



Departamento de Química Orgánica.
Facultad de Ciencias.
UNIVERSIDAD DE GRANADA.

Investigación mecano-cuántica del orden/desorden
catiónico y propiedades elásticas de filosilicatos 2:1
dioctaédricos.

Joaquín Ortega Castro

Tesis Doctoral

Granada, 2007



Departamento de Química Orgánica.
Facultad de Ciencias.
UNIVERSIDAD DE GRANADA.

Investigación mecano-cuántica del orden/desorden catiónico y propiedades elásticas de filosilicatos 2:1 dioctaédricos.

Memoria presentada por el Licenciado en Ciencias Químicas D. Joaquín Ortega Castro para optar al grado de Doctor por la Universidad de Granada.

Esta Tesis Doctoral ha sido dirigida por el Dr. Alfonso Hernández Laguna, Investigador Científico del CSIC y Dr. Claro Ignacio Sainz Díaz Científico Titular del CSIC.

Tutora Dra. Maria Dolores Portal Olea Profesora Titular de la Universidad de Granada.

En Granada, en Junio del 2007.

Vº. Bº. del Director

Vº. Bº. del Director

Vº.Bº. Tutor

El Doctorando

Fdo. Alfonso Hernández
Laguna

Fdo. C. Ignacio Sainz
Díaz

Fdo. Mª Dolores Portal
Olea

Fdo. Joaquín Ortega
Castro

Índice.

1. Introducción.....	1
2. Minerales de las arcillas.....	5
2.1 Introducción.....	5
2.2 Estructura de los Filosilicatos.....	6
2.3 Clasificación de los Filosilicatos.....	8
2.4 Propiedades Físico-Químicas de los Filosilicatos.....	9
2.5 Propiedades mecánicas de los filosilicatos	10
2.6 Aplicaciones industriales de los Minerales de la arcilla.....	13
2.7 Transformaciones esmectita-ilita, ordenamiento catiónico y polimorfismo vacante en cis / trans.....	14
2.8 Antecedentes en el estudio de los Minerales de la arcilla por métodos computacionales	16
3. Ecuaciones de Roothan-Hall.....	19
3.1 Introducción	19
3.2 Ecuaciones de Roothan-Hall	20
3.3 Tipo de funciones de base	23
3.4 Bases de orbitales atómicos numéricos (NAO).....	24
4. Teoría del Funcional de la Densidad. (DFT).....	27
4.1 Introducción.....	27
4.2 Fundamentos de la Teoría del funcional de la Densidad.....	28
4.2.1 Teorema de Hohenberg y Kohn.....	30
4.2.2 El método de Kohn y Sham.....	33
4.2.2.1 Aproximaciones al termino de correlación y canje $E_{xc}[\rho]$	35
5. Aproximación de los pseudopotenciales.....	37
5.1 Introducción.....	37
5.2 Teoría general de la aproximación pseudopotencial.....	39
5.2.1 Pseudopotenciales apantallados conservadores de la norma.....	42
5.2.2 Pseudopotencial iónico, desapantallamiento y correcciones no lineales de core..	44
5.2.3 Transferibilidad y convergencia.....	45
5.2.4 Forma semilocal del pseudopotencial y forma de Kleinman-Bylander.....	47
5.3 Ventajas y desventajas del método de los pseudopotenciales.....	48
6. Teoría del ordenamiento catiónico.....	51
6.1 Introducción.....	51
6.2 Caso 1. Una red simple con número fijo de cationes A y B.....	52
6.3 Caso 2. Una red simple con número variable de cationes A y B.....	55
6.4 Caso 3. Interacción entre dos redes diferentes con cationes A, B en una y A, C en la otra.....	56
6.5 Caso 4. Una red simple con número fijo de átomos del tipo A, B y C.....	58
6.6 Método Monte Carlo para el estudio del ordenamiento catiónico en minerales	60
7. Propiedades elásticas cristalinas	63
7.1 Introducción	63
7.2 Tensor de tensiones	63

7.3 Tensor de deformaciones	66
7.4 Elasticidad.....	72
7.4.1 Introducción	72
7.4.2 Tensor de constantes elásticas. Ley de Hooke generalizada. Notación de Voight.....	72
7.4.3 Cálculo de propiedades elásticas.....	75
7.4.3.1 Introducción	75
7.4.3.2 Calculo de las constantes elásticas mediante desplazamientos finitos.....	76
7.4.3.3 Calculo de las constantes elásticas mediante usando la energía total del sistema.....	78
7.4.4. Módulo de “Bulk” y Compresibilidad.....	80
7.5 Estudio de la presión en minerales.....	81
7.6 Ecuaciones de estado	82
8. Materiales y Métodos.....	85
8.1 Introducción.....	85
8.2 SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)....	86
8.3 ATOM.....	87
8.4 SIMPLEX.....	87
8.5 OSSIA	88
8.6 McClay.....	89
9. Resultados y Discusión.....	95
9.1 Introducción.....	95
9.2 Optimización de los Pseudopotenciales atómicos del O, Si y Na y sus conjuntos de funciones de Bases.....	97
9.2.1 Optimización de Pseudopotenciales (O, Si y Na)	97
9.2.2 Optimización de bases	106
9.2.3 Validación de las optimizaciones	107
9.3 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de distribuciones catiónicas binarias y ternarias en la capa octaédrica y orden/desorden mediante Monte Carlo....	111
9.3.1 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de distribución catiónica trans-Al/Mg 3:1 en la capa octaédrica y orden/desorden mediante Monte Carlo...	111
9.3.2 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de distribución catiónica cis-Al/Mg 3:1 en la capa octaédrica y orden/desorden mediante Monte Carlo.....	118
9.3.3 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de distribución catiónica trans-Al/Fe 3:1 en la capa octaédrica y orden/desorden mediante Monte Carlo....	125
9.3.4 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de distribución catiónica trans-Fe/Mg 2:2 en la capa octaédrica y orden/desorden mediante Monte Carlo...	131
9.3.5 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de distribución catiónica Al/Fe/Mg en la capa octaédrica y orden/desorden mediante Monte Carlo.....	136
9.4 Estudio de muestras naturales baja carga de filosilicatos dioctaédricos 2:1.....	148
9.5 Polimorfismo en los filosilicatos dioctaédricos 2:1.....	154
9.6 Calculo de las constantes elásticas en los filosilicatos 2:1 dioctaédricas.....	156
9.6.1 Moscovita	163
9.6.2 Pirofilita	165

9.6.3 Efecto de la introducción de carga en la capa tetraédrica en las constantes elásticas (Pirofilita versus S_1 y pirofilita versus S_7).....	166
9.6.4 Efecto del catión interlaminar en las constantes elásticas (S_1 versus S_7).....	167
9.6.5 Efecto de la sustitución octaédrica del Fe en las constantes elásticas (S_7 versus S_{12}).....	168
9.6.6 Efecto de la sustitución octaédrica de Mg en las constantes elásticas (S_1 vs S_{15}).	169
9.6.7 Estudio de la sustitución tetraédrica y del catión interlaminar en las constantes elásticas. (moscovita vs margarita).....	170
9.7 Compresibilidad en filosilicatos 2:1 dioctaédricos y ecuaciones de estado (EoS).....	172
10. Capítulo 10. Conclusiones.....	183
Apéndice A.	187
Apéndice B.....	191
Apéndice C.	193
Apéndice D.....	195

Capítulo 1.

Introducción.

Los silicatos laminares son uno de los minerales mas frecuentes en la corteza terrestre, siendo utilizados por el hombre desde la prehistoria¹ hasta nuestros días, contando con interés creciente debido al amplio espectro de sus aplicaciones. Minerales como micas, esmectitas, ilitas, beidellitas o caolinitas son usados como potentes agentes de regeneración medioambiental, utilizándose como recubrimiento en el almacenamiento de residuos radiactivos², como absorbentes de pesticidas y productos orgánicos³ y en el tratamiento de residuos tóxicos en aguas residuales industriales. Asimismo, tienen un gran potencial en su aplicación al desarrollo de Tecnologías Limpias, como intercambiadores de iones y en procesos químicos de catálisis heterogénea (soporte de catalizadores y catalizadores por sí mismos)⁴. En la actualidad el 90% de minerales de la arcilla son usados como materiales de construcción, siendo el 10% restante empleado en la fabricación de papel, como absorbentes, en alimentación, etc, incluso como complementos minerales, contrarrestando componentes perjudiciales en la dieta, o para ciertos tratamientos médicos. Además del interés geológico para predecir las transformaciones minerales, depósitos minerales y petrolíferos, el estudio de las arcillas también es de gran interés para minimizar las cantidades de aditivos contaminantes en las exploraciones petrolíferas⁵.

Todo esto es debido a las propiedades fisicoquímicas de estos minerales, su pequeño tamaño de partícula, su morfología laminar y su facilidad para presentar sustituciones isomórficas. La estructura de las arcillas consiste en capas de tetraedros de SiO_4 , con simetría cuasi hexagonal, y octaédros de oxi-hidróxido de Al. Ambas capas se

acoplan según el eje c formando láminas. Dichas capas pueden presentar sustituciones isomórficas de cationes, de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica y de Al^{3+} , Fe^{3+} y Mg^{2+} en la capa octaédrica, lo cual genera un exceso de carga que tiene que ser compensada con la presencia de cationes en el espacio interlaminar.

Para caracterizar estos minerales, desarrollar y perfeccionar sus aplicaciones, es necesario conocer su estructura y sus propiedades, tanto físico-químicas como mecánicas, y comprender el mecanismo de acción de estos sólidos en los distintos procesos, dependientes en gran manera del carácter de las sustituciones isomórficas, así como de la distribución de los cationes. Estos minerales, debido a que no se pueden obtener monocristales suficientemente grandes² y poseen ambientes estructurales locales desordenados, no pueden ser estudiados de una manera global y exacta mediante las técnicas de difracción. Por tanto, la utilización de métodos teóricos en este estudio puede ser una herramienta útil e interesante, siendo una de las posibles soluciones para estudiar fenómenos locales en otros sistemas cristalinos. En este trabajo tratamos de realizar un estudio de la estructura cristalina, del orden/desorden catiónico y, en último término, un estudio sobre las propiedades mecánicas de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos para poder conocer en profundidad la influencia de las sustituciones isomórficas sobre sus configuraciones, estructura y propiedades.

El grupo de investigación de Química Teórica y Modelización Molecular, ha investigado la influencia de la sustitución isomórfica sobre la estructura cristalina y los fenómenos de orden/desorden de filosilicatos 2:1 dioctaédricos tipo esmectita e illita^{4,5}. Para ello se usó previamente el programa GULP⁶ de potenciales empíricos, adecuados a este tipo de minerales,⁷ determinando los potenciales de intercambio (J) y mediante un proceso Monte Carlo se llegó a simular el cambio de la fase desordenada a la ordenada para una serie de mezclas binarias, tipo Al/Mg, Al/Fe,⁸ y Fe/Mg⁹ y la temperatura a la cual se produce ese cambio de fase. También se realizaron estudios con mezclas ternarias de cationes Al/Fe/Mg^{9,10}. Se comprobó que existía una buena aproximación con los resultados experimentales^{4,5,11}. En el caso de minerales de la serie de sustituciones isomórficas octaédricas de baja carga como es la pirofilita, los resultados de los parámetros cristalográficos de este mineral, y en especial con respecto al eje c , no eran del todo satisfactorios, lo que pudiera ser debido a que los potenciales empíricos utilizados⁷ no describían bien las interacciones débiles entre las láminas que configuran el espacio interlaminar. Es por esto por lo que se decidió dar un paso más y llegar a una investigación mecanocuántica de sistemas cristalinos periódicos, considerando que ésta debe de aportar

una mejor descripción de las interacciones interlaminares débiles y, en definitiva, del problema de las sustituciones cationicas en las capas de las láminas de estos filosilicatos. Ya se han llevado a cabo cálculos a Primeros Principios sobre las distintas configuraciones catiónicas mediante métodos mecanocuánticos de sólidos periódicos con resultados muy satisfactorios^{12,13} incluyendo un estudio sobre fenómenos de deshidroxilación^{14,15} y polimorfismo vacante-cis/trans¹⁶ de estos minerales. Por esto, gracias a los cálculos a Primeros Principios, se puede obtener una mejor descripción de la estructura e interacciones en estos minerales y, por lo tanto, los fenómenos de orden/desorden podrían describirse mucho mejor y obtener una información mucho más detallada y profunda de los ordenamientos catiónicos en las capas de los filosilicatos. Asimismo, en este Grupo de Investigación se han llevado a cabo investigaciones mecanocuánticas sobre modelos moleculares de la influencia de los entornos catiónicos sobre propiedades espectroscópicas de las vibraciones de los hidroxilos en la capa octaédrica.^{17,13,18} En todos ellos se demostraba la importancia de los entornos catiónicos inmediatos sobre las vibraciones de los OH en los filosilicatos 2:1 dioctaédricos de la serie pirofilita-esmectita-ilita. Para ello se usó la metodología de la Teoría del Funcional de la Densidad mediante el programa SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms), usando los pseudopotenciales conservadores de la norma y un conjunto de base como combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO).

Resultados anteriores a este trabajo indicaban la necesidad de mejorar los pseudopotenciales y bases que disponíamos. De esta forma se han creado para esta tesis un conjunto de pseudopotenciales y bases que representan mejor a los filosilicatos 2:1 dioctaédricos, siendo ampliamente probados y comparados, como veremos en el capítulo de Resultados. Para esta tesis se han obtenido nuevos pseudopotenciales de Si, O y Na utilizando además los pseudopotenciales de Mg y Al que han sido obtenidos en otro trabajo¹⁹.

En el capítulo de Resultados se explicará el ajuste de los nuevos pseudopotenciales y las nuevas bases, comparando con los anteriores resultados estructurales. Asimismo se consiguió calcular superceldas naturales o de baja carga, demostrando que es posible realizar cálculos teóricos sobre estructura cristalina de arcilla con concentraciones que existen en la naturaleza y cómo afecta a la estructura. Además se consiguió la obtención de otros mínimos posibles en la superficie de energía potencial, poniendo de manifiesto el polimorfismo de este tipo de minerales. También se ha estudiado el fenómeno del orden/desorden en cuatro estructuras distintas: cis-Al₃Mg, trans-Al₃Mg, Al₃Fe y Fe₂Mg₂

usando superceldas 2x2x1 obteniendo los potenciales de intercambio catiónico (J) para primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos. Se realizaron cálculos Monte Carlo para averiguar las transiciones de fase que puede haber en este tipo de composiciones.

Además se ha realizado un estudio amplio de las propiedades mecánicas de estos minerales para ello se ha realizado el cálculo de las constantes elásticas para 6 composiciones diferentes: $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{KO}_{20}(\text{OH})_4$ (moscovita $2M_1$), $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{NaO}_{20}(\text{OH})_4$, $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{KO}_{20}(\text{OH})_4$, $\text{Al}_3\text{Mg}(\text{Si}_8)\text{NaO}_{20}(\text{OH})_4$, $\text{Al}_3\text{Fe}(\text{Si}_8)\text{KO}_{20}(\text{OH})_4$, $\text{Al}_4(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (pirofilita) que engloban diferentes sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica y en la capa octaédrica, cambios de catión interlaminar, un politipo de la moscovita, y la pirofilita un mineral sin catión interlaminar. Todos ellos nos darán una visión de cómo es la elasticidad de estos minerales de la corteza terrestre. Para ello también se han realizado cálculos sometiendo a estos minerales a presiones comprendidas desde 0 a 6GPa. Este límite superior de presión es más grande que el existente en la corteza terrestre para estos minerales, pero puede ser útil a la hora de estudiarlos en el laboratorio y sintetizarlos en especial para compararlos con resultados de la literatura. Finalmente se han ajustado estos datos a una ecuación de estado que nos ayudará a conocer más profundamente este tipo de minerales y predecir cómo se comportan en la naturaleza.

¹ D. L. Browman, Estudios atacameños **28**, 133 (2004).

² K.B. Krauskopf, Radioactive Waste Disposal and Geology, Chapman and Hall (1991).

³ G. Dios Cancela, E. Romero Taboada, F.J. Huertas, A. Hernández Laguna, F. Sánchez Rasero, Clays Clay Miner., **44**, 170-180 (1996).

⁴ J. Cuadros, C.I. Sainz-Díaz, R. Ramírez, and A. Hernández Laguna, Am. J. Sci. **299**, 289 (1999).

⁵ C.I. Sainz-Díaz, J. Cuadros and A. Hernández Laguna. Phys. Chem. Miner. **28**, 445 (2001).

⁶ GULP a computer program for the symmetry adapted simulation of solids, J.D. Gale, JCS. Faraday Trans., **93**, 629 (1997).

⁷ C.I. Sainz-Díaz, A. Hernández Laguna and M.T. Dove, Phys. Chem. Miner. **28**, 130 (2001).

⁸ C.I. Sainz-Díaz, E.J. Palin, A. Hernández Laguna and M.T. Dove, Phys. Chem. Miner. **30**, 382 (2003)

⁹ E. J. Palin, M. T. Dove, A. Hernández Laguna, and C.I. Sainz-Díaz, Am. Miner. **89**, 164 (2004).

¹⁰ C. I. Sainz-Díaz, E. J. Palin, A. Hernández Laguna and M.T. Dove, Clays Clay Miner. **52**, 357 (2004)

¹¹ J. Cuadros and S. P. Altaner, Eur. J. Miner. **10**, 111 (1998).

¹² C.I. Sainz-Díaz, V. Timón, V. Botella, E. Artacho and A. Hernández Laguna, Am. Miner. **87**, 958 (2000).

¹³ A. Hernández Laguna, E. Escamilla Roa, V. Timón, M.T. Dove and C.I. Sainz-Díaz. Phys. Chem. Minerals, **33**, 655 (2006).

¹⁴ E. Escamilla Roa, "Investigación mecanocuántica de las estructuras cristalinas, propiedades espectroscópicas y reactividad de filosilicatos 2:1 dioctaédricos" Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 2005.

