na^+ o K^+ con respecto a las naturales, con una variación mínima de los parámetros de celda. Existe también una forma hidrogenada, que se consigue fácilmente por descomposición térmica de la chabasita amónica [14]. La facilidad del cambio iónico hace que estos compuestos sean útiles en la eliminación de metales pesados de disoluciones que los contengan [57]. La chabasita es una de las zeolitas térmicamente más estables, ya que su estructura es estable hasta temperaturas entre 1000 y 1100 K [118]. Su estabilidad térmica depende de los cationes situados en las cavidades del entramado (cuanto mayor es el volumen de estos iones, más estable es el correspondiente mineral).

La estructura de las chabasitas se representa en la Fig. 4.1, donde sólo se indican los átomos tetraédricos. Esta estructura puede suponerse formada por una serie de prismas hexagonales situados en los nudos de una red cúbica centrada en las caras. Esta disposición de los átomos produce largas cavidades cilíndricas, de aproximadamente 11 Å de largo y 6.6 Å de diámetro [14,17]. Dichas cavidades se conectan entre sí a través de anillos de 8 tetraedros con un diámetro efectivo de aproximadamente 4 Å.

Esto hace que la chabasita sea una de las zeolitas naturales más porosas (el 44 % del volumen total del compuesto corresponde a los poros). El grupo espacial de máxima simetría compatible con esta estructura es el $R\bar{3}m$, romboédrico [15,17], aunque se ha demostrado que la willhendersonita posee la simetría del grupo $P\bar{1}$, triclínico [115].

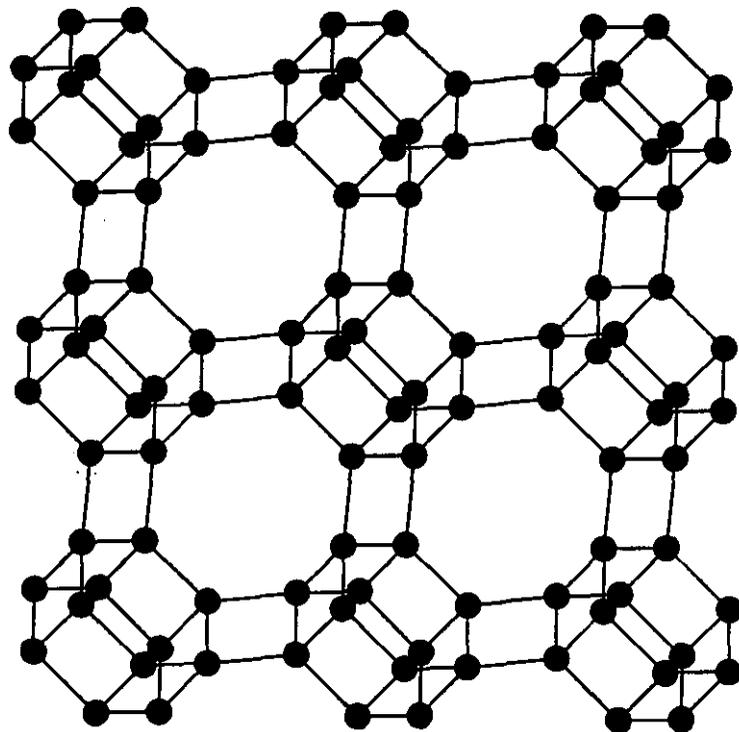


Fig. 4.1. Fragmento de la red T característica de las chabasitas. La unidad fundamental del entramado es un prisma hexagonal, que constituye la celda unidad.

La gran porosidad de la chabasita la hace ideal para su uso como absorbente. Este mineral es capaz de incorporar N_2 , O_2 , CO , H_2O y gases nobles, si bien es cierto que la absorción de los más voluminosos requiere altas presiones y temperaturas. También es posible la incorporación de parafinas, especialmente en la forma hidrogenada (y deshidratada) del mineral [14,21], aunque en este caso la absorción depende del isómero del hidrocarburo más que de su peso molecular. Por ejemplo, el *n*-heptano es fácilmente absorbido, pero no así el isobutano [14]. Esta propiedad hace de las chabasitas unos excelentes tamices moleculares con un tamaño de poro efectivo de $\sim 4 \text{ \AA}$. Se ha informado también que las chabasitas son útiles como catalizadores en reacciones de deshidratación de alcoholes secundarios de bajo peso molecular [58].

El objetivo del presente capítulo es el estudio mediante simulación de MC de la distribución de los átomos de silicio y aluminio en la red de sitios T de las chabasitas a temperatura ambiente, así como de la variación del orden atómico en función de la composición. Se utilizará el modelo de red fija ya empleado para las ultramarinas y el aluminogermanato de sodio y cloro. El modelo de potencial también será el mismo, y al igual que en el capítulo 3, se denominará modelo con interacciones a larga distancia (modelo ILD).

4.2. Condiciones de la simulación

El grupo espacial utilizado es el aristotipo, $R\bar{3}m$ (romboédrico), para todas las composiciones. Las coordenadas reducidas se tomaron de la referencia [121], donde se dan las correspondientes a una chabasita cálcica con $\chi \sim 2$, y se indican en la Tabla 4.I. Estas mismas coordenadas se utilizaron en todas las simulaciones, cambiando el número de átomos de silicio, aluminio y calcio presentes para adecuarlos a cada composición estudiada.

TABLA 4.I. Coordenadas reducidas de una chabasita de calcio deshidratada tomadas de la referencia [121]. Corresponden al grupo espacial $R\bar{3}m$, romboédrico ($a = 9.37 \text{ \AA}$, $\gamma = 92.02^\circ$) y son comunes para todas las composiciones estudiadas.

Especie	x	y	z
Si	0.095	0.328	0.864
Al	0.095	0.328	0.864
O	0.284	-0.284	0.000
O	0.124	-0.124	0.500
O	0.238	0.238	0.878
O	0.000	0.000	0.255
Ca	0.000	0.000	0.255
Ca	0.169	0.169	0.169
Ca	0.093	0.188	0.470

La celda de simulación tiene un tamaño similar al usado en el caso de las ultramarinas y aluminogermanatos. Es una supercelda de $3 \times 3 \times 3$ celdas unidad. Cada una de estas últimas incluye 12 sitios tetraédricos, y tiene una composición $M_xSi_{12-y}Al_yO_{24}$, donde y puede variar entre 2.4 y 6 (χ entre 4 y 1). M representa a

los cationes situados en las cavidades del compuesto, que pueden ser de varios tipos o todos de la misma especie, mientras que z es el coeficiente estequiométrico necesario para asegurar la electroneutralidad del material. En estas simulaciones se considera que todos los iones situados en las cavidades de la zeolita son iones Ca^{2+} .

Las polarizabilidades de los iones oxígeno, así como los potenciales interatómicos necesarios para el cálculo son los mismos que en el caso de la ultramarina [78]. Para deducir δ , el parámetro que da la diferencia entre las cargas de los iones aluminio y silicio en la estructura, se necesitan datos experimentales con los que comparar los resultados de las simulaciones. Contrariamente a lo que ocurre en el caso del aluminogermanato estudiado en el capítulo anterior, se dispone de espectros de RMN de ^{29}Si para cinco composiciones diferentes [57,122-124]. Los espectros correspondientes se han digitalizado con el fin de descomponerlos en las señales correspondientes a los diferentes entornos de Si. Así, cada espectro se ajustó a una suma de cinco gaussianas (o cuatro, según el caso). Como en las referencias correspondientes se indicaba el valor del desplazamiento químico de cada pico, este parámetro se dejó constante en el ajuste, permitiéndose la variación de las anchuras de cada gaussiana. Una vez conseguida la descomposición de los espectros, se obtuvieron a partir de ellos las relaciones entre las fracciones molares de Si y Al correspondientes a cada muestra, teniendo en cuenta que:

$$\chi = \frac{4 \sum_{k=0}^4 I_k}{\sum_{k=0}^4 k I_k}, \quad (4.1)$$

donde I_k son las intensidades de las señales correspondientes a un ion silicio rodeado de k iones aluminio. Como se explicó en el capítulo 2, para que esta expresión sea correcta es preciso que se cumpla la regla de Loewenstein [41].

Para estimar el valor del parámetro $\delta = q_{\text{Si}} - q_{\text{Al}}$ se realizaron una serie de simulaciones de Monte Carlo con diferentes valores de este parámetro, para cada una de las composiciones de las muestras para las que se tienen datos de RMN. Entre ellas hay una chabasita potásica sintética con $\chi = 1$ [123], tres chabasitas naturales con composición en el rango de las chabasitas sedimentarias [57,122,123] y una quinta también natural con $\chi = 2.2$ [124], presumiblemente cristalizada en un ambiente hidrotermal, como mostraremos más adelante. Para cada composición se tomó como temperatura de simulación la temperatura de síntesis del compuesto. En la chabasita

sintética, dicha temperatura es 345 K [123,125], mientras que en el resto de los casos no se conoce con exactitud. Por ello, y dado que son chabasitas naturales, se supuso que la temperatura de formación era la ambiente ($T = 300$ K). En cualquier caso, esta temperatura no ha de ser muy alta (< 450 K) [126]. Para cuantificar las discrepancias entre las poblaciones de cada entorno de Si deducidas a partir de los espectros de RMN y las derivadas de las simulaciones, se utilizó un parámetro \bar{R} similar al empleado para la ultramarina azul (ver ecuación 2.5), pero extendido al conjunto de varias composiciones. Tenemos entonces:

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{5} \sum_n \sum_{k=0}^4 (I_{kn}^c - I_{kn}^e)^2, \quad (4.2)$$

donde I_{kn} son las poblaciones relativas de los iones silicio rodeados de k átomos de aluminio en la red de sitios T, para la composición n -ésima. Los superíndices c y e indican las distribuciones calculadas mediante simulación y las derivadas de los espectros de RMN de ^{29}Si , respectivamente. Se supone que las intensidades calculadas y experimentales están normalizadas a la unidad para todas las composiciones. Se obtuvieron dos parámetros \bar{R} distintos para cada una de las temperaturas de síntesis consideradas (300 y 345 K). En el primero de ellos se incluyen las chabasitas naturales, y en el segundo, la chabasita sintética. En las Fig. 4.2 y 4.3 se representan los citados parámetros \bar{R} en función de δ para las temperaturas correspondientes.

La Fig. 4.2 muestra la variación del parámetro \bar{R} con δ para las cuatro chabasitas naturales consideradas. Puede observarse que este parámetro disminuye al aumentar δ hasta llegar a un mínimo para $\delta = 0.35$ e (e, carga positiva elemental), en el cual \bar{R} vale ~ 0.07 , y luego asciende hasta aproximadamente $\delta = 0.5$ e, valor a partir del cual es prácticamente constante. Es posible también cuantificar el error calculando el parámetro R para cada composición (ecuación 2.5) y calcular la media para todas ellas. La curva resultante también presenta un mínimo para $\delta = 0.35$ e, donde $R = 0.0325$, que es aproximadamente la mitad del valor encontrado en el caso de la ultramarina azul estudiada en el capítulo 2. La Fig. 4.3 refleja la dependencia de \bar{R} con δ en el caso de la chabasita sintetizada a 345 K. En lugar de presentar un mínimo como en el caso anterior, \bar{R} se hace cero a partir de $\delta \sim 0.25$ e, indicando que cualquier δ por encima de este valor reproduce igualmente bien la distribución de Si y Al deducida de los espectros de RMN. A partir estos resultados, se escogió para $\delta = q_{\text{Si}} - q_{\text{Al}}$ el valor de 0.35 e, que minimiza los errores encontrados para las composiciones estudiadas.

Ése será el valor utilizado en el resto de las simulaciones presentadas en este capítulo.

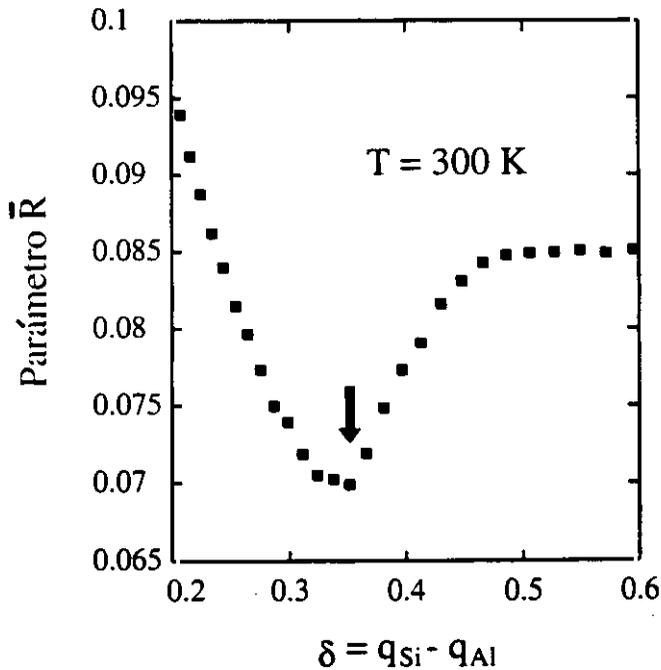


Fig. 4.2. Dependencia del parámetro \bar{R} en función de δ para las chabasitas naturales con $\chi \neq 1$. Una flecha indica el valor de δ para el cual R es mínimo ($\delta = 0.35$ e). El error mostrado es la suma de los errores correspondientes a las cuatro composiciones consideradas.

Todas las magnitudes presentadas en este capítulo se darán para una temperatura de 300 K, aunque para obtener alguna de ellas (como la entropía configuracional) sea necesario realizar un conjunto de simulaciones a temperaturas más altas. Como en los compuestos tratados en los capítulos anteriores, para evitar la obtención de estados metastables, se utilizó la técnica de *simulated annealing* en todas las composiciones estudiadas. La temperatura inicial fue de al menos 1000 K, y a partir de ahí se enfrió el sistema lentamente en al menos 5 pasos hasta llegar a la temperatura ambiente. En cada simulación a 300 K se llevaron a cabo 2×10^5 pasos de MC, además de 10^4 pasos previos de equilibración. El uso de celdas de mayor tamaño, o de más pasos de simulación no mejoró apreciablemente los resultados. En estas condiciones se realizaron simulaciones para 33 composiciones diferentes, en el rango de fracciones molares de Al en la red de sitios T de 0.2 a 1.

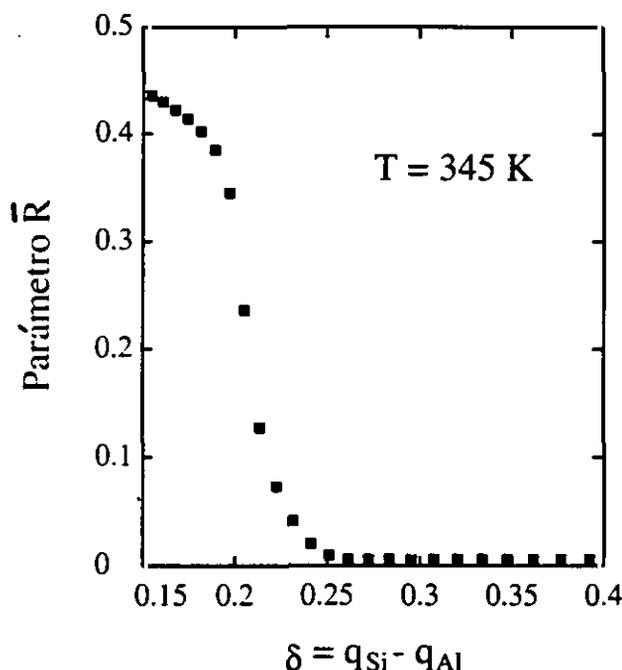


Fig. 4.3. Parámetro \bar{R} en función de δ para la chabasita sintética ($\chi = 1$). Puede observarse que todos los valores de δ superiores a 0.25 e describen igualmente bien los datos experimentales.

Además del modelo ILD, se utilizarán dos aproximaciones más sencillas con el fin de comparar los resultados obtenidos con todas ellas y con los datos experimentales. La primera aproximación consiste en una aplicación literal de la regla de Loewenstein [40]: la única ligadura impuesta al sistema es la ausencia de pares Al-Al en el material. En la segunda se impone la regla de Dempsey [42], que sostiene que además de la ausencia de iones aluminio en tetraedros contiguos, el número de grupos Al-Si-Al en la red T es el mínimo compatible con la topología del entramado del aluminosilicato.

4.3. Resultados de la simulación

4.3.1. Comparación de los resultados de RMN de ^{29}Si y los obtenidos por simulación de MC

En principio, compararemos las distribuciones de Si y Al obtenidas en las tres

diferentes aproximaciones utilizadas con los resultados experimentales. Para ello se presentan las poblaciones de los diferentes entornos de Si derivadas de nuestras simulaciones y de los espectros de RMN de ^{29}Si tomados de la literatura. Los resultados se dan en la Tabla 4.II. En todos los casos, la suma de las poblaciones se supone normalizada a 1.

Lo primero que se observa es que los mejores resultados son los correspondientes al modelo ILD. Se ve que este modelo predice correctamente el orden relativo de las poblaciones de los diferentes entornos para las cinco composiciones estudiadas, con un único parámetro δ para todas ellas. En el caso de la composición $\chi = 1$, el espectro se reproduce exactamente con cualquiera de los modelos empleados, como era de esperar.

TABLA 4.II. Poblaciones relativas de los diferentes entornos de Si obtenidas a partir de los espectros experimentales de RMN de ^{29}Si y de tres modelos usados en este trabajo, para cinco composiciones diferentes.

Fracción $\chi = 2.8$ ($\text{Si}_{8.85}\text{Al}_{3.15}$).

	RMN de ^{29}Si	ILD	Loewenstein	Dempsey
0 Al	0.111	0.165	0.224	0.00
1 Al	0.430	0.386	0.341	0.60
2 Al	0.394	0.351	0.276	0.40
3 Al	0.047	0.093	0.130	0.00
4 Al	0.018	0.005	0.029	0.00

Fracción $\chi = 2.6$ ($\text{Si}_{8.67}\text{Al}_{3.33}$).

	RMN de ^{29}Si	ILD	Loewenstein	Dempsey
0 Al	0.104	0.128	0.198	0.000
1 Al	0.367	0.359	0.313	0.462
2 Al	0.400	0.384	0.285	0.538
3 Al	0.129	0.121	0.159	0.000
4 Al	0.000	0.008	0.044	0.000

primer lugar puede observarse que los datos experimentales para las cinco composiciones estudiadas están mucho más próximos a los resultados del modelo ILD, que a ninguno de los otros dos, como era de esperar a partir del análisis de los espectros de RMN. Sin embargo, el dato para $x = 0.31$ ($\chi = 2.2$) está situado un poco por encima de la línea continua. Aunque no se conoce con precisión la temperatura de síntesis de ninguna de las cuatro muestras con $x < 0.5$, sabemos que la muestra con $\chi = 2.2$ estaría en el rango de composición propio de las chabasitas cristalizadas en medio hidrotermal, y por tanto, a temperatura más alta que las otras muestras, que presumiblemente serían sedimentarias. Nuestros cálculos indican además, que para esa composición, el número de tríadas Al-Si-Al aumenta con la temperatura, hasta llegar a un máximo en torno a 380 K, aunque este valor (~ 260 grupos Al-Si-Al en la celda de simulación) es todavía algo menor que el estimado a partir de los espectros de RMN de ^{29}Si (~ 275 de tales grupos). Por tanto, una de las posibles causas de la desviación de la tendencia general es una temperatura de síntesis más alta para la muestra con $\chi = 2.2$.

La regla de Loewenstein por sí sola da lugar a distribuciones atómicas en las que los iones aluminio están más cercanos entre sí que en las distribuciones encontradas en los materiales reales. Esto es fácil de entender: dicha regla no impone ninguna restricción sobre la distribución de los segundos vecinos en la red de sitios T, excepto las derivadas de la ausencia de pares Al-Al. Esto implica que, salvo por esta condición, los iones aluminio están distribuidos al azar, lo que hace que el número de tríadas Al-Si-Al sea mayor que el obtenido a partir de modelos en los que se impongan más restricciones en la disposición de Si y Al. El problema opuesto aparece al aplicar la regla de Dempsey: al tratar de minimizar el número de tales tríadas, la cantidad conseguida es menor que la experimental. Es decir, en las distribuciones atómicas reales la repulsión efectiva entre iones aluminio segundos vecinos es intermedia entre las correspondientes a las reglas de Loewenstein y de Dempsey. Esto ocurre claramente para bajas fracciones de Al, pero a partir de $x \sim 0.39$ (ver Fig. 4.4), el número de tríadas Al-Si-Al obtenido para el modelo de Dempsey es muy parecido al encontrado con el modelo ILD. Es decir, al aumentar la concentración de iones aluminio, incluso una repulsión moderada entre átomos Al segundos vecinos permite que éstos se separen al máximo. Algo parecido ocurre para $x > 0.47$, ya que la alta concentración

de Al hace que baste la regla de Loewenstein para obtener resultados parecidos a los experimentales (ver el punto de composición $x = 0.5$). Un comportamiento similar se ha encontrado en otros compuestos previamente estudiados, como filosilicatos [49] y faujasitas [41,52].

4.3.2. Variables termodinámicas

En este apartado se muestra el comportamiento de la energía, entropía, energía libre y calor específico configuracionales a 300 K, en función de la fracción de Al en la red de sitios T. En todos los casos se utiliza el modelo ILD.

4.3.2.1. Energía configuracional

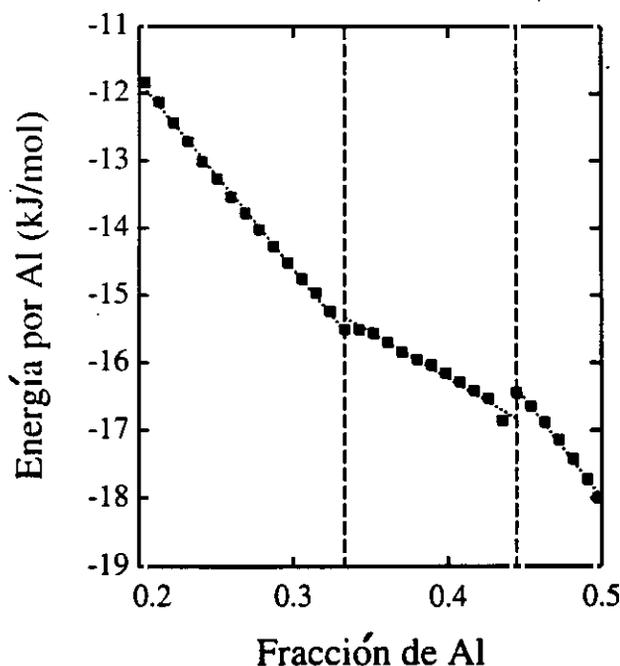


Fig. 4.5. Estabilización energética por átomo de aluminio en función de la composición. Los cuadrados negros son los resultados de las simulaciones. Pueden observarse tres regiones diferentes caracterizadas por tres distintas pendientes. Las líneas punteadas son ajustes por mínimos cuadrados en cada una de las tres regiones separadas por líneas verticales discontinuas.

Fracción $\chi = 2.5$ ($\text{Si}_{8.56}\text{Al}_{3.44}$).

	RMN de ^{29}Si	ILD	Loewenstein	Dempsey
0 Al	0.073	0.109	0.189	0.000
1 Al	0.359	0.344	0.295	0.394
2 Al	0.442	0.400	0.286	0.602
3 Al	0.127	0.136	0.175	0.000
4 Al	0.000	0.011	0.055	0.000

Fracción $\chi = 2.2$ ($\text{Si}_{8.25}\text{Al}_{3.75}$).

	RMN de ^{29}Si	ILD	Loewenstein	Dempsey
0 Al	0.079	0.064	0.176	0.001
1 Al	0.322	0.286	0.230	0.235
2 Al	0.393	0.439	0.270	0.688
3 Al	0.128	0.189	0.227	0.075
4 Al	0.078	0.022	0.097	0.000

Fracción $\chi = 1$ (Si_6Al_6).

	RMN de ^{29}Si	ILD	Loewenstein	Dempsey
0 Al	0.0	0.0	0.0	0.0
1 Al	0.0	0.0	0.0	0.0
2 Al	0.0	0.0	0.0	0.0
3 Al	0.0	0.0	0.0	0.0
4 Al	1.0	1.0	1.0	1.0

La aplicación de la regla de Loewenstein da resultados peores que los del modelo ILD. Los valores de R (ecuación 2.5) para este modelo están entre 0.014 y 0.05, mientras que cuando se aplica la regla de Loewenstein los errores son de aproximadamente el doble (excepto en el caso de la composición $\chi = 1$, en el que los errores para los tres modelos son cero). La regla de Dempsey da resultados aún peores; R va de 0.09 a 0.15, siendo además muy deficiente la predicción de las intensidades de los entornos menos poblados.

Otra manera de comparar los resultados de la simulación con los derivados del experimento se da en la Fig. 4.4. En ella se representa el número de tríadas Al-Si-Al

por átomo Al frente a la fracción de Al, parámetro que denotaremos por x . El número de estas tríadas puede obtenerse a partir de las poblaciones de los distintos entornos de Si, mediante la expresión:

$$N_{\text{Al-Si-Al}} = N_{\text{Si}}(I_2 + 3I_3 + 6I_4) \quad (4.3)$$

donde I_2 , I_3 e I_4 son las proporciones relativas de los entornos de Si con 2, 3 ó 4 Al y N_{Si} es el número de átomos de silicio en la celda de simulación.

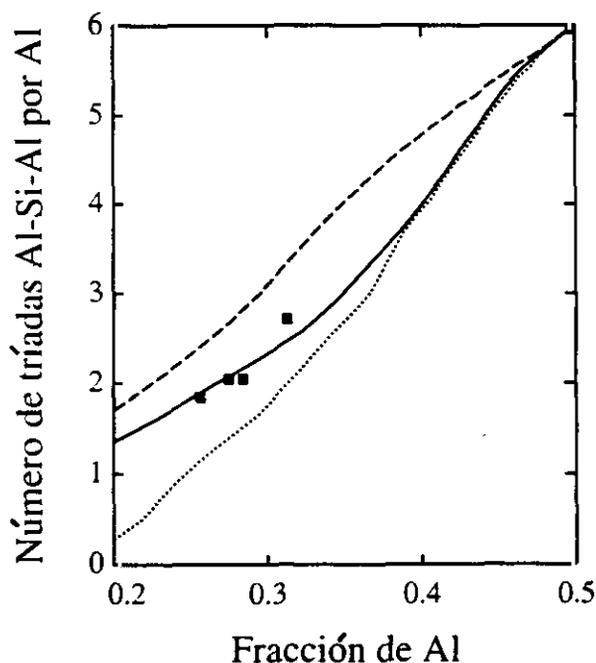


Fig. 4.4. Número de tríadas Al-Si-Al por átomo de aluminio frente a la fracción de Al en el rango de composiciones estudiado. Los cuadrados negros son los resultados derivados de los espectros de RMN de ^{29}Si , mientras que las líneas corresponden a los resultados de las simulaciones para diferentes modelos: la línea continua representa los datos obtenidos para el modelo ILD; la discontinua, los resultados de aplicar la regla de Loewenstein, y la línea punteada, los de la aplicación de la regla de Dempsey.

En la Fig. 4.4, los cuadrados negros simbolizan los datos experimentales, mientras que las líneas indican los resultados obtenidos al aplicar los diferentes modelos: la línea negra representa el modelo ILD; la línea discontinua, la aplicación de la regla de Loewenstein, y la punteada, los resultados obtenidos con la regla de Dempsey. En

En la Fig. 4.5 se representa la energía configuracional por ion aluminio en función de la fracción de Al en la red de sitios T. El cero de energía, a diferencia de capítulos anteriores, corresponde a la energía configuracional de una distribución aleatoria de Si y Al. Lo que se representa es, por tanto, la estabilización energética por átomo de aluminio producida por el orden atómico. Los cuadrados negros son los resultados de la simulación que emplea potenciales de larga distancia (modelo ILD).

De esta figura se deduce la existencia de tres regiones en las cuales la dependencia de la estabilización energética con la fracción de Al, x , es distinta. Estas regiones se definen para $x \leq 0.33$, $0.33 < x < 0.44$ y $x \geq 0.44$. Además, en cada una de ellas, la energía configuracional por átomo de aluminio es una función aproximadamente lineal del número de átomos Al en la celda de simulación. Los trazos punteados son ajustes lineales por mínimos cuadrados en las tres regiones diferentes. Como se verá más adelante, estos tres intervalos corresponden a esquemas de orden atómico diferentes.

4.3.2.2. Entropía configuracional

En la Fig. 4.6 se representa la entropía configuracional en función de la fracción de Al en el material. Los valores dados en esta figura se calcularon a partir de la ecuación 1.50, tomando como cero para cada composición la entropía correspondiente a una distribución atómica aleatoria. Ello supone una integración desde temperatura infinita hasta la temperatura en cuestión (en nuestro caso, 300 K). La temperatura tomada como límite inferior de integración fue de 10^6 K, lo suficientemente grande para que las distribuciones obtenidas fueran aproximadamente aleatorias. La dependencia de la entropía con la temperatura se representa en la Fig. 4.7 para cuatro composiciones diferentes, en el intervalo de temperaturas desde 200 a 1100 K, en el cual la estructura de la chabasita es estable [118]. La línea vertical corresponde a 300 K, la temperatura a la que estamos dando los resultados de las magnitudes termodinámicas. Estos valores de la entropía a temperatura ambiente se utilizan posteriormente para calcular la energía libre configuracional para las distintas composiciones del material. Todos estos resultados se dan para una celda unidad con 12 átomos T.

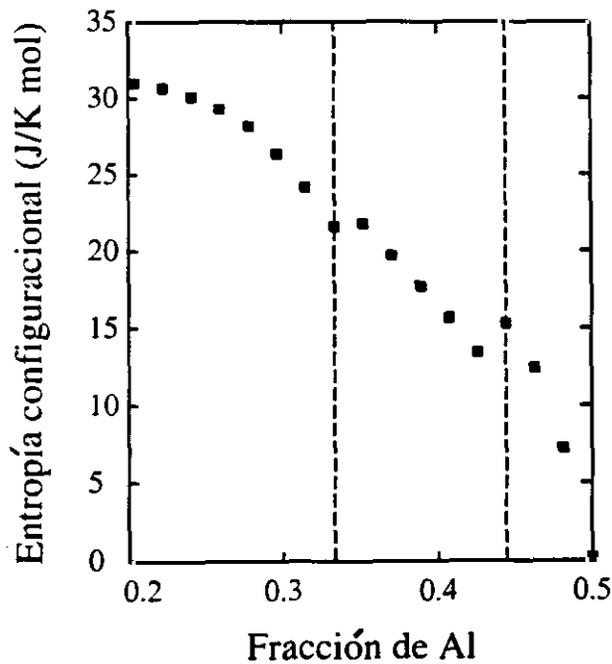


Fig. 4.6. Entropía configuracional en función de la fracción de Al (x) a $T = 300$ K. Los cuadrados representan los resultados de la simulación. Como en el caso de la energía configuracional, se aprecian tres regiones en las que la dependencia de la entropía con x es diferente. Los resultados se expresan para una celda con 12 sitios T.

Los valores dados en la Fig. 4.6 son las diferencias entre las entropías de las correspondientes distribuciones aleatorias (estado de referencia), calculadas mediante la fórmula de Boltzmann para cada composición ($S_c^0 = k_B \ln \Omega$, con $\Omega = \frac{N_T!}{(N_T - N)!N!}$), y las obtenidas por el proceso mencionado en el párrafo anterior. Estos valores recogen pues, tanto la entropía de punto cero, como la debida al aumento de temperatura entre 0 y 300 K. Como puede observarse, los valores de entropía mayores corresponden a las muestras con una fracción menor de Al. Esto implica que las restricciones a las que se ve sometida la distribución de Si y Al en las chabasitas (la ausencia de pares Al-Al y la eliminación parcial de las tríadas Al-Si-Al) son compatibles con numerosas ordenaciones de los iones T. Conforme el número de iones aluminio en la celda de simulación aumenta, estas restricciones se hacen más exigentes en el sentido de que cada vez son compatibles con menos configuraciones atómicas, con lo que la entropía configuracional disminuye. Como se indicará más adelante, para $x = 0.5$, hay orden

atómico a larga distancia, lo que implica que como en el caso de la ultramarina, se pueden definir dos subredes, T_1 y T_2 , una de las cuales alberga a todos los iones silicio, y otra, a todos los iones aluminio. Es decir, para esta composición existen únicamente dos configuraciones posibles (todos los iones aluminio en T_1 , o todos en T_2), y por tanto, el valor de la entropía es cero en el límite termodinámico.

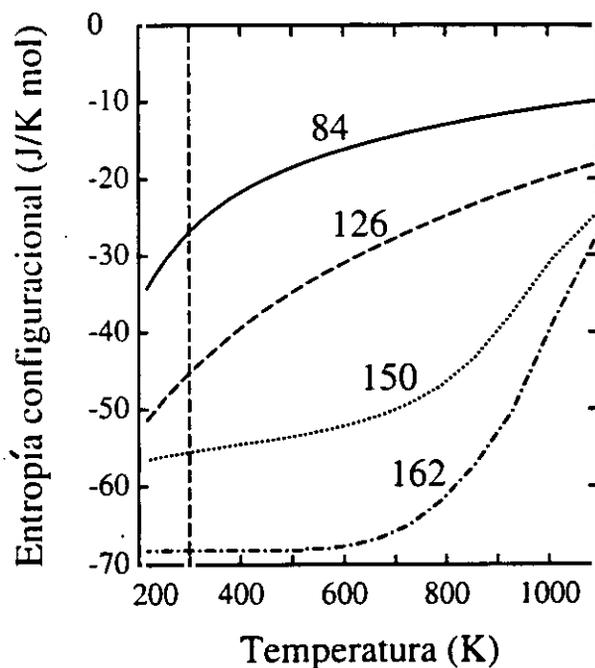


Fig. 4.7. Dependencia de la entropía configuracional con la temperatura para cuatro composiciones diferentes en el intervalo entre 200 y 1100 K. El número de átomos Al por celda de simulación con 324 sitios T se indica al lado de cada curva. La línea vertical discontinua indica la temperatura ambiente ($T = 300$ K).

4.3.2.3. Energía libre configuracional

En la Fig. 4.8 se muestra la dependencia de la energía libre configuracional, F_c , por ion aluminio en función de la fracción de Al presente en el material. El cero de energía libre corresponde a una distribución atómica aleatoria para cada composición. Al igual que en el caso de la energía y entropía configuracionales, pueden distinguirse tres regiones en las que F_c tiene pendiente diferente. Si se comparan los resultados dados para esta magnitud con los de la Fig. 4.5, se observa que el término debido

a la entropía (TS) juega un importante papel a la hora de determinar las distribuciones atómicas. En promedio, este sumando es de aproximadamente 3 kJ/mol por ion aluminio (a 300 K), aunque es mayor para fracciones de Al mayores, y menor para valores bajos de x . Esto está en consonancia con el hecho de que la diferencia entre la entropía de una distribución aleatoria y la de una distribución de equilibrio a temperatura ambiente crece al aumentar el número de iones aluminio en la celda de simulación.

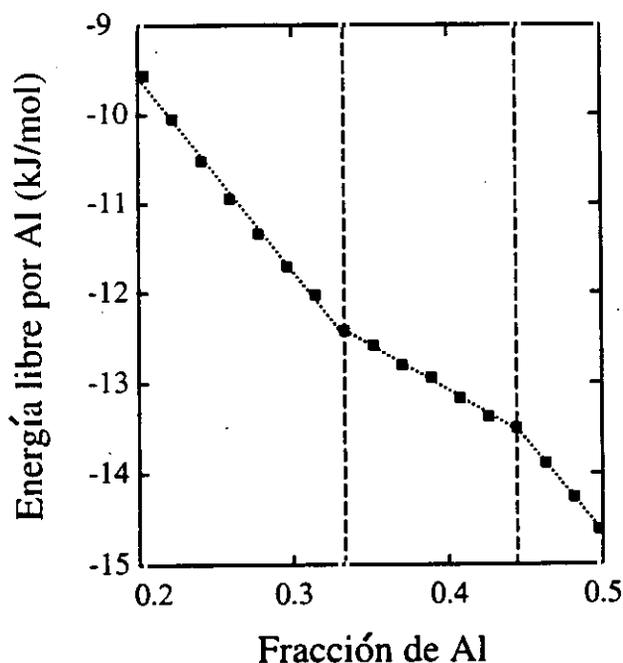


Fig. 4.8. Energía libre configuracional por átomo de Al en función de la fracción de Al. El cero de energía libre corresponde a una distribución aleatoria de Si y Al para cada composición. Los cuadrados negros son los resultados de la simulación de MC, mientras que las rectas punteadas son ajustes lineales por mínimos cuadrados en cada una de las tres regiones presentadas.

4.3.2.4. Calor específico configuracional

Otra indicio de la existencia de tres esquemas de orden diferentes se obtiene al representar el calor específico configuracional, c_v , en función de la fracción de Al, tal como se hace en la Fig. 4.9. Esta variable termodinámica se ha calculado a partir de

las fluctuaciones de la energía, usando la ecuación 1.48. Los resultados de las simulaciones con el modelo ILD se indican mediante cuadrados negros y se expresan para una celda unidad de 12 sitios T.

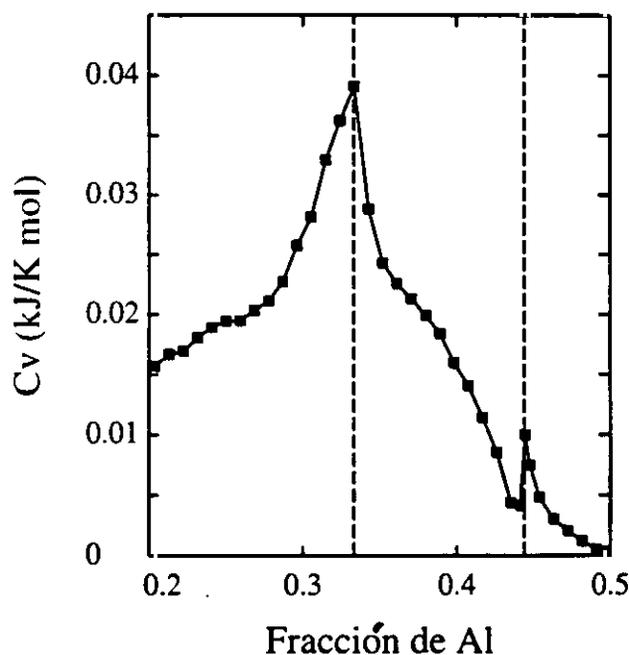


Fig. 4.9. Calor específico configuracional en función de la fracción de Al obtenido a partir de las simulaciones. Pueden observarse sendos máximos en las mismas composiciones en las cuales se obtienen cambios de tendencia en las otras magnitudes configuracionales.

Como era de esperar, se obtienen dos picos para las mismas fracciones de Al en las que se producen los cambios de tendencia en las variables termodinámicas dadas anteriormente, lo que confirma la existencia de tres fases caracterizadas presumiblemente por diferentes esquemas de orden.

4.3.3. Parámetros estructurales

En este apartado se tratará de explicar cómo están distribuidos los iones silicio y aluminio en la red de sitios T, analizando los motivos del diferente comportamiento de las magnitudes termodinámicas en los tres intervalos de composición mencionados anteriormente.

4.3.3.1. Orden a larga distancia

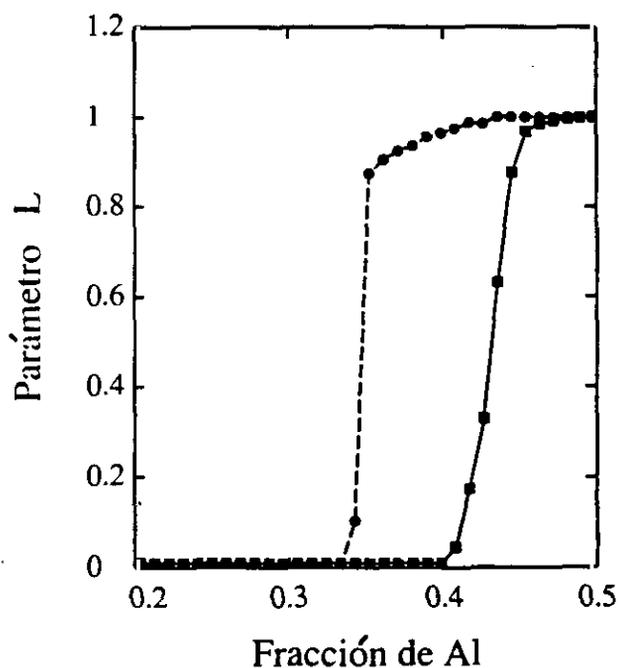


Fig. 4.10. Dependencia del parámetro de orden a larga distancia, L , con respecto a la fracción de Al. Los cuadrados negros representan los resultados para el modelo ILD, mientras que los círculos son los datos obtenidos aplicando la regla de Loewenstein. La transición orden-desorden se produce a concentraciones de Al más bajas en el segundo caso.

Para cuantificar el grado de orden a larga distancia se utiliza el parámetro L , definido en la ecuación 1.42. Como se indicó en el capítulo 1, se definen dos subredes, T_1 y T_2 , formadas cada una de ellas por la mitad de los sitios T de la celda de simulación. Estos sitios se distribuyen de tal manera que los cuatro primeros vecinos T de cada sitio T_1 , pertenecen a la subred T_2 y viceversa. Recordemos que el parámetro L toma el valor +1 cuando todos los iones aluminio están en una de estas subredes y se tiene orden a larga distancia, y cero, cuando los iones aluminio y silicio se distribuyen igualmente entre ambas subredes. La Fig 4.10 representa los valores obtenidos para distribuciones atómicas regidas únicamente por la regla de Loewenstein y para distribuciones simuladas con el modelo ILD. Ambas series de datos se indican por los círculos y cuadrados negros, respectivamente.

En ambos modelos se producen sendas caídas bruscas del parámetro L , indicativas de la pérdida de orden a larga distancia a dos composiciones diferentes: $x \sim 0.33$ para la regla de Loewenstein, y $x \sim 0.44$ para el modelo ILD. Esta última composición es la misma a la que aparece una de las dos discontinuidades en el comportamiento de las magnitudes termodinámicas mostradas más arriba, lo que indica que el cambio de tendencia en $x \sim 0.44$ se debe a la desaparición del orden a larga distancia. Esto implica que para composiciones con $x > 0.44$ los iones aluminio tienden a concentrarse en una de las dos subredes, T_1 o T_2 , dejando la otra ocupada mayoritariamente por iones silicio. Para fracciones de Al más bajas no existe tal tipo de orden, de tal manera que los iones aluminio se distribuyen por igual entre ambas subredes. Como se menciona en el apartado 4.1., las chabasitas con $x = 0.5$ (willhendersonitas) tienen un grupo espacial ($P\bar{1}$) diferente del aristotipo ($R\bar{3}m$). En este compuesto se ha podido establecer la existencia de orden a larga distancia en la distribución de los iones silicio y aluminio [114,115], lo que lleva a pensar que las chabasitas con $x > 0.44$ son en realidad willhendersonitas.

El hecho de que para distribuciones que obedecen únicamente la regla de Loewenstein el orden a larga distancia se pierda a composiciones con menor fracción de Al, se debe a la ausencia en este modelo de interacciones entre iones aluminio segundos vecinos. Como se vio al discutir el número de grupos Al-Si-Al presentes para cada composición, en el modelo ILD hay menos tríadas Al-Si-Al que cuando se aplica la regla de Loewenstein, y más que con la regla de Dempsey. Por la definición de las subredes T_1 y T_2 , es claro que los dos átomos de aluminio de cada grupo Al-Si-Al están en la misma subred. Si el número de esos grupos es menor para el modelo ILD, esto implica que, en principio, hay un número mayor de iones aluminio situados como terceros vecinos de un ion aluminio dado, y por tanto en distinta subred, lo que hace que el parámetro L se reduzca y el orden a larga distancia aparezca a mayores fracciones de Al.

4.3.3.2. Orden a corta distancia

Como el número de pares Al-Al dado por el modelo ILD es despreciable en todo el

rango de composiciones estudiado, para cuantificar el grado de orden a corta distancia hemos de utilizar un parámetro que relacione la ocupación de sitios segundos vecinos en la red T. En este apartado se estudia el número medio, N_s , de iones aluminio segundos vecinos de un ion aluminio en función de la fracción de Al a temperatura ambiente.

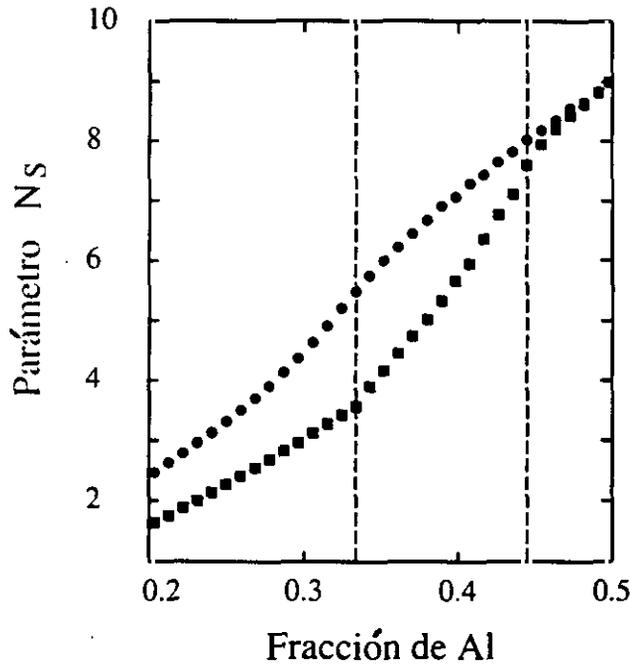


Fig. 4.11. Número medio, N_s , de segundos vecinos Al, en función de la composición. Los cuadrados negros son los resultados del modelo ILD, mientras que los círculos negros son los datos obtenidos al aplicar únicamente la regla de Loewenstein. En el primer caso se encuentran tres pendientes diferentes en los tres intervalos de composición definidos por la variación de las magnitudes termodinámicas. Los datos deducidos a partir de la regla de Loewenstein no exhiben cambios tan definidos.

Esta dependencia se presenta en la Fig. 4.11. Los cuadrados negros son los resultados dados por el modelo ILD, y los círculos negros, los obtenidos a partir de la regla de Loewenstein. Las dos líneas discontinuas dividen la figura en las mismas regiones que las presentadas en el análisis de las variables termodinámicas. El número de segundos vecinos T de un sitio T en la chabasita es 9, y éste es el número de iones aluminio que son segundos vecinos de cada ion aluminio para la composición $x = 0.5$.

Esto es así para ambos modelos, ya que ésta es la única forma de disponer los iones T de manera que no haya pares Al-Al. Al hilo de lo discutido en el apartado anterior, también aquí se observa que el modelo ILD origina distribuciones atómicas con N_s menor que cuando se aplica únicamente la regla de Loewenstein. Puede verse también que para el modelo ILD, al igual que en las variables termodinámicas, existen tres regiones con dependencias diferentes de N_s frente a x . Para $x < 0.33$ y $x > 0.44$ la relación entre N_s y x es prácticamente lineal, con diferentes pendientes en ambos casos. Sin embargo, en el intervalo $0.33 < x < 0.44$, se observa un comportamiento algo diferente. En el caso de la regla de Loewenstein no se obtiene ningún cambio en la tendencia de N_s en torno a $x = 0.44$. La diferencia en el comportamiento de N_s en función de la composición para el modelo ILD sugiere la posibilidad de que el cambio en las magnitudes termodinámicas en torno a $x \sim 0.33$ se deba a un cambio en el esquema de orden a corta distancia. Para profundizar en esta idea presentaremos una serie de parámetros cuya misión será mostrar la relación entre la posición de los iones aluminio y las de sus vecinos Al más próximos. A partir de aquí se considerarán únicamente los resultados para el modelo ILD, que es el más realista.