¹⁵ C. I. Sainz-Díaz, E. Escamilla Roa and A. Hernández Laguna, Am. Miner. **89**, 1092 (2004).

¹⁶ C. I. Sainz-Díaz, E. Escamilla Roa and A. Hernández Laguna, Am. Miner. **90**, 1827 (2005).

¹⁷ C. I. Sainz-Díaz, V. Timón, V. Botella and A. Hernández Laguna, Am. Miner. **83**, 1038 (2000).

¹⁸ V. Botella, V. Timón, E. Escamilla Roa, A. Hernández Laguna, C.I. Sainz-Díaz. Phys. Chem. Miner. **31**, 475 (2004).

¹⁹ N. Hernández-Haro. Investigación Tutelada. Universidad de Granada, 2005.

Capítulo 2.

Minerales de las Arcillas.

2.1 Introducción.

El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados, dependiendo de diferentes puntos de vista:

- Desde un punto de vista mineralógico, podemos decir que engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, inferior a 2 μm .
- Desde un punto de vista petrológico, la arcilla es una roca sedimentaria de origen detrítico, con características bien definidas.
- Para un ceramista una arcilla es un material natural que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica.

Como se sabe, las arcillas son constituyentes de gran parte de los suelos y sedimentos. Éstas están compuestas básicamente de aluminosilicatos hidratados de pequeño tamaño de partícula y estructuras generalmente de tipo laminar por lo que pertenecen al grupo de los filosilicatos que provienen de la diagénesis de algunas rocas minerales. En este grupo se encuentran principalmente las pirofilitas, esmectitas, ilitas, etc.

Con el descubrimiento de los rayos-X y su aplicación al estudio de materiales, se descubrió que las arcillas no eran compuestos amorfos, sino cristalinos. Los rasgos generales de su estructura fueron descubiertos mediante difracción de rayos-X, por los trabajos de C. Mauguin^{1,2}, W.L. Bragg³ y L.C. Pauling⁴.

Aunque en muchos casos sigue siendo una incógnita cómo están ordenados estos minerales, debido, en gran parte, a que no se pueden obtener monocristales de suficiente calidad y tamaño, y en otra parte porque poseen ambientes estructurales locales que no pueden ser estudiados de una manera global y precisa mediante las técnicas de difracción y espectroscópicas por el gran grado de desorden existente entre láminas y dentro de las láminas. Por lo que la aplicación de métodos teóricos puede ser muy útil para el estudio de estos minerales.

Sus usos son conocidos desde tiempos prehistóricos⁵, en la actualidad el 90% de minerales de la arcilla son usados como materiales de construcción, siendo el 10% restante un abanico de usos desde la fabricación de papel, hasta absorbentes, catalizadores, alimentación, etc, incluso como complementos minerales, contrarrestando componentes perjudiciales en la dieta, o para ciertos tratamientos médicos.

2.2 Estructura de los Filosilicatos.

Como veremos, las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales, por ello se nos hace *imprescindible* conocer la estructura de los filosilicatos para poder *comprender* sus propiedades.

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos (SiO_4)⁴⁻ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula (Si_2O_5)²⁻, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen de acuerdo a una simetría cuasihexagonal. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de óxido de aluminio, donde el Al^{3+} puede estar sustituido por Mg^{2+} , Fe^{2+} ó Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos hidroxilos

de la capa octaédrica, de forma que en este plano queda un hidroxilo en el centro de cada hexágono formado por seis oxígenos apicales. Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: una tetraédrica (T) y otra octaédrica (O) denominando a esta estructura bilaminar, 1:1, ó T:O o bien por tres capas: una octaédrica entre dos tetraédricas, denominadas trilaminares, 2:1 o T:O:T, que es la representada en la Figura 1. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica y de una o dos capas tetraédrica se le denomina *lámina*.

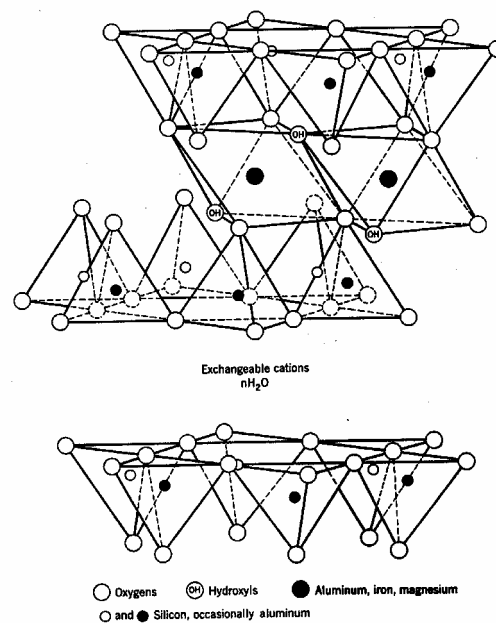


Figura 1. Estructura de un filosilicato trilaminar de tipo 2:1 o T:O:T.

Además para clasificarlas hay que tener en cuenta si los huecos octaédricos están ocupados o no, de esta forma la lámina se denomina trioctaédrica si todos los huecos octaédricos están ocupados, en cambio si están ocupados sólo dos tercios de los huecos se denominan dioctaédrica.

En algunos filosilicatos las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia de cationes en el espacio interláminar, siendo los cationes interlaminares más frecuentes los alcalinos Na⁺ y K⁺ o los alcalinotérreos Mg²⁺ y Ca²⁺. La unidad estructural está formada por una lámina más la interlámina.

En los filosilicatos dioctaédricos de tipo 2:1 una de las tres posiciones octaédricas simétricamente independientes no está ocupada por cationes, esta posición se la conoce como vacante. La disposición de los grupos hidroxilos en la capa octaédrica con respecto a

esta vacante presenta dos clases de configuraciones: cis-vacante y trans-vacante cuando los grupos hidroxilo se sitúan sobre la misma cara o en caras opuestas sobre la vacante, respectivamente. (Figura 2).

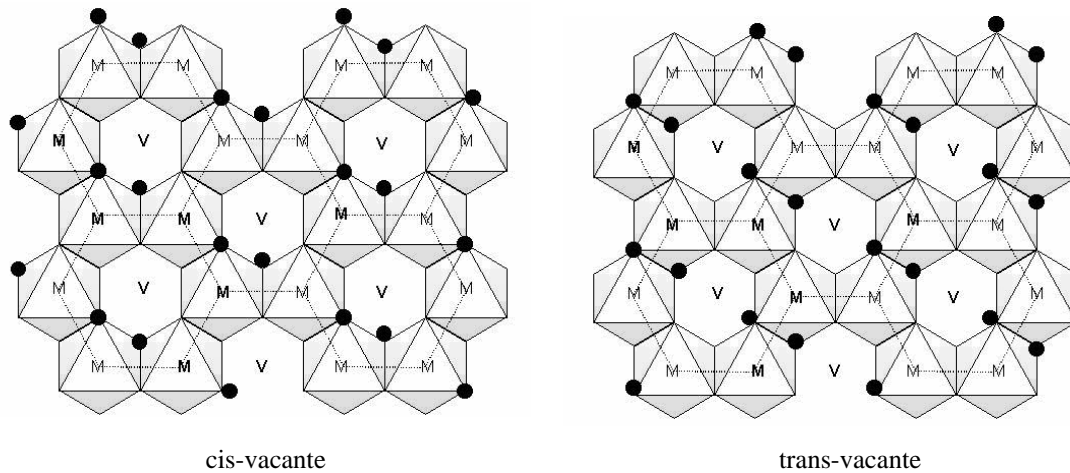


Figura 2. Proyecciones de la lámina octaédrica de las formas cristalinas cis-vacante/ trans-vacante en silicatos laminares tipo 2:1, dioctaédricos.

2.3 Clasificación de los Filosilicatos.

La clasificación y nomenclatura de los minerales de la arcilla es complicada, ya que existen muchas versiones, pues al ser cristales de tamaño muy pequeño, admiten un gran abanico de sustituciones lo que, da lugar a una amplia variedad de minerales semejantes pero con diferentes propiedades físico-químicas. Estas sustituciones se representan por la fórmula estructural del mineral, que en este caso corresponde a la mitad de la celda unidad cristalográfica. Por ejemplo: $CI_{x+y/n}^{n+} (Al_{(8-x)}^{3+} Mg_x^{2+}) (Si_{4-y}^{4+} Al_y^{3+}) O_{10} (OH)_2$; donde CI es el catión interlaminar, la capa octaédrica puede estar substituida por Mg^{2+} , la tetraédrica de Al^{3+} y $(x+y)/n$ es la carga interlaminar del mineral por fórmula estructural.

Una de las clasificaciones más comunes se da en la tabla 1:

Tabla 1. Clasificación de los minerales de la arcilla.

	Dioctaédricos	Trioctaédricos	Carga*
Bilaminares T:O 1:1	<i>Canditas</i> { <i>Caolinita</i> <i>Nacrita</i> <i>Dickita</i> <i>Halloisita</i>	<i>Serpentina</i> { <i>Antigorita</i> <i>Crisotilo</i> <i>Lizardita</i> <i>Bertierina</i>	X=0

Trilaminares	<i>Pirofilita</i>	<i>Talco</i>	X=0
T:O:T	<i>Esmectitas</i> { <i>Montmorillonita</i> <i>Beidellita</i> <i>Nontronita</i> } <i>Vermiculitas</i> <i>Illitas</i> <i>Micas</i> { <i>Moscovita</i> <i>Paragonita</i> }	<i>Esmectitas</i> { <i>Saponita</i> <i>Hectorita</i> }	X=0,2-0,6
2:1		<i>Vermiculitas</i>	X=0,6-0,9
		<i>Micas</i> { <i>Biotita</i> <i>Flogopita</i> <i>Lepidolita</i> }	X=0,9
			X=1
T:O:T:O	<i>Cloritas</i>	<i>Cloritas</i>	X variable
2:1:1			
Fibrosos	<i>Paligorskita</i>	<i>Sepiolita</i>	

*carga por fórmula estructural.

2.4 Propiedades Físico-Químicas de los Filosilicatos.

Las aplicaciones industriales de este grupo de minerales se deben a sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan principalmente de su pequeño tamaño de partícula (inferior a $2\mu\text{m}$), su estructura, su disposición laminar y a las sustituciones isomórficas que sufren. Por otra parte la carga en las láminas se compensa con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con un estado variable de hidratación. Como consecuencia de estos factores, presentan un valor elevado de su área superficial, y superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, siendo capaces en algunos casos de absorber agua y otros compuestos e hincharse por lo que poseen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua.

Algunas de las propiedades físico-químicas de estos filosilicatos se nombran a continuación:

- Superficie específica (o área superficial) es el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes por unidad de masa, expresada en m^2/g . Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy

importante para ciertos usos industriales. Ejemplos: Haloisita hasta 60 m²/g o Montmorillonita 80-300 m²/g.

- Capacidad de intercambio catiónico. Ésta es una propiedad fundamental de las esmectitas, siendo capaces de intercambiar iones de su estructura por otros que estén en contacto con ellos. La capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede intercambiar a un determinado pH que se mide en miliequivalentes de absorbato por cada 100g de mineral. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas pueden ser generadas de distintas formas: sustituciones isomórficas dentro de la estructura, enlaces insaturados en los bordes y/o en superficies externas, y disociación de los grupos hidroxilos accesibles. Ejemplos: Illita 10-50 meq/100g, Montmorillonita 80-200 meq/100 g.
- Capacidad de absorción. Por su capacidad de absorción de agua u otras moléculas en el espaciado interlaminar (esmectitas) o en canales estructurales (sepiolita o paligorskita).
- Hidratación e hinchamiento. La hidratación y deshidratación del espaciado interlaminar son características de las esmectitas, siendo muy importante para este proceso el catión interlaminar que posea. Así cuando el catión interlaminar es Na⁺, las esmectitas presentan una gran capacidad de hinchamiento, cuando por el contrario es K⁺ la propiedad de hinchamiento es mucho más reducida.
- Plasticidad. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envuelta sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

2.5 Propiedades mecánicas de los filosilicatos.

¿Puede un mineral ser elástico?

Pues la respuesta es 'sí', un mineral puede ser deformado hasta cierto punto mediante una tensión, de tal forma que si esa tensión fuese retirada, el mineral volvería a su estado primitivo. Los sólidos deformables se diferencian unos de otros por la llamada *ecuación constitutiva* que relaciona la tensión con deformación y en la que pueden intervenir otros factores como la temperatura, velocidad de deformación, etc. Así, una

clasificación usando estas ecuaciones constitutivas nos proporciona distintos comportamientos en los minerales:

- Comportamiento elástico, se da cuando un sólido se deforma aumentando su energía interna sin que se produzcan transformaciones termodinámicas irreversibles. Al cesar la tensión deformadora el cuerpo vuelve a su estado anterior.
- Comportamiento plástico, es un tipo donde existe irreversibilidad. Así aunque retiremos las fuerzas bajo las cuales se produjeron las deformaciones, el sólido no vuelve exactamente al estado termodinámico y de forma que tenía antes de la aplicación de las mismas.
- Comportamiento viscoso, se produce cuando la velocidad de deformación tiene un papel en la ecuación constitutiva. Así para deformar más rápidamente es necesario aplicar más tensión que para obtener la misma deformación con menor velocidad pero aplicada más tiempo.

Por supuesto un sólido de un material dado puede sufrir varios de estos comportamientos según sea el rango de tensión que predomine, esto puede ser visualizado mediante una curva de tensión-deformación como la que vemos en la figura 3.



Figura 3. Curva tensión-deformación.

En esta figura se distinguen cuatro zonas: 1.) La zona de deformaciones elásticas, 2.) Zona de fluencia. 3.) Deformación plástica y 4.) Rotura.

¿Para qué sirve conocer la elasticidad de un mineral?

A parte del interés en geología y de las propiedades mecánicas de los minerales, se puede relacionar la elasticidad de un mineral con la velocidad con que viajan las ondas sísmicas por él, de esta forma se ha podido conocer qué hay en el interior de la Tierra. Los

métodos de exploración del interior de la Tierra se basan en la generación de ondas (por una explosión o un terremoto), que causan deformaciones no permanentes en el medio en que se propagan y por supuesto dependerán de los parámetros elásticos de éste.

Se pueden dividir estas ondas sísmicas en ondas internas (ondas 'p', longitudinales y ondas 's', transversales) y onda superficial u onda 'l'.

- Ondas p, las partículas de una onda longitudinal oscilan en la dirección de propagación de la onda, siendo éstas las que presentan mayor velocidad.
- Ondas s, las partículas de una onda transversal oscilan perpendicularmente a la dirección de propagación.
- Ondas l, son ondas superficiales y representan el transporte de energía por la superficie terrestre.

La velocidad de las ondas sísmicas varía ampliamente dependiendo de la región de la Tierra en el que nos encontremos. De hecho el conocimiento proporcionado por los terremotos ha sido de gran ayuda para el estudio del interior terrestre, ya que cuando se produce un terremoto, éste manda una formación de ondas sísmicas en todas direcciones, y la observación del comportamiento de estas ondas cuando viajan a través de la Tierra nos ayuda a comprender qué tipo de materiales existen en el interior de la Tierra (Figura 4).

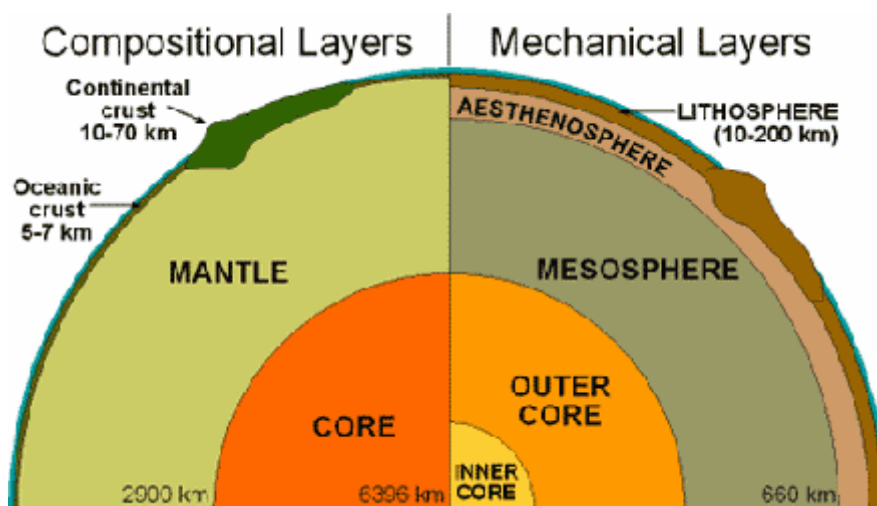


Figura 4. Estructura del interior de la Tierra.

¿Cómo caracterizamos la elasticidad de los filosilicatos?

A través de la matriz de constantes elásticas del mineral se establece una relación entre la tensión aplicada en el mineral y la deformación producida en éste, (ley de Hooke generalizada). Gracias a estos valores podremos saber qué direcciones del cristal son más

elásticas. Además, se pueden realizar estudios sometiendo muestras a una presión hidrostática mayor que la atmosférica, de tal manera que podamos estimar el comportamiento de minerales en el interior de la corteza terrestre. Finalmente, ajustaremos una ecuación de estado formalizando el comportamiento P-V^{6,7}.

2.6 Aplicaciones industriales de los Minerales de la arcilla.

Hoy en día el 90 % de las arcillas comerciales son usadas en la fabricación de materiales de construcción y agregados, siendo conocidas a este primer tipo como arcillas cerámicas o arcillas comunes. En general las arcillas están compuestas por dos o más minerales de la arcilla, por ejemplo, illita y esmectita, con diversas cantidades de otros compuestos que no son filosilicatos (carbonatos, cuarzo).