4.3.3.3. Funciones de correlación

Las Figs. 4.12, 4.13 y 4.14 presentan una serie de funciones de correlación para diferentes composiciones. Estas funciones, $g(n)$, indican el cociente entre la probabilidad de encontrar un átomo de aluminio como n -ésimo vecino de un ion aluminio, y esa misma probabilidad para una distribución atómica aleatoria (sin ninguna correlación entre sitios T). Las funciones $g(n)$ se definen en la ecuación 1.48. A diferencia de funciones similares presentadas en el caso de los aluminogermanatos (capítulo 3), los vecinos no son tomados por distancias, sino que son vecinos topológicos. Un átomo T es el n -ésimo vecino topológico de otro cuando el mínimo número de enlaces T-T que unen sus dos sitios es n . La ausencia de correlaciones entre vecinos viene marcada por el valor 1 de $g(n)$, puesto que, como se indicó anteriormente, esto implica que los átomos se disponen de igual manera que en una distribución aleatoria. Por el contrario, cuanto mayor sea la diferencia entre $g(n)$ y 1, tanto mayor será la correlación entre n -ésimos vecinos.

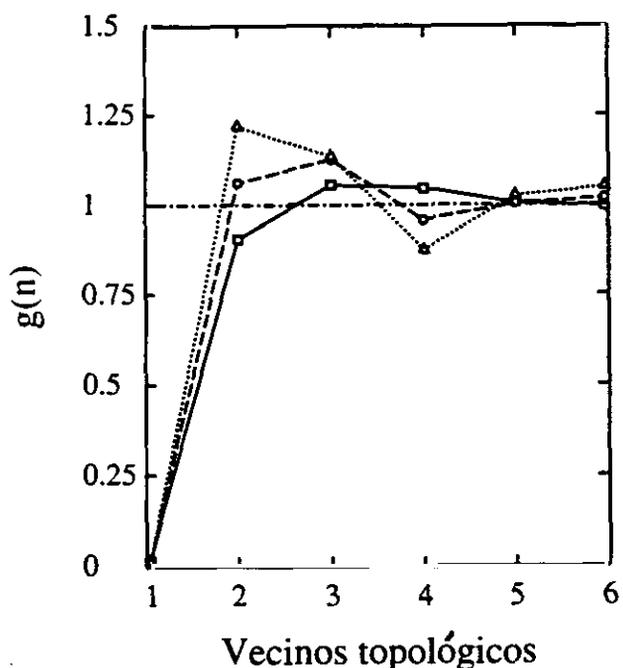


Fig. 4.12. Funciones de correlación, $g(n)$, para los n primeros vecinos topológicos y para tres composiciones diferentes. Las funciones $g(n)$ indican la relación entre la población de Al obtenida en las simulaciones y la correspondiente a una distribución aleatoria de Si y Al para cada n . Los cuadrados blancos corresponden a una fracción de Al de 0.20; los círculos, a $x = 0.27$, y los triángulos son los valores para $x = 0.33$. La línea de trazos y puntos da el valor de $g(n)$ para una distribución aleatoria.

En la Fig. 4.12 se muestran tres funciones de correlación para composiciones situadas en el rango $0.2 \leq x \leq 0.33$, para n de 1 a 6. Los cuadrados sobre la línea continua representan los resultados para $x = 0.20$ (66 iones aluminio en la celda de simulación), los círculos en la línea discontinua son los datos para $x = 0.27$ (87 iones aluminio por celda) y los triángulos unidos por la línea punteada corresponden a $x = 0.33$ (108 átomos de aluminio por celda). La recta horizontal indica el valor propio de la ausencia de correlaciones ($g(n) = 1$, para todo n).

Lo primero que se observa es que $g(1) \sim 0$ para las tres composiciones estudiadas, lo que significa que se cumple la regla de Loewenstein. Además, para $n \geq 5$, $g(n) \sim 1$, es decir, las correlaciones entre iones aluminio abarcan únicamente distancias cortas

(los cuartos vecinos están en promedio a $\sim 9 \text{ \AA}$ entre sí). Puede verse también que hay un cambio relativamente suave en las probabilidades de encontrar Al en sitios segundos y terceros vecinos de un Al dado: para composiciones $x < 0.33$, los iones aluminio son más abundantes para $n = 3$ que para $n = 2$. Para la más baja de las composiciones consideradas ($x = 0.20$), hay una tendencia a evitar la presencia de iones aluminio en segundos vecinos, puesto que $g(2)$ es menor que uno. Al aumentar la fracción de Al presente en la muestra se observa además una tendencia a la disminución de la población de los cuartos vecinos.

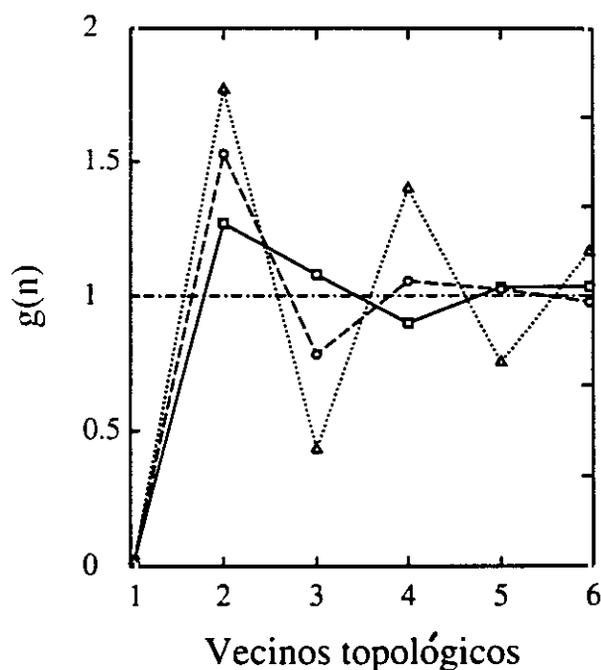


Fig. 4.13. Funciones de correlación $g(n)$ para composiciones situadas entre $x = 0.33$ y $x = 0.44$. Los cuadrados corresponden a $x = 0.34$; los círculos, a $x = 0.39$, y los triángulos a la composición $x = 0.43$. La línea horizontal indica el valor de $g(n)$ para una distribución aleatoria.

La Fig. 4.13 muestra las funciones de correlación $g(n)$ para tres composiciones en el segundo de los intervalos definidos a partir del diferente comportamiento de las variables termodinámicas ($0.33 < x < 0.44$). Los cuadrados indican la composición $x = 0.34$; los círculos, los resultados para $x = 0.39$; y los triángulos, para $x = 0.43$. Como antes, el hecho de que $g(1) = 0$, indica que también en este intervalo de com-

posiciones, y para $T = 300$ K, se cumple la regla de Loewenstein. Sin embargo, se observan diferentes tendencias en el comportamiento de $g(n)$. En primer lugar, al aumentar la fracción de Al, la distancia de correlación aumenta, como puede verse para la composición $x = 0.43$, para la que $g(5)$ y $g(6)$ son considerablemente diferentes de 1. Igual que en la Fig. 4.12, al aumentar x , crece la probabilidad de encontrar un ion aluminio como segundo vecino de otro átomo de aluminio dado. De forma parecida a lo que ocurría para $x < 0.33$, el aumento de $g(n)$ lleva consigo la disminución de $g(n+1)$ y $g(n-1)$ por la mera aplicación de la regla de Loewenstein. Esto lleva a que para $2 < n < 5$ se invierta la tendencia de las poblaciones: si para $x = 0.34$, $g(n) > 1$, para $x = 0.39$ y $x = 0.43$, $g(n) < 1$, y viceversa. Para las dos composiciones con fracciones de Al más bajas, $g(n) \sim 1$, para $n \leq 5$.

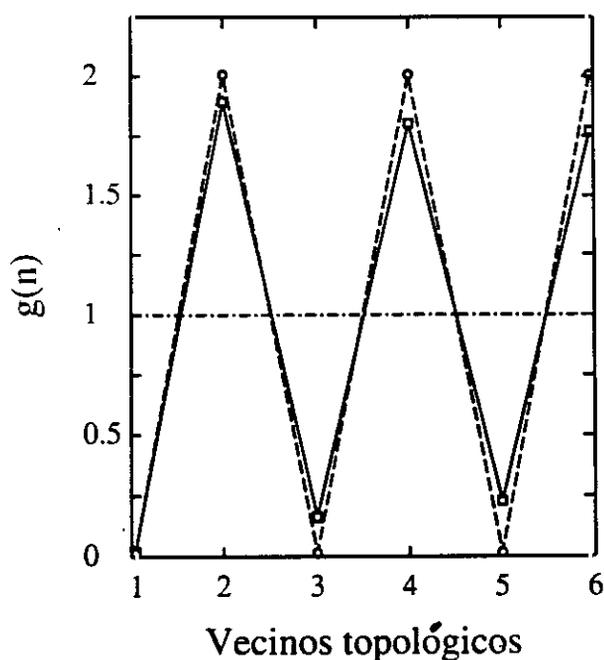


Fig. 4.14. Funciones de correlación $g(n)$ para $x \geq 0.44$. Los cuadrados corresponden a $x = 0.44$ y los círculos a $x = 0.5$. La línea horizontal indica el valor de estas funciones para una distribución aleatoria.

La última de esta serie de gráficas es la Fig. 4.14. En ella se representan dos funciones de correlación para composiciones $x = 0.44$ (cuadrados sobre línea continua) y

$x = 0.5$ (círculos sobre línea discontinua). Ambas composiciones están en el intervalo en el cual existe orden a larga distancia, como puede verse en la Fig. 4.10. Esto está de acuerdo con los resultados presentados en la Fig. 4.14: los vecinos pares están mucho más poblados que los impares. Dado que el n -ésimo vecino de un átomo T tiene sus primeros vecinos entre los vecinos $(n - 1)$ y $(n + 1)$ -ésimos del átomo primitivo, y que los primeros vecinos de un ion T pertenecen a distinta subred, está claro que el hecho de que todos los iones aluminio se concentren en una subred conduce a una pauta como la mostrada. La existencia de orden a larga distancia se refleja también en que $g(6)$ es muy diferente de 1, con lo que la correlación entre átomos se extiende a toda la celda de simulación. En el caso de $x = 0.5$, $g(n) = 1$ para n par, mientras que para la composición $x = 0.44$ la disminución de $g(n)$ al aumentar n es bastante lenta.

Del análisis de las Figs. 4.12 a 4.14 se desprende que el cambio en el esquema de orden producido a $x \sim 0.33$ se debe a un aumento en la probabilidad de encontrar átomos de Al en sitios T segundos vecinos, en detrimento de la probabilidad $g(3)$. Por otro lado, los cambios producidos a $x \sim 0.44$ se deben, como se mencionó anteriormente, a la aparición de orden a larga distancia, también reflejada en las funciones de correlación. Podemos definir, por tanto, tres esquemas de orden en el intervalo estudiado. El primero de ellos es propio de la zona de composiciones $x < 0.33$, y se caracteriza por la ausencia de orden a larga distancia y el hecho de que $g(2)$ es mayor que $g(3)$. El segundo esquema es el propio de fracciones de Al mayores de 0.44, y se distingue por la existencia de orden a larga distancia. Para $x > 0.44$, todos los iones aluminio tienden a concentrarse en una de las subredes antes definidas (T_1 o T_2). El tercer esquema es intermedio entre ambos. Su intervalo de estabilidad es $0.33 < x < 0.44$ y se caracteriza por la falta de orden a larga distancia, con un esquema de orden a corta distancia diferente del de fracciones de Al más bajas. Tiende a evitarse la presencia de iones aluminio en sitios T terceros vecinos, así como a aumentar la distancia de correlación entre sitios.

La existencia de tres fases con diferentes esquemas de orden de Si y Al no es algo privativo de las chabasitas. Estudios previos en faujasitas [52,53,90] y zeolitas de tipo A [54,106] a temperaturas bajas, demuestran la existencia de fenómenos similares.

Esto sugiere que dicho comportamiento puede ser propio de un gran número de zeolitas. En adelante veremos cómo se manifiesta la existencia de estos tres esquemas de orden en las poblaciones de las diferentes unidades estructurales del entramado de la chabasita.

4.3.3.4. Distribución de los iones aluminio en distintas unidades estructurales

Si se observa la Fig. 4.1, en la que se representa la red de sitios T de la chabasita, pueden distinguirse varios tipos de unidades a partir de las cuales puede construirse la estructura. Éstas son fundamentalmente cuadrados y hexágonos, aunque existen grupos mayores de átomos, como anillos de ocho y doce sitios T. A continuación presentamos la distribución de los átomos de silicio y aluminio en los cuadrados, hexágonos y octágonos de la red de la chabasita.

La dependencia de las poblaciones relativas de los cuadrados con 0, 1 y 2 átomos de aluminio (parámetros c_0 , c_1 y c_2) con respecto a la fracción de Al se representa en la Fig. 4.15. Hemos visto antes que se cumple la regla de Loewenstein, con lo que no existen cuadrados ocupados por más de dos iones aluminio. Los diamantes blancos indican las poblaciones de los cuadrados con 0 iones aluminio; los círculos, las de los cuadrados con un único átomo de aluminio; y los triángulos, la proporción de estos polígonos con dos átomos de aluminio y dos de silicio. El número total de cuadrados en la celda de simulación es de 243, habiendo 324 sitios T. Como en figuras anteriores, la división entre los tres diferentes esquemas de orden viene dada por dos líneas verticales discontinuas.

En la Fig. 4.15 se observa que c_0 disminuye suavemente al aumentar x en todo el intervalo de composiciones estudiado, mientras que c_1 empieza aumentando para luego disminuir. La proporción de cuadrados con 2 átomos de aluminio y 2 de silicio, crece hasta el valor $c_2 = 1$ para la composición $x = 0.5$, como impone la regla de Loewenstein. No existe, sin embargo, ningún cambio apreciable de tendencia en el paso entre regiones con diferentes esquemas de orden. La razón es que c_0 , c_1 y c_2 sólo tienen información acerca de las correlaciones entre primeros y segundos vecinos en la red de sitios T. Como se indicó en el apartado anterior, el cambio en el esquema de

orden para x pequeño se produce por las diferentes probabilidades de ocupación de los segundos y terceros vecinos de un ion aluminio dado. Las correlaciones entre segundos vecinos de la red se reflejan en los parámetros c_0 , c_1 y c_2 , no así las interacciones entre terceros vecinos, lo que hace que las poblaciones de un grupo de átomos tan pequeño no presenten ninguna discontinuidad al cambiar los esquemas de orden.

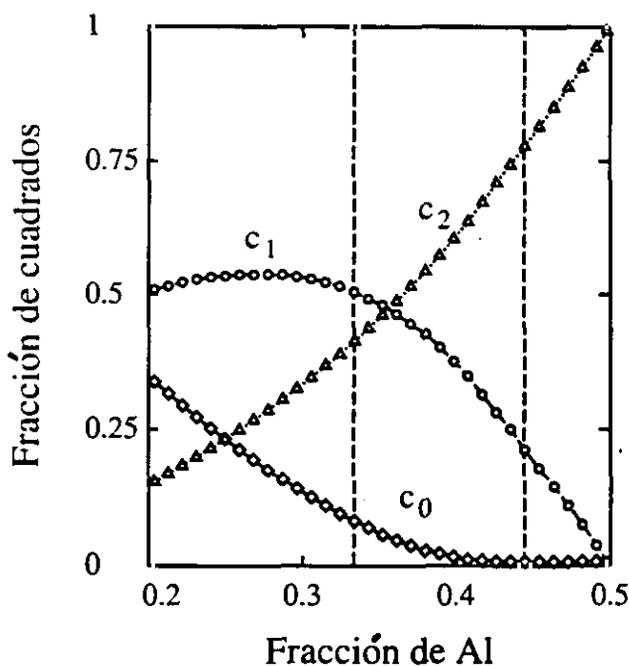


Fig. 4.15. Dependencia de la fracción de cuadrados ocupados por 0 (diamantes), 1 (círculos) y 2 átomos de aluminio (triángulos) con la fracción de Al presente en la celda de simulación. Las dos líneas verticales dividen el intervalo de composiciones en regiones con esquemas de orden diferentes.

La Fig. 4.16 muestra las poblaciones relativas de los diferentes tipos de hexágonos del entramado de la chabasita en función de la fracción de Al. La fracción de hexágonos con 0 iones aluminio, h_0 , se representa mediante cuadrados, mientras que la proporción de hexágonos con 1 átomo de aluminio, h_1 , viene dada por círculos. Las probabilidades de encontrar hexágonos con 2 y 3 iones aluminio (h_2 y h_3), se indican por triángulos y diamantes, respectivamente. La regla de Loewenstein no permite la presencia de hexágonos con más de 3 átomos Al.

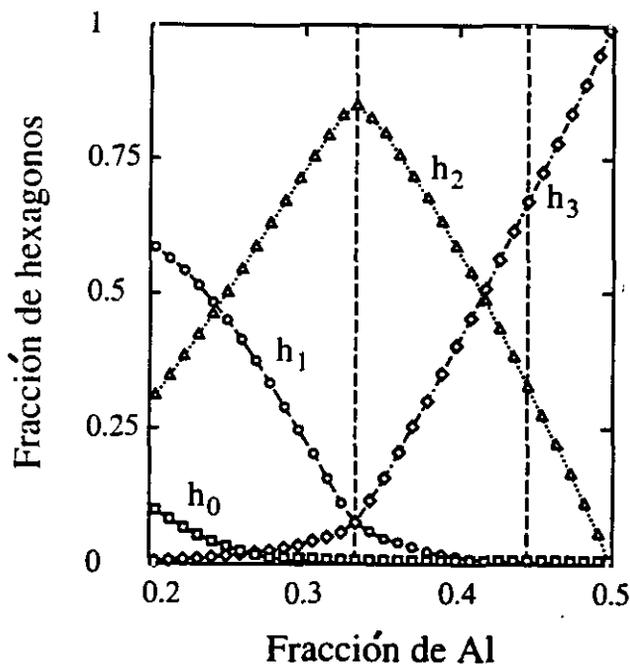


Fig. 4.16. Fracción de hexágonos ocupados por 0 (cuadrados), 1 (círculos), 2 (triángulos) y 3 (diamantes) iones aluminio, en función de la fracción de Al, x . Las tres regiones con diferentes esquemas de orden se separan por líneas verticales.

En esta figura se observan hechos significativos relacionados con el cambio de esquema de orden para $x \sim 0.33$, a diferencia de lo que ocurre en el caso de los cuadrados. Esto es debido a que en un hexágono hay pares de sitios T terceros vecinos, además de pares de segundos vecinos T. h_2 presenta un máximo para $x \sim 0.33$, y tanto h_1 como h_3 sufren significativos cambios de pendiente para esa composición. Como se vio al analizar las funciones de correlación antes mostradas, para $x < 0.33$ están favorecidos los grupos Al-Si-Si-Al y Al-Si-Si-Si frente a Al-Si-Al-Si, lo que está de acuerdo con que h_1 y h_2 sean mayores que h_3 . (De entre esos grupos de átomos, un hexágono con un sólo átomo de aluminio solamente posee grupos Al-Si-Si-Si, mientras que un hexágono con dos átomos de aluminio puede tener 2 grupos Al-Si-Si-Al o un grupo Al-Si-Al-Si y otro Al-Si-Si-Si). Para x mayores, ocurre lo contrario: los grupos Al-Si-Al-Si son los más abundantes de los tres, haciendo que aumente la población de los hexágonos con tres iones aluminio, y en menor medida, la de hexágonos con dos átomos Al segundos vecinos (aunque este aumento no es suficiente para impedir el decrecimiento de h_2

debido a la reducción del número de grupos Al-Si-Si-Al).

Por último, analizaremos las probabilidades de llenado de octágonos con n iones aluminio ($n = 0, 1, 2, 3, 4$), que se denotan por o_n , y se representan en la Fig. 4.17 frente a la fracción de Al. Los diamantes negros representan o_0 y los blancos o_1 . Los triángulos son los resultados para o_2 , y los círculos y cuadrados, indican el comportamiento de o_3 y o_4 , respectivamente.

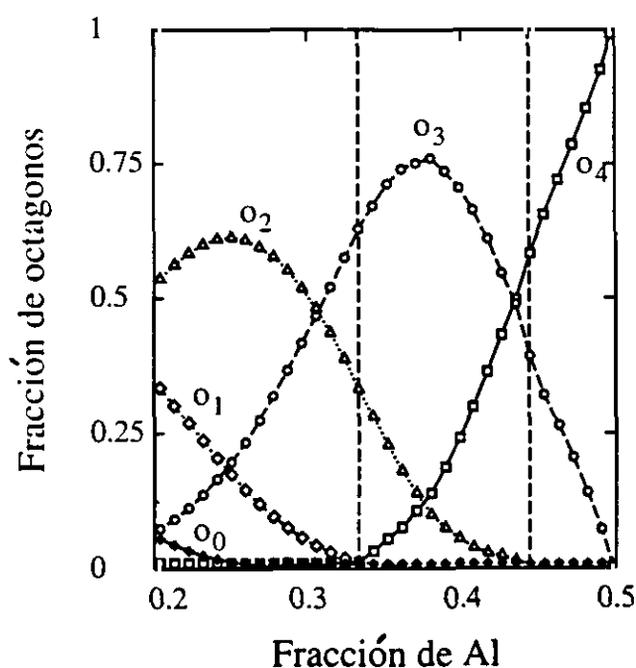


Fig. 4.17. Fracción de octágonos ocupados por 0 (diamantes negros), 1 (diamantes blancos), 2 (triángulos), 3 (círculos) y 4 (cuadrados) iones aluminio, en función de x . Las líneas verticales separan regiones con diferentes ordenamientos atómicos.

El comportamiento de o_0 es muy similar al de h_0 : ambas magnitudes decaen suavemente hasta anularse para $x \sim 0.25$. Sin embargo, siempre existe una menor fracción de octágonos que de hexágonos sin átomos de aluminio, como corresponde a grupos con mayor número de sitios T. En torno a $x = 0.33$, composición en la que se produce un cambio en el esquema de orden, o_1 se anula, y o_4 empieza a ser diferente de cero, creciendo suavemente hasta $x = 0.5$, donde todos los octágonos tienen cuatro iones aluminio y cuatro de silicio. Este comportamiento encaja bien con el hecho de que

para $x > 0.33$ se produzca un aumento en las probabilidades de que cada ion aluminio tenga otro ion aluminio como segundo o cuarto vecino y disminuya la cantidad relativa de grupos Al-Si-Si-Si y Al-Si-Si-Al. σ_2 tiene su máximo antes del cambio en el esquema de orden y se hace cero para $x \sim 0.44$, coincidiendo con la aparición de orden a larga distancia. Por el contrario, σ_3 aumenta hasta llegar a un máximo para $x \sim 0.39$ y luego desciende hasta anularse para $x = 0.5$. En los octágonos ocupados por 2 y 3 iones aluminio se produce una competencia entre el número de grupos Al-Si-Si-Si y Al-Si-Si-Al por un lado, y Al-Si-Al-Si, por otro, de tal manera que aparece al menos uno de estos dos tipos de grupos por octágono. Esta es la razón por la cual sus poblaciones no varían bruscamente en el cambio de fase, como ocurría en el caso de los hexágonos con dos átomos de aluminio. Para $x > 0.44$ sólo existen octágonos ocupados por 3 y 4 iones aluminio, de tal manera que σ_4 aumenta al ritmo que σ_3 disminuye.

4.4. Observaciones finales

Para resumir, podemos decir que se ha realizado un estudio del desorden substitutional en chabasitas en función de la fracción de Al en la red de sitios T a temperatura ambiente. Se han identificado dos transiciones de fase, que dividen el rango de composiciones estudiado en tres regiones con diferente esquema de orden, pudiéndose establecer, a partir de parámetros de orden y funciones de correlación, las características de esos esquemas.

5. ALBITAS

5.1. Generalidades.

5.1.1. Estructura de los feldespatos

Los feldespatos constituyen una de las familias de minerales más abundantes y de composición más variada entre las que se encuentran en las rocas de la corteza terrestre [2,17,26,59]. Aproximadamente un 60% de las rocas superficiales contienen una u otra forma de feldespato, lo que hace a estos compuestos extremadamente importantes en el entendimiento de los procesos de formación y evolución geológica de las rocas que los albergan.

La fórmula estequiométrica general de estos compuestos es MT_4O_8 [2]. M representa a los cationes que se encuentran fuera del entramado formado por los cationes T y los iones oxígeno. En general, en los feldespatos naturales los átomos T son Si y Al, aunque existen análogos sintéticos que contienen iones germanio, boro o galio [113]. Además, son posibles diferentes fracciones molares de Al y una gran variedad de iones M. Las dos grandes series de feldespatos pueden considerarse como soluciones sólidas de tres tipos de compuestos: la albita ($NaAlSi_3O_8$), la sanidina ($KAlSi_3O_8$) y la anortita ($CaAl_2Si_2O_8$) [2,17,26]. Las disoluciones sólidas entre albita y sanidina originan la serie de los feldespatos alcalinos ($Na_xK_{1-x}AlSi_3O_8$) [59], mientras que albita y anortita dan lugar a las plagioclasas ($Na_{1-x}Ca_xAl_{1+x}Si_{3-x}O_8$) [26]. Existen también feldespatos báricos (las celsianas) y bárico-potásicos (las hialofanas) [26], pero su abundancia es menor.

A pesar de esta variedad en composición, todos los feldespatos comparten el mismo tipo de entramado tridimensional, representado en la Fig. 5.1. Como en los capítulos anteriores, sólo se muestran los cationes tetraédricos. El grupo espacial más simétrico posible (aristotipo) para la mayoría de estos compuestos es el $C2/m$ [59] (monoclínico), aunque los feldespatos de bario poseen la simetría característica del grupo $I2/c$, también monoclínico [26,59]. Los iones T están dispuestos en anillos tetrameros que comparten aristas. Además, las series de anillos se unen entre sí por enlaces T-T como se indica en la Fig. 5.1, para dar lugar a la estructura tridimensional. Los cationes M se alojan en las cavidades del entramado del feldespato.

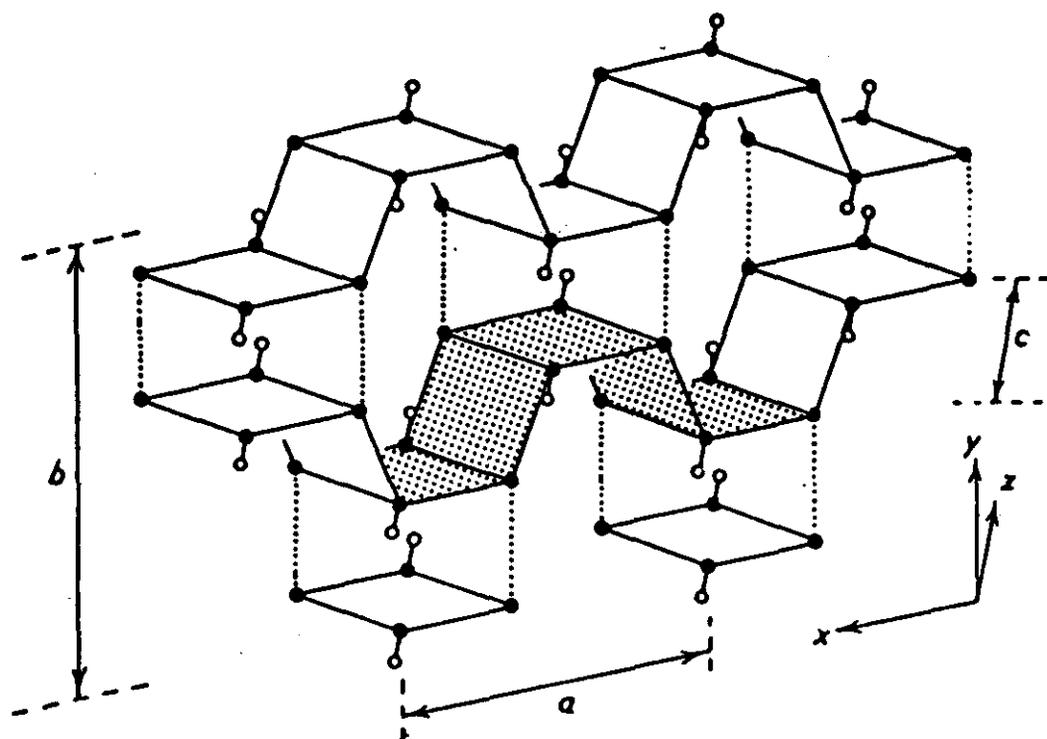


Fig. 5.1. Fragmento de la estructura ideal común a todos los feldspatos. Como en los capítulos anteriores, sólo se representan los átomos en sitios T. Los enlaces T-T dentro de los grupos de tetrameros se representan mediante líneas continuas, mientras que los enlaces entre tales grupos se indican con líneas punteadas.

Las dimensiones de las celdas unidad de los diferentes tipos de feldspatos son muy similares, excepto en la distancia c . Las distancias a y b son de ~ 8.5 Å y 13 Å, respectivamente, pero c puede ser ~ 7 ó 14 Å, dependiendo del grupo espacial al que pertenezca el compuesto [2]. El grupo espacial de los feldspatos puede ser monoclinico ($C2/m$) o triclinico. Si es triclinico las opciones son $C\bar{1}$, $I\bar{1}$ o $P\bar{1}$. Los dos primeros grupos espaciales no son estandar, y se consideran para facilitar la comparación entre las celdas unidades características de las estructuras monoclinicas y triclinicas.

En este capítulo se estudia el desorden substitucional de los átomos de silicio y aluminio en las albitas. Aunque este compuesto tiene una composición bien definida, presenta una gran riqueza en su comportamiento de orden-desorden substitucional en función de la temperatura.

5.1.2. Estudios experimentales del desorden substitucional en las albitas

En los feldespatos sódicos pueden distinguirse cuatro sitios cristalográficos diferentes para los cationes tetraédricos, denominados T10, T1m, T20 y T2m. A bajas temperaturas todos los átomos de aluminio se encuentran situados en el sitio T10 (ver Fig. 5.2), estando los demás ocupados por átomos de silicio (la relación entre fracciones molares de Si y Al es 1:3). La gran mayoría de las albitas naturales están completamente ordenadas. A este estado natural y substitucionalmente ordenado del compuesto se le llama albita de baja temperatura (*low albite*) [2,26,59,127-129].

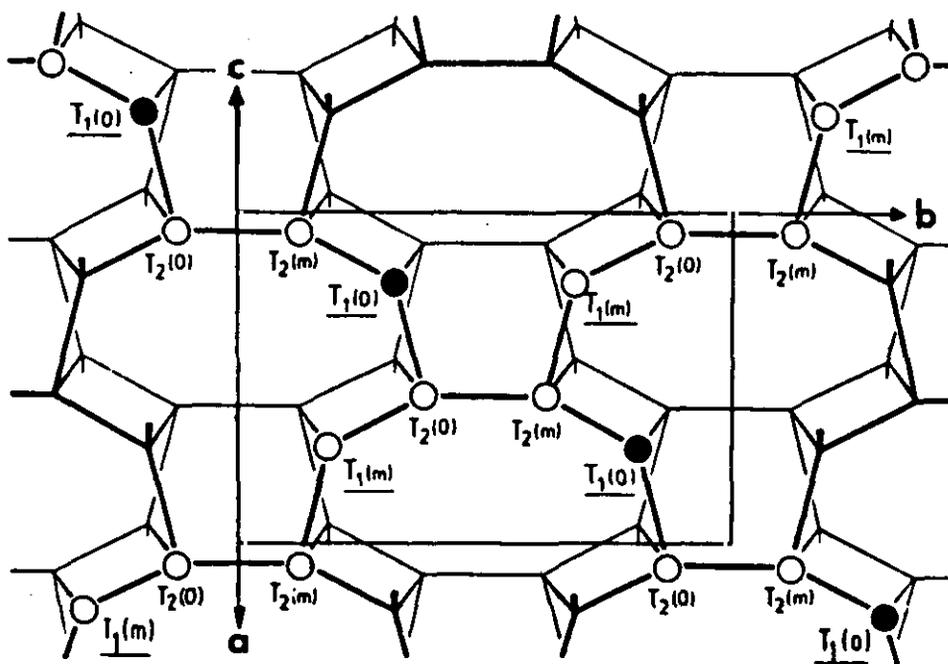


Fig. 5.2. Proyección idealizada de la estructura de la albita en una dirección perpendicular al plano ab , mostrando la posición de los diferentes sitios cristalográficos T10 (círculos negros) T1m, T20 y T2m (círculos blancos).

El trabajo de Turtle y Bowen [130], en 1950, puso de manifiesto que había al menos otra forma diferente de albita, llamada albita de alta temperatura, o simplemente albita alta (*high albite*), estable a altas temperaturas. La albita de alta temperatura se caracteriza por un grado variable, pero importante, de desorden en la distribución de

Si y Al [89,130-133]. Virtualmente todos los intentos de sintetizar feldespatos sódicos a bajas presiones y a cualquier temperatura conducen a la forma desordenada, que bajo prolongados recocidos en medio acuoso y a presiones relativamente altas da lugar a la forma en equilibrio termodinámico a la temperatura dada [59,134-140]. La cinética del proceso es extremadamente lenta, de tal manera que es bastante difícil saber si se ha alcanzado el equilibrio a una determinada temperatura [139,140]. Para asegurarse de que los estados son realmente de equilibrio, se parte de formas de albita ordenadas y desordenadas y se somete a ambas a recocidos prolongados. Si el estado al que se llega es el mismo, se supone que se ha alcanzado el equilibrio [140]. Debido a la lentitud en el proceso de ordenación atómica, es muy fácil la obtención de estados metastables que permanecen sin cambios durante largos periodos de tiempo.

Siguiendo este procedimiento se ha podido determinar cómo varían las distribuciones de Si y Al de equilibrio en función de la temperatura. Kroll y Ribbe [91] establecieron una relación lineal entre la distancia entre los picos de Bragg correspondientes a los planos (131) y ($\bar{1}\bar{3}1$) y el grado de desorden substitucional en plagioclasas (la albita es un caso particular de plagioclasa, con contenido de anortita nulo). El parámetro que cuantifica el grado de orden a larga distancia es el parámetro Y definido en el capítulo 1 (ecuación 1.43), que toma el valor 1 para una distribución en que todos los iones aluminio están en los sitios T10, y 0 cuando los iones aluminio no muestran preferencia por ninguno de los cuatro tipos de sitios T.

Bajo el cuidadoso procedimiento de recocidos a alta presión y largos periodos de tiempo se ha podido establecer que la forma ordenada de la albita es estable hasta unos 930-970 K (dependiendo de la presión aplicada). Por encima de estas temperaturas y durante un rango de aproximadamente 100 K se produce un descenso brusco en el grado de orden, aunque el orden a larga distancia no desaparece totalmente. Hasta aproximadamente 1000 K, se considera que la forma de la albita es diferente, y se denomina albita intermedia. A temperaturas superiores, y hasta aproximadamente 1250 K, el parámetro Y cae más suavemente hasta anularse a esa temperatura. Éste es el intervalo de estabilidad de la albita alta. A 1250 K, cuando el desorden a larga distancia es total, la albita cambia de grupo espacial: pasa de $C\bar{1}$, triclinico, a $C2/m$, monoclinico [2,26]. Esta transición de fase constituye un proceso diferente del

desorden substitucional. Si bien es cierto que no existen feldespatos sódicos monocínicos con $Y \neq 0$ [59], también lo es que incluso estados estructurales con $Y = 0$ son triclínicos por debajo de 1250 K [127,131-133]. De cualquier manera, la forma estable de la albita por encima de esa temperatura, monocínica, se llama monalbita [2,26,59].

5.1.3. Estudios teóricos previos

La abundancia de los feldespatos en la corteza terrestre, su complejidad estructural, y la forma en que se produce el desorden substitucional al aumentar la temperatura, los hace un reto desde el punto de vista teórico. Los primeros estudios se deben a Mazo [76,77], quien propuso un modelo para dar cuenta de la disposición de los iones silicio y aluminio en la red T del feldespato. Se trata de un modelo de *lattice gas* con preferencia de sitio (es el tercer modelo descrito en el apartado 1.2.1.), y tiene en cuenta dos hechos fundamentales: supone que la existencia de pares Al-Al está desfavorecida energéticamente y que los átomos de aluminio tienden a estar en los sitios T10. Como este modelo no tiene solución analítica exacta, Mazo usó dos aproximaciones. La primera es la imposición de la regla de Loewenstein (el número de pares Al-Al es nulo), y la segunda consiste en emplear en los cálculos la aproximación cuasiquímica [30]. Esta aproximación consiste en considerar únicamente las correlaciones entre pares de átomos en la red T, sin hacer ninguna suposición acerca de los grupos de más de dos átomos. Con las expresiones de la energía y la entropía se plantea la de la energía libre configuracional (F_c) en función de diversos parámetros (en este caso el número de pares Al-Al y el número de Al en sitios T10), y se minimiza F_c para conseguir las distribuciones atómicas de equilibrio. Sin embargo, estas distribuciones no son demasiado realistas. Mazo supuso que para aproximarse más al experimento, el parámetro que da cuenta de la preferencia de los iones aluminio por los sitios T10 (al que hemos llamado τ , ver ecuación 1.14), debe variar en función de la población de los sitios T10. En concreto, este autor conjeturó que la dependencia de τ con la fracción de Al en dichos sitios debía variar de tal manera que fuera $\tau = \tau_0$ para $Y = 1$ y $\tau = 0$ para $Y = 0$. Sin embargo, ni aún así los resultados de este modelo son próximos a los datos experimentales (ver más adelante, apartado 5.3.2.).

Rajabali [141-143] hizo una aproximación distinta. Distribuyó correctamente los

iones tetraédricos en los anillos tetrámeros de la estructura, pero aproximó el entramado tridimensional de la albita por una red cuadrada plana (o una superposición de tales redes). Las distribuciones de equilibrio se obtienen, como antes, por minimización de la energía libre. Los resultados de este modelo tampoco son satisfactorios. Tanto esta aproximación como la anterior de Mazo dan cuenta únicamente de propiedades relacionadas con el desorden substitucional, pero no dan idea de cómo influye este desorden en otras propiedades de este aluminosilicato.

Un enfoque diferente es el utilizado por Salje y colaboradores [27,28,60,144-147], que han aplicado el formalismo de la teoría de Landau de transiciones de fase a los feldespatos. En esta aproximación la energía libre es una función polinómica de los parámetros de orden. Para dar cuenta de los hechos experimentales, estos autores consideraron dos parámetros, uno para dar cuenta del proceso de desorden substitucional de Si y Al (Q_{od}) y otro de la transición triclinico-monoclinico (Q). Supusieron además que ambos procesos estaban interrelacionados, expresando esta idea por la aparición en la energía libre de un término que depende del producto de ambos parámetros de orden. La expresión para F es entonces [60,144,147]:

$$F = \frac{1}{2}AQ^2 + \frac{1}{4}BQ^4 + \frac{1}{6}CQ^6 + \frac{1}{2}A_{od}Q_{od}^2 + \frac{1}{4}B_{od}Q_{od}^4 + \frac{1}{6}C_{od}Q_{od}^6 + \lambda QQ_{od} \quad (5.1)$$

Los coeficientes de este polinomio se deducen a partir de datos experimentales, obteniéndose las configuraciones de equilibrio, como en los modelos descritos antes, por minimización de la energía libre con respecto a los distintos parámetros de la ecuación 5.1. Los resultados son bastante satisfactorios, pudiendo dar cuenta de lo que ocurre, al menos cualitativamente, tanto en situaciones de equilibrio, como en estados metastables. Sin embargo, esta aproximación es macroscópica, y no da información acerca de los fenómenos que se producen a nivel atómico.

Por otra parte, la compleja estructura de los feldespatos ha sido reproducida con éxito mediante técnicas de minimización de energía [86,148]. Las estructuras obtenidas corresponden a condiciones de temperatura y presión nulas. Además, no es posible introducir el desorden substitucional de una manera directa en este esquema, como tampoco el desorden térmico en las posiciones atómicas a temperaturas finitas. Sin embargo, se puede estimar por medios más sencillos (cálculos electrostáticos) la diferencia de estabilidad entre la estructuras ordenada y desordenada [149,150], con

resultados relativamente próximos a los experimentales, aunque no es fácil obtener distribuciones atómicas de equilibrio.

En este trabajo se ha intentado reproducir el comportamiento de orden-desorden en los feldespatos sódicos en función de la temperatura. Como se mencionó anteriormente, el hecho de que al aumentar la temperatura se produzca una transición triclinico-monoclinico además del desorden substitucional, hace que para obtener resultados razonables no sea posible utilizar modelos de red fija, sino que además del intercambio entre las posiciones de Si y Al debe permitirse que todos los átomos de la celda de simulación se desplacen de sus posiciones de equilibrio.

5.2. Condiciones de la simulación

La celda de simulación que hemos utilizado es una supercelda de $2 \times 1 \times 2$ celdas unidad. Las dimensiones de dicha celda son aproximadamente $16.4 \times 13 \times 14.2$ Å³, y varían en función de la temperatura con el fin de introducir el efecto de la expansión térmica del feldespato. Sin embargo, como se indicó en el capítulo 1, los cálculos se han llevado a cabo en el colectivo canónico, con lo que los parámetros de la celda permanecen fijos para cada temperatura considerada. Los ángulos y distancias que definen la celda unidad se tomaron de los datos experimentales de una estructura metastable de albita alta a diferentes temperaturas, interpolándose linealmente para obtener los valores cuya temperatura no coincide con alguna de las obtenidas experimentalmente. Estos valores se tomaron de la referencia [89] y se indican en la Tabla 5.I. Todos ellos pertenecen a estructuras triclinicas de grupo espacial $C\bar{1}$. De entre los posibles parámetros de celda correspondientes a albitas metastables [89,133], se escogieron los de la referencia [89] porque corresponden a muestras con más bajo contenido en potasio (todas las albitas poseen una pequeña cantidad de impurezas). Esto es importante porque el gran tamaño de los iones K⁺ influye notablemente en los parámetros de celda [26,91].

Además de los ángulos y de las distancias, se necesitan unas coordenadas atómicas iniciales para la simulación de Monte Carlo. Para obtenerlas, se tomaron las coordenadas reducidas dadas en la Tabla 5.II, aplicando las simetrías propias del grupo

espacial $C\bar{1}$, con los parámetros de celda correspondientes a cada temperatura. Las coordenadas reducidas iniciales corresponden a un refinamiento de albita de alta temperatura dado en la referencia [89]. Asimismo, en todas las simulaciones se partió de una configuración inicial con los iones aluminio situados en los sitios T10. Como ya se mencionó en el apartado 1.2.3., se utilizó un potencial interatómico simplificado con el fin de disminuir el coste computacional. Este potencial incluye términos de dos y tres cuerpos y es adecuado para reproducir razonablemente bien la estructura del feldespató (ver apartado 5.3.1.).

TABLA 5.I. Parámetros de celda utilizados en nuestras simulaciones, tomados de la referencia [89]. Corresponden a estados metastables de albita alta con estructura triclinica.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
273 K	8.161	12.875	7.110	93.53	116.46	90.24
773 K	8.208	12.934	7.134	92.65	116.25	90.12
1023 K	8.234	12.955	7.143	92.00	116.17	90.06
1253 K	8.259	12.975	7.151	90.81	116.08	89.99
1273 K	8.263	12.976	7.152	90.58	116.08	89.98
1293 K	8.266	12.975	7.153	90.37	116.07	89.96
1313 K	8.270	12.978	7.154	90.22	116.05	89.96
1335 K	8.272	12.981	7.155	90.17	116.04	89.96
1353 K	8.276	12.982	7.154	90.15	116.02	89.96

Para equilibrar el sistema se llevaron a cabo para cada temperatura 3000 pasos de MC que incluían únicamente movimientos de desplazamiento, es decir la posibilidad de que los átomos se movieran de sus posiciones cristalográficas, pero sin permitir los intercambios de Si y Al, seguidos de 5000 pasos de MC completos, es decir, 1 paso de MC 'de desplazamiento' junto a 25 pasos de MC 'de intercambio'. Una vez realizada la equilibración se llevaron a cabo 40000 pasos de MC completos para obtener las magnitudes termodinámicas de equilibrio. Si al analizar los valores de alguna de dichas magnitudes se encontraba algún tipo de sesgo o el sistema permanecía congelado en un estado particular, se despreciaban esos 40000 pasos de MC y se realizaban otros 40000 con el fin de obtener las magnitudes sin sesgos. Si a bajas temperaturas no se aceptaba ningún intento de intercambio entre átomos de silicio y aluminio después

de 10^5 pasos de MC, se concluía que el estado de equilibrio era el completamente ordenado.

TABLA 5.II. Coordenadas reducidas iniciales empleadas en todas las simulaciones presentadas en este capítulo. Corresponden a un refinamiento de rayos X de una forma metastable de albita alta realizado a temperatura ambiente. Fueron tomadas de la referencia [89].

Especie	x	y	z
Na	0.2737	0.0075	0.1332
T10	0.0090	0.1649	0.2147
T1m	0.0048	0.8146	0.2289
T20	0.6904	0.1080	0.3203
T2m	0.6849	0.8776	0.3537
OA1	0.0053	0.1348	0.9844
OB0	0.8214	0.1086	0.1991
OBm	0.8188	0.8472	0.2456
OC0	0.0159	0.2906	0.2773
OCm	0.0217	0.6872	0.2184
OD0	0.1962	0.1122	0.3879
ODm	0.1884	0.8674	0.4276
OA2	0.5917	0.9908	0.2787

5.3. Resultados de la simulación

El modelo empleado para las simulaciones de la albita es computacionalmente mucho más costoso que el utilizado en los anteriores capítulos, pero permite obtener mucha mayor información. Además de las propiedades puramente configuracionales pueden obtenerse también datos sobre la influencia del desorden substitucional en las posiciones del resto de los átomos del material.

5.3.1. Estructura de la albita

La primera cuestión que abordamos es la comparación de la estructura obtenida mediante simulación con la estructura del compuesto real a bajas temperaturas. Para analizar la bondad del modelo de potencial interatómico empleado, en la Tabla 5.III se muestran diversas distancias y ángulos obtenidos a partir de nuestras simulaciones

a la temperatura más baja estudiada (80 K) y las procedentes de los trabajos de Post y Burnham [148] y de Purton y Catlow [86], además de los datos experimentales [129] de una albita completamente ordenada a 13 K. Hasta donde nosotros conocemos, no existen refinamientos que den información acerca de los ángulos y distancias de albitas desordenadas en equilibrio. Las medias que se indican para los diferentes valores se obtuvieron a partir de 400 configuraciones diferentes y sus barras de error son ~ 0.02 Å para las distancias de enlace y $\sim 2^\circ$ para los ángulos entre las tríadas de átomos más próximos.

TABLA 5.III. Comparación de las distancias y los ángulos de enlace obtenidos a partir de nuestras simulaciones a 80 K con los obtenidos en otros cálculos anteriores (Post y Burnham [148], Purton y Catlow [86]) y con los datos experimentales para una albita ordenada a 13 K [129].

Distancias T-O (Å) para los diferentes enlaces del compuesto.

	Experimento	Post y Burnham	Purton y Catlow	Este trabajo
T10-OA1	1.7495	1.73	1.742	1.73
T10-OB0	1.7433	1.72	1.731	1.73
T10-OC0	1.7344	1.72	1.735	1.74
T10-OD0	1.7461	1.74	1.739	1.75
media	1.7433	1.73	1.737	1.74
T1m-OA1	1.6002	1.56	1.590	1.58
T1m-OBm	1.6027	1.58	1.591	1.60
T1m-OCm	1.6208	1.60	1.630	1.62
T1m-ODm	1.6179	1.60	1.614	1.61
media	1.6087	1.59	1.606	1.60
T20-OA2	1.6311	1.59	1.641	1.61
T20-OB0	1.5946	1.56	1.580	1.58
T20-OCm	1.6168	1.58	1.620	1.60
T20-ODm	1.6166	1.60	1.617	1.60
media	1.6141	1.58	1.615	1.60
T2m-OA2	1.6450	1.61	1.660	1.61
T2m-OBm	1.6209	1.61	1.625	1.61
T2m-OC0	1.5968	1.54	1.583	1.57
T2m-OD0	1.6032	1.57	1.592	1.58
media	1.6156	1.58	1.615	1.59

Distancias medias O-O (en grupos O-T-O) (Å).