El 10% restante se denominan arcillas especiales, siendo arcillas constituidas por un solo mineral, y sus propiedades dependen esencialmente de las características particulares de ese mineral. Las arcillas especiales se suelen dividir en varios grupos:

- Caolines y arcillas caoliníferas. Aunque se usa desde la antigüedad, algunos de los usos de hoy día son: i) en la fabricación de papel para proporcionarle el acabado final; ii) en la fabricación de materiales cerámicos (porcelana) o refractarios, etc....
- Bentonitas. Es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas. Siendo sus usos mas importantes los siguientes: i) *arenas de moldeo*, estando compuestas por arena y arcilla, que proporcionan cohesión y plasticidad a la muestra, facilitando su moldeo y dándole resistencia suficiente para mantener la forma adquirida después de retirar el molde y mientras se vierte el material fundido; ii) *absorbentes*⁸, debida a la elevada superficie específica de la bentonita que le confiere una elevada capacidad de absorción y de adsorción, usándose para decolorar aceites, vinos, sidras, etc, y en los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diversos aceites o contaminantes orgánicos. También se usan como soporte de productos químicos, como herbicidas, pesticidas e insecticidas posibilitando una distribución homogénea del producto; iii) *materiales de sellado*⁹, aquí existe un mercado extenso que hace uso de bentonitas como material de sellado en depósitos de residuos tanto tóxicos y peligrosos, como radiactivos de baja y media actividad; esta utilidad de las bentonitas se debe

a su elevada superficie específica, su gran capacidad de hinchamiento, buena plasticidad y lubricidad, alta impermeabilidad y baja compresibilidad; las bentonitas más usadas para este fin son las sódicas, por tener mayor capacidad de hinchamiento; iv) *alimentación animal*, su uso es como soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos, etc. Así el alimento mezclado con bentonita, debido a su gran capacidad de adsorción permanece más tiempo en la zona intestinal, con lo que permite que los nutrientes se adsorban mejor, por otro lado adsorben también toxinas. v) *Catálisis*, son usadas en reacciones de isomerización de terpenos, polimerización de olefinas o craking del petróleo, etc.

2.7 Transformaciones esmectita-ilita, ordenamiento catiónico y polimorfismo vacante en cis/trans.

Hoy día, existe un debate entre los mineralógicos de cómo ocurre la transformación de la esmectita a la ilita y la naturaleza de los productos intermedios ilita-esmectita (I/E) que existe en este proceso. Se han propuesto dos mecanismos: 1.) El paso de esmectita a ilita ocurre mediante una transformación química progresiva y mediante cambios estructurales en el estado sólido. 2.) Existe la disolución de la esmectita y una posterior precipitación de ilita ó I/E.

Otros mineralógicos ven a las mezclas I/E como interestratificados que contienen capas de ilita y de esmectita. Un mejor conocimiento de cómo están distribuidos los cationes octaédricos en ilitas, esmectitas e I/E de diferentes composiciones será importante para entender los procesos durante la transformación. Las capas octaédricas de estos minerales generalmente contienen por lo menos tres cationes diferentes (Al, Mg y Fe) lo cual crea un gran número de posibles composiciones y ordenamientos catiónicos, que pueden aparecer en respuesta de procesos geológicos y de la estabilidad intrínseca del mineral.

Los ordenamientos catiónicos en la capa octaédrica de filosilicatos han sido estudiados mediante técnicas de infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), y espectroscopia Mössbauer. Así Schroeder y Pruet¹⁰ investigaron la caolinita mediante RMN viendo que el Fe no está dispuesto al azar en la capa octaédrica, pero que se segrega del Al en algunos casos. Slonimskaya y col.¹¹ usando técnicas de IR en micas dioctaédricas encuentran que los cationes divalentes y trivalentes se alternan en la capa octaédrica de la

celadonita. Otros estudios de Besson y colaboradores¹² aplicando análisis estadísticos a datos de IR encontraron que el orden de los cationes octaédricos nunca es al azar y que el ordenamiento es grande cuando existe una gran cantidad de Al en la capa octaédrica. Así que ellos encuentran que el Al y el Fe se segregan uno del otro. Grauby y col.¹³ sintetizaron esmectitas con distinta composición de Al, Mg y Fe y observaron la distribución catiónica en la capa octaédrica usando IR encontrando que el Al y el Fe tiende a mezclarse, siendo el Mg y el Fe los que se segregan. Schroeder¹⁴ estudia muestras I/E, usando ²⁷Al RMN encuentra que el Fe se mezcla con el Al en muestras con bajo contenido de Fe, pero que se segrega del Al cuando la muestra posee alto contenido de Fe.

Los diferentes resultados, obtenidos por los diferentes autores, indica que el problema del ordenamiento catiónico es complejo viéndose influenciado por muchas variables.

La simulación por ordenador mediante métodos Monte Carlo ha probado ser una herramienta muy potente para el estudio de la distribución catiónica y orden/desorden en minerales que presentan sustituciones isomórficas. Algunos estudios han sido realizados en aluminosilicatos^{15,16,17,18} pero pocos existen de filosilicatos 2:1 dioctaédricos^{19,20,21}.

Como ya vimos en el apartado 2.2 existen dos polimorfos en los filosilicatos 2:1 dioctaédricos dependiendo de la posición de los grupos hidroxilo, el cis- y trans- vacante. Estas dos configuraciones no están presentes en la misma capa, pero pueden estar en capas diferentes. Se ha logrado conocer, mediante un análisis semi-cuantitativo la proporción de cis-vacante y trans-vacante que existe en una determinada muestra de I/E, por difracción de rayos x y análisis termico²². Otra diferencia entre ambos polimorfos es la temperatura de la deshidroxilación, siendo la cis-vacante la que deshidroxila a mayor temperatura. Esto no quiere decir que la cis-vacante sea más estable que la trans-vacante pero pueden existir mecanismos diferentes que pudieran ser considerados²³. En las esmectitas la capa octaédrica tiende a ser cis-vacante, mientras las ilitas prefieren la configuración trans-vacante.

2.8 Antecedentes en el estudio de los Minerales de la arcilla por métodos computacionales.

Los minerales de la arcilla en parte por su pequeño tamaño, en parte porque presentan diversos ambientes locales, son minerales que son difíciles de estudiar solamente mediante los métodos de rayos x de polvo y espectroscópicos, por esta razón la química teórica y computacional presenta una vía útil para estudiar estos compuestos de un manera rigurosa.

En los últimos años, se han aplicado métodos de mecánica clásica, basados en campos de fuerza con potenciales empíricos interatómicos para el estudio de filosilicatos 2:1 dioctaédricos, desde un punto de vista estructural²⁴ y del espaciado interlaminar con cationes hidratados, y se han realizado estudios de dinámica molecular²⁵, y simulaciones del tipo Monte Carlo²⁶.

Sin embargo, aunque las estructuras calculadas eran bastante coincidentes con las experimentales, estos métodos no describen suficientemente bien las interacciones débiles existentes en la interlámina y los puentes de hidrogeno creados por los grupos hidroxilo. Para mejorar esto, se han utilizado métodos mecanocuánticos con modelos de agregados moleculares^{27,28,29} y con sistemas periódicos cristalinos^{30,31}

No obstante, este reciente interés se ve incrementado por la gran complejidad de las sustituciones catiónica tetraédrica y octaédrica y su ordenamiento entre sí, que hace que todavía no se explique bien su efecto en las propiedades de estos minerales

Igualmente, se estudió la estructura de la caolinita mediante este tipo de métodos siendo coincidentes con los resultados experimentales obtenidos por difracción de neutrones.³² Los espectros de IR teóricos de este mineral son de nuevo coincidentes con resultados experimentales. Estos mismos autores usan modelos de “cluster” moleculares y sistemas periódicos obteniendo resultados muy próximos a los experimentales.^{27,33}

Dentro de estos minerales cabe destacar la importancia que poseen los grupos hidroxilo, ya que ayudan a caracterizar los minerales y son los responsables de gran número de propiedades.

-
- ¹ C. Mauguin, Bull. Soc. Fr. Min., **53**, 285 (1928).
- ² C. Mauguin, Bull. Soc. Fr. Min., **55**, 279 (1930).
- ³ W. L. Bragg, Kristallogr, **74**, 237 (1930).
- ⁴ L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Soc., Washington, **16**, 123 (1930).
- ⁵ D.L.Browman, Estudios atacameños **28**, 133 (2004).
- ⁶ W. Sachse, A.L. Ruoff. J of Ap. Phys. **46**, 3725 (1975).
- ⁷ M.T. Vaughan, S. Guggenheim. J Geo. Res. **91**, 4657 (1986)
- ⁸ G. Dios Cancela, E. Romero Taboada, F.J. Huertas, A. Hernández Laguna, F. Sánchez Rasero, Clays Clay Miner., **44**, 170 (1996).
- ⁹ K.B. Krauskopf, Radioactive Waste Disposal and Geology, Chapman and Hall (1991).
- ¹⁰ P.A. Schroeder, R.J. Pruett. Am. Mineral. **81**, 26 (1996).
- ¹¹ M.V. Slonimskaya, G. Besson, L.G. Dainyak, C. Tchoubar, V.A. Drits. Clay Minerals. **21**, 377 (1986).
- ¹² G. Besson, V.A. Drits, L.G. Daynyak, B.B. Smoliar. Clay Minerals. **22**, 465 (1987).
- ¹³ O. Grauby, S. Petit, A. Decarreau. Conferencia Euroclay 7°. 441 (1991).
- ¹⁴ P.A. Schroeder. Clays Clay Mineral. **41**, 668 (1993).
- ¹⁵ C.P. Herrero, R. Ramírez. J. Phys. Chem. **96**, 2246 (1992).
- ¹⁶ C.P. Herrero. J. Phys. Chem. **97**, 338 (1993).
- ¹⁷ M.T. Dove, V. Heine. Am. Mineral. **81**, 39 (1996).
- ¹⁸ M.T. Dove, S. Thayaparam, V. Heine, K.D. Hammonds. Am. Mineral. **81**, 349 (1996).
- ¹⁹ C.P. Herrero, M. Gregorkiewitz, J. Sanz, J.M. Serratos. Phys. Chem. Mineral. **15**, 84 (1987).
- ²⁰ C.P. Herrero, J. Sanz, J.M. Serratos. J. Phys. C, **19**, 4169 (1986)
- ²¹ V.L. Vinograd. Phys. Chem. Mineral. **22**, 87 (1995).
- ²² V.A. Drits, H. Lindgreen, A.L. Salyn, R. Ylagan, D.K. McCarty. Am. Mineral. **83**, 1188 (1998).
- ²³ M.F. Brigatti, S. Guggenheim. Rev. in Mineralogy, **46**, 10 (2002).
- ²⁴ C.I. Sainz-Díaz, A. Hernández Laguna y M.T. Dove, Phys. Chem. Minerals **28**, 130 (2001).
- ²⁵ S. Karaborni, B. Smit, W. Heidug, J. Urai, E. van Oort, Science **271**, 1102 (1996).
- ²⁶ N.T. Skipper, K. Refson, J.D.C. McConnell, "Monte Carlo simulations of Mg and Na-smectites, in: Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions" Ed. D.A.C. Manning, P.L. Hall and C.R. Hughes, (1993)
- ²⁷ C.I. Sainz-Díaz, V. Timón, V. Botella, A. Hernández-Laguna, Am. Mineral. **85**, 1038 (2000).
- ²⁸ V. Botella, A. Hernández-Laguna, Y.G. Smeyer, M.J. Martín-Delgado, M.J. Macedo, M.I. Sueiro. J. Chem. Soc. **89**, 43 (1993).
- ²⁹ J.D. Kubicki, S.E. Apitz. Am. Mineral. **83**, 1054 (1998).
- ³⁰ C.I. Sainz-Díaz, A. Hernández-Laguna y M.T. Dove, Phys. Chem. Minerals **28**, 322 (2001).
- ³¹ V. Timón, C.I. Sainz-Díaz, V. Botella, A. Hernández-Laguna. Am. Mineral. **88**, 1788 (2003).
- ³² E. Balan, A. M. Saitta, F. Mauri and G. Calas Am. Mineral. **86**, 1321 (2001).
- ³³ C.I. Sainz-Díaz, V. Timón, V. Botella, E. Artacho y A. Hernández-Laguna, Am. Mineral. **87**, 1 (2002).



Capítulo 3.

Ecuaciones de Roothan-Hall.

3.1 Introducción.

Entre los modelos físico-matemáticos usados para determinar la estructura electrónica de los sistemas polielectrónicos moleculares, uno de los más antiguos es el modelo de Hartree-Fock¹(HF).

Uno de los problemas en el método de HF es la selección de las funciones matemáticas que representan los orbitales de Hartree-Fock. Este problema fue solventado por Roothaan y Hall^{2,3} mediante un método conocido como combinación lineal de orbitales atómicos o más generalmente como combinación lineal de funciones de base.

Los orbitales atómicos y moleculares son considerados como vectores en un espacio no-euclidiano. Análogamente al espacio euclidiano, puede imaginarse que un vector cualquiera en un espacio de k dimensiones puede ser representado como una combinación lineal de vectores ortonormales que formen una *base* para dicho espacio, o lo que es lo mismo, en este espacio de k dimensiones existe un conjunto de vectores unitarios y linealmente independientes, formador de la base, que puede representar a cualquier otro vector a través de una combinación lineal de dicha base. Los orbitales atómicos y moleculares presentan características vectoriales, pero son funciones matemáticas, por esa razón consideramos el espacio que las abarca como no-euclidiano. De todo ello se saca que los orbitales atómicos y moleculares pueden obtenerse como una combinación de funciones de base.

Teniendo en cuenta este principio, los orbitales atómicos (OA) de los átomos constitutivos de una molécula pueden formar una base para representar los orbitales moleculares (OM) de dicha molécula. Esta aproximación tiene sentido físico y químico, ya que la formación de una molécula a partir de sus átomos comienza con los OA no interactuando, cuando comienzan a interactuar para la formación molecular, los OA pasan a formar parte de los OM policéntricos, que son soluciones de la ecuación de onda molecular.

Las preguntas que nos debemos hacer ahora para resolver el problema es: ¿Qué tipo de funciones matemáticas pueden usarse para construir una base? y ¿Cuántas funciones de base son necesarias para representar el sistema?

Aunque existen muchas funciones matemáticas que pueden ser usadas como funciones de base, serán escogidas aquellas entre las que sean más fácilmente integrables y programables de usar por los ordenadores. Estas funciones son expresiones matemáticas analíticas que nos proporcionen buenos resultados en pequeños tiempos de cálculo, y que cumplan con las condiciones en los límites de los orbitales atómicos. Con estas dos características hay que llegar a un compromiso.

El resultado de la energía electrónica de un sistema va a depender del número de funciones de base. Esto se puede comprobar escogiendo una determinada función matemática para construir nuestra base en el espacio y aumentar progresivamente el número de estas funciones. La energía electrónica del método de Hartree-Fock tiende a un límite conocido como el límite Hartree-Fock. Aunque esto puede parecer lo ideal, no es viable ya que el número de funciones de base necesario para alcanzar este límite es, en principio, infinito y por consiguiente el número de integrales bielectrónicas que deben ser calculadas y almacenadas en un ordenador puede ser inalcanzable. Por ello, existe una gran variedad de métodos que intentan dar solución de alguna manera a este problema, sin un aumento inalcanzable en el coste computacional.

3.2 Ecuaciones de Roothaan y Hall.

La sugerencia de estos autores fue convertir las ecuaciones integro-diferenciales con solución numérica del método de Hartree-Fock en unas ecuaciones con soluciones algebraicas más sencillas de resolver mediante la introducción de la aproximación de la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). De esta manera podemos representar

los orbitales moleculares como combinación de orbitales atómicos o, dicho de otra manera, podemos hacer mediante combinación de funciones matemáticas, que representan a orbitales atómicos, las funciones matemáticas que representan a orbitales moleculares.

En general, podemos decir que los orbitales pueden ser obtenidos *auto-consistentemente* (ver apéndice A) como combinación lineal de funciones de base (o funciones matemáticas).

Para explicar el procedimiento escogemos un sistema simple donde todos los electrones estén emparejados, de tal forma que cada orbital ya sea atómico o molecular contenga dos electrones. Inicialmente consideramos que un orbital ϕ_i puede escribirse como:

$$\phi_i = \sum_{k=1}^m c_{ik} \chi_k \quad (3.1)$$

donde c_{ik} son los coeficientes de la combinación lineal de funciones de base que representan a los orbitales ϕ_i como una mezcla de m funciones de base χ_k que son previamente escogidas. Así cada orbital tendrá su conjunto de coeficientes que representan las amplitudes de la base y que les dará unas propiedades características.

Se simplifica la ecuación (A.5) del apéndice A de la forma:

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.2)$$

donde \hat{F} se le denomina operador de Fock. De esta forma es posible considerar a cada orbital como una ecuación de autovalores, si sustituimos los OM ϕ_i de la ecuación (3.2) por la combinación lineal (3.1) obtendremos:

$$\hat{F} \sum_k c_{ik} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (3.3)$$

donde conocemos las formas algebraicas de las funciones de base χ_k y el *operador inicial* de Fock \hat{F} . Para dar solución a esta ecuación hará falta averiguar los coeficientes de la combinación lineal y las energías ε_i . Si tenemos un conjunto de m funciones, el proceso comienza multiplicando la ecuación (3.3) por la izquierda por una función χ_l^* e integrando sobre todo el espacio de variables, si multiplicamos por cada una de las χ_k funciones proporciona un conjunto de m ecuaciones (m tiene que ser mayor que el número de OA del sistema) del tipo:

$$\sum_k c_{ik} \left(\int \chi_l^* \hat{F} \chi_k d\tau \right) = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \left(\int \chi_l^* \chi_k d\tau \right) \quad (3.4)$$

o de manera simplificada:

$$\sum_k c_{ik} F_{lk} = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} S_{lk} \quad (3.5)$$

$$F_{lk} = \int \chi_l \hat{F} \chi_k d\tau \quad (3.6)$$

$$S_{lk} = \int \chi_l \chi_k d\tau \quad (3.7)$$

siendo F_{lk} la integral de energía, y S_{lk} la conocida como integral de solapamiento entre las funciones χ_l y χ_k .