	Experimento	Post y Burnham	Purton y Catlow	Este trabajo
O-(T10)-O	2.8423	2.81	2.831	2.83
O-(T1m)-O	2.6253	2.65	2.622	2.61
O-(T20)-O	2.6350	2.58	2.633	2.61
O-(T2m)-O	2.6360	2.58	2.635	2.60

Ángulos O-T-O (°).

	Experimento	Post y Burnham	Purton y Catlow	Este trabajo
OA1-T10-OB0	102.79	109.6	101.21	110.5
OA1-T10-OC0	116.37	109.0	118.90	113.2
OA1-T10-OD0	103.48	112.4	101.63	108.2
OB0-T10-OC0	112.06	116.8	111.61	109.1
OB0-T10-OD0	111.21	108.8	112.41	114.9
OC0-T10-OD0	110.43	100.3	110.50	100.7
media	109.39	109.4	109.38	109.4
OA1-T1m-OBm	109.55	112.6	108.66	111.2
OA1-T1m-OCm	112.26	110.0	112.77	108.8
OA1-T1m-ODm	107.26	112.5	105.79	109.6
OBm-T1m-OCm	108.26	114.0	107.92	114.1
OBm-T1m-ODm	111.36	105.4	113.70	109.1
OCm-T1m-ODm	108.18	101.8	108.11	103.7
media	109.48	109.4	109.49	109.4
OA2-T20-OB0	111.03	112.1	111.54	108.5
OA2-T20-OCm	104.42	116.9	103.08	113.2
OA2-T20-ODm	106.97	105.8	105.52	108.7
OB0-T20-OCm	112.17	108.9	112.24	112.1
OB0-T20-ODm	111.51	105.0	112.31	104.0
OCm-T20-ODm	110.40	107.5	111.58	109.8
media	109.42	109.3	109.49	109.4
OA2-T2m-OBm	107.33	105.7	107.21	109.8
OA2-T2m-OC0	105.95	116.2	105.17	113.1
OA2-T2m-OD0	108.54	107.7	109.37	107.3
OBm-T2m-OC0	110.29	108.0	109.04	107.8
OBm-T2m-OD0	110.07	105.3	110.44	103.9
OC0-T2m-OD0	114.34	113.2	115.19	114.4
media	109.42	109.4	109.40	109.4

Ángulos T-O-T (°).

	Experimento	Post y Burnham	Purton y Catlow	Este trabajo
T10-OA1-T1m	140.39	148.7	137.15	149.5
T2m-OA2-T20	129.53	143.5	129.10	138.6
T10-OB0-T20	139.22	147.6	139.58	139.5
T1m-OBm-T2m	161.82	165.8	158.77	160.8
T10-OC0-T2m	129.30	142.1	130.46	133.0
T1m-OCm-T20	136.05	150.0	134.69	146.0
T10-OD0-T2m	133.80	141.9	134.36	143.7
T1m-ODm-T20	151.87	160.4	150.01	163.7
media	140.25	150.0	139.28	146.9

Sin embargo, los datos de las simulaciones presentadas en esta memoria no son directamente comparables con los cálculos realizados en [86] y [148]. En estos trabajos las condiciones son de temperatura cero y presión constante (también cero), mientras que en esta memoria se ha trabajado a volumen constante y $T > 0$. A pesar de ello, el acuerdo entre los datos aquí presentados y la estructura experimental es bastante razonable. A grandes rasgos puede decirse que los resultados de esta memoria son de calidad similar a los de Post y Burnham, como puede verse por la comparación entre ambas series de resultados en la Tabla 5.III, pero peores que los de Purton y Catlow. Esto se debe a que estos autores utilizan en sus potenciales de simulación términos que dependen de la polarizabilidad de los iones y que mejoran considerablemente los resultados [86,90]. Como ya se indicó, estos términos sí se han incluido en las simulaciones de red fija, pero no aquí, debido al alto coste computacional que conllevan.

Una vez establecido que la estructura obtenida por simulación es comparable a la experimental, pasaremos al estudio de varias propiedades del compuesto. Las primeras tratadas serán las que dependen únicamente del desorden substitucional.

5.3.2. Distribución de los iones aluminio en los sitios T

En la Fig. 5.3 se representa el comportamiento del parámetro de orden Y en función de la temperatura. Los cuadrados blancos indican los resultados de la simulación de MC en el intervalo de temperaturas entre 600 y 1400 K. Cada trayectoria de Monte Carlo de 40000 pasos fue dividida en cuatro partes y se calculó la media del parámetro Y en cada una de las partes. Las barras de error en la figura indi-

can la desviación estandar de esos cuatro valores medios. Los datos experimentales están representados por líneas quebradas: la línea punteada refleja un conjunto de resultados obtenidos por varios autores a 0.1 GPa [59], mientras que la línea de trazos representa valores experimentales a una presión de 1.8 GPa [59,140]. Para ver la influencia de los movimientos atómicos en el desorden substitucional se llevó a cabo una serie de simulaciones en las mismas condiciones que las anteriores pero con la red fija (sin relajación atómica). Los datos obtenidos están indicados por los cuadrados negros. La línea continua indica los resultados del modelo propuesto por Mazo, en el que la energía de sitio (que hace que los iones aluminio prefieran los sitios T10), depende linealmente de la ocupación de los sitios T10. Los parámetros ϵ y τ_0 que dan la energía en este modelo se tomaron de tal manera que reprodujeran el valor de Y a 1000 K obtenido en las simulaciones con la relajación de la red. Cualquier otra elección para estos parámetros da resultados aún peores. Los valores para ϵ y τ_0 obtenidos son 17.1 y 27.4 kJ/mol, respectivamente. ϵ mide la repulsión entre átomos de aluminio en tetraedros contiguos, y es del mismo orden de magnitud que el valor obtenido para la ultramarina (2.4.1.3.) y para el aluminogermanato de sodio y cloro (apartado 3.2.2.). La línea continua de la Fig. 5.3 se ha obtenido mediante simulación por el método de Monte Carlo, sin ninguna aproximación adicional, aparte de las implícitas en el modelo de Mazo.

En la Fig. 5.3 se observa que los resultados de las simulaciones en las que se permiten desplazamientos atómicos están próximos a los resultados experimentales. La diferencia entre estos resultados y los obtenidos en las simulaciones con la red fija es, por el contrario, muy importante. Lo mismo ocurre con el modelo propuesto por Mazo, que es incapaz de reproducir la dependencia del parámetro Y con la temperatura. Esto indica que para hacer una descripción realista del proceso de orden-desorden en las albitas es necesario permitir los desplazamientos atómicos. Estas simulaciones de MC predicen razonablemente bien los intervalos de estabilidad de las cuatro formas de albita. Por debajo de 900 K, donde $Y = 1$, la forma estable es la albita completamente ordenada. Entre 900 y 1000 K, coincidiendo con un descenso brusco en el grado de orden, se tiene albita intermedia. La zona de descenso suave de Y corresponde a albita alta, mientras que por encima de 1250 K, donde $Y \sim 0$, la forma estable es la llamada monalbita.

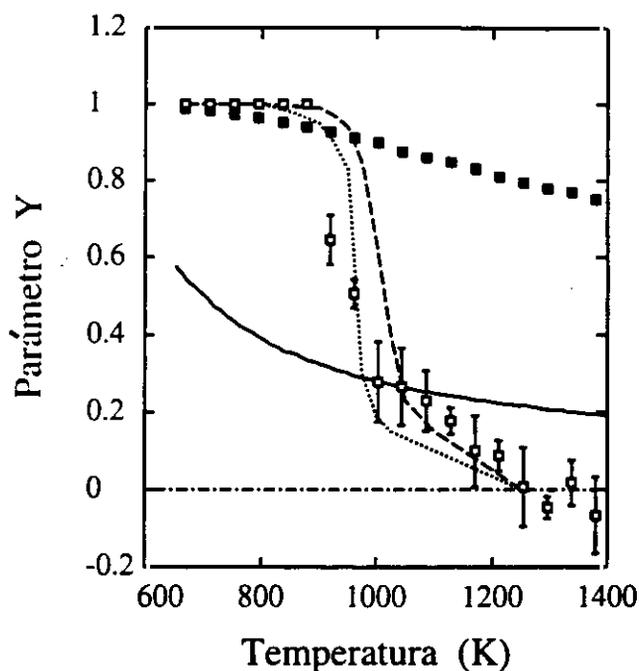


Fig. 5.3. Dependencia con la temperatura del parámetro de orden Y para la albita. Los cuadrados blancos indican los resultados de las simulaciones en las que se permiten los desplazamientos atómicos, junto con sus barras de error. Los cuadrados negros representan resultados de simulaciones con la red fija. La línea continua representa los resultados del modelo de Mazo, en el que la preferencia de sitio depende de la fracción de iones aluminio en los sitios T10. Las demás líneas indican los resultados experimentales (línea punteada, resultados a 0.1 GPa; línea de trazos, datos a 1.8 GPa).

El hecho de que el modelo de red fija dé lugar a distribuciones de Si y Al más ordenadas a $T > 900$ K (parámetro Y mayor) se debe a las diferencias entre las distancias Al-O y Si-O. Cuando la red es fija, estas longitudes permanecen constantes, con lo que se hace más difícil el intercambio entre los átomos de silicio y aluminio (el ion aluminio, más voluminoso, no 'cabe' en el espacio destinado a un ion silicio). En una red fija, la energía necesaria para un intercambio $\text{Al} \leftrightarrow \text{Si}$ es del orden de 50 kJ/mol. Sin embargo, cuando se permite que los átomos se desplacen de sus posiciones de equilibrio, dichas distancias pueden oscilar en torno a un valor medio definido, como se indica en la Fig. 5.4. En esta figura se representan las distribuciones de las longitudes de enlace Si-O y Al-O a tres temperaturas diferentes: 500, 1000 y 1340 K, la primera

de ellas en la zona de estabilidad de la albita ordenada; la segunda, en el límite entre las albitas intermedia y alta, y la última, en el rango característico de la monalbita.

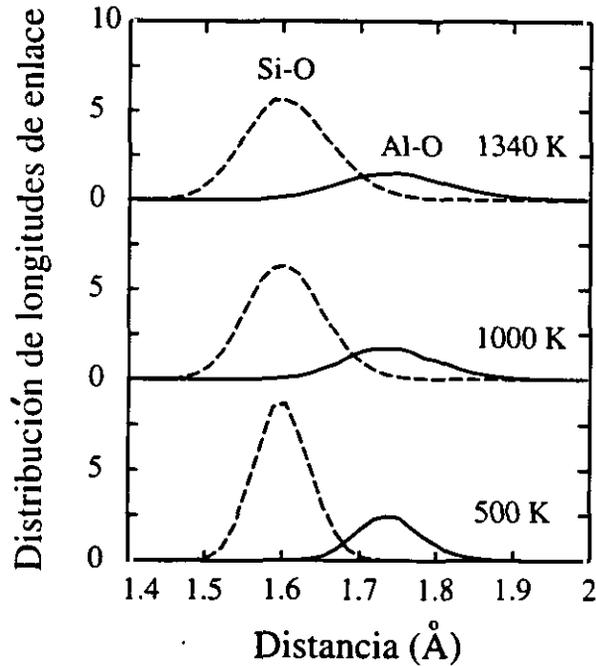


Fig. 5.4. Distribuciones de las longitudes de enlace Si-O y Al-O a tres temperaturas diferentes, indicadas junto a las curvas correspondientes.

Se observa que los valores medios de las distancias Al-O y Si-O permanecen prácticamente constantes cuando la temperatura varía, cosa que no ocurre con la anchura de las correspondientes distribuciones, que aumenta con la temperatura. Sin embargo, incluso a temperaturas bajas existe una porción de enlaces Si-O más largos que algunos enlaces Al-O. Esta zona de intersección aumenta con la temperatura, lo que hace que sean más fáciles los intercambios de posiciones entre iones aluminio y silicio y favorece el desorden, de acuerdo con el resultado obtenido para el parámetro de orden Y , mostrado en la Fig. 5.3.

La evolución de las poblaciones de Al en cada uno de los sitios T de la red se presenta en la Fig. 5.5. El intervalo de temperaturas considerado aparece dividido de acuerdo a las cuatro zonas de estabilidad encontradas en el análisis del parámetro Y . Los cuadrados negros representan la fracción de átomos de aluminio en el sitio T10;

los círculos negros, lo mismo para los sitios T1m, mientras que los símbolos blancos indican las poblaciones de los sitios T2: los triángulos corresponden a los sitios T20 y los diamantes a las posiciones T2m. En la zona de estabilidad de la albita baja (AB, hasta 900 K), todos los átomos de aluminio están situados en los sitios T10, pero para temperaturas superiores a 900 K, la fracción de estos iones en los citados sitios desciende de manera importante. Según los resultados de esta simulación, la albita intermedia está caracterizada por unas poblaciones de Al en los cuatro sitios T en el orden $T10 > T20 > T1m \sim T2m$. El esquema de orden es diferente para la albita alta, pues en este caso las ocupaciones de Al están aproximadamente en la relación $T10 > T20 > T2m > T1m$. En esta región, las poblaciones relativas de todos los sitios T tienden hacia 0.25, valor que corresponde a una distribución atómica con $Y = 0$.

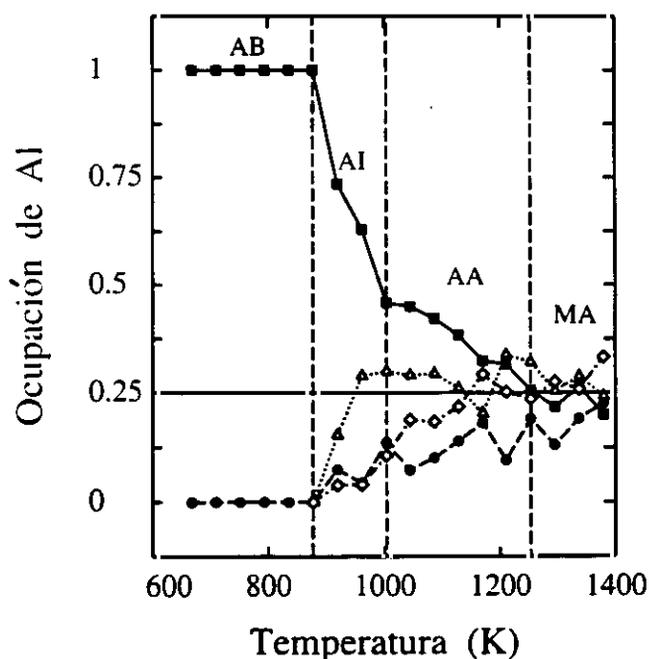


Fig. 5.5. Ocupaciones relativas de cada uno de los cuatro tipos de sitios T en función de la temperatura. Las líneas discontinuas verticales separan las zonas de estabilidad de las diferentes formas de la albita, de acuerdo con los resultados presentados en la Fig. 5.3. Las etiquetas indican: AB, albita de baja temperatura; AI, albita intermedia; AA, albita de alta temperatura; MA, monalbita.

Experimentalmente, la ocupación por Si o Al de cada tipo de sitio tetraédrico se deduce a partir de las distancias medias entre los átomos T y sus primeros vecinos O, obtenidas por rayos X. La longitud del enlace Al-O es aproximadamente 1.75 Å, y la distancia Si-O está en torno a 1.61 Å. Cuando un sitio cristalográfico está ocupado por ambos tipos de átomos, la distancia media entre el sitio T y sus primeros vecinos O es intermedia entre ambas, y tanto más larga cuando mayor sea la fracción de Al. En la Fig. 5.6 se representa la dependencia de las distancias medias T-O con la temperatura para los cuatro sitios T de la albita. Estas distancias se han obtenido como promedios de las distancias T-O entre primeros vecinos para 400 configuraciones atómicas. Lo que se observa es que, efectivamente, dicha dependencia es similar a la de las fracciones de Al en cada sitio, obtenidas independientemente. Las distancias T1-O vienen expresadas por símbolos negros (cuadrados para T10-O y círculos para T1m-O), mientras que los símbolos blancos dan cuenta de la dependencia con la temperatura de las distancias T2-O (cuadrados T20-O y círculos para T2m-O).

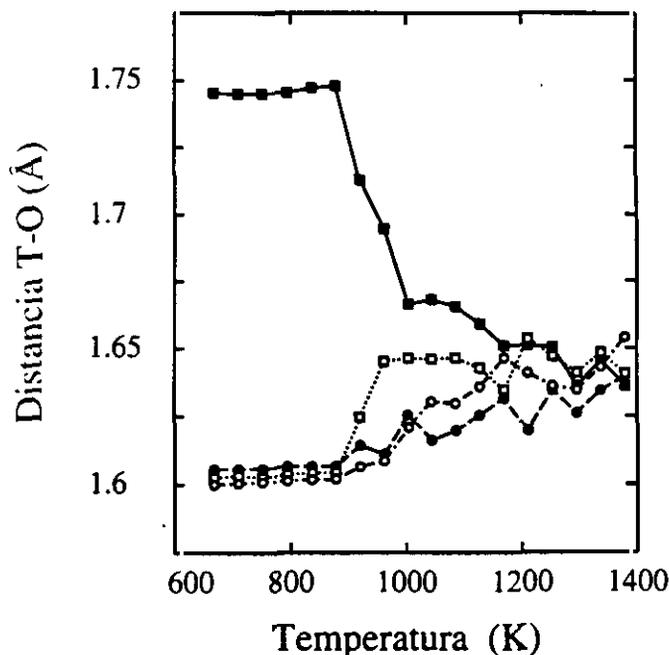


Fig. 5.6. Distancias medias entre los iones situados en cada sitio cristalográfico T y los átomos de oxígeno más cercanos. La dependencia con la temperatura es muy similar a la de las ocupaciones de aluminio en cada uno de los sitios T, mostradas en la Fig. 5.5.

5.3.3. Influencia del desorden substitucional en las posiciones atómicas

En este apartado se presenta la variación de las posiciones relativas de los distintos tipos de átomos en la red de la albita en función de la temperatura. Para ello se utilizan un conjunto de funciones de distribución radial (f.d.r.) representativas de los cambios producidos.

En la Fig. 5.7 se muestran las funciones de distribución radial de los pares T10-O y T1m-O para tres temperaturas diferentes. Las líneas continuas indican las funciones T10-O y las discontinuas los pares T1m-O. La temperatura correspondiente se muestra junto a cada una de las funciones. La temperatura más baja ($T = 835$ K) está en el intervalo de estabilidad de la albita de baja temperatura. A 835 K todos los sitios T10 están ocupados por átomos de aluminio y todos los sitios T1m, por átomos de silicio. Eso hace que el primer máximo de cada función de distribución aparezca a una distancia diferente: 1.60 Å para el par Si-O frente a ~ 1.75 Å para el par Al-O. Asimismo, los máximos correspondientes a los segundos vecinos O son también nítidamente diferentes entre sí. A 1085 K la estructura es una albita alta. La principal diferencia con las funciones anteriores está en los picos correspondientes a los primeros vecinos O de cada átomo T. El primer máximo de la f.d.r. del par T10-O (línea continua), se ha desplazado hacia distancias más bajas, de acuerdo con el hecho de que a esta temperatura los sitios T10 están ocupados por Si y Al. Puede verse también que este primer pico presenta un hombro a la distancia característica del enlace Al-O (compárese con las funciones de distribución radial de la albita de baja temperatura). El primer máximo para la f.d.r. de T1m-O (línea discontinua) prácticamente no se mueve al subir la temperatura; únicamente se ensancha levemente. Esto se debe a la relación entre las fracciones molares de Si y Al (3:1), que hace que en los sitios T1m la mayoría de los átomos sean siempre Si. Los máximos correspondientes a los segundos vecinos O están más próximos entre sí que a $T = 835$ K.

En la Fig. 5.7 se muestra también la f.d.r. de los pares T10 y T1m a 1250 K, la temperatura en la que el parámetro Y se hace 0 (ver apartado 5.3.2.). Como se mencionó antes, éste sería el límite entre las zonas de estabilidad de la albita alta y la monalbita. A pesar de que la celda unidad utilizada a esta temperatura sigue siendo

triclínica, la función de distribución radial indica que existe sólo un tipo de sitio T1: las funciones de distribución radial son prácticamente idénticas para los pares T10-O y T1m-O. Los máximos correspondientes a los primeros vecinos O coinciden, por ser iguales las ocupaciones de los respectivos sitios T. Más aún, también coinciden los correspondientes a los segundos vecinos. Éstos corresponden a átomos de oxígeno en los tetraedros vecinos, y por tanto, el que los máximos coincidan implica que la distribución de Si y Al es homogénea: los iones aluminio se distribuyen por igual en los sitios T.

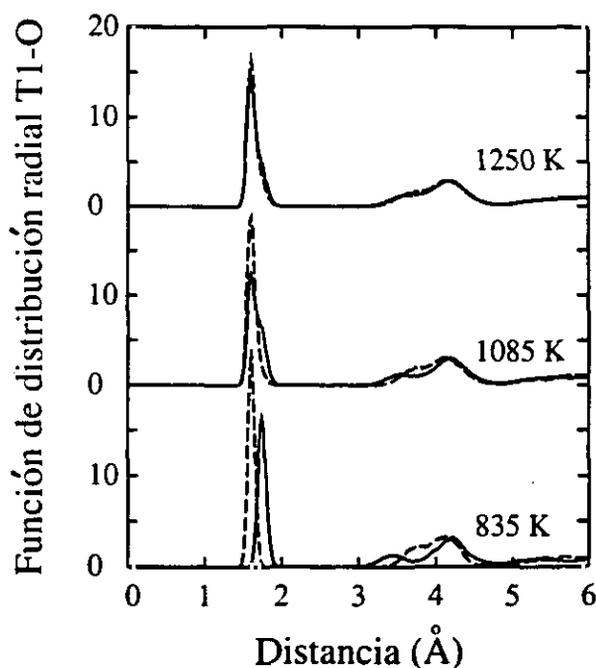


Fig. 5.7. Funciones de distribución radial para los pares T10-O (línea continua) y T1m-O (línea discontinua) a tres temperaturas diferentes.

Para ratificar que el proceso de coincidencia de las f.d.r. es debido al desorden substitucional, y no al aumento del movimiento de los átomos con la temperatura, se muestra la Fig. 5.8. En ella pueden verse las funciones de distribución radial para los pares T10-O y T1m-O correspondientes a estados metastables completamente ordenados (todos los iones aluminio en T10) a tres temperaturas diferentes. Para obtenerlos se efectuaron simulaciones de MC en las que se permitieron los desplazamientos atómicos, pero no el intercambio entre átomos de silicio y aluminio. Los estados de

equilibrio correspondientes a las tres temperaturas mostradas tienen, al menos, un cierto grado de desorden substitucional (ver Fig. 5.3). La temperatura más baja, 920 K, corresponde al intervalo de estabilidad de la albita intermedia, mientras que las otras dos temperaturas (1085 y 1250 K) están en la región propia de la albita alta. Igual que antes, la línea continua corresponde a la f.d.r. del par T10-O, y la discontinua, al par T1m-O. Esta figura es bastante diferente de la Fig. 5.7, que mostraba estados de equilibrio. Cuando la temperatura aumenta no se observa el colapso de los picos correspondientes a los primeros vecinos, que como hemos indicado antes es producto del desorden. Los máximos correspondientes a los átomos de oxígeno segundos vecinos de cada átomo T también permanecen diferentes, aunque al aumentar la temperatura tiendan a aproximarse. Concluimos por tanto, que el proceso de unificación de las funciones de distribución radial a altas temperaturas se debe a la existencia de desorden substitucional, que a su vez implica una distorsión de la red del feldespato.

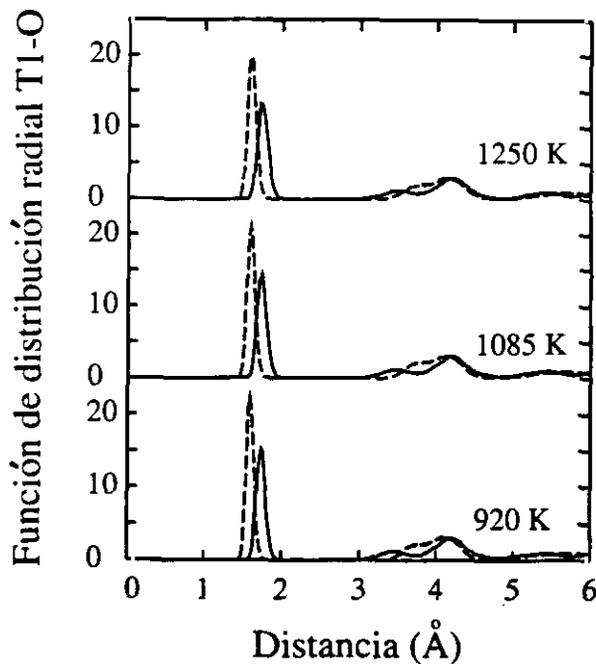


Fig. 5.8. Funciones de distribución radial para los pares T10-O (línea continua) y T1m-O (línea discontinua) correspondientes a estados metastables completamente ordenados (todos los átomos Al en sitios T10), a tres temperaturas diferentes.

Un proceso similar de colapso de dos funciones de correlación distintas en un único

par T-O ocurre también en los pares T20-O y T2m-O, como puede apreciarse en la Fig. 5.9. Los máximos correspondientes a los primeros vecinos O de cada sitio T son prácticamente idénticos, por lo que se omiten para simplificar la figura. Lo único apreciable en estos máximos es un progresivo ensanchamiento debido a las causas enunciadas en el caso de la función T1m-O. Los picos correspondientes a los átomos de oxígeno segundos vecinos de cada átomo tetraédrico siguen un proceso parecido al indicado para los pares T1-O. A medida que aumenta la temperatura, los máximos situados entre 3 y 5 Å se van haciendo similares hasta que a $T \sim 1250$ K ambas funciones de correlación son prácticamente iguales. De esto se deduce que a altas temperaturas se tienen únicamente dos funciones de correlación diferentes para los pares T-O, lo que está de acuerdo con la presencia de dos tipos de sitios T: T1 y T2.

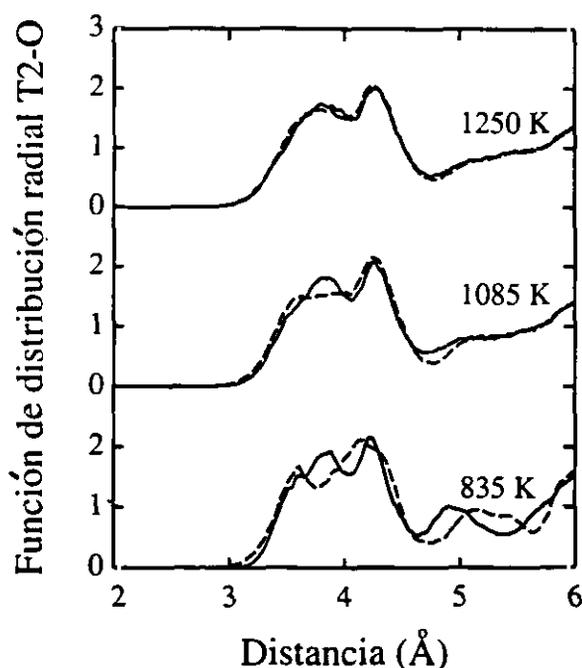


Fig. 5.9. Funciones de distribución radial entre 2 y 6 Å para los pares T20-O (línea continua) y T2m-O (línea discontinua) a tres temperaturas diferentes.

La Fig. 5.10 tiene por objeto mostrar que estos dos tipos de sitios T son efectivamente distintos. En ella se representan las funciones de distribución radial para los pares T1-O y T2-O a $T = 1340$ K, temperatura para la cual $Y = 0$. El máximo correspondiente a los primeros vecinos ($d = 1.64$ Å) es igual en ambas funciones de

distribución debido a que depende fundamentalmente de la ocupación de Al en los diferentes sitios T, que a esta temperatura es similar en todos ellos (ver Fig. 5.5). Sin embargo, los máximos situados entre 3 y 5 Å indican que los entornos de los sitios T1 y T2 son diferentes. La simulación da lugar por tanto, a estructuras que a altas temperaturas son monoclínicas en el hecho de que existen dos entornos diferentes para los átomos en los sitios T, a diferencia de los cuatro que pueden encontrarse en una estructura triclinica. Esto se produce a pesar de que las celdas de simulación usadas son métricamente triclinicas, lo que implica que la transición triclinico-monoclinico debe estar acoplada con el proceso de desorden, de tal manera que una no ocurre sin el otro. Este acoplamiento entre procesos es el defendido por Salje y colaboradores [60,144-147], como se indicó antes.

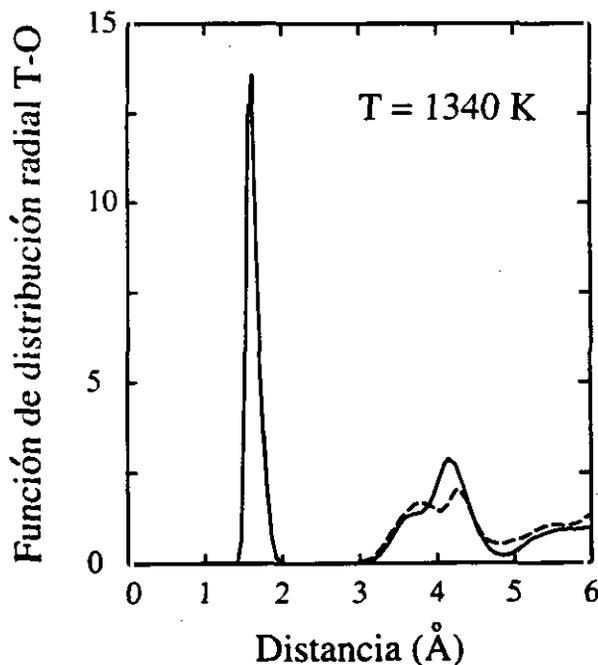


Fig. 5.10. Funciones de distribución radial para los pares T1-O (línea continua) y T2-O (línea discontinua) a $T = 1340$ K.

Con el fin de estudiar la posición relativa de los iones sodio con respecto a los átomos tetraédricos, presentamos en la Fig. 5.11 las funciones de distribución radial de los pares Na-Si y Na-Al a tres temperaturas. De abajo a arriba de la figura, el primer par de funciones corresponde a una albita de baja temperatura,

el segundo está en la zona de estabilidad de la albita intermedia, y el tercero en el límite entre albita intermedia y albita alta. Las líneas continuas indican las funciones de distribución radial para los pares Na-Al, y las discontinuas, las de los pares Na-Si.

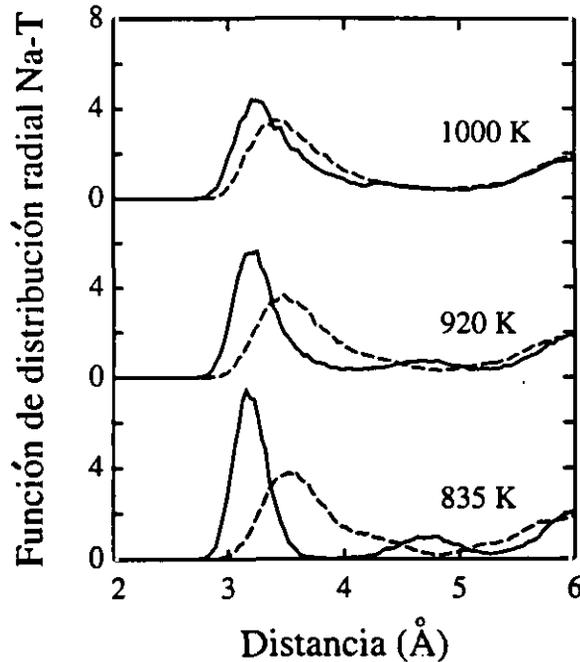


Fig. 5.11. Funciones de distribución radial para los pares Na-Al (línea continua) y Na-Si (línea discontinua) a tres temperaturas diferentes.

A 835 K, las funciones correspondientes a los dos tipos de pares son claramente diferentes. Los átomos de sodio están alojados dentro de unas cavidades relativamente grandes del entramado tridimensional formado por los iones tetraédricos y los iones oxígeno. Esto les permite moverse con más libertad que los iones T y hace que se sitúen en posiciones más cercanas a los átomos de aluminio que a los de silicio, como era de esperar debido a la atracción entre los iones Na^+ y los déficits de carga positiva del entramado de la albita. Así, los máximos correspondientes a los primeros vecinos Na-T aparecen a distancias menores para los pares Na-Al. A temperaturas relativamente bajas, el hecho de que la distribución de Si y Al está completamente ordenada se refleja en una apreciable diferencia en ambas funciones de distribución en el intervalo de distancias entre 4 y 5.5 Å: un máximo en la f.d.r. del par Na-Al coincide con un mínimo en la del par Na-Si. Esta alternancia entre máximo y mínimo

se pierde cuando la temperatura aumenta. A 920 K todavía es apreciable, pero a 1000 K ya ha desaparecido. La causa es que la correlación entre los segundos vecinos T de un átomo de sodio es mucho más débil que la existente entre primeros vecinos Na-T. Incluso a la temperatura más alta mostrada, puede verse que el máximo originado por los primeros vecinos Na-Al se presenta a distancias más cortas que el de los pares Na-Si. Esta situación se mantiene prácticamente igual cuando la temperatura sube por encima de 1000 K, lo que indica que este efecto es puramente electrostático, e independiente del grado de desorden substitucional existente. El único efecto apreciable debido al desorden es, por tanto, el ya mencionado de la desaparición de las correlaciones entre 4 y 5.5 Å.

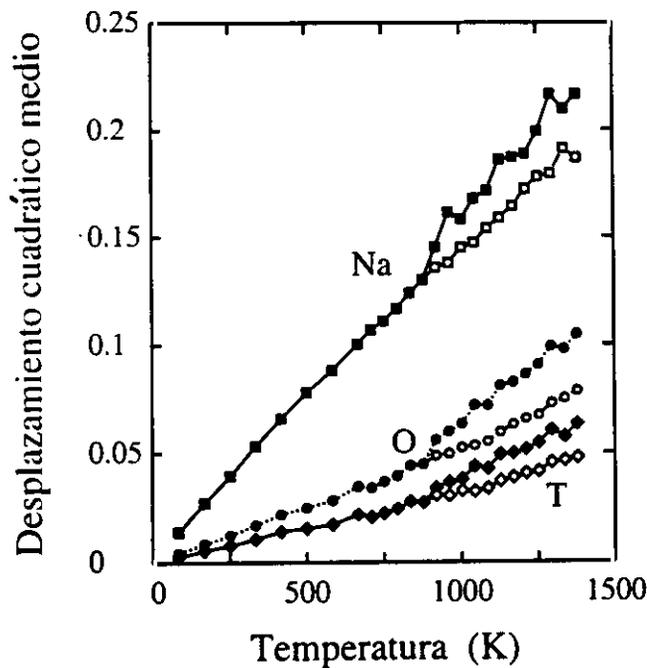


Fig. 5.12. Desplazamientos cuadráticos medios de cada una de las tres especies presentes en función de la temperatura. Los símbolos negros corresponden a las distribuciones de equilibrio, mientras que los blancos son los resultados de simulaciones de estados metastables de albita (Al en T10) a cada temperatura.

El desorden substitucional también influye en los desplazamientos atómicos con respecto a las posiciones de equilibrio a una temperatura dada. En la Fig. 5.12 se representan los desplazamientos cuadráticos medios de los átomos Na, O, y T en

función de la temperatura. Los símbolos negros indican el desplazamiento obtenido cuando se permite que los átomos Al y Si se intercambien, y son por tanto valores de equilibrio. Los símbolos blancos corresponden a simulaciones en las que no se permiten tales intercambios y corresponden a los desplazamientos atómicos propios de estados metastables de albita de baja temperatura. En primer lugar, se aprecia que los átomos de sodio se mueven más que los de las otras especies, debido a su situación en las cavidades relativamente grandes del feldespató, lo que les permite una mayor libertad de movimientos. Sin embargo, el detalle más llamativo de esta figura radica en el hecho de que todos los átomos del compuesto se mueven más cuando la distribución de los átomos T es desordenada, que en los correspondientes estados metastables de albita ordenada a la misma temperatura.

En el caso de los iones sodio esto es fácil de entender: como se indicó antes, estos átomos tienden a estar más cerca de los iones aluminio que de los silicio, lo que hace que cuando la distribución de Si y Al es desordenada los átomos de sodio cambien de lugar para acomodarse más cerca de los iones aluminio. La diferencia entre los desplazamientos de los iones sodio en condiciones de equilibrio y en los estados metastables de albita de baja temperatura es asignable entonces a cierto desorden de los átomos de sodio en sus cavidades, puesto que los entornos de cada ion varían de una cavidad a otra. Winter y colaboradores [89] han relacionado ese desorden con la existencia de varias posiciones cristalográficas para los iones sodio, apoyándose en el hecho de que si se extrapola la desviación cuadrática media del ion sodio a $T = 0$, la ordenada en el origen es positiva (si existen varias posiciones para los átomos de sodio, la desviación cuadrática con respecto a la media es diferente de cero, independientemente del desorden térmico). Según estos autores, esto implicaría la existencia de al menos dos sitios cristalográficos (algunos autores sostienen que cuatro [133]) para los átomos de sodio en la albita de alta temperatura, separados por una distancia igual a la raíz cuadrada de la ordenada en el origen (en nuestro caso 0.16 \AA).

Sin embargo, nuestros resultados no apoyan esa hipótesis. En la Fig. 5.13 se muestran las distribuciones de las coordenadas reducidas de los átomos de sodio para dos temperaturas diferentes 300 K: (línea continua) y 1250 K (línea discontinua). Se ve que las distribuciones citadas poseen un único máximo a ambas temperaturas. El desorden

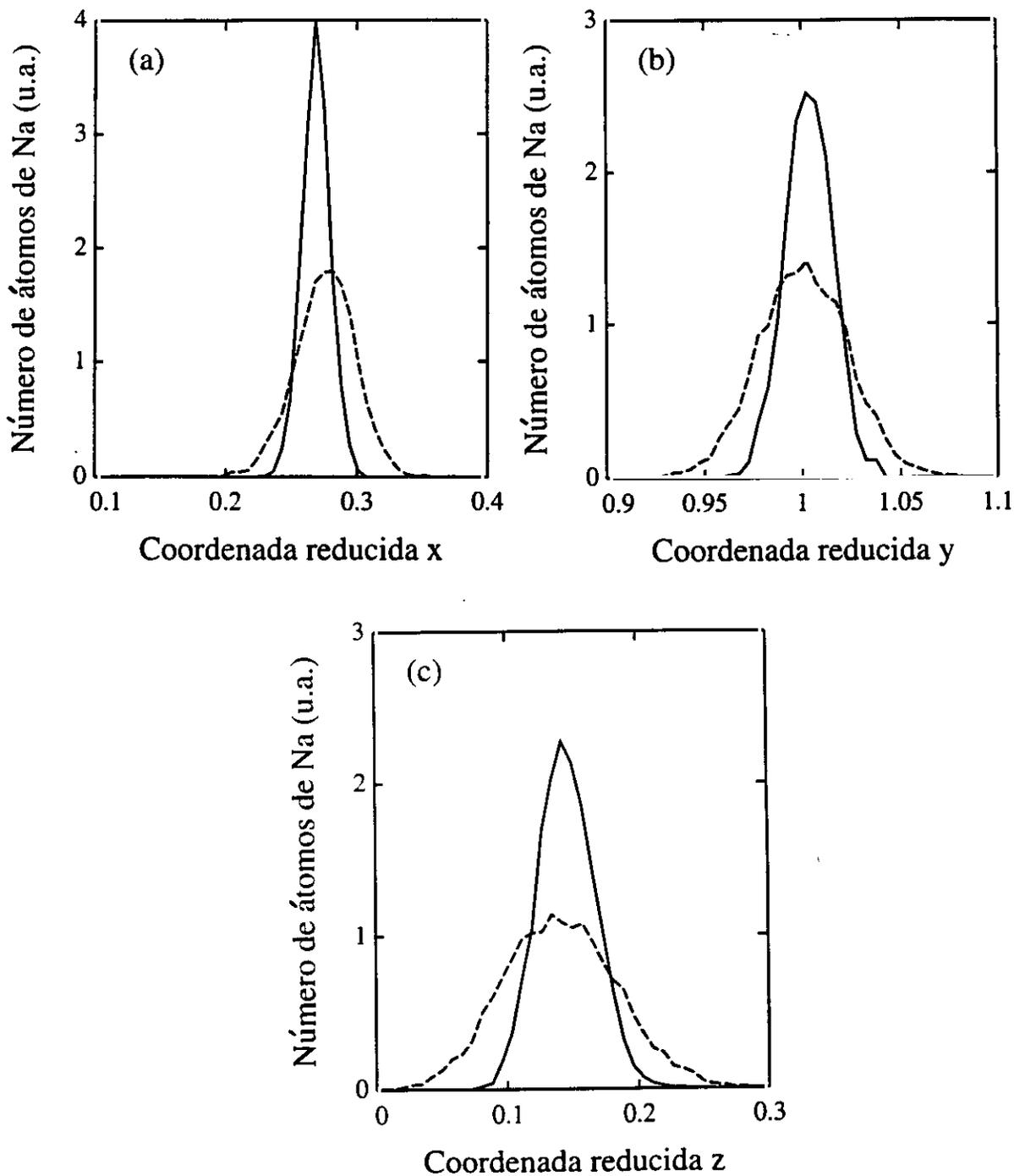


Fig. 5.13. (a), (b) y (c) Distribución de las coordenadas reducidas de los iones sodio en la albita. Representan, respectivamente, la distribución de las coordenadas x , y , y z . La línea continua corresponde a una temperatura de 300 K, y la discontinua, a 1250 K.

posicional de los iones sodio se refleja en un ensanchamiento de la distribución de

la posición de estos iones, pero no en la existencia de varios máximos, que se asignarían a varias posiciones cristalográficas. Los otros átomos del material siguen un comportamiento similar al del Na, pero por estar más fuertemente ligados al entramado tridimensional del que forman parte, se mueven menos. Cuando se produce un intercambio entre un átomo de silicio y otro de aluminio los iones oxígeno que los rodean tienen que adaptarse a las distancias de los nuevos enlaces, lo que les obliga a desplazarse más que por el simple efecto térmico (la diferencia entre las longitudes de enlace está en torno a 0.15 Å). Esto hace que los desplazamientos cuadráticos medios sean mayores que en el caso en que no se permiten los intercambios de Si y Al. Un efecto análogo es el que hace que los átomos T se desplacen más cuando hay desorden: tras un intercambio atómico han de acomodarse a su nueva posición. El desplazamiento cuadrático medio de todas las especies tiende a cero para $T \rightarrow 0$, como corresponde a una simulación de acuerdo con la física estadística clásica.

5.3.4. Influencia del desorden en la energía

En este apartado se presenta la variación de la energía interna de un cristal de albita con el desorden sustitucional. Los resultados obtenidos para la energía entre 600 y 1400 K se presentan en la Fig. 5.14. El cero de energía corresponde a la energía interna a $T = 0$, que se obtuvo por extrapolación de los valores obtenidos a temperaturas bajas y que no se muestran en figura. Los valores presentados corresponden a una celda unidad del compuesto, que incluye 16 sitios T. En el intervalo de temperaturas en las que la distribución de Si y Al está ordenada ($T < 900$ K), la energía crece regularmente con la temperatura. Aproximadamente a 900 K, cuando el desorden sustitucional hace su aparición, esta magnitud sufre un ascenso brusco (marcado con una flecha), para continuar ascendiendo monótonamente con la temperatura. En la Fig. 5.14 no se observa nada especial en torno a 1250 K, cuando se produce la transición triclinico-monoclinico.

A diferencia del parámetro de orden, no conocemos datos experimentales con los que comparar directamente nuestros resultados para la energía potencial. Sin embargo, existen medidas calorimétricas que permiten estimar la diferencia energética entre estados metastables de albita de alta temperatura y de albita ordenada a 973

K [151-153]. Para tener un valor con el que comparar estos resultados se llevaron a cabo otros dos tipos de simulaciones a esta temperatura. En el primero de ellos

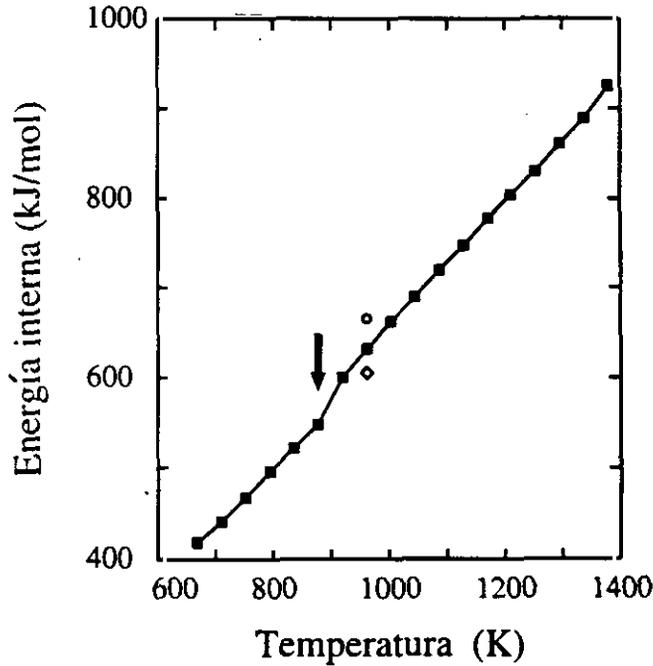


Fig. 5.14. Energía interna en función de la temperatura. Los símbolos blancos indican los resultados de dos simulaciones a 973 K correspondientes a dos estados metastables (albita alta el superior, y albita de baja temperatura, el inferior). La flecha indica la temperatura por encima de la cual las distribuciones de equilibrio son desordenadas.

no se permitieron los intercambios entre Si y Al, con lo cual se obtiene el valor de energía correspondiente a la albita ordenada. El segundo incluye un conjunto de cuatro simulaciones. En cada una de ellas se parte de una distribución diferente de Si y Al equilibrada a 1340 K, y a lo largo del proceso de simulación no se permite la reordenación de los iones T. El hecho de que se tomen distribuciones equilibradas a una temperatura alta y no distribuciones aleatorias se debe a que, aunque el orden a larga distancia se ha perdido ($Y = 0$), a esa temperatura todavía queda una proporción apreciable de orden a corta distancia, a diferencia de lo que ocurre cuando la distribución es aleatoria (el número de pares Al-Al por celda unidad a 1340 K es aproximadamente 0.7, frente a los 3.8 propios de una distribución aleatoria). El valor de energía mostrado para la albita desordenada es un promedio entre las cuatro simu-

laciones llevadas a cabo. Los dos estados metastables están representados en la Fig. 5.14 por un círculo y un rombo blancos, para las albitas ordenada y desordenada, respectivamente. La diferencia entre ambos valores es 46.9 kJ/mol, que se traduce en 11.7 kJ/mol por fórmula unidad ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), valor próximo a los datos experimentales obtenidos por calorimetría (11.7 kJ/mol [151], 12.6 [152] y 14.2 kJ/mol [153]), aunque está en la parte baja del intervalo. Este resultado, junto con la razonable aproximación alcanzada para el parámetro de orden Y , apoyan la validez del método empleado para describir el orden de Si y Al en los feldespatos.