Podemos reordenar la ecuación (3.5) y escribirla como normalmente se usa en la bibliografía:

$$\sum_k^m c_{ik} (F_{lk} - \varepsilon_i S_{lk}) = 0 \quad (3.8)$$

donde podemos obtener las soluciones no-triviales a esta ecuación. Las m ecuaciones son:

$$\begin{aligned} c_{1k} (F_{11} - \varepsilon_k S_{11}) + c_{2k} (F_{12} - \varepsilon_k S_{12}) + \dots + c_{mk} (F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m}) &= 0 \\ c_{2k} (F_{21} - \varepsilon_k S_{21}) + c_{2k} (F_{22} - \varepsilon_k S_{22}) + \dots + c_{mk} (F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m}) &= 0 \\ \vdots & \\ c_{mk} (F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1}) + c_{2k} (F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2}) + \dots + c_{mk} (F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm}) &= 0 \end{aligned}$$

que en forma matricial nos queda la siguiente ecuación secular:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \varepsilon_k S_{11} & F_{12} - \varepsilon_k S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & F_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \\ \vdots \\ c_{mk} \end{pmatrix} = 0 \quad (3.9)$$

como la solución de esta ecuación es obtener un vector de coeficientes distinto de cero, entonces la matriz de la izquierda tiene que ser igual a cero, obteniendo en forma determinantal que $|F - S\varepsilon| = 0$, como los orbitales de base χ_k deben de ser ortonormales (y si no habría que ortonormalizarlos) obtenemos una ecuación $|F - \mathbb{I}\varepsilon| = 0$ donde \mathbb{I} es la matriz unidad. Esta ecuación tendrá un conjunto de soluciones $\{\varepsilon_m\}$, substituyendo cada una de ellas en la ecuación anterior obtenemos cada uno de los conjuntos de los coeficientes que forman c_i^t y por tanto cada orbital ϕ_i . Como m es mayor que el número de OA obtendremos también los orbitales virtuales del sistema. Como el propio operador de Fock de las soluciones c_i del sistema, tendremos que comentar con unos c_i de prueba y de una manera cíclica con esos coeficientes de los orbitales soluciones de la ecuación (3.9)

podemos obtener otro operador de Fock y repetir el proceso hasta que exista una convergencia, con un umbral previamente escogido.

La ecuación (3.9) se puede escribir más compactamente como:

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i \quad (3.10)$$

y si agrupamos todas las ecuaciones de todos los orbitales entonces podemos escribir la conocida como *ecuación secular*:

$$\mathbf{FC} = \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{SC} \quad (3.11)$$

Al final del proceso se nos presentan dos interrogantes ¿cuál es el tipo de función de base que representa adecuadamente los orbitales atómicos? Y ¿cómo se eligen?

3.3 Tipo de funciones de base.

Existen históricamente varios tipos de funciones de base: las funciones hidrogenoides, una opción lógica si se tiene en cuenta que sólo en el hidrogeno se resuelve exactamente la ecuación de Schrödinger; las de tipo Slater; las funciones Gaussianas GTO⁴ que son, sin ninguna duda, las más usadas hoy día.

Las funciones gaussianas se representan en coordenadas cartesianas por:

$$\chi_k(\alpha, l, m, n; x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (3.12)$$

donde N es una constante de normalización, α es el exponente, x, y, z son las coordenadas cartesianas y l, m, n, no son números cuánticos sino exponentes enteros de las coordenadas cartesianas donde $n+l+m = 0, 1, 2, \dots$ corresponde a orbitales s,p,d,... respectivamente. De ahí que, si bien una gaussiana no es capaz de definir un orbital atómico con exactitud, las combinaciones de gaussianas sí que pueden, y podemos definir los distintos orbitales como:

$$\begin{aligned} s &= Ne^{-\alpha r^2} \\ p_x &= Ne^{-\alpha r^2} x \\ d_{xx} &= Ne^{-\alpha r^2} x^2 \\ d_{xy} &= Ne^{-\alpha r^2} xy \\ &\dots \end{aligned} \quad (3.13)$$

3.4 Bases de orbitales atómicos numéricos (NAO).

Como ya dijimos en apartados anteriores una base depende significativamente de dos aspectos: i.) el número de funciones de base por átomo, e ii.) el tamaño de la región usada por esas funciones de base.

Lo que siempre tratamos de buscar es un orbital atómico que posea esta región lo más pequeña posible y que esté descrito con pocas funciones, proporcionando la mayor eficacia posible.

Las bases más usadas hasta ahora (GTO) no cumplen estas directrices ya que los orbitales suelen estar formados por muchas Gaussianas y, debido a las colas de las funciones, poseen un gran tamaño de localización, por eso el programa que usamos (SIESTA), utiliza otro tipo de orbitales atómicos que si cumplen estas premisas, los llamados orbitales atómicos numéricos (Numerical atomic orbital) o NAO. Estos orbitales son las soluciones numéricas del hamiltoniano de Kohn-Shan para los átomos aislados (utilizando pseudopotenciales) y con las mismas aproximaciones que se van a usar en el mineral.

Las bases están afectadas por los siguientes parámetros: número de orbitales por átomo, forma de la base y rango o radio de corte de los orbitales

1. Número de orbitales por átomo. Nos determina el número de funciones de base con los que describimos la base atómica. De esta forma una base simple ξ (simple-Z o SZ) es aquella que posee una única función radial por número cuántico de momento angular (o canal) de los orbitales atómicos y en muchos casos sólo para aquellos momentos angulares que posean relevancia en los electrones de valencia del átomo libre. Este esquema puede ser suavizado añadiéndole una segunda función por canal, llamada al esquema doble zeta (DZ). Este esquema se puede generalizar añadiendo más funciones radiales por canal de momento angular. Ejemplos para el Si y el Fe se pueden observar en la Tabla I.
2. Forma y rango de la base. En este trabajo usamos pseudopotenciales para describir el core del átomo, por lo que debemos adaptar los orbitales de base a ellos. En este sentido SIESTA usa orbitales pseudo-atómicos (pseudoatomic orbital) (PAO). Estos son generados al cortar las colas de los orbitales, que no van a proporcionar

datos significativos, de tal manera que no malgastemos tiempo de cálculo. Para este efecto se usa el conocido como radio de corte, que está a su vez definido por un parámetro conocido como energía “shift” ΔE_{PAO} , que confina el orbital, como se puede apreciar en la figura 1, donde se muestran el radio de corte R_c (controlado por el parámetro de energía ΔE_{PAO} de 250mev) para dos orbitales s y p.

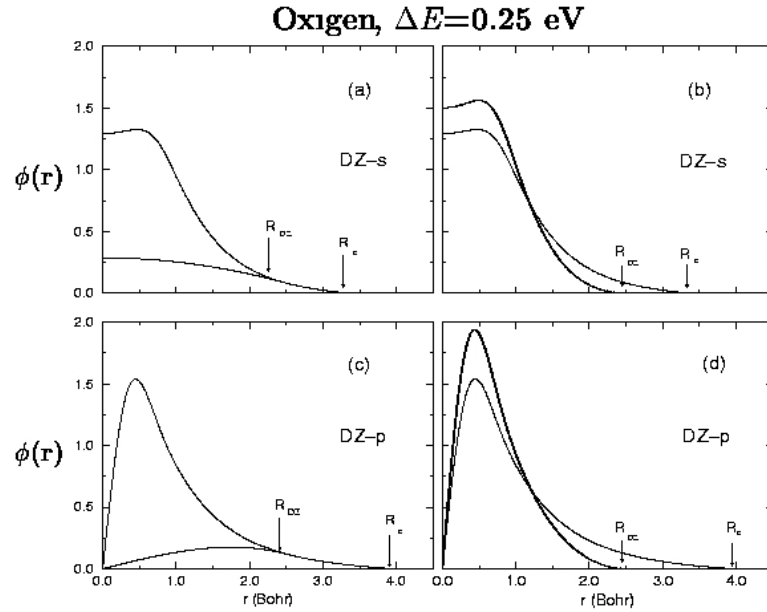


Fig.1 Orbitales pseudoatómicos confinados por 250 meV del ΔE_{PAO}

Tabla I. Número de funciones de base que hacen falta para representar a los átomos de Si y Fe con distintas bases.

Atom	Valence configuration	SZ		DZ		P	
		# orbitals	symmetry	# orbitals	symmetry	# orbitals	symmetry
Si	$3s^2 3p^2$	1	s	2	s	1	d_{xy}
		1	p_x	2	p_x	1	d_{yz}
		1	p_y	2	p_y	1	d_{zx}
		1	p_z	2	p_z	1	$d_{x^2-y^2}$
						1	$d_{3z^2-r^2}$
	Total	4		8		(DZ+P) 13	

Atom	Valence configuration						
		# orbitals	symmetry	# orbitals	symmetry	# orbitals	symmetry
Fe	$4s^2 3d^6$	1	s	2	s	1	p_x
		1	d_{xy}	2	d_{xy}	1	p_y
		1	d_{yz}	2	d_{yz}	1	p_z
		1	d_{zx}	2	d_{zx}		
		1	$d_{x^2-y^2}$	2	$d_{x^2-y^2}$		
		1	$d_{3z^2-r^2}$	2	$d_{3z^2-r^2}$		
	Total	6		12		(DZ+P) 15	

¹ Modern Quantum Chemistry, A. Szabo and N. S. Ostlund. McGraw-Hill, 1989.

² Roothaan, C.C.J., Rev. Mod. Phys. **23**, 69, (1951)

³ Hall, G.G., Proc. Roy. Soc. **A205**, 541 (1951).

⁴ S. Huzinaga et. al. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, Elsevier Publ. Co., Amsterdam/New York 1984.

Capítulo 4.

Teoría del Funcional de la Densidad. (DFT)

4.1 Introducción.

Para hacernos una primera idea de la teoría del funcional de la densidad es necesario recordar algunos fundamentos de la mecánica cuántica. En mecánica cuántica toda la información de un sistema está contenida en la función de onda Ψ . Si consideramos únicamente la estructura de átomos, moléculas y sólidos aplicando la aproximación de Born-Oppenheimer¹ en donde los grados de libertad nucleares aparecen solamente como potenciales nucleares $v(\mathbf{r})$ actuando sobre los electrones, la función de onda no-relativista para un sólo electrón en un potencial nuclear $v(\mathbf{r})$, puede ser calculada con la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \quad (4.1)$$

para más de un electrón, nos encontramos con el problema de múltiples cuerpos, siendo ahora la ecuación de Schrödinger :

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (4.2)$$

donde n es el número de electrones y $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ es la interacción electrón-electrón.

La aproximación de la mecánica cuántica mediante la ecuación de Schrödinger puede resumirse a modo esquemático

$$\nu(\vec{r}) \xrightarrow{\text{ecuación de Schrödinger}} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \xrightarrow{\langle \psi | \dots | \psi \rangle} \text{observable}$$

eligiendo un potencial específico del sistema en estudio, es decir, una configuración nuclear específica $\nu(\vec{r})$, aplicando la ecuación de Schrödinger y resolviendo la función de onda del sistema, podemos llegar a calcular el valor de los distintos observables con esta función de onda. Uno de estos posibles observables que pueden ser calculados por este camino es la densidad de partícula o densidad electrónica:

$$\rho(\vec{r}) = n \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_n \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (4.3)$$

Durante muchos años se han desarrollado muchos métodos para resolver la ecuación de Schrödinger de múltiples cuerpos de diversas formas, lo que ocurre con muchos de estos métodos es que son muy caros en su ejecución computacional, siendo inviables en sistemas medios o grandes. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) provee un método útil y viable para muchos sistemas como, por ejemplo, el de los minerales estudiados en esta memoria.

La Teoría del funcional de la densidad puede resumirse como:

$$\rho(\vec{r}) \longrightarrow \nu(\vec{r}) \longrightarrow \hat{H} \longrightarrow \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \longrightarrow \text{observables}$$

siendo la densidad la que nos proporciona la función de onda y el potencial para posteriormente siguiendo el proceso calcular los observables.

4.2 Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad.

Nosotros podemos dividir nuestro mineral en átomos y éste a su vez en núcleos y electrones, de los cuales podemos distinguir a los electrones internos y a los electrones de valencia, considerando estos últimos como los más importantes dentro del átomo por ser ellos los que forman los enlaces entre átomos. Así, dentro de cada átomo nosotros consideramos dos partes: el *core* que son los núcleos y electrones internos, y los electrones de valencia. De esta manera nosotros podemos plantear la función de onda Ψ que es la que posee toda la información física de nuestro sistema como una $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})^a$, siendo \mathbf{r} las

^a Notaremos i,j,k... a las magnitudes que hacen referencia a electrones y α, β, γ a las que hacen referencia a los cores iónicos.

coordenadas de los electrones de valencia y \mathbf{R} coordenadas de los *cores* o *iones* (el núcleo más los electrones internos).

Los autoestados del Hamiltoniano del sólido verifican la ecuación de ondas $\hat{H}\psi = E\psi$ siendo E la energía de nuestro sistema y \hat{H} el hamiltoniano del sólido:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_c + \hat{V}_{cc} + \hat{V}_{ec} \quad (4.4)$$

siendo cada uno de los operadores del Hamiltoniano:

Energía cinética de los electrones:

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{t}(i) = \sum_i \frac{1}{2m} \hat{p}_i^2 = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (4.5)$$

Potencial de interacción^b entre electrones:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \hat{w}(i,j) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.6)$$

Energía cinética de los iones:

$$\hat{T}_c = \sum_\alpha \hat{t}(\alpha) = \sum_\alpha \frac{1}{2M_\alpha} \hat{P}_\alpha^2 = -\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (4.7)$$

Potencial de interacción entre iones:

$$\hat{V}_{cc} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \hat{W}(\alpha,\beta) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (4.8)$$

Potencial de interacción entre los electrones y los iones:

$$\hat{V}_{ec} = \sum_{i,\alpha} \hat{v}_\alpha(i,\alpha) = \sum_{i,\alpha} v_\alpha(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (4.9)$$

Pero ahora se nos presenta un problema debido al acoplamiento entre partículas electrón-electrón, ión-ión, y electrón-ión, siendo necesario simplificar nuestro problema con aproximaciones. La primera es la aproximación de Born-Oppenheimer que como ya dijimos anteriormente, se considera que los electrones se mueven en una configuración de iones fijos. De esta forma nosotros ahora podemos escribir la función de onda del sistema de electrones e iones como el producto de una parte electrónica y otra iónica, $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r};[\mathbf{R}])\Phi(\mathbf{R})$ donde la función de onda electrónica se obtiene de resolver la ecuación electrónica desacoplada del movimiento iónico:

^b Se refiere solamente al potencial de interacción Coulombiana.

$$\left(\widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ec} + \widehat{V}_{cc}\right)\psi(\vec{r}, [\vec{R}]) = E_e(\vec{R})\psi(\vec{r}, [\vec{R}]) \quad (4.10)$$

siendo aquí \mathbf{R} una configuración de los iones determinada, que se mantiene fija durante el cálculo. Así obtenemos una nueva ecuación en donde está incluida la aproximación de Born-Oppenheimer que incluye un término potencial de la energía electrónica $E_e(\mathbf{R})$, resolviendo la ecuación (4.10) para cada configuración de los iones:

$$\left(\widehat{T}_c + E_e(\vec{R})\right)\Phi(\vec{R}) = E\Phi(\vec{R}) \quad (4.11)$$

también existen más aproximaciones que simplifican más este problema. La primera llamada la *aproximación de red estática*, donde se considera que la energía total del sistema corresponde a la energía electrónica en una configuración de equilibrio \mathbf{R}_0 . La segunda, llamada *aproximación armónica*, considera que si los movimientos de los iones son pequeños alrededor de sus posiciones de equilibrio, entonces la contribución de la dinámica iónica se puede incorporar posteriormente resolviendo la ecuación (4.11).

4.2.1 Teorema de Hohenberg y Kohn.

La Teoría del Funcional de la Densidad intenta resolver el problema electrónico en términos de densidad electrónica y si conocemos su valor podemos determinar información acerca del sistema, como por ejemplo la geometría o el número de electrones, como ya ha sido demostrado por Bader². Consecuentemente, dada una densidad electrónica ρ , nosotros podremos construir un operador Hamiltoniano asociado a ella y, de esa manera, encontrar la función de onda asociada a él que nos permita obtener todos los observables de nuestro sistema.

Hohenberg y Kohn³ en 1964 fueron los primeros que encauzan el problema por esta vía con sus teoremas:

1. Cualquier propiedad del estado fundamental de un sistema de fermiones interactuantes queda determinado de forma única por la densidad de partículas del sistema. Este teorema se conoce como **de existencia**.
2. Para un potencial exterior determinado, podemos obtener la energía del sistema a partir de un funcional $E[\rho']$ con una ρ' de prueba que satisfaga las condiciones del sistema, la energía obtenida será mayor o igual que la exacta del sistema, es decir $E[\rho'] \geq E_0[\rho]$. A este enunciado se le conoce como *principio variacional*.

Además, la contribución asociada a la energía cinética y a la energía de interacción entre partículas en $E_0[\rho]$ es universal, con lo que no depende de la forma del potencial exterior.