5.3.5. Frecuencias de tensión T-O

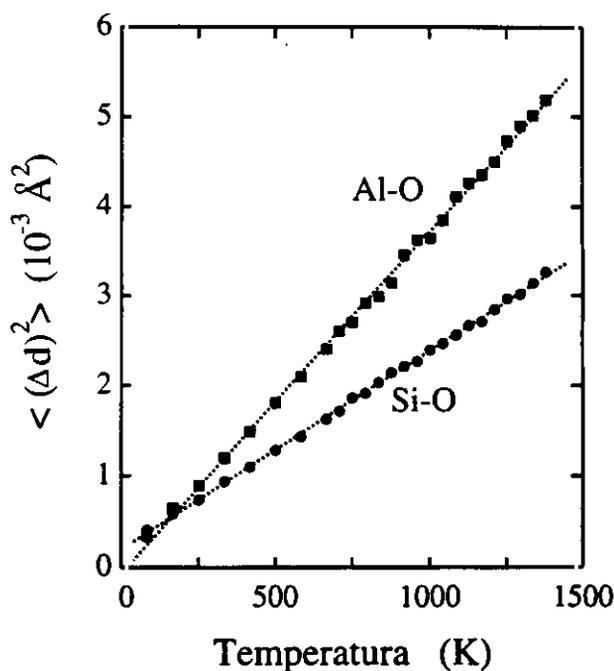


Fig. 5.15. Desviaciones cuadráticas medias de las distancias de enlace Al-O (cuadrados negros) y Si-O (círculos negros) en función de la temperatura. Las líneas punteadas son sendos ajustes por mínimos cuadrados a los datos de la simulación.

Como se presentó en la Fig. 5.4, las distancias medias Si-O y Al-O permanecen prácticamente constantes al variar la temperatura. No así sus desviaciones cuadráticas medias $\langle (\Delta d)^2 \rangle$, que crecen con la temperatura. En la Fig. 5.15 se representa la de-

pendencia de dichas desviaciones cuadráticas con la temperatura para ambos enlaces Si-O y Al-O, en distribuciones atómicas de equilibrio. Como puede apreciarse, la dependencia de $\langle(\Delta d)^2\rangle$ con T es lineal: los símbolos negros representan los datos de la simulación, mientras que las líneas punteadas corresponden a un ajuste por mínimos cuadrados de esos mismos datos. La extrapolación de la recta del ajuste va a cero en el caso de las distancias Al-O, como corresponde a un sistema gobernado por la mecánica clásica. No ocurre lo mismo para los enlaces Si-O: la ordenada en el origen de esa recta es inequívocamente distinta de cero. Esto se debe a que, a bajas temperaturas, todos los iones aluminio están situados en un único sitio T, mientras que los átomos de silicio se encuentran repartidos en 3 sitios T diferentes, cada uno con diferentes distancias Si-O.

La linealidad de $\langle(\Delta d)^2\rangle$ con respecto a la temperatura permite aplicar una expresión sencilla para obtener las frecuencias de tensión T-O. Suponiendo que dicha vibración es armónica, la energía potencial media del oscilador a temperatura T viene dada por:

$$U = \frac{1}{2}\mu_{T-O}\omega^2\langle(\Delta d)^2\rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (5.2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y μ_{T-O} es la masa reducida de los pares Si-O o Al-O, según corresponda. ω es la citada frecuencia de tensión para cada par, que puede deducirse de las pendientes de las funciones mostradas en la Fig. 5.14. Operando así se obtienen las frecuencias de 785 y 1024 cm^{-1} , para los pares Al-O y Si-O, respectivamente.

No conocemos valores experimentales con los que comparar directamente estos resultados. Sin embargo, Martin [154] realizó un estudio sobre la variación de los espectros de infrarrojo de albitas en función del desorden substitucional. Aunque no asignó las bandas obtenidas a ningún modo particular, encontró que hay tres zonas del espectro en las que aparecen modos de vibración que se ven afectados por el proceso de desorden. Dos de estas bandas, situadas a 1023 cm^{-1} y entre 720 y 788 cm^{-1} , están muy próximas a los valores obtenidos aquí al aplicar la aproximación armónica. En apoyo de esta asignación viene el hecho de que ambos valores están en el intervalo de frecuencias estandar en aluminosilicatos [155]. Así pues, estas simulaciones de MC permiten obtener y asignar las frecuencias correspondientes a las vibraciones de

tensión T-O.

5.3.6. Distorsión de las cavidades del feldespato

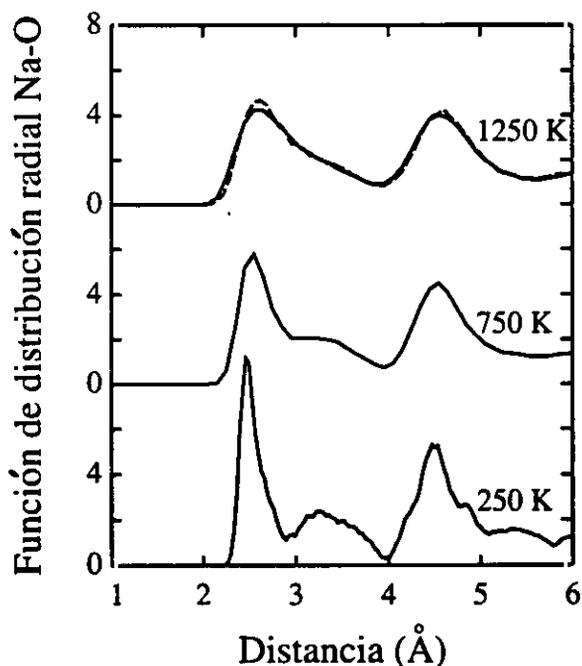


Fig. 5.16. Funciones de distribución radial Na-O para tres temperaturas diferentes. Las líneas continuas representan distribuciones en equilibrio termodinámico a la temperatura mostrada, mientras que la línea punteada muestra los resultados para un estado metastable (todos los iones aluminio en T10) a 1250 K.

En este apartado se presenta la variación de los entornos de los iones sodio en función de la temperatura, un efecto que no depende de la distribución de los átomos en la red de sitios T. En la Fig. 5.16 se muestran cuatro funciones de distribución radial correspondientes a los pares Na-O. Puede observarse que existen dos máximos en la zona situada entre ~ 2.2 y 4 Å. Éstos corresponden a átomos de oxígeno que delimitan la cavidad donde se encuentran los iones sodio. A bajas temperaturas las distancias entre primeros vecinos Na-O están agrupadas en torno a dos máximos localizados aproximadamente a 2.5 y 3.2 Å. El área bajo estos dos máximos corresponde a ~ 5 y ~ 4 átomos de oxígeno, con lo que el total de 'primeros vecinos' de los iones sodio se eleva a ~ 9 . Conforme la temperatura aumenta, la distinción entre los dos

picos se va haciendo menor, hasta que a la temperatura más alta de las mostradas aparece únicamente un sólo máximo, aunque muy asimétrico. A 1250 K se representan dos f.d.r., la correspondiente a la distribución de equilibrio (línea continua) y la correspondiente a un estado metastable de albita ordenada (línea discontinua). Ambas funciones de distribución radial son muy similares, lo que indica que el efecto mostrado no depende de la ordenación de Si y Al en la red de sitios T.

La menor diferencia entre las distancias medias Na-O para todos los átomos de oxígeno vecinos (y la correspondiente distorsión de la cavidad) cuando la temperatura aumenta está ligada, según algunos autores, con la transición de triclinico a monoclinico [2], si bien existen opiniones en contra [59]. A favor de la primera interpretación está el hecho de que en los feldespatos potásicos dicha transición se produce a temperaturas más bajas. Esto es consecuencia del mayor tamaño de los iones potasio, que forzarían a la cavidad que los incluye a ser más esférica. En los feldespatos sodicos el calentamiento jugaría un papel análogo: al aumentar la temperatura, los iones sodio se mueven más y su tamaño efectivo crece, propiciando la transición. El comportamiento mostrado en la Fig. 5.16 parece apoyar esta tesis, en el sentido de que las distancias entre primeros vecinos Na-O tienden a igualarse, y el fenómeno es independiente de la distribución de Si y Al. Sin embargo, no se observa ningún cambio brusco en las funciones de distribución radial de los pares Na-O en torno a 1250 K. De hecho, son prácticamente superponibles en un intervalo de ± 100 K en torno a 1250 K. A partir de ello deducimos que basándose en nuestras simulaciones no puede decirse que la transición triclinico-monoclinico se deba a la distorsión de la cavidad del sodio. Sin embargo, es posible que simulaciones en las que se trabaje a presión constante, con la posibilidad de variación de los parámetros de celda, den resultados diferentes.

5.4. Observaciones finales

Resumiendo, en este capítulo hemos mostrado la importancia de la relajación de la red a la hora de explicar cómo se distribuyen los iones silicio y aluminio en el entramado de la albita, y la influencia que el propio desorden substitucional tiene en la estructura del compuesto. El buen acuerdo general entre los datos obtenidos mediante

simulación y los datos experimentales, sugiere que el método de MC es una técnica valiosa para el estudio del desorden substitucional en este tipo de materiales.

CONCLUSIONES

1. El método de Monte Carlo ha demostrado ser una técnica de simulación muy adecuada para el estudio del desorden substitucional en aluminosilicatos. Da información a nivel atómico acerca de la distribución de Si y Al en la red de sitios T de estos compuestos, con resultados comparables a los experimentales, y aportando información valiosa no directamente accesible mediante el experimento.
2. La utilización de potenciales con interacciones de larga distancia, así como la consideración de las correlaciones atómicas, son muy importantes en el estudio del desorden substitucional. Ambos factores favorecen el desorden, y el no tener en cuenta cualquiera de ellos conduce a resultados muy diferentes de los obtenidos con el modelo completo.
3. La regla de Loewenstein se verifica en todos los aluminosilicatos estudiados cuando la temperatura de formación es inferior a 400 K. La causa primaria de la violación de esta regla en la ultramarina azul es su alta temperatura de síntesis. La comparación de los resultados de simulación con los espectros de RMN de ^{29}Si de este material indica que a temperatura ambiente el sistema se encuentra atrapado en un estado metastable, con una distribución de Si y Al propia de temperaturas mucho más elevadas. La alta polarizabilidad de los iones S_3^- presentes en el material, favorece la aparición de átomos de aluminio en tetraedros contiguos, lo que aumenta el desorden de la distribución atómica.
4. Los cambios de esquema de orden atómico en función de la composición del material son un hecho general en los tectosilicatos. Así, las chabasitas presentan dos cambios en el esquema de orden de Si y Al, en función de la composición. Los límites de estabilidad de tales esquemas se establecen por sendas discontinuidades en las propiedades termodinámicas. Uno de los cambios corresponde a la pérdida de orden a larga distancia y el otro a la existencia de dos esquemas diferentes de orden a corta distancia.
5. El acoplamiento entre el proceso de desorden substitucional y la transición triclinico-monoclinico en la albita hace que el modelo utilizado en su estudio requiera relajaciones de las posiciones atómicas. Para ello, se ha puesto a punto un nuevo algoritmo de muestreo de Monte Carlo, que combina desplazamientos atómicos con intercambios de Si y Al.

6. Los resultados obtenidos con este modelo son muy próximos a los experimentales, pues predicen un cambio importante en el grado de orden a larga distancia de las albitas en torno a 1000 K, y a partir de ahí, un descenso más suave hasta la desaparición del orden a larga distancia en torno a 1250 K. Las simulaciones de Monte Carlo han permitido un seguimiento del proceso a nivel atómico, visualizando el paso de una estructura con cuatro sitios cristalográficos para los átomos T (triclínica) a una con sólo dos (T_1 y T_2 ; monoclínica).

BIBLIOGRAFÍA

1. Liebau, F. (editor) *Structural chemistry of silicates. Structure, bonding, and classification*, Ed. Springer-Verlag, Berlin (1985).
2. Griffen, D. T. *Silicate crystal chemistry*, Ed. Oxford University Press, New York (1992).
3. Heaney, P.J.; Prewitt, C.T. y Gibbs, G.V. (editores) *Silica. Physical behavior, geochemistry and materials applications*, Serie *Reviews in Mineralogy*, Ed. Mineralogical Society of America, Washington D.C. (1994).
4. Deer, W.A.; Howie, R.A. y Zussman, J. *Introduction to the rock-forming minerals*, Ed. Longmans, Londres (1966).
5. Huheey, J.E *Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity*, (tercera edición), Ed. Harper International, (1983).
6. Cotton, F.A. y Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada* Ed. Limusa, Mexico (1969).
7. Hoyos de Castro, A. *Mineralogía. Introducción al estudio químico-estructural de los minerales* (tercera edición) Ed. Realigraf, Madrid (1969).
8. Tarling, S.E. y Barnes, P. *Acta Cryst., Sección B* 44 827 (1988).
9. Klinowski, J.; Carr, S.W.; Tarling, S.E y Barnes, P. *Nature* 330 56 (1987).
10. Pauling, L *Z. Kristall.* 74 213 (1930).
11. Hassan, I. y Grundy, H.D. *Acta Cryst. Sección B* 40 6 (1984).
12. Weller, M.T. y Wong, G. *Solid State Ionics* 32 430 (1989).
13. Schulz, H. *Z. Kristall.* 131 114 (1970).
14. Tsitsishvili, G.V.; Andronikashvili, T.G.; Kirov, G.N. y Filizova, L.D. *Natural zeolites* Ed. Ellis Horwood, New York (1992).
15. Gottardi, G. y Galli, E. *Natural zeolites* Ed. Springer-Verlag, Berlin (1985).
16. Meier, W.M y Olson, D.H *Atlas of zeolite structure types* (tercera edición) Ed. Butterworth-Heinemann, Boston (1992).

17. Deer, W.A.; Howie, R.A. y Zussman, J. *Rock-forming minerals. Vol. 4.-Framework silicates* Ed. Longmans, Londres (1963).
18. Smith, J.V. *Chem. Rev.* **88** 149 (1988).
19. Smith, J.V. en *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Rabo, J.A. (editor), Ed. Am. Chem. Soc. Monogr. **171** 1 (1976).
20. Newsam, J.M. *Science* **231** 1093 (1986).
21. Kerr, G.T. *Scientific American* **261** 82 (1989).
22. Kimberlin, C.N. y Gladrow, E.M. *United States Patent Office Patent No. 2971903* 14/2/1961 para Esso Research and Engineering Co.
23. Plank, C.J. y Rosinski, E.J. *United States Patent Office Patent No. 3391075* 2/7/1968 para Mobil Oil Corp.
24. Plank, C.J. y Rosinski, E.J. *United States Patent Office Patent No. 3404086* 1/10/1968 para Mobil Oil Corp.
25. Campana, L; Selloni, A.; Weber, J.; Pasquarello, A; Papai, I. y Goursot, A. *Chem. Phys. Lett.* **226** 245 (1994).
26. Brown, W.L. (editor) *Feldspars and feldspathoids. Structures, properties and occurrences. NATO advanced science institute series Serie C. Mathematical and physical sciences. Vol. 137* Ed. D. Reidel Publishing, Dordrecht (1984).
27. Salje, E.K.H. en *Physical Properties and Thermodynamic Behaviour of Minerals. NATO advanced science institute series Serie C. Mathematical and physical sciences. Vol. 225*, Salje, E.K.H. (editor) Ed. D. Reidel Publishing, Dordrecht (1988).
28. Carpenter, M.A. en *Physical Properties and Thermodynamic Behaviour of Minerals. NATO advanced science institute series Serie C. Mathematical and physical sciences. Vol. 225*, Salje, E.K.H. (editor) Ed. D. Reidel Publishing, Dordrecht (1988).
29. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics* (sexta edición). Ed. Wiley, New York (1986).

30. Ziman, J.M. *Models of disorder* Ed. Cambridge University Press, Cambridge (1979).
31. Huan, K. *Statistical Mechanics*, Ed. Wiley, New York (1967).
32. Bragg, W.L. y Williams, E.J. *Proc. Roy. Soc. London* **145A** 699 (1934).
33. Cowley, J.M. *Phys. Rev.* **77** 669 (1950).
34. Fosdick, L.D. *Phys. Rev.* **116** 565 (1959).
35. De Fontaine, D. *Solid State Physics* **34** 73 (1979).
36. Klinowski, J. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **16** 237 (1984).
37. Engelhardt, G. y Michel, D. *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites* Ed. Wiley, New York (1987).
38. Lippmaa, E.; Mägi, M.; Samoson, A.; Tarmak, M. y Engelhardt, G. *J. Am. Chem. Soc.* **103** 4992 (1984).
39. Kirkpatrick, R.J.; Carpenter, M.A.; Yang, W. y Montez, B. *Nature* **325** 236 (1987).
40. Loewenstein, W. *Am. Mineral.* **39** 92 (1953).
41. Vega, A.J. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **218** 217 (1983).
42. Dempsey, E. *J. Phys. Chem.* **73** 387 (1969).
43. Sauer, J. *Chem. Rev.* **89** 199 (1989).
44. Metropolis, N.; Rosenbluth, A.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.H. y Teller, E. *J. Chem. Phys.* **21** 1087 (1953).
45. Heermann, D.W. *Computer simulation methods* Ed. Springer, Berlin (1986).
46. Binder, K. (editor) *Monte Carlo method in condensed matter physics. Topics in Applied Physics, Vol. 71* Ed. Springer-Verlag, Berlin (1992).
47. Soukoulis, C.M. *J. Phys. Chem.* **88** 4898 (1984).
48. Herrero, C.P.; Sanz, J. y Serratosa, J.M. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** 13 (1985).

49. Herrero, C.P.; Sanz, J. y Serratosa, J.M. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** 4169 (1986).
50. Herrero, C.P.; Gregorkiewitz, M.; Sanz, J. y Serratosa, J.M. *Phys. Chem. Minerals* **15** 84 (1987).
51. Herrero, C.P. *J. Phys. Chem.* **95** 3282 (1991).
52. Herrero, C.P. y Ramírez, R. *J. Phys. Chem.* **96** 2246 (1992).
53. Herrero, C.P.; Utrera, L. y Ramírez, R. *Phys. Rev. B* **46** 787 (1992).
54. Herrero, C.P. *J. Phys. Chem.* **97** 3338 (1993).
55. Fleet, M.E. *Acta. Crist. Sección C* **45** 843 (1989).
56. McLaughlan, S.D. y Marshall, D.J. *Phys. Lett.* **32A** 343 (1970).
57. Liang, J. y Sherriff, B.L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57** 3885 (1993).
58. Maggiore, R.; Solarino, L.; Grisafulli, C. y Schembari, G. *Ann. Chim. (Rome)* **71** 697 (1981).
59. Brown, W.L. y Parsons, I. *Mineral. Mag.* **53** 25 (1989).
60. Salje, E.K.H. *Phys. Rep.* **215** 49 (1992).
61. Efros, A. *Física y geometría del desorden* Ed. Mir, Moscú (1987).
62. Chandler, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics* Ed. Oxford University Press, New York (1987).
63. Frenkel, D. en *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids. NATO advanced science institute series Serie C. Mathematical and physical sciences. Vol. 293*, Catlow, C.R.A.; Parker, S.C. y Allen, M.P. (editores) Ed. D. Reidel Publishing, Dordrecht (1984).
64. Allen, M.P. y Tildesley, D.J. *Computer simulation of liquids* Ed. Clarendon Press, Oxford (1987).
65. Creutz, M. *Phys. Rev. Lett.* **50** 1411 (1983).

66. McDonald, I.R. *Mol. Phys.* **23** 41 (1972).
67. Andersen, H.C. *J. Chem. Phys.* **72** 2384 (1980).
68. Rowley, L.A.; Nicholson, D. y Parsonage, N.G. *J. Compt. Phys.* 401 (1975).
69. Rahman, A. *Phys. Rev.* **136** A405 (1964).
70. Verlet, L. *Phys. Rev.* **159** 98 (1967).
71. Catlow, C.R.A. y Mackrodt, W.C. (editores) *Computer Simulation of Solids. Lecture notes in Physics. Vol 166* Ed. Springer-Verlag, Berlin (1982).
72. Parrinello, M. y Rahman, A. *Phys. Rev. Lett.* **45** 1196 (1980).
73. Ray, J.R. y Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **80** 4423 (1984).
74. Catlow, C.R.A.; Thomas, J.M.; Parker, S.C. y Jefferson, D.A. *Nature* **295** 658 (1982).
75. Ding, D.; Sun, P.; Quinghua, J.; Li, B. y Wang, J. *Zeolites* **14** 65 (1994).
76. Mazo, R.M. *Am. Mineral.* **62** 1232 (1977).
77. Andersen, G.R. y Mazo, R.M. *Am. Mineral.* **65** 75 (1980).
78. Ooms, G; van Santen, R.A.; den Ouden, C.J.J.; Jackson, R.A. y Catlow, C.R.A. *J. Phys. Chem.* **92** 4462 (1988).
79. George, A.R.; Catlow, C.R.A. y Thomas, J.M. *J. Solid State Chem.* **104** 6 (1993).
80. Zirl, D.M. y Garofalini, S.H. *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 2848 (1990).
81. Zirl, D.M. y Garofalini, S.H. *J. Am. Ceram. Soc.* **75** 2353 (1992).
82. Blonski, S. y Garofalini, S.H. *Surface Sci.* **295** 262 (1993).
83. Abramowitch, M. y Stegun, I.A. *Handbook of mathematical functions* (séptima edición) Ed. National Bureau of Standards, Washington D.C. (1968).
84. Press, W. *Numerical recipes. The art of scientific computing* Ed. Cambridge University Press, Cambridge (1988).

85. Karasawa, N. y Goddard, W.A. *J. Phys. Chem* **93** 7230 (1989).
86. Purton, J. y Catlow, C.R.A. *Am. Mineral.* **75** 1268 (1990).
87. Kirkpatric, S.; Gelatt, C.D., Jr. y Vecchi, M.P. *Science* **220** 671 (1983).
88. Sasaki, S.; Fujino, K.; Takeuchi, Y. y Sadanaga, R. *Acta Cryst. Sección A* **36** 904 (1980).
89. Winter, J.K.; Okamura, F.P. y Ghose, S. *Am. Mineral.* **64** 409 (1979).
90. Herrero, C.P.; Utrera, L y Ramírez, R. *Chem. Phys. Lett.* **183** 199 (1991).
91. Kroll, H. y Ribbe, P.H. *Am. Mineral.* **65** 449 (1980).
92. Pitsch, W. Gahn, U. y Inden, G. *Z. Metallkde.* **75** 575 (1984).
93. Landau, L.D. y Lifshitz, E.M. *Física estadística. Curso de física teórica, Vol 5*
Ed. Reverté, Barcelona (1980).
94. Hassan, I; Peterson, R.C. y Grundy, H.D. *Acta Cryst., Sección C* **41** 827 (1985).
95. Cotton, F.A.; Harmon, J.B. y Hedges, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **98** 1417 (1976).
96. Seel, F. y Guettler, H.J. *Angew. Chem. (edición internacional)* **12** 420 (1973).
97. Seel, F.; Guettler, H.J.; Simon, G. y Wieckowski, A. *Pure and Appl. Chem.* **49** 45 (1977).
98. Clark, R.J.H. y Cobbold, D.G. *Inorg. Chem.* **17** 3169 (1978).
99. Kruppa, W.J.; Beardsley, A.P. y Whiting, S.H. *United States Patent Office Patent No. 2442173*, 25/5/1948, para American Cyanamid Co.
100. Gessler, A.E. y Kumins, C.A. *United States Patent Office Patent No. 2535057*, 26/12/1950, para Interchemical Corp.
101. Tarling, S.E.; Barnes, P. y Mackay, A.L. *J. Appl. Cryst.* **17** 96 (1984).
102. Engelhardt, G.; Lohse, U.; Lippmaa, E.; Tarmak, M. y Mägi, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **482** 288 (1981).
103. Miller, T.M. y Bederson, B. *Advan. At. Mol. Phys.* **15** 1 (1978).

104. Depmeier, W. *J. Appl. Cryst.* **12** 623 (1979).
105. Demidenko, V.A.; Astakhova, V.V. y Volynets, F.K. *Kristallografiya* **28** 593 (1983).
106. Herrero, C.P. *J. Phys.: Condens. Matter* **5** 4125 (1993).
107. Putnis, A. y Angel, R.J. *J. Phys. Chem. Miner.* **12** 217 (1985).
108. Carpenter, M.A.; Putnis, A.; Navroski, A. y McConnell, J.D.C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **47** 899 (1983).
109. Sokolov, Y.A.; Maksimov, B.A.; Galilin, R.V.; Ilyukhin, V.V. y Belov, N.V. *Kristallografiya* **26** 287 (1981).
110. Belokoneva, E.L.; Dem'yanets, L.N. y Uvarova, T.G. *Kristallografiya* **27** 995 (1982).
111. Belokoneva, E.L.; Uvarova, T.G. y Dem'yanets, L.N. *Kristallografiya* **30** 800 (1985).
112. Belokoneva, E.L.; Uvarova, T.G. y Dem'yanets, L.N. *Kristallografiya* **31** 874 (1985).
113. Fleet, M.E. *Am. Mineral.* **76** 92 (1991).
114. Peacor, D.R.; Dunn, P.J.; Simmons, W.B., Tillmanns, E. y Fischer, R.X. *Am. Mineral.* **186** (1984).
115. Tillmanns, E.; Fischer, R. X. y Baur, H. *N. Jb. Miner. Mh.* **1984** 547 (1984).
116. Barrer, R.M. y Baynham, J.W. *J. Chem. Soc* **1956** 2882 (1956).
117. Barrer, R.M. y Baynham, J.W. *British Patent Patent No. 841695* 20/7/1960 para Union Carbide Corp.
118. Barrer, R.M. y Langley, D.M. *J. Chem. Soc.* **1958** 3804 (1958).
119. Pasaglia, E. *Am. Mineral.* **55** 1278 (1970).
120. Gude, A.J. y Sheppard, R.A. *J. Research, U.S. Geol. Survey* **6** 467 (1978).

121. Smith, J.V. *Acta Cryst.* **15** 835 (1962).
122. Lippmaa, E.; Mägi, M.; Samoson, A.; Tarmak, M. y Engelhardt, G. *J. Am. Chem. Soc.* **103** 4992 (1981).
123. Thrush, K.A. y Kuznicki, S.M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** 1031 (1991).
124. Stöcker, M. *Acta Chem. Scand.* **47** 935 (1993).
125. Kuznicki, S.M. y Whyte, J.R. Jr. *United States Patent Office Patent No. 5011677* 30/4/1991 para Engelhard Corp.
126. Kristmannottir, H. y Tomasson, J. en *Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use. Papers of Int. Zeolite. Conf. 1976* Sand, L.B. y Mumpton, F.A. (editores) Ed. Pergamon, Oxford (1978).
127. Winter, J.K.; Ghose, S. y Okamura, F.P. *Am. Mineral.* **62** 921 (1977).
128. Harlow, G.E. y Brown, G.E. *Am. Mineral.* **65** 986 (1980).
129. Smith, J.V.; Artioli, G. y Kvik, A. *Am. Mineral.* **71** 727 (1986).
130. Turtle, O.F. y Bowen, L. *J. Geol.* **58** 56 (1950).
131. Ferguson, R.B.; Traill, R.J. y Taylor, W.H. *Acta Cryst.* **11** 331 (1958).
132. Williams, P.P. y Megaw, H.D. *Acta Cryst.* **17** 882 (1964).
133. Prewitt, C.T.; Sueno, S. y Papike, J.J. *Am. Mineral.* **61** 1213 (1976).
134. Mackenzie, W.M.S. *Am. J. Sci.* **255** 481 (1957).
135. Grundy, H.D. y Brown, W.L. *Min. Mag.* **37** 156 (1969).
136. Martin, R.F. *Contr. Mineral. Petrol.* **23** 323 (1969).
137. Senderov, E.E. *Bull. Soc. Mineral. Cristallogr.* **97** 393 (1974).
138. Senderov, E.E. y Shchekina, T.I. *Geochemistry international* **1** 99 (1976).
139. Mason, R.A. *Contrib. Mineral. Petrol.* **68** 269 (1979).
140. Goldsmith, J.R. y Jenkins, D.M. *Am. Mineral.* **70** 911 (1985).

141. Rajabali, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **82** 473 (1986).
142. Rajabali, G. *Am. Mineral.* **72** 83 (1987).
143. Rajabali, G. *Am. Mineral.* **73** 91 (1988).
144. Salje, E.K.H. *Phys. Chem. Minerals* **12** 93 (1985).
145. Salje, E.K.H.; Kuscholke, B.; Wruck, B. y Kroll, H. *Phys. Chem. Minerals* **12** 99 (1985).
146. Marais, S.; Heine, V.; Nex, C. y Salje, E.K.H. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2480 (1991).
147. Salje, E.K.H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96** 1518 (1992).
148. Post, J.E. y Burnham, C.W. *Am. Mineral.* **72** 507 (1987).
149. Brown, G.E. y Fenn, P.M. *Phys. Chem. Minerals* **4** 83 (1979).
150. Woensdregt, C.F. *Z. Kristall.* **209** 303 (1994).
151. Newton, R.C.; Charlu, T.V. y Kleppa, O.J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44** 933 (1980).
152. Carpenter, M.A. y McConnell, J.D.C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49** 947 (1985).
153. Holm, J.L. y Kleppa, O.J. *Am. Mineral.* **53** 123 (1968).
154. Martin, R.F. *Contr. Mineral. Petrol.* **26** 62 (1970).
155. McKenzie, K.J.D. *J. Am. Ceram. Soc.* **55** 68 (1972).

APÉNDICE I

1

25

26

27

28

En este apéndice se muestra el proceso de simplificación y cálculo de los términos energéticos de larga distancia en las simulaciones de red fija. La nomenclatura es la misma que la utilizada en el capítulo 1. En primer lugar describiremos brevemente el método de Ewald.

1. Método de Ewald

La energía electrostática de un conjunto de iones en una red cristalina viene dada por la expresión (ecuación 1.18):

$$U_c = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{1}$$

donde $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, siendo \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j los vectores de posición de las partículas cargadas i y j . Las barras verticales significan módulo y se sobreentiende que en este sumatorio están excluidos los términos con $i = j$.

Este tipo de sumas son de convergencia muy lenta. Una de las técnicas para acelerarla consiste en dividir el anterior sumatorio en dos términos:

$$U_c = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q_i q_j \Phi(r_{ij})}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q_i q_j [1 - \Phi(r_{ij})]}{r_{ij}} \tag{2}$$

donde $\Phi(r_{ij})$ es una función que decrece rápidamente con la distancia, de tal forma que el primer sumando de la ecuación 2 converge mucho más rápidamente que la suma de la ecuación 1. El segundo sumando sigue convergiendo lentamente, pero tomando la transformada de Fourier, la suma resultante sobre el espacio recíproco no presenta ese problema. La elección usual para $\Phi(r_{ij})$ es el complementario de la función error (erfc), definido por:

$$\text{erfc}(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_r^\infty \exp(-t^2) dt. \tag{3}$$

La expresión para la energía electrostática es entonces:

$$U_c = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q_i q_j \text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{ij} \frac{q_i q_j \exp[-(\frac{h}{2\alpha})^2] \cos[\mathbf{h}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]}{h^2} - \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_i q_i^2 \tag{4}$$

donde el segundo sumando corresponde a la transformada de Fourier del sumando correspondiente de la ecuación 2. \mathbf{h} representa a los vectores de la red recíproca y V es el volumen de la celda del cristal. El segundo sumando incluye los términos

con $i = j$, que no están incluidos en la expresión primitiva. De ahí la necesidad de sustraer una cantidad dada por el tercer sumando, que corresponde a la transformada de Fourier cuando $i = j$. α es un parámetro ajustable que controla qué parte de la suma total se calcula en el espacio real y cuál en el recíproco. En todos los cálculos presentados en esta memoria $\alpha = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$.

La expresión del campo electrostático en el sitio k viene dada por:

$$\mathbf{E}_k = \sum_i q_i \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|^3}, \quad (5)$$

y según el método de Ewald se obtiene derivando la ecuación 4.

$$\mathbf{E}_k = \sum_i q_i (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i) \left(\frac{\text{erfc}(\alpha r_{ki})}{r_{ki}^3} + \frac{2\pi^{(-1/2)}\alpha \exp[-(\alpha r_{ki})^2]}{r_{ki}^2} \right) + \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{h}} \sum_i q_i \text{sen}[\mathbf{h}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i)] \frac{\exp[-(\frac{\mathbf{h}}{2\alpha})^2]}{h^2} \mathbf{h} \quad (6)$$

Donde la \sum en el sumatorio sobre los vectores \mathbf{h} de la red recíproca indica que no se tiene en cuenta el término para $\mathbf{h} = 0$.

Una vez determinadas las expresiones con las que vamos a trabajar, podemos pasar a las simplificaciones utilizadas en las simulaciones con la red fija.

2. Simplificaciones de los potenciales de larga distancia

La energía total, U_t , puede expresarse como la suma de tres términos:

$$U_t = U_1 + U_2 + U_3. \quad (7)$$

U_1 da cuenta de las interacciones en las cuales ninguno de los iones es Si o Al, y por tanto, no se considera. U_2 incluye todas las interacciones en las cuales uno de los dos átomos del par es un átomo tetraédrico, y U_3 , aquéllas en las que ambos iones ocupan sitios T. Los dos últimos términos dependen de la distribución de los átomos de silicio (o germanio) y aluminio, y son los que se simplificarán. Se deducirá primero la expresión para el término de Coulomb, y luego la correspondiente a los términos de energía de polarización de los iones.

2.1. *Potencial de Coulomb*

2.1.1. *Términos U_2*

Son de la forma:

$$U(s, t) = \frac{1}{2} \sum_{s,t} q_s q_t v(s, t), \quad (8)$$

dónde $v(s, t)$ es:

$$v(s, t) = \sum_{\mathbf{r}_t} \frac{1}{|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_t|} \quad (9)$$

El subíndice s significa átomo no perteneciente a la red de sitios T y t , iones de Si o Al. q_s y q_t son las cargas efectivas de los iones involucrados en la interacción. Como se indica en el capítulo 1, $q_{Si} - q_{Al} = \delta$. La expresión de U_2 se da en la ecuación 1.25:

$$U_2 = q_{Si} q_O \sum_{Si} v(Si, O) + q_{Si} q_{Ct} \sum_{Si} v(Si, Ct) + q_{Si} q_{An} \sum_{Si} v(Si, An) + \quad (10)$$

$$(q_{Si} - \delta) q_O \sum_{Al} v(Al, O) + (q_{Si} - \delta) q_{Ct} \sum_{Al} v(Al, Ct) + (q_{Si} - \delta) q_{An} \sum_{Al} v(Al, An)$$

dónde el significado de los términos $v(s, t)$ se ha explicado antes. An representa a los aniones situados en las cavidades del aluminosilicato considerado: S_3^- en el caso de la ultramarina, y Cl^- en el caso del germanato. En este último compuesto, está claro que hemos de substituir Si por Ge en todas las expresiones. Ct significa catión fuera de la red T, y puede ser Na^+ o Ca^{2+} , según los casos. Reordenando términos, llegamos a:

$$U_2 = q_{Si} [q_O \sum_{Si} v(Si, O) + q_O \sum_{Al} v(Al, O) + q_{Ct} \sum_{Si} v(Si, Ct) + \quad (11)$$

$$q_{Ct} \sum_{Al} v(Al, Ct) + q_{An} \sum_{Si} v(Si, An) + q_{An} \sum_{Al} v(Al, An)] +$$

o

$$-\delta [q_O \sum_{Al} v(Al, O) + q_{Ct} \sum_{Al} v(Al, Ct) + q_{An} \sum_{Al} v(Al, An)]$$

o lo que es lo mismo:

$$U_2 = q_{Si} [q_O \sum_T v(T, O) + q_{Ct} \sum_T v(T, Ct) + q_{An} \sum_T v(T, An)] \quad (12)$$

$$-\delta \left[q_O \sum_{Al} v(Al, O) + q_{Cl} \sum_{Al} v(Al, Cl) + q_{An} \sum_{Al} v(Al, An) \right],$$

donde $v(T, O)$ significa, como antes, el potencial creado por todos los átomos de oxígeno en cada uno de los sitios T de la red, tanto los ocupados por átomos Si como por átomos Al. Los sumatorios en T involucran ahora a todos los átomos situados en sitios T. Los tres sumandos encabezados por q_{Si} no dependen de la distribución de Si y Al en el compuesto. Por tanto, y según la filosofía indicada en el capítulo 1, puede prescindirse de ellos en las simulaciones de MC, puesto que sólo nos interesan las diferencias de energía entre configuraciones atómicas. Por todo lo dicho, puede tomarse a efectos prácticos:

$$U_2 = -\delta \sum_{Al} q_s v(Al, s) \quad (13)$$

donde $s = O, Na, Ca, Cl$ y S_3 , que es la expresión dada en el capítulo 1.

2.1.2. Términos U_3

Estos términos energéticos vienen dados por:

$$U_3 = \frac{1}{2} \sum_{t1, t2} q_{t1} q_{t2} v(t1, t2), \quad (14)$$

donde $t1$ y $t2$ son dos cationes situados en sitios T de la red. La expresión de v es similar a la dada antes para $v(s, t)$. Como en el caso anterior, puede escribirse:

$$U_3 = \frac{1}{2} q_{Si}^2 \sum_{Si} v(Si, Si) + q_{Si}(q_{Si} - \delta) \sum_{Si} v(Si, Al) + \frac{1}{2} (q_{Si} - \delta)^2 \sum_{Al} v(Al, Al'). \quad (15)$$

Reordenando como antes:

$$U_3 = \frac{1}{2} q_{Si}^2 \left[\sum_{Si} v(Si, Si') + 2 \sum_{Si} v(Si, Al) + \sum_{Al} v(Al, Al') \right] \quad (16)$$

$$- q_{Si} \delta \left[\sum_{Si} v(Si, Al) - \sum_{Al} v(Al, Al') \right] + \frac{1}{2} \delta^2 \sum_{Al} v(Al, Al') =$$

$$\frac{1}{2} q_{Si}^2 \sum_T v(T, T') - q_{Si} \delta \sum_T v(T, Al) + \frac{1}{2} \delta^2 \sum_{Al} v(Al, Al')$$

El primero de los sumandos es constante y no depende de la distribución particular de átomos de silicio y aluminio, mientras que el segundo y el tercero sí dependen de

esa distribución. Como antes, nos quedaremos sólo con los términos que varíen al intercambiar átomos de silicio y aluminio. Así:

$$U_3 = -q_{Si}\delta \sum_T v(T, Al) + \frac{1}{2}\delta^2 \sum_{Al} v(Al, Al'), \quad (17)$$

que es la expresión para este término dada en el capítulo 1 (ecuación 1.29).

2.2 Energía de polarización

La expresión general para este término es:

$$U_P = -\frac{1}{2} \sum_k \alpha_k |\mathbf{E}_k|^2, \quad (18)$$

donde

$$\mathbf{E}_k = \sum_s q_s \mathbf{e}^P(k, s) \quad (19)$$

con

$$\mathbf{e}^P(k, s) = \frac{\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_s}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_s|^3}. \quad (20)$$

\mathbf{E}_k es el campo eléctrico creado en el sitio k debido a los demás aniones de la red. α_k es la polarizabilidad del anión situado en el sitio k . Los sumatorios se extienden a todos los iones del cristal, denotados por la letra s .

El campo eléctrico en el sitio k puede dividirse en cuatro términos:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_k = q_{Si} \sum_{Si} \mathbf{e}^P(k, Si) + q_{Al} \sum_{Al} \mathbf{e}^P(k, Al) + q_O \sum_O \mathbf{e}^P(k, O) \\ + q_{An} \sum_{An} \mathbf{e}^P(k, An) + q_{Ct} \sum_{Ct} \mathbf{e}^P(k, Ct) \end{aligned} \quad (21)$$

Poniendo $q_{Al} = q_{Si} - \delta$, y reordenando, tenemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_k = q_{Si} \sum_T \mathbf{e}^P(k, T) - \delta \sum_{Al} \mathbf{e}^P(k, Al) + q_O \sum_O \mathbf{e}^P(k, O) \\ + q_{An} \sum_{An} \mathbf{e}^P(k, An) + q_{Ct} \sum_{Ct} \mathbf{e}^P(k, Ct) \end{aligned} \quad (22)$$

Elevando al cuadrado,

$$E_k^2 = q_{Si}^2 \sum_T \sum_{T'} \mathbf{e}^P(k, T) \mathbf{e}^P(k, T') + q_O^2 \sum_O \sum_{O'} \mathbf{e}^P(k, O) \mathbf{e}^P(k, O') \quad (23)$$

$$\begin{aligned}
& +q_{\text{An}}^2 \sum_{\text{An}} \sum_{\text{An}'} e^P(k, \text{An}) e^P(k, \text{An}') + q_{\text{Ct}}^2 \sum_{\text{Ct}} \sum_{\text{Ct}'} e^P(k, \text{Ct}) e^P(k, \text{Ct}') \\
& +2q_{\text{Si}}q_{\text{O}} \sum_{\text{T}} \sum_{\text{O}} e^P(k, \text{T}) e^P(k, \text{O}) + 2q_{\text{Si}}q_{\text{An}} \sum_{\text{T}} \sum_{\text{An}} e^P(k, \text{T}) e^P(k, \text{An}) \\
& +2q_{\text{Si}}q_{\text{Ct}} \sum_{\text{T}} \sum_{\text{Ct}} e^P(k, \text{T}) e^P(k, \text{Ct}) + 2q_{\text{O}}q_{\text{An}} \sum_{\text{O}} \sum_{\text{An}} e^P(k, \text{O}) e^P(k, \text{An}) \\
& +2q_{\text{O}}q_{\text{Ct}} \sum_{\text{O}} \sum_{\text{Ct}} e^P(k, \text{O}) e^P(k, \text{Ct}) + 2q_{\text{An}}q_{\text{Ct}} \sum_{\text{An}} \sum_{\text{Ct}} e^P(k, \text{An}) e^P(k, \text{Ct}) \\
& -2q_{\text{Si}}\delta \sum_{\text{T}} \sum_{\text{Al}} e^P(k, \text{T}) e^P(k, \text{Al}) - 2q_{\text{O}}\delta \sum_{\text{O}} \sum_{\text{Al}} e^P(k, \text{O}) e^P(k, \text{Al}) \\
& -2q_{\text{An}}\delta \sum_{\text{An}} \sum_{\text{Al}} e^P(k, \text{An}) e^P(k, \text{Al}) - 2q_{\text{Ct}}\delta \sum_{\text{Ct}} \sum_{\text{Al}} e^P(k, \text{Ct}) e^P(k, \text{Al}) \\
& +\delta^2 \sum_{\text{Al}} \sum_{\text{Al}'} e^P(k, \text{Al}) e^P(k, \text{Al}')
\end{aligned}$$

Los primeros nueve sumandos son independientes de la disposición de iones de Si y Al en los sitios T, y siguiendo las ideas anteriormente expuestas, prescindimos de ellos. Por tanto, la parte de la energía de polarización que nos interesa es:

$$U^P = -\frac{1}{2}\delta^2 \left[\sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \sum_{\text{Al}} \sum_{\text{Al}'} e^P(k, \text{Al}) e^P(k, \text{Al}') \right] + q_{\text{Si}}\delta \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \sum_{\text{T}} \sum_{\text{Al}} e^P(k, \text{T}) e^P(k, \text{Al}) \quad (24)$$

$$\begin{aligned}
& +q_{\text{O}}\delta \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \sum_{\text{O}} \sum_{\text{Al}} e^P(k, \text{O}) e^P(k, \text{Al}) + q_{\text{An}}\delta \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \sum_{\text{An}} \sum_{\text{Al}} e^P(k, \text{An}) e^P(k, \text{Al}) \\
& +q_{\text{Ct}}\delta \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \sum_{\text{Ct}} \sum_{\text{Al}} e^P(k, \text{Ct}) e^P(k, \text{Al})
\end{aligned}$$

Agrupando términos, llegamos a la expresión más compacta:

$$U^P = \delta \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} q_s \sum_s \sum_{\text{Al}} e^P(k, s) e^P(k, \text{Al}) - \frac{1}{2}\delta^2 \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \sum_{\text{Al}} \sum_{\text{Al}'} e^P(k, \text{Al}) e^P(k, \text{Al}'), \quad (25)$$

donde s denota a todos los iones de la estructura (T, O, An y Ct). Esta ecuación es igual a la ecuación 1.34. Los cambios de energía del sistema pueden entonces calcularse teniendo en cuenta únicamente los términos dependientes de δ .

100
101

102
103

APÉNDICE II

104

ob

at

1000
1000
1000

En este apéndice se deduce la dependencia de la cola de las fluctuaciones del parámetro de orden a larga distancia, L , con el tamaño de la celda de simulación para una distribución aleatoria de Si y Al en la red de sitios T. La deducción se realizará para una relación entre fracciones de Si y Al, χ , igual a 1.

El parámetro L viene dado por:

$$L = \frac{N_2 - N_1}{N} \quad (1)$$

donde N indica el número de átomos de Al en la muestra y N_1 y N_2 representan el número de tales átomos situados en las subredes T_1 y T_2 , respectivamente. Para $\chi = 1$, $N_T = 2N$, donde N_T indica el número de sitios T en la celda de simulación. Definimos la diferencia ΔN como:

$$\Delta N = N_2 - N_1 \quad (2)$$

de tal forma que,

$$N_1 = \frac{1}{2}(N - \Delta N) \quad (3)$$

$$N_2 = \frac{1}{2}(N + \Delta N). \quad (4)$$

Sea M el número de configuraciones distinguibles al distribuir N_1 átomos Al y $N - N_1$ átomos Si en la subred T_1 , y N_2 átomos Al y $N - N_2$ átomos Si en la subred T_2 ; es decir:

$$M = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \frac{N!}{N_2!(N - N_2)!} \quad (5)$$

Tomando logaritmos y aplicando la aproximación de Stirling ($N! \sim N \ln N - N$):

$$\ln M = 2N \ln N - \frac{1}{2}(N - \Delta N) \ln\left[\frac{1}{2}(N - \Delta N)\right] \quad (6)$$

$$- \frac{1}{2}(N + \Delta N) \ln\left[\frac{1}{2}(N + \Delta N)\right] - \left[N - \frac{1}{2}(N - \Delta N)\right] \ln\left[N - \frac{1}{2}(N - \Delta N)\right] -$$

$$\left[N - \frac{1}{2}(N + \Delta N)\right] \ln\left[N - \frac{1}{2}(N + \Delta N)\right]$$

Teniendo en cuenta que para $x \ll 1$ se puede poner:

$$\ln(1 + x) \sim x - \frac{1}{2}x^2, \quad (7)$$

y dado que en una distribución aleatoria de Si y Al y para N grande, $\Delta N \ll N$, llegamos a:

$$\ln M = 2N \ln(2N) - 2N \ln N - \frac{1}{N}(\Delta N)^2. \quad (8)$$

Para $\Delta N = 0$ (no hay orden a larga distancia),

$$M_0 = \left(\frac{N!}{(N/2)!^2} \right)^2 \quad (9)$$

y por tanto,

$$M = M_0 \exp \left(-\frac{(\Delta N)^2}{N} \right). \quad (10)$$

Hemos llegado así a una expresión de tipo gaussiano para la variable ΔN . Está claro a partir de ella, que $\langle \Delta N \rangle = 0$, como era de esperar para una distribución aleatoria, mientras que su varianza es:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle - \langle \Delta N \rangle^2 = \frac{N}{2} \quad (11)$$

Ahora bien,

$$L = \frac{\Delta N}{N} \quad (12)$$

y por tanto, la media de L es:

$$\langle L \rangle = \frac{\langle \Delta N \rangle}{N} = 0 \quad (13)$$

y su varianza, $\langle (\delta L)^2 \rangle$:

$$\langle (\delta L)^2 \rangle = \langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2 = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{N^2} = \frac{1}{2N}. \quad (14)$$

Según esto, las fluctuaciones de L , $\langle (\delta L)^2 \rangle^{1/2}$ vienen dadas por:

$$\langle (\delta L)^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2N}}, \quad (15)$$

expresión que da la dependencia buscada.