La demostración del primer enunciado de Hohenberg y Kohn es simple, si tenemos un Hamiltoniano del tipo:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N \hat{v}(i) \quad (4.12)$$

siendo \hat{T} y \hat{V}_{ee} los operadores energía cinética y el potencial de interacción entre partículas del sistema, respectivamente, y la sumatoria de $\hat{v}(i)$ el llamado potencial externo \hat{V}_{ext} correspondiente a los núcleos del sistema. Se hace la suposición que existen dos potenciales externos que proporcionan una misma densidad $\rho(\mathbf{r})$, entonces cada uno de los dos \hat{V}_{ext} nos proporciona dos hamiltonianos distintos \hat{H} y \hat{H}' con diferentes ψ y ψ' , y con diferentes energías E y E' . Si el estado fundamental del \hat{H} y \hat{H}' son no degenerado y usando ψ como función de prueba de \hat{H}' y ψ' como función de prueba de \hat{H} obtenemos dos ecuaciones para las energías del tipo:

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi' | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle = E + \int d\vec{r} [\nu'(\vec{r}) - \nu(\vec{r})] \rho(\vec{r}) \quad (4.13)$$

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle = E' + \int d\vec{r} [\nu(\vec{r}) - \nu'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) \quad (4.14)$$

en ambas ecuaciones nosotros suponemos que

$$\langle \psi' | \hat{\rho} | \psi' \rangle = \rho(\vec{r}) = \langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \quad (4.15)$$

pero sumando las ecuaciones (4.13) y (4.14) obtenemos:

$$E' + E < E + E' \quad (4.16)$$

que es claramente falso, demostrando así que cada potencial externo \hat{V}_{ext} solo puede llevar asociado una densidad $\rho(\mathbf{r})$ del sistema y que, por lo tanto, existe una conexión unívoca entre la $\rho(\mathbf{r})$ del estado fundamental del sistema y su correspondiente potencial externo \hat{V}_{ext} , y que es este potencial el que determina unívocamente la ψ a través de la ecuación de Schrödinger, de tal manera que podemos decir que la ψ puede ser expresada como una función de la densidad electrónica y de esta forma poder decir que el valor esperado de un observable es también un funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Este teorema nos aporta una simplificación a nuestro problema original ya que pasamos de considerar la Ψ

que depende de 3N variables, a considerar la ρ que es una función en el espacio de dimensión 3.

La demostración del segundo Teorema de Hohenberg y Kohn del principio variacional es debida a Levy^{4,5} para las densidades $\rho(\mathbf{r})$ N-representables^d el funcional de la densidad se define como:

$$E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{con} \quad F[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \{ \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle \} \quad (4.17)$$

$F[\rho]$ es el funcional universal de la densidad para sistemas isoelectrónicos ya que es independiente del potencial exterior v y solamente depende de la energía cinética del potencial en el que interaccionan los electrones y del número de ellos. Así $F[\rho]$ es el mismo funcional para cualquier sistema en estudio ya sea átomo o sólido.

Si desarrollamos la ecuación (4.17) obtenemos:

$$E_v[\rho] = \overbrace{\langle \tilde{\psi}[\rho] | T + V_{ee} | \tilde{\psi}[\rho] \rangle}^{F_\rho} + \overbrace{\langle \tilde{\psi}[\rho] | V_{ext} | \tilde{\psi}[\rho] \rangle}^{\int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}} = \langle \tilde{\psi}[\rho] | H | \tilde{\psi}[\rho] \rangle = \min_{\psi \rightarrow \rho} \{ \langle \psi | H | \psi \rangle \} \quad (4.18)$$

siendo $\tilde{\psi}[\rho]$ la función de onda que minimiza $T+V_{ee}$ para una densidad determinada en el Funcional de la densidad universal.

Y de acuerdo con el principio variacional de la Mecánica Cuántica minimizando el funcional de la densidad nos proporciona la E_0 o energía en el estado fundamental como demuestra la siguiente ecuación:

$$\min_{\rho} \{ E_v[\rho] \} = \min_{\rho} \left\{ \min_{\psi} \left\{ \langle \psi | H | \psi \rangle \right\} \right\} = \min_{\psi} \{ \langle \psi | H | \psi \rangle \} \geq E_0 \quad (4.19)$$

de forma análoga la densidad exacta del sistema fundamental, $\hat{\rho}_0$ que minimiza a $E_v[\rho]$ nos proporciona la E_0 y el estado fundamental Ψ_0 :

$$E_v[\hat{\rho}_0] = \langle \tilde{\psi}[\hat{\rho}_0] | H | \tilde{\psi}[\hat{\rho}_0] \rangle = \min_{\rho} \{ E_v[\rho] \} = E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \quad (4.20)$$

y como demostración que partiendo de la densidad electrónica del estado fundamental conseguimos conocer la función de onda del estado fundamental y la Energía del estado fundamental.

De esta forma si disponemos con una forma aproximada apropiada del funcional universal $F[\rho]$, la minimización de $E_v[\rho]$ para el potencial exterior que nos interese nos da una aproximación mediante un límite superior al estado fundamental ρ_0 , y cualquier

^c Es el potencial local que actúa sobre la partícula i-esima.

propiedad del estado fundamental se puede obtener sustituyendo ρ_0 en el correspondiente funcional.

4.2.2 Las ecuaciones de Kohn y Sham.

Uno de los grandes problemas de la teoría de Hohenbeg y Kohn se presenta en la minimización directa de $E_0[\rho]$ debido, en gran medida, a la aproximación que se usa de la parte cinética $T[\rho]$ del funcional universal $F[\rho]$, siendo Kohn y Sham⁶ los que lo resolvieron mediante sus ecuaciones, introduciendo el tratamiento analítico del funcional cinético mediante una representación orbital exacta.

Teniendo el funcional de la densidad escrito de la siguiente manera:

$$E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{con} \quad F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.21)$$

siendo el $T_s[\rho]$ la contribución cinética a la energía del estado fundamental de un sistema de referencia de electrones no interactuantes^e con densidad ρ , que por construcción es la densidad exacta del sistema; $E_H[\rho]$ es la repulsión clásica Coulombiana entre dos distribuciones de carga con densidades ; y $E_{xc}[\rho]$ es la energía de correlación y canje y que puede expresarse como:

$$E_{xc}[\rho] = [E_{ee}[\rho] - E_H[\rho]] + [T[\rho] - T_s[\rho]] \quad (4.22)$$

siendo $[E_{ee}[\rho] - E_H[\rho]]$ es la parte de cambio y correlación de la interacción interelectrónica, $[T[\rho] - T_s[\rho]]$ es la energía cinética de correlación, todo ello junto con la autointeracción es lo que se incluye en este término $E_{xc}[\rho]$. Aplicando el principio variacional al nuevo $E_v[\rho]$ de la ecuación (4.21) obtenemos una ecuación de Euler-Lagrange para la densidad que la podemos escribir como:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}) = \mu \quad \text{con la condición} \quad \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (4.23)$$

siendo $v_{eff}(\mathbf{r})$ el potencial efectivo que es igual a $v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ con $v_H(\mathbf{r})$ como el potencial de Hartree y $v_{xc}(\mathbf{r})$ como el potencial de correlación y cambio que es a su vez igual a $v_{xc}(\vec{r}) = \delta E_{xc}[\rho] / \delta \rho(\vec{r})$. Aquí seguimos teniendo el problema de darle un valor

^d $\rho(\mathbf{r})$ N-representables son las que pueden obtenerse a partir de una función de onda antisimétrica $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$

^e esta aproximación de electrones no-interactuantes es debida a que para un sistema así la energía cinética total es la suma de las energías cinéticas individuales.

a $T_s[\rho]$, entonces el método de Kohn y Sham resuelven el problema con el criterio de que la densidad y la energía cinética de un sistema se puede obtener de forma exacta resolviendo un conjunto de N ecuaciones diferenciales monoeléctricas de tipo Schrödinger, resueltas autoconsistentemente del tipo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}[\rho](\vec{r}) \right] \psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\vec{r}) \quad \text{con:} \quad \rho(\vec{r}) = \sum_n |\psi_n(\vec{r})|^2 \quad (4.24)$$

siendo la sumatoria para los N niveles de energía más baja. Al conjunto de ecuaciones que forman parte de la ecuación (4.24) se les conoce como **ecuaciones de Kohn y Sham**, siendo ε_n y ψ_n los **autovalores y orbitales de Kohn y Sham**, respectivamente.

Resolviendo este sistema de ecuaciones obtenemos la energía cinética $T_s[\rho]$ de forma exacta de la siguiente representación orbital:

$$T_s[\rho] = \langle \psi_s[\rho] | \sum_i \hat{t}(i) | \psi_s[\rho] \rangle = \sum_n \langle \psi_n[\rho] | \hat{t} | \psi_n[\rho] \rangle = \sum_n \int \psi_n^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.25)$$

siendo ψ_s una función multieletrónica que representa a la función de onda en el estado fundamental de un sistema monoeléctrico no-interaccionante de referencia y que corresponde al producto antisimetrizado y normalizado de orbitales de Kohn y Sham ψ_n .

El único término que no se puede sacar de la ecuación (3.18) por este procedimiento es el término de correlación y canje $E_{xc}[\rho]$, que debe ser aproximado.

De esta manera la energía del estado fundamental se puede escribir ahora como:

$$E_0 = E_v[\rho] = \sum_n \int \psi_n^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'}_{\frac{1}{2} \int v_H[\rho](\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}} + E_{xc}[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.26)$$

en donde ρ es la densidad que nos da la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn y Sham.

La Energía puede ser evaluada alternativamente del siguiente modo:

$$E_0 = \sum_n \varepsilon_n - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.27)$$

en donde se tuvo en cuenta que para el Hamiltoniano del sistema de referencia de electrones no-interactuantes, $\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_{eff} = \sum_i \hat{h}(i) = \sum_i (\hat{t}(i) + \hat{v}_{eff}(i))$, se cumple

$$\sum_n \varepsilon_n = \sum_n \langle \psi_n | \hat{h} | \psi_n \rangle = T_s[\rho] + \int v_{eff}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

4.2.2.1 Aproximaciones al término de correlación y canje $E_{xc}[\rho]$.

Como ya dijimos en el apartado anterior para que éste sea realmente un método útil de cálculo hay que encontrar un término aproximado al término de correlación y canje, que no se conoce exactamente. Para ello diversos autores han tratado de proporcionar un término aproximado que nos solucione este problema. Se presenta distintas aproximaciones, entre las más usadas están la Aproximación de la Densidad local (LDA en el acronismo anglosajón), y el de la aproximación del Gradiente Generalizado (GGA). Siendo este último el que nosotros usamos en nuestros cálculos de minerales.

La Aproximación de la Densidad Local o LDA se puede escribir como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.27)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de correlación y canje por partícula para un sistema homogéneo con densidad ρ . Este término $\varepsilon_{xc}(\rho)$ se puede dividir a su vez en un término de correlación y otro de canje $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_c + \varepsilon_x$.

De esta forma hemos dividido el problema original en dos, pudiendo aproximar la energía de canje de la siguiente forma:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \frac{0.4582}{r_s} \quad (4.28)$$

donde r_s es el radio de Wigner-Seitz ($r_s a_0 = \left(\frac{3}{4\pi}\rho^{-1}\right)^{1/3}$ en unidades atómicas) y a_0 es el radio de Bohr.

En cambio la energía de correlación no es conocida exactamente y es necesario su determinación numérica. Uno de los métodos más usados para estos cálculos es el método de Monte Carlo cuántico (QMC) para un gas homogéneo de electrones interactuantes, realizado por Ceperley y Alder ⁷.

A partir de la forma aproximada de la energía de correlación y canje se pueden obtener el potencial de correlación y canje que aparece en las ecuaciones de Kohn y Sham (4.21).

$$v_{xc}(\vec{r}) = \delta E_{xc}[\rho] / \delta \rho(\vec{r}).$$

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{d}{d\rho} [\rho \varepsilon_{xc}(\rho)] = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho \frac{d\varepsilon_{xc}}{d\rho}(\rho) = \varepsilon_{xc}(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{xc}}{dr_s}(r_s) \quad (4.29)$$

En la aproximación de LDA de canje y correlación, el funcional $v_{xc}[\rho](\mathbf{r})$ es una función que solo depende de la densidad en \mathbf{r} , por eso se dice que es funcional de densidad local.

En segundo lugar tenemos la Aproximación del Gradiente Generalizado o GGA^{8 9} y más concretamente el Funcional de Correlación y Cambio que nosotros usamos el PBE debida a Perdew-Burke-Ernzerhof.¹⁰

En general y para estos métodos, el término de correlación y canje depende además de la densidad, del gradiente de la densidad. Así podemos escribir:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r e(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (4.30)$$

dependiendo del valor que tome este término $e(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ obtendremos las distintas aproximaciones al término E_{xc}^{GGA} que existen.

¹ M. Born Oppenheimer, J.R. Zur Quantentheorie der Molekel. Annal Physik, **84**, 457 (1927).

² R. F. W. Bader, Atoms and Molecules. A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford,UK, 1990.

³ P. Hohenberg, W Kohn, Phys. Rev. B. **136**, 864 (1964).

⁴ M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76**, 6062 (1979).

⁵ M. Levy, Phys. Rev. A **26**, 1200 (1982).

⁶ W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. A. **140**, 1133 (1965).

⁷ D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

⁸ J.P. Perdew, W. Yang. Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).

⁹ A.D.Becke, Int. J. Quantum Chem. **23**, 1915 (1983).

¹⁰ J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

Capítulo 5.

Aproximación de los Pseudopotenciales.

5.1 Introducción.

El método de los pseudopotenciales se basa en la división del átomo en dos partes, por un lado el núcleo y los electrones más internos a lo que se le conoce como *core* y por otro lado a los electrones de valencia. Esta división se considera adecuada ya que el core del átomo podemos considerarlo inerte y por lo tanto no tendrá tanta importancia en la propiedades químicas de nuestros materiales como los electrones de valencia, que si serán importantes para estas propiedades y por lo tanto deberán ser muy bien descritos. Estos últimos reajustarán sus densidades de carga de forma autoconsistente a las diferentes situaciones de entorno del sólido determinando sus propiedades.

En los pseudopotenciales los electrones de core se consideran congelados, lo que se conoce como aproximación de core congelado (*frozen-core approximation*) y solo se trata pormenorizadamente a los electrones de valencia, representando el efecto de core atómico sobre los electrones de valencia con un pseudopotencial iónico.

Desde el punto de vista histórico, la aproximación del pseudopotencial en los sólidos con determinación de la estructura electrónica a partir de una función de onda desarrollada en ondas planas, no sólo se utiliza para llevar a cabo un ahorro de medios informáticos, sino que, en principio, provienen como una consecuencia directa de la resolución de la

ecuación de onda. En efecto, las funciones de core son las que se encuentran en las regiones más cercanas al núcleo, y por tanto las más localizadas, donde el potencial cristalino es muy parecido al atómico; por el contrario, los estados de valencia no son localizados en absoluto y se encuentran en las regiones intersticiales, donde el potencial cristalino es mucho más suave y mucho más dependiente del entorno cristalino. La descripción de dichos estados de core localizados requiere de ondas planas de pequeña longitud de onda, pero las ondas planas, funciones de base de la función de onda del sistema, vienen expresadas en función del espacio recíproco, de tal manera que nuestros vectores de onda de la base serán muy grandes; si además tenemos en cuenta que el número de ondas planas es proporcional al vector de onda máximo dentro de la celdilla unidad, que consecuentemente, por las características espaciales del sistema viene elevado a la tercera potencia, el número de ondas planas necesario para describir con confianza un estado de core es extraordinariamente grande. Si hacemos truncaciones del número de funciones de onda para llevar la base a una proporción manejable, los estados de core obtenidos no son dignos de confianza y, consecuentemente, los de valencia tampoco. Lo que ocurre es que la solución variacional de la ecuación secular correspondiente se colapsa hacia los estados de core y se produce lo que se conoce como el colapso variacional. Para intentar solventar este problema se recurre a dividir los estados en dos partes: los de core y los de valencia. Se recurre a una ortogonalización entre ambos espacios, de tal manera, que se pueden resolver independientemente ambos estados. La resolución de la ecuación para los estados de valencia, en términos de la base original, con ortogonalización a los estados de core, conduce a un potencial repulsivo sin origen en la dinámica electrónica, ni en los campos de fuerzas, ni campos eléctricos, ni magnéticos, y que es consecuencia sólo del proceso de ortogonalización de ambos espacios. Este nuevo potencial se denomina pseudopotencial (PS).

Las primeras aproximaciones de PS calculaban todos los estados, dentro y fuera de las regiones de core. Además, este PS, de carácter no-local, se suma al potencial total cancelando en gran medida el potencial cristalino fuerte en las regiones de core. Es a partir de aquí de donde parten los nuevos PS, tanto los empíricos como los conservadores de la norma, describiendo el potencial efectivo (el potencial verdadero más el procedente de la ortogonalización) por otro potencial más suave que el verdadero dentro de las regiones de core e igual fuera de éstas. Además se prescinde por completo de los estados de core y la pseudofunción de ondas no está sometida al colapso variacional.

En este trabajo donde se utilizan orbitales atómicos numéricos la ventaja principal del método es el ahorro computacional que supone no considerar los electrones del core. Además, también la descripción de los electrones de valencia se simplifica, ya que el principal problema de la representación de las funciones de onda de valencia en un sólido está en el carácter fuertemente oscilante en la región cercana de los núcleos atómicos, pero si aproximamos mediante pseudopotenciales estas oscilaciones no se producen dando una variación suave.

El potencial que representa la interacción entre los electrones de valencia y el core se obtiene a partir de un cálculo para el átomo aislado en una configuración electrónica de referencia, normalmente el estado fundamental del átomo neutro.

El pseudopotencial debe proporcionar funciones de onda asociadas a los electrones de valencia, que no presenten oscilaciones en la región del core, que nos den correctamente las propiedades de nuestros minerales, y que a su vez converjan rápidamente.

5.2 Teoría general de la aproximación pseudopotencial.

La construcción de pseudopotenciales se realiza para reemplazar un potencial atómico teniendo en cuenta todos los electrones [all-electron (AE)] donde los estados pertenecientes al core son eliminados y los electrones de valencia son descritos por pseudo funciones de onda. Siempre manteniendo en el proceso unas normas de calidad, como es la transferibilidad del pseudopotencial (o lo que es lo mismo, la capacidad de describir correctamente los electrones de valencia en ambientes atómico, molecular y estado sólido diferentes), o en la eficiencia del pseudopotencial.

La mayoría de pseudopotenciales usados para realizar cálculos de estructura electrónica son generados tomando como referencia un cálculo con todos los electrones para un cierto tipo de configuración electrónica de referencia (usualmente el estado fundamental del átomo neutro). Las aproximaciones realizadas en este cálculo AE deben de tener una respuesta igual a la hora de realizar nuestros cálculos en distintos problemas, y tiene gran importancia que las correcciones en el potencial de canje y correlación sean también idénticas en uno y otro sitio.

Estos pseudopotenciales se conocen como pseudopotenciales conservadores de la norma (norm-conserving pseudopotentials) y existen distintos caminos y formas de generarlos. Entre ellos destacan los propuestos por Hamann¹ y los propuestos por

Troullier-Martins², siendo estos últimos los que usamos en nuestro trabajo y que describiremos a continuación:

Así si escribimos la ecuación atómica AE de Kohn y Sham en su forma radial:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V[\rho^{AE}](r) \right) u_{nl}^{AE}(r) = \varepsilon_{nl}^{AE} u_{nl}^{AE}(r) \quad (5.1)$$

siendo $u_{nl}(r)$ la función de onda radial, y $V[\rho^{AE}](r)$ es el potencial autoconsistente monoeléctrico que se puede expresar como:

$$V[\rho^{AE}](r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} + V_H[\rho^{AE}](r) + V_{xc}(\rho^{AE}(r)) \quad (5.2)$$

donde $-Z/r$ es el potencial nuclear, $V_H[\rho^{AE}](r)$ es el potencial de Hartree, $V_{xc}(\rho^{AE}(r))$ es el potencial de correlación y canje y $\rho^{AE}(r)$ es la suma de las densidades electrónicas asociadas de core y de valencia a las autofunciones de los niveles ocupados, según la configuración definida por las ocupaciones orbitales f_{nl} , como vemos en la ecuación siguiente:

$$\rho^{AE}(r) = \rho_{core}^{AE}(r) + \rho_{valencia}^{AE}(r) = \sum_{n,l,m} f_{nl} |\psi_{nlm}^{AE}(\vec{r})|^2 \quad (5.3)$$

siendo $\psi_{nlm}^{AE}(\vec{r})$ la función de onda AE que escrita en forma radial nos da:

$$\psi_{nlm}^{AE}(\vec{r}) = R_{nl}^{AE}(r) Y_{lm}(\vec{r}) = \frac{u_{nl}^{AE}(r)}{r} Y_{lm}(\vec{r}) \quad (5.4)$$

Las autofunciones y autovalores de la ecuación “all-electron” son los ingredientes de la construcción del pseudopotencial.

Cada esquema de trabajo en la construcción de los pseudopotenciales, ya sea Hamann, Troullier-Martins, etc, impone una serie de condiciones que debe cumplir y que aseguren la transferibilidad y la suavidad del pseudopotencial^{3,4,5,6,7}. En efecto, en lugar de determinar el pseudopotencial directamente, se recurre a determinar primeramente la pseudofunción de onda y a partir de ésta determinar el pseudopotencial a partir de la inversión de la ecuación de ondas. Las condiciones y procedimiento para generar el pseudopotencial, en esencia pueden esquematizarse de la siguiente forma:

1º) Se considera un límite radial que separa la región de core de la de valencia, que se conoce como radio de corte, r_c .

2º) Para cada orbital de número cuántico l , u_l^{AE} , y la pseudofunción de onda normalizada deben de coincidir a partir de dicho radio de corte, $r_{c,l}$, dependiente ya del

$$\text{número cuántico } l, \text{ tal como: } u_l^{ps}(r) = \begin{cases} r^{l+1} f(r); r \leq r_c \\ u_l^{AE}(r); r \geq r_c \end{cases} \quad (5.5)$$

la forma explícita de la función $f(r)$ determina los distintos pseudopotenciales (Kerker, Haman, Troullier y Martins). Esta definición puede interpretarse como que la pseudofunción de onda y la verdadera dentro y fuera de las regiones de core y valencia tienen que ser continuas. Esta condición se extiende a la primera derivada de dicha función de ondas, y puede extenderse a derivadas más altas.

3º) Los autovalores del pseudoorbital y del orbital AE son los mismos: $\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l^{AE}$

4º) La pseudofunción de onda tiene que estar normalizada, de ahí que se llamen pseudopotenciales conservadores de la norma.

$$\int_0^{r_{c,l}} |u_l^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_{c,l}} |u_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (5.6)$$

5º) La determinación de del pseudopotencial se realiza invirtiendo la ecuación de ondas tal como:

$$V_l^{ps}(r) = \begin{cases} \varepsilon_l - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} + \frac{1}{2u_l^{ps}} \cdot \frac{\hbar^2 d^2}{dr^2} (u_l^{ps}(r)) & r \leq r_c \\ V_l^{AE}(r) & r \geq r_c \end{cases} \quad (5.7)$$

6ª) La pseudofunción de onda debe carecer de nodos, es decir, que si no existen nodos en la pseudofunción no existen estados ligados de energía inferior pertenecientes al core dentro de la pseudofunción. Así tenemos que el valor de la esfera de corte $r_{c,l}$ debe ser mayor del nodo más externo de la función de onda all-electron. Como norma general el valor de $r_{c,l}$ se toma entre el último nodo y el último extremo de u_l^{AE} .

Los pseudopotenciales ab initio que cumplen estas normas se les conoce como pseudopotenciales conservadores de la norma, y al construirlos se persigue que sean altamente transferibles y suaves, para que converjan adecuadamente. Así, siempre debemos balancear estas dos premisas ya que, en general, la suavidad de un pseudopotencial aumenta al aumentar el radio de corte $r_{c,l}$ pero disminuye la

transferibilidad, de tal manera que tendremos un buen pseudopotencial cuando ambas condiciones se cumplan en grado máximo.

La calidad de un pseudopotencial depende de diversos factores: a) que describan las propiedades que de un principio tratamos de reproducir con ellos; b) la elección del radio de corte del core; c) considerar correctamente la interacción de intercambio y correlación no lineal entre el core y los electrones de valencia; d) si los pseudopotenciales son transformados mediante proyecciones de Kleinman-Bylander⁸ es necesario permitir en algunos casos falsos estados accidentales; e) la validez de la aproximación del core congelado; f) el tratamiento de las componentes con alto momento angular los cuales están implícitamente considerados en la construcción del pseudopotencial.

5.2.1 Pseudopotenciales apantallados conservadores de la norma.

Obtenidos el potencial AE y los estados de valencia, nosotros bien por el esquema de Hamann o por el de Troullier y Martins sacamos un intermedio llamado pseudopotencial apantallado. Se llama así por haberse obtenido con los electrones de valencia, y debe de obtenerse un pseudopotencial libre de los efectos de éstos, llamado pseudopotencial iónico que veremos más adelante. Éste actúa como un potencial efectivo en los (pseudos) estados de valencia $\psi_{lm}^{ps}(r) = |u_l^{ps}(\epsilon_l^{ps}; r) / r| Y_{lm}(\Omega_r)$ donde la parte radial para el momento angular l es la función propia más baja de la ecuación de Schrödinger no relativista:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps,scr}(r) - \epsilon_l^{ps} \right] u_l^{ps}(\epsilon_l^{ps}; r) = 0 \quad (5.8)$$

Inicialmente, una pseudo función de onda radial $u_l^{ps}(r)$ la sacamos desde un nivel de valencia AE con momento angular l de referencia para que cumpla una serie de condiciones. A continuación vamos a presentar las condiciones necesarias para definir un PS dentro del esquema de Troullier y Martins. El método de pseudización realizado por Troullier-Martins se basa en mejorar uno más antiguo conocido como el método de Kerker⁹. Este esquema de trabajo consigue PS suaves que son aquellos que convergen rápidamente en la búsqueda de la energía del sistema y por tanto son aquellos que nos proporcionarán adecuadamente las propiedades que pretendamos estudiar.

El esquema de pseudización se realiza de la siguiente forma:

La pseudofunción de onda tiene la forma:

$$u_l^{ps}(r) = \begin{cases} u_l^{AE}(r) & \text{si } r \geq r_{cl} \\ r^l \exp[p(r)] & \text{si } r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (5.9)$$

que será igual que la función de onda “all-electron” fuera del radio de corte, y se ajustará a una expresión analítica dentro del radio de corte que contiene un polinomio $p(r)$ (de grado cuatro para Kerker, o de grado doce para los de Troullier y Martins), cuya forma desarrollada para el esquema de Troullier y Martins:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (5.10)$$

los siete coeficientes del polinomio pueden determinarse a partir de las condiciones siguientes:

- i) En la expresión exponencial de la pseudofunción en el límite r_c e igualada a la función AE se aplican logaritmos neperianos, obteniendo:

$$p(r_c) = \ln \frac{u_l^{AE}}{r_c^{l+1}} \quad (5.11)$$

- ii) En las siguientes derivadas aplicamos la misma condición de continuidad. A modo de ejemplo presentamos la primera derivada:

$$p'(r_c) = \frac{u_l^{AE}(r_{cl})}{u_l^{AE}(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}} \quad (5.12)$$

Del valor de las dos expresiones anteriores y las tres derivadas siguientes obtenemos cinco ecuaciones con cinco incógnitas (los coeficientes del polinomio $p(r)$); sin embargo, necesitamos dos ecuaciones más para poder determinar todos los coeficientes.

- iii) La siguiente ecuación puede extraerse de la condición de conservación de la norma, aplicando logaritmos neperianos, tal como:

$$2c_0 + \ln \left[\int_0^{r_{cl}} r^{2(l+1)} e^{(2p(r)-2c_0)} dr \right] = \ln \left[\int_0^{r_{cl}} u_l^{AE}(r)^2 r^2 dr \right] \quad (5.13)$$

- iv) Finalmente, la siguiente ecuación puede obtenerse a partir de la condición de curvatura cero del pseudopotencial en el origen, es decir, posee la segunda derivada igual a cero en el origen del pseudopotencial apantallado $V_l^{scr}(0) = 0$, esto se consigue mediante la igualdad $c_2^2 + c_4(2l+5) = 0$.

La forma de la pseudofunción de onda en el esquema de Troullier y Martins queda por tanto determinada por el valor de la función de onda all-electron y sus cuatro primeras derivadas en $r_{c,l}$ y el valor de la carga encerrada en la esfera de corte.

A partir de la obtención de los coeficientes el pseudopotencial se obtiene por inversión de la ecuación de Schrödinger tal como:

$$V_l^{ps,scr} = \begin{cases} \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} p'(r) + p''(r) + [p'(r)]^2 & r \leq r_{cl} \\ V_l^{AE}(r) & \end{cases} \quad (5.14)$$

Como ya dijimos el pseudopotencial resultante es apantallado por haberse obtenido con todos los electrones de valencia. Esto debe de corregirse a partir de restar de éste determinados términos de estos últimos electrones.

Una vez que tengamos en el interior de la esfera de corte el pseudopotencial apantallado $V_l^{scr,ps}(r)$, desapantallándolo obtendremos el pseudopotencial iónico desnudo $V_l(r)$.

Finalmente, como estos pseudopotenciales dependen del número cuántico l , consecuentemente el pseudopotencial total se escribe como una suma de los pseudopotenciales de los distintos l , tal como:

$$V^{ps,scr}(r) = \sum_l V_l^{ps}(r) \quad (5.15)$$

Una importante conclusión que puede extraerse de todo lo dicho hasta ahora con respecto a la construcción de los pseudopotenciales es que cada componente de la función de onda con número cuántico l distinto verá un potencial diferente.

5.2.2 Pseudopotencial iónico, desapantallamiento y correcciones no lineales de core.

El pseudopotencial iónico final queda determinado restando al pseudopotencial apantallado de la ecuación (5.14), los términos de correlación y cambio V^{XC} y el término de Hartree V^H apantallados, que a su vez son contribuciones de los electrones de valencia, tal como:

$$V_l^{ps}(r) = V_l^{ps,scr}(r) - V^H[\rho_0^{ps}; r] - V^{XC}[\rho_0^{ps}; r] \quad \text{con} \quad \rho_0^{ps}(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0} f_l \left| \frac{u_l^{ps}(\varepsilon_l^{ps}; r)}{r} \right|^2 \quad (5.16)$$

La densidad electrónica de valencia se extrae desde la pseudofunción de onda atómica los mismos estados ocupados f_l que los estados de valencia all-electron.

La forma del $V_l^{scr,ps}(r)$ en el interior de la esfera de corte depende en gran medida del esquema de generación del pseudopotencial y dentro del esquema empleado también depende de la configuración orbital usada y de los radios de corte empleados, por eso el apantallamiento de los electrones de valencia en el cálculo atómico depende fuertemente de la configuración orbital; así, el objetivo del desapantallamiento es obtener un potencial iónico transferible que represente correctamente el efecto del core pero que no tenga partes de la configuración de valencia que lo genera. Esta es una etapa complicada del proceso de generación del pseudopotencial, ya que se cometen algunas aproximaciones que posteriormente puede tener importancia en las condiciones de calidad del pseudopotencial.

Una vez obtenido el pseudopotencial $V_l^{ps}(r)$, podemos calcular la Energía electrónica de un sistema como:

$$E^{tot} = \sum_i f_i \langle \psi_i | \hat{T} + \hat{V}^{ps} | \psi_i \rangle + E^H[\rho^{ps}] + E^{XC}[\rho^{ps}] \quad \text{con} \quad \rho^{ps}(r) = \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (5.17)$$

sustituyendo la densidad de carga ρ por la pseudodensidad de carga de valencia ρ^{ps} calculada autoconsistentemente. Aquí existe un problema con el término de correlación y cambio ya que este término no es lineal con lo que introducimos cierto error, aunque podemos decir si el core no solapa apreciablemente con el término de valencia, tenemos:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_v^{ps}(r) + \rho_c(r)) \approx E_{xc}^{GGA}(\rho_v^{ps}(r)) + E_{xc}^{GGA}(\rho_c(r)) \quad (5.18)$$

Una opción mejor demostrada por Louie¹⁰ consiste en desapantallar el potencial $V_l^{scr,ps}$ considerando la densidad de carga total (core + pseudovalencia) dando directamente un potencial no lineal de canje y correlación.

$$V_l^{ps}(r) = V_l^{scr,ps}[\rho_v^{ps}](r) - V^H[\rho_v^{ps}](r) - V_{xc}^{LDA}(\rho_v^{ps}(r) + \rho_c^{AE}(r)) \quad (5.19)$$

a esta forma de enfocar el problema se conoce como el $V_l^{ps}(r)$ con correcciones no lineales de core o NLCC (Non-Linear Core Corrections)

En ambos casos se usa el primer esquema, o de Louis, el pseudopotencial iónico reproduce las autofunciones (para $r > r_{c,l}$) y los autovalores de valencia del calculo all-electron para la configuración de referencia.

5.2.3 Transferibilidad y convergencia.

Por construcción, un pseudopotencial debe de reproducir los estados de valencia del átomo libre en una configuración de referencia dada, (normalmente el átomo neutro). El

pseudopotencial debe ser transferible, es decir, debe de producir resultados correctos en diversos ambientes químicos prediciendo los mismos resultados que el Hamiltoniano AE .

La transferibilidad de un pseudopotencial depende críticamente de los siguientes factores:

- a.) La elección del radio de corte r_c .
- b.) La linealización del término de intercambio y correlación de la parte core-valencia.
- c.) La aproximación del core congelado, que funcione para el esquema que usamos para generar los pseudopotenciales.
- d.) La transformación de la parte semilocal del pseudopotencial en una parte totalmente separable mediante proyectores de Kleinman y Bylander (como veremos mas adelante).

Todo ello es un trabajo previo antes de calcular los problemas que nos ocupan, para ello existe una serie de pruebas que nos pueden dar una idea del comportamiento del pseudopotencial.

1. Prueba de propiedades. Establecemos que la derivada logarítmica de la función de onda radial

$$D_l(\varepsilon, r^{diag}) = \frac{d}{dr} \ln u_l(\varepsilon; r) \Big|_{r=r^{diag}} \quad (5.20)$$

sean iguales para el pseudo y para el átomo all-electron, siendo una función de la energía que se debe cumplir en un radio de diagnostico fuera de la región de core.

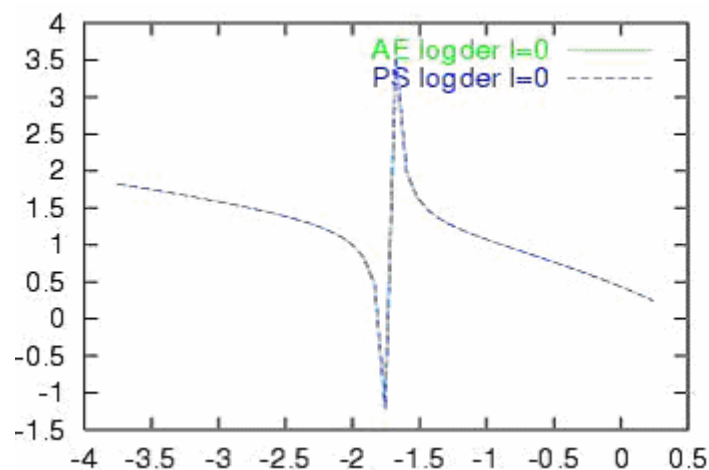


Fig 1. En ordenadas se representa la derivada logarítmica de la función de onda radial para una de las pruebas con Oxígeno, en abscisas la energía en unidades arbitrarias. La línea verde corresponde a un cálculo del tipo all-electron, siendo la línea azul un cálculo equivalente con el pseudopotencial del Oxígeno.

2. Prueba de los Estados excitados. Se trata de verificar que el pseudopotencial reproduce los resultados AE de excitaciones atómicas o energías de ionización dadas por:

$$E_{ba}^M = E^{tot-M}(\{f_i^b\}) - E^{tot-M}(\{f_i^a\}) \quad (5.21)$$

pudiendo ser M un cálculo usando pseudopotenciales o un cálculo usando “all-electron” (AE), donde $\{f_i^{b,a}\}$ son las ocupaciones de las configuraciones en el estado fundamental (*a*) y en estados excitados (*b*).

3. Prueba de los cambios de nivel. Es una prueba parecida a la anterior donde se verifican los cambios de los valores propios de los orbitales para que el pseudoátomo y el átomo AE tengan valores similares cuando la configuración orbital cambie.

5.2.4 Forma semilocal del pseudopotencial y forma de Kleinman-Bylander.

Una vez que tenemos efectuado el desapantallamiento, el pseudopotencial total \hat{V}^{ps} lo escribimos como:

$$\hat{V}^{ps} = \sum_l \hat{V}_l^{ps} P_l \quad (5.22)$$

donde P_l es un proyector sobre los componentes de la función de onda del número cuántico l considerado. Esta expresión puede pues ponerse en términos de la expresión característica de proyectores como:

$$\hat{V}^{ps} = \sum_l |Y_{lm}\rangle V_l^{ps}(r) \langle Y_{lm}| \quad (5.23)$$

Kleinman y Bylander consideraron que los pseudopotenciales era semilocales, ya que dependían del número cuántico l , de tal manera que convenía tener el pseudopotencial total, de la expresión anterior, descompuesto en dos términos: uno de carácter local y otro no local, es decir, uno dependiente sólo de r y otro no y dependiente de l , para lo cual se suma y se resta al pseudopotencial total un PS de carácter local arbitrario y que contiene la parte a largo alcance del operador Coulombiano, este puede expresarse como:

$$\hat{V}^{ps} = \hat{V}_{local}^{ps}(r) + \sum_l |Y_{lm}\rangle (V_l^{ps}(r) - \hat{V}_{local}^{ps}(r)) \langle Y_{lm}| = \hat{V}_{local}^{ps}(r) + \sum_l |Y_{lm}\rangle \delta V_l^{ps} \langle Y_{lm}| \quad (5.24)$$

El primer término es, evidentemente por construcción, la parte local del PS y el segundo la parte no-local (que realmente es semilocal). Este último tiene la parte de corto alcance, donde se expresa como un término local más una serie de correcciones dependientes de l de corto alcance. El sumatorio del PS se lleva hasta un valor máximo de l, l_{max} ,

El término del PS local puede elegirse de tal forma que podemos hacer δV_l^{ps} tan pequeño como queramos, si bien hay que elegirlo de tal manera que reproduzca la dispersión atómica, que en la práctica se lleva a cabo representando $\frac{d \ln u_{lm}(r)}{dr}$ en función de la energía.

Teniendo en cuenta que las funciones sobre las que proyecta el operador en sólidos o moléculas, no son, en general, las que se usaron para generar el PS, Kleiman y Bylander proponen utilizar un proyector donde aparezcan las pseudofunciones que se utilizaron para generar el PS, de tal forma que la parte no local del PS total quedaría como:

$$\hat{V}^{KB}(r) = \sum_l \frac{|\delta V_l^{ps} u_l^0(r) Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm} u_l^0(r) \delta V_l^{ps}|}{\langle u_l^0(r) Y_{lm} | \delta V_l^{ps} | Y_{lm} u_l^0(r) \rangle} \quad (5.25)$$

donde $u_l^0(r)$ son las funciones de onda primitivas que se usaron para generar el PS.

El uso de estos proyectores de Kleinman-Bylander están ampliamente extendidos debido entre otras cosas a la reducción del tiempo de cálculo para sistemas grandes, como es el que nosotros trabajamos, así como la reducción en el almacenaje de términos en el ordenador.

Aunque debemos tener cuidado con este método ya que a veces la transformación de la parte semilocal del pseudopotencial al pseudopotencial KB conduce a estados no físicos, llamados estados fantasma de energía, pero que mediante procedimientos matemáticos son fácilmente detectables.

5.3 Ventajas y desventajas del método de los pseudopotenciales.

La principal ventaja del uso de este método estriba en que, para obtener las propiedades de nuestro sistema, no hay que calcular explícitamente todos los electrones de nuestro sistema, que sería el caso de un cálculo tipo AE, sino solamente un número reducido de electrones de valencia, con lo cual hay que considerar un número de orbitales menor y, por lo tanto, el coste computacional es menor. Otra de las ventajas es que el

pseudopotencial describe mejor la interacción entre los electrones de valencia y el core atómico, siendo un potencial más blando (y normalmente será más suave), que el potencial Coulombiano que describe la interacción de los electrones con los núcleos atómicos en un esquema AE. También hay que comprender que generalmente lo que nos interesa de un sistema no es la energía total del mismo sino las energías totales relativas correspondientes a distintas situaciones del material. Estas diferencias suelen ser muy pequeñas en comparación con las energías absolutas, con lo cual es de vital importancia para realizar un trabajo delicado, explorar previamente los pseudopotenciales que nos suministren buenos resultados. (Fig. 2)

Como desventajas podíamos contar que existen dificultades para realizar una buena construcción de pseudopotenciales para algunos átomos como puede ser el caso del Fe, ya que, pueden conducir a pseudopotenciales duros y en consecuencia llegamos a una mala convergencia, que no disminuye la velocidad del cálculo. Normalmente estos casos ocurren cuando parte de los electrones del estado fundamental del átomo ocupan orbitales cuyo momento angular l no está presente en ninguno de los orbitales que constituye el core. Otra situación donde se pueden encontrar problemas es en elementos cercanos a la región de los elementos de transición de la tabla periódica, como el Cu, Zn, etc, en estos casos los orbitales 3d completamente llenos solapan con los orbitales de valencia y puede dar problemas, en estos casos podemos considerar los orbitales 3d como core o como valencia.

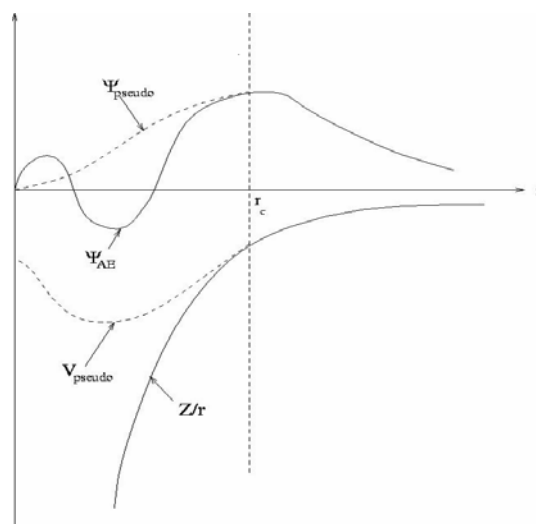


Fig 2. Ilustración del efecto de un pseudopotencial. La función de onda all-electron (ψ_{AE}) muestra dos nodos a bajo r , mientras que la pseudo función de onda (ψ_{pseudo}) tiene una variación suave, a partir del radio de corte r_c ambas funciones son iguales. Una gráfica análoga se presenta para la energía potencial real $-Z/r$ y la energía del pseudopotencial, V_{pseudo} .

-
- ¹ D.R. Hamann, Phys. Rev. B **40**, 2980 (1989).
 - ² N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
 - ³ M.Fuchs, M. Scheffler, Computer Phys. Com. **119**, 67 (1999).
 - ⁴ D. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
 - ⁵ G.B. Bachalet, D. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
 - ⁶ N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 8861 (1991).
 - ⁷ W. E. Pickett, Comp. Phys. Reports **9**, 115 (1989).
 - ⁸ L.Kleinman, D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
 - ⁹ G. P. Kerker, J. Phys. C **13**, L189 (1980).
 - ¹⁰ S.G. Louie, S. Froyen, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).

Capítulo 6.

Teoría del ordenamiento catiónico.

6.1 Introducción.

En este capítulo mostramos cómo la energía de una red cristalina puede ser representada como una suma de energías de enlace, y demostraremos cómo esta representación puede ser simplificada en cuatro diferentes caminos, y cómo esta teoría puede ser usada en diferentes escenarios estructurales.

Para el estudio del ordenamiento catiónico en una red cristalina, se puede representar los aspectos diferenciales de unos sólidos con distintos ordenamientos como la energía de la red en términos de una suma de energías de enlaces o uniones. Un ejemplo simple podría ser el de una red cristalina que contiene sólo dos tipos de cationes, A y B. La energía de la red puede ser obtenida en términos de las energías de los diferentes tipos de enlace por separado, A-A, A-B y B-B, tal como:

$$E = N_{AA}E_{AA} + N_{AB}E_{AB} + N_{BB}E_{BB} \quad (6.1)$$

donde N_{AA} , N_{AB} y N_{BB} representa el número de enlaces de cada tipo en la red, y E_{AA} , E_{AB} y E_{BB} es la energía de cada tipo de enlace. Dependiendo de la conectividad, el número total de enlaces va a ser la suma de los distintos tipos de enlaces, y a su vez, el número de los enlaces de un tipo va a depender del número de enlaces que exista del otro tipo.

Los caminos para representar el ordenamiento catiónico en varios tipos de ambientes mineralógicos son descritos en los apartados siguientes¹.

6.2 Caso 1. Una red simple con número fijo de cationes A y B.

Se considera una red bidimensional representada en la Figura 1 estructurada por N sitios equivalentes y simétricos, en la que situaremos dos tipos diferentes de cationes A y B. La fracción de átomos de A la representamos como x , mientras que la fracción de átomos de B será $(1-x)$ y cada uno de los N sitios posee z sitios vecinos del mismo tipo.

El proceso que sigue a continuación asume que N_{AA} es la variable principal (aunque el mismo proceso podría hacerse para N_{AB} o N_{BB}). Para el átomo A, que se encuentra en un sitio de la red, la probabilidad de encontrar a otro átomo de su misma naturaleza es P_{AA} , así el número de uniones del tipo A-A será entonces el producto del número de cationes de A (Nx), por el número de sitios de unión, por la probabilidad de que un átomo A tenga un átomo vecino de tipo A, esto lo podemos expresar como:

$$N_{AA} = \frac{1}{2} zNxP_{AA} \quad (6.2)$$

donde el factor $\frac{1}{2}$ es necesario para que los enlaces o uniones no se cuenten dos veces.

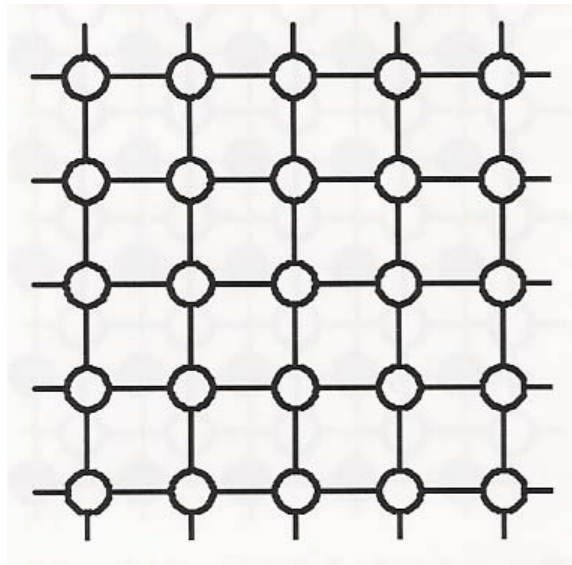


Figura 1 Red simple con sitios simétricamente equivalentes

El número de enlaces del tipo A-B puede sacarse de una manera parecida, basta con multiplicar el número de átomos A por la probabilidad de que cada enlace tenga un vecino de tipo B. Esta probabilidad viene dada por $1-P_{AA}$, ya que en esta red y con esta composición, si el vecino no es del tipo A tiene que ser del tipo B.

$$N_{AB} = zNx(1 - P_{AA}) = zNx - 2N_{AA} \quad (6.3)$$

no presentando el factor $\frac{1}{2}$, ya que en el sitio puede ser N_{AB} ó N_{BA} .

El número de enlaces del tipo B-B se puede obtener restando el número de enlaces de tipo A-A y A-B al número total de uniones:

$$N_{BB} = \frac{1}{2} zN - N_{AA} - N_{AB} = \frac{1}{2} zN(1 - 2x) + N_{AA} \quad (6.4)$$

Sustituyendo (6.4) en (6.1), la energía del sistema queda como:

$$\begin{aligned} E &= N_{AA} E_{AA} + N_{AB} E_{AB} + N_{BB} E_{BB} = \\ &= N_{AA} E_{AA} + \left(\frac{1}{2} zN(1 - 2x) + N_{AA} \right) E_{BB} + (zNx - 2N_{AA}) E_{AB} = \\ &= N_{AA} (E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}) + \frac{1}{2} zN(2xE_{AB} + (1 - 2x)E_{BB}) = \\ &= N_{AA} J + E_0 \end{aligned} \quad (6.5)$$

donde tenemos que:

$$J = E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB} \quad (6.6)$$

$$E_0 = \frac{1}{2} zN(2xE_{AB} + (1 - 2x)E_{BB}) \quad (6.7)$$

siendo E_0 una constante formada por aquellos miembros de la ecuación que no dependan del número de enlaces, y J será el cambio de energía necesario para intercambiar dos uniones, una de tipo A-A y otra de tipo B-B en dos de tipo A-B o, dicho de otro modo, el cambio de energía para pasar de dos uniones homoiónicas a dos heteroiónicas. A este término se le conoce como potencial de intercambio catiónico, y es un término muy utilizado en los estudios de ordenamiento catiónico.

Así, si J es positiva, esto quiere decir que $E_{AA} + E_{BB} < 2E_{AB}$, lo cual quiere decir que es energéticamente favorable que los dos sitios contengan átomos diferentes. Si por lo contrario J es negativa entonces $E_{AA} + E_{BB} > 2E_{AB}$ será favorable que los dos sitios contenga el mismo tipo de átomos.

Un punto importante en estas ecuaciones se debe a la posibilidad de obtener los aspectos diferenciales del ordenamiento a partir de la energía de un sistema en términos solamente del número de enlaces del tipo A-A².

A modo de ejemplo analizaremos un sistema en donde la celda unidad bidimensional posee cuatro átomos, dos del tipo A y dos del tipo B, como muestra la figura 2.

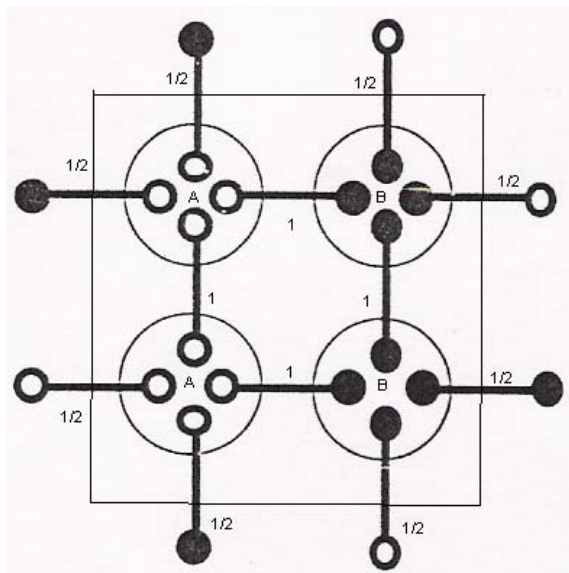


Figura 2. Figura que representa dos átomos A y dos átomos B dentro de una celdilla unidad.

Los cuatro átomos pueden estar en cualquier configuración en la celdilla unidad. La celdilla unidad se repetirá en el espacio periódicamente. El número de enlaces por celdilla unidad será: cuatro enlaces que existen en el interior de la celda unidad (marcados con un 1), y los ocho enlaces marcados con 1/2 (sólo se tiene en cuenta la parte del enlace que pertenece a la celda unidad, ya que las otras mitades pertenecen a las otras celdas que rodean al sistema). Así que podemos decir que la celda unidad posee ocho enlaces. Si continuamos el razonamiento podemos averiguar cuantos enlaces hay de cada tipo:

- De tipo homoiónico del átomo A tenemos: $N_{AA} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} zN \right) P_{AA}$ donde $\frac{1}{2} zN$ es el número de enlaces en la celdilla unidad de composición $\frac{1}{2}$ de A y $\frac{1}{2}$ de B que en nuestra celdilla son 8. Para el caso del átomo B tenemos una ecuación similar.
- De tipo heteroiónico, tenemos $N_{AB} = \frac{1}{2} Nz(1 - P_{AA})$.

De esta manera podemos calcular la E del sistema a partir del número de enlaces de cada tipo:

$$\begin{aligned}
E &= \frac{1}{4} N_z P_{AA} E_{AA} + \frac{1}{2} N_z (1 - P_{AA}) E_{AB} + \frac{1}{4} N_z P_{BB} E_{BB} \\
&= \frac{1}{4} N_z P_{AA} E_{AA} + \frac{1}{2} N_z (1 - P_{AA}) E_{AB} + \frac{1}{4} N_z P_{AA} E_{BB} \\
&= \frac{1}{4} N_z P_{AA} (E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}) + \frac{1}{2} N_z E_{AB}
\end{aligned}$$

donde se ha usado el hecho de que $P_{AA} = P_{BB}$ y como ya dijimos anteriormente, el último término de la última ecuación no viene afectado por ninguna probabilidad, es una constante, E_0 y el factor común del primer miembro es N_{AA} . Al final nos queda la ecuación (6.5):

$$E = N_{AA} (E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}) + E_0$$

6.3 Caso 2. Una red simple con número variable de cationes A y B

Un posible ejemplo de este caso 2, podría ser el caso de más de una red cruzadas, en donde los átomos puedan intercambiarse, tal y como se muestra en la figura 3.

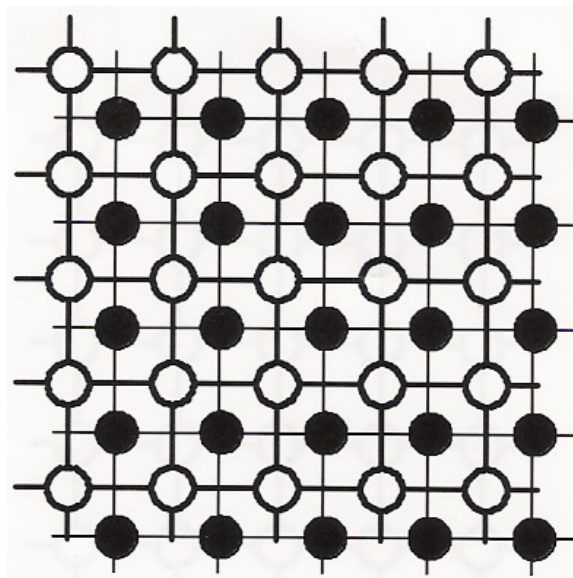


Figura 3. Red simple con número variable de cationes del tipo A y B.

En este caso el sistema es demasiado complejo para escribir la energía en términos de un único tipo de enlace. Entonces el número de enlaces del tipo A-B será escrito en términos del número de enlaces de A-A y de B-B como:

$$N_{AB} = \frac{1}{2} zN - N_{AA} - N_{BB} \quad (6.8)$$

así que la energía total puede ser escrita como una función de ambas N_{AA} y N_{BB} como se aprecia en la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} E &= N_{AA} E_{AA} + N_{BB} E_{BB} + \left(\frac{1}{2} zN - N_{AA} - N_{BB} \right) E_{AB} \\ &= N_{AA} (E_{AA} - E_{AB}) + N_{BB} (E_{BB} - E_{AB}) + \frac{1}{2} zNE_{AB} \end{aligned} \quad (6.9)$$

De otra forma si una configuración particular de la red contiene una fracción x de átomos del tipo A a partir de (6.4), la energía puede ser reescrita como:

$$\begin{aligned} E &= N_{AA} (E_{AA} - E_{AB}) + \left(\frac{1}{2} zN(1-2x) + N_{AA} \right) (E_{BB} - E_{AB}) + \frac{1}{2} zNE_{AB} \\ &= N_{AA} (E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}) - zNx(E_{BB} - E_{AB}) + \frac{1}{2} zNE_{BB} = N_{AA} J - \mu Nx + E_0 \end{aligned} \quad (6.10)$$

siendo:

$$\begin{aligned} J &= E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB} \\ E_0 &= \frac{1}{2} zNE_{BB} \\ \mu &= z(E_{BB} - E_{AB}) \end{aligned} \quad (6.11)$$

La diferencia entre la ecuación (6.5) y la ecuación (6.10) es el segundo término de esta última, donde depende de una variable x , la cual puede cambiar, el nuevo término es conocido como el potencial químico¹, y es representado por una constante μ .

También es importante hacer notar que una variación en la composición de una de las redes induce en la compensación en la otra red o redes. De esta forma las expresiones de la energía de enlace para estas redes nos darán nuevos potenciales químicos.

6.4 Caso 3. Interacción entre dos redes diferentes con cationes A, B en una y A, C en la otra.

La interacción primordial que se da entre dos redes distintas, se representa por los enlaces verticales de la figura 4. El sistema posee N átomos en cada red, con xN de átomos

¹ No hay que confundir el potencial químico clásico (la variación de la energía libre en función del número de moles), con el potencial químico descrito en este apartado (como la variación de la energía en función del número de vecinos).

del tipo A y $(1-x)N$ átomos del tipo B en una de las redes, y yN átomos del tipo A y $(1-y)N$ átomos del tipo C en la otra red, haciendo la salvedad que podemos hacer las interacciones entre la misma red, como lo hacíamos en el Caso 1, aquí describiremos las interacciones entre las dos redes. Por simplicidad consideramos que cada sitio de la primera red interactúa con un único sitio de la segunda red. En este caso el significado de N_{AA} cambia, siendo ahora el número de enlaces A-A entre redes.

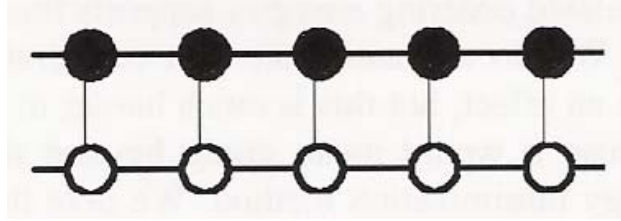


Figura 4. Dos redes diferentes interactuando.

Podemos escribir el número de enlaces A-C entre redes como:

$$N_{AC} = xN - N_{AA} \quad (6.12)$$

el número de enlaces B-A entre redes como:

$$N_{BA} = yN - N_{AA} \quad (6.13)$$

y el número de enlaces B-C entre redes como:

$$N_{BC} = N - N_{AA} - N_{AC} - N_{BA} = (1 - x - y)N + N_{AA} \quad (6.14)$$

Por tanto la expresión de la energía de enlace es:

$$\begin{aligned} E &= N_{AA}E_{AA} + N_{AC}E_{AC} + N_{BA}E_{BA} \\ &= N_{AA}E_{AA} + E_{AC}(xN - N_{AA}) + E_{BA}(yN - N_{AA}) + E_{BC}((1 - x - y)N + N_{AA}) \\ &= N_{AA}(E_{AA} + E_{BC} - E_{AC} - E_{BA}) + N(xE_{AC} + yE_{BA}) + (1 - x - y)E_{BC} \\ &= N_{AA}J_{AA} + E_0 \end{aligned} \quad (6.15)$$

donde J_{AA} y E_0 ahora valen:

$$\begin{aligned} J_{AA} &= E_{AA} + E_{BC} - E_{AC} - E_{BA} \\ E_0 &= N(xE_{AC} + yE_{BA}) + (1 - x - y)E_{BC} \end{aligned} \quad (6.16)$$

así que para este caso, otra vez el parámetro J depende únicamente de un único número de enlaces (elegido como N_{AA}).

6.5 Caso 4. Una red simple con número fijo de átomos del tipo A, B y C.

Este caso 4 presenta una red idéntica a la del caso 1, que se puede ver en la figura 1, ahora la componen tres átomos diferentes (A, B, y C) en vez de dos. Las proporciones de los átomos A, B y C son x , y y $1-x-y$ respectivamente. Esta red posee un tipo de sitio, y cada sitio tendrá z vecinos. Repitiendo el proceso del caso 1, el átomo de tipo A posee una probabilidad de encontrar a otro átomo de tipo A como vecino de P_{AA} , por lo que podemos saber el número de enlaces es (como ya escribimos en casos anteriores):

$$N_{AA} = \frac{1}{2} zNxP_{AA}$$

donde N es el número total de sitios. El número de enlaces A-B y A-C viene dado por:

$$N_{AB} + N_{AC} = zNx(1 - P_{AA}) = zNx - 2N_{AA}$$

junto con otras ecuaciones del mismo tipo para otras parejas de cationes, pudiendo escribir la ecuaciones en forma de matriz:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{BC} \\ N_{AC} \\ N_{AB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} zNx - 2N_{AA} \\ zNy - 2N_{BB} \\ zN(1-x-y) - 2N_{CC} \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

siendo las soluciones:

$$\begin{aligned} N_{BC} &= \frac{zN(1-2x)}{2} + N_{AA} - N_{BB} - N_{CC} \\ N_{AC} &= \frac{zN(1-2y)}{2} + N_{BB} - N_{AA} - N_{CC} \\ N_{AB} &= \frac{zN(2x+2y-1)}{2} + N_{CC} - N_{AA} - N_{BB} \end{aligned} \quad (6.18)$$

La ecuación análoga a la (6.1) para tres especies es:

$$E = N_{AA}E_{AA} + N_{BB}E_{BB} + N_{CC}E_{CC} + N_{AB}E_{AB} + N_{AC}E_{AC} + N_{BC}E_{BC} \quad (6.19)$$

la cual de manera extendida la podemos escribir como:

$$\begin{aligned} E &= N_{AA}E_{AA} + N_{BB}E_{BB} + N_{CC}E_{CC} + E_{AB} \left(N_{CC} - N_{AA} - N_{BB} + \frac{zN(2x+2y-1)}{2} \right) \\ &+ E_{AC} \left(N_{BB} - N_{AA} - N_{CC} + \frac{zN(1-2y)}{2} \right) + E_{BC} \left(N_{AA} - N_{BB} - N_{CC} + \frac{zN(1-2x)}{2} \right) \end{aligned} \quad (6.20)$$

y de manera reordenada en términos de N_{AA} , N_{BB} y N_{CC} :

$$\begin{aligned}
E &= N_{AA}(E_{AA} + E_{BC} - E_{AB} - E_{AC}) \\
&+ N_{BB}(E_{BB} + E_{AC} - E_{AB} - E_{BC}) \\
&+ N_{CC}(E_{CC} + E_{AB} - E_{AC} - E_{BC}) \\
&+ \frac{zN}{2} [E_{AB}(2x + 2y + 1) + E_{AC}(1 - 2y) + E_{BC}(1 - 2x)] \\
&= N_{AA}J_{AA} + N_{BB}J_{BB} + N_{CC}J_{CC} + E_0
\end{aligned} \tag{6.21}$$

como de manera similar para casos anteriores:

$$\begin{aligned}
E_0 &= \frac{zN}{2} [E_{AB}(2x + 2y + 1) + E_{AC}(1 - 2y) + E_{BC}(1 - 2x)] \\
J_{AA} &= E_{AA} + E_{BC} - E_{AB} - E_{AC} \\
J_{BB} &= E_{BB} + E_{AC} - E_{AB} - E_{BC} \\
J_{CC} &= E_{CC} + E_{AB} - E_{AC} - E_{BC}
\end{aligned} \tag{6.22}$$

El sentido físico de estos potenciales de intercambio a tres cationes es el siguiente: J_{ii} es el cambio de energía de una pareja homocatiónica y una pareja heterocatiónica de los otros dos cationes distintos a la homoiónica anterior para formar dos parejas heterocatiónicas con los tres cationes mezclados.

En este caso tendremos tres potenciales de intercambio en lugar de uno solo, debido al diferente balance que hay entre el número de los diferentes tipos de enlace y el número de restricciones en las ecuaciones. En el caso de sistemas con dos especies interactuando (caso 1) había tres variables N_{AA} , N_{AB} y N_{BB} , y dos restricciones independientes, de tal manera que el N_{AB} está relacionado con N_{AA} y el N_{BB} con N_{AA} y con N_{AB} . Pero ahora para el caso que nos ocupa tenemos seis variables y tres restricciones (que serán el número total de átomos A y B y el número total de enlaces), lo cual da lugar a los tres potenciales de intercambio.

Este procedimiento, en el que se contempla tres especies, puede ser generalizado para el caso de tener n especies. Entonces tendremos $n(n+1)/2$ variables de enlace, y n restricciones y por lo tanto sólo $n(n-1)/2$ variables de enlace independientes. Así para n tipos de átomos implicados en el ordenamiento, habrá n átomos vecinos del mismo tipo, y $n(n-1)/2$ tipos de vecinos diferentes. Si escribimos la ecuación de la energía en función del

número diferente de vecinos, y si nosotros tenemos un número de átomos implicados en el ordenamiento, cada uno con proporción x_1, x_2 , etc., donde la suma de las proporciones es igual a 1, el número de enlaces implicados en el mismo átomo (nombrado como i) es:

$$N_{ii} = zNx_i - \sum_j N_{ij} \quad (6.23)$$

donde el N_{ii} puede ser sustituido en la ecuación general de la energía como:

$$E = E_0 + \sum_{\langle ij \rangle} N_{ij} E_{ij} \quad (6.24)$$

donde $\langle ij \rangle$ en la sumatoria significa que los enlaces no puedan ser contados dos veces. Esta sustitución nos da una expresión de la energía que solamente contiene términos donde $i \neq j$.

Las ecuaciones (6.22) no tienen porqué calcularse utilizando sistemas ternarios, sino que pueden obtenerse a partir de sistemas binarios³, de esta forma partiendo de esta ecuación (6.22), si el sistema binario a investigar tuviera los cationes A y B; A y C ; y B y C respectivamente los potenciales de interacción son:

$$\begin{aligned} J^{(AB)} &= E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB} \\ J^{(AC)} &= E_{AA} + E_{CC} - 2E_{AC} \\ J^{(BC)} &= E_{BB} + E_{CC} - 2E_{BC} \end{aligned} \quad (6.25)$$

Los sistemas binarios pueden proporcionarnos unas útiles restricciones, si los combinamos de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} J^{(AB)} + J^{(AC)} - J^{(BC)} &= 2E_{AA} + 2E_{BC} - 2E_{AB} - 2E_{AC} = 2J_{AA} \\ J^{(AB)} + J^{(BC)} - J^{(AC)} &= 2E_{BB} + 2E_{AC} - 2E_{AB} - 2E_{BC} = 2J_{BB} \\ J^{(AC)} + J^{(BC)} - J^{(AB)} &= 2E_{CC} + 2E_{AB} - 2E_{AC} - 2E_{BC} = 2J_{CC} \end{aligned} \quad (6.26)$$

así los potenciales de intercambio ternarios J_{AA} , etc... pueden ser determinados mediante combinaciones de potenciales de intercambio binarios $J^{(AB)}$, etc.

6.6 Método Monte Carlo para el estudio del ordenamiento catiónico en minerales.

Está es una herramienta ideal, para el estudio computacional de procesos de ordenamiento catiónico en sólidos, cuando la energía de una configuración puede ser descrita por un modelo Hamiltoniano. El caso más simple de implementar mediante el método de Monte Carlo (MC) [Ref. 4] es el modelo de Ising que contiene espines orientados arriba y abajo, éstos los podemos representar mediante σ dándole valores de +1

ó -1, respectivamente. Si consideramos ahora un sistema con un Hamiltoniano antiferromagnético tal que:

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (6.27)$$

donde $\langle ij \rangle$ es la suma sobre todas las parejas de vecinos, espines i y j . A una temperatura cero, si $J > 0$ el estado de mínima energía tendrá los espines vecinos con signo cambiado, dando el valor de esa energía lo más negativa posible. Si calentamos, el término de entropía de la energía libre permite que algunos espines cambien de signo y a una temperatura cercana a la temperatura crítica, todos los espines tendrán igual probabilidad de tener cada uno de los dos estados posibles (+1 y -1). Así, nosotros podemos considerar como ejemplo, como es afectado por la temperatura el hamiltoniano del modelo de Ising. Nosotros suponemos que los posibles cambios en el sistema causan cambios en la energía:

$$E \rightarrow E + \Delta E \quad (6.28)$$

Por el método de Monte Carlo un cambio en la configuración en el sistema supone un cambio al azar, en el modelo de Ising se supone un cambio de signo de un espín al azar. Si el cambio producido en la energía es cero ó negativo entonces el cambio será aceptado, por otro lado si el cambio de energía es positivo entonces el cambio se aceptara con una cierta probabilidad:

$$P(E \rightarrow E + \Delta E) = \exp(-\beta \Delta E) \quad (6.29)$$

donde $\beta = 1/K_B T$. Esto permite aceptar cambios que sean desfavorables energéticamente, pero que algunos serán favorables con respecto a la energía libre a causa del aumento de entropía, pudiendo estos cambios ser representados como fluctuaciones térmicas.

En nuestro caso, tratamos de representar el hamiltoniano del ordenamiento catiónico de una manera muy parecida al hamiltoniano usado por el modelo de Ising, substituyendo las variables de espín, por la ocupación de un sitio dado.

De esta manera, si el proceso comienza en un estado de no-equilibrio, el primer paso corresponde a la relajación del sistema a un estado de equilibrio. Las configuraciones generadas después de un equilibrado del sistema puede ser usado para el cálculo de propiedades promedio, como por ejemplo: el cálculo de la capacidad calorífica a través de ecuaciones termodinámicas clásicas, ya que podemos calcular el promedio de la energía $\langle E \rangle$ y el término $\langle E^2 \rangle$.

$$C = k_B \beta^2 \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \quad (6.30)$$

Como ya vimos en los apartados anteriores, la energía de una red que contenga dos tipos de átomos A y B puede ser representada por la expresión $N_{AA}J + E_0$ donde N_{AA} es el número de enlaces AA , E_0 es un término constante y J es la energía de intercambio, que puede ser escrita como $J = E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}$. Pero por sí misma esta expresión no es muy útil en las simulaciones Monte Carlo ya que es una suma de la malla y nosotros estamos interesados en el orden de sitios individuales. Así definimos una variable asociada a cada sitio que caracteriza la ocupación del sitio. Si usamos un ejemplo con dos átomos, podemos definir una variable (S_j) asociada con cada sitio j , de tal manera que $S_j = 1$ si el sitio está ocupado por el átomo A y $S_j = 0$ si el sitio está ocupado por un átomo B . Así, ahora consideremos dos sitios i y j , el producto $S_i S_j = 1$ si ambos sitios están ocupados por átomos A y $S_i S_j = 0$ cuando no lo sean.

$$N_{AA} = \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (6.31)$$

siendo $\langle i,j \rangle$ la suma sobre todas las interacciones.

De una forma similar, el número de átomos de A puede darse mediante la expresión:

$$N_A = \sum_j S_j \quad (6.32)$$

La energía puede por tanto ser expresada por el siguiente Hamiltoniano:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j + \sum_i \mu_i S_i \quad (6.33)$$

donde el primer término de la ecuación es la energía asociada con los enlaces y el segundo término es el potencial químico que funciona cuando el átomo A prefiere sitios específicos en el cristal.

¹ A. Bosenick, M.T. Dove, E.R. Myers, E.J. Palin, C.I. Sainz-Díaz, B.S. Guiton, M.C. Warren, M.S. Craig, S.A.T. Redfern, *Mineral Mag.* **65**, 193 (2001).

² E.J. Palin, M.T. Dove, S.A.T. Redfern, A. Bosenick, C.I. Sainz-Díaz, M.C. Warren *Phys. Chem. Miner.* **28**, 534 (2001).

³ E. J. Palin, M.T. Dove, A. Hernández-Laguna, C.I. Sainz-Díaz. *Am. Mineral.* **89**, 164 (2004).

⁴ M.C. Warren, M.T. Dove, E.R. Myers, A. Bosenick, E.J. Palin, C.I. Sainz-Díaz, B.S. Guiton, S.A.T. Redfern. *Mineral. Mag.* **65**, 221 (2001).

Capítulo 7.

Propiedades Elásticas Cristalinas.

7.1 Introducción.

En este capítulo vamos a profundizar en el comportamiento elástico de los minerales, para ello explicaremos, de forma general, las magnitudes de tensión, deformación y constantes elásticas de un material, cómo se calculan y qué información se pueden obtener de ellas, sometiendo los minerales a presión junto con su comportamiento a través de ecuaciones de estado. Del mismo modo, estudiaremos la propagación de las ondas de longitud de onda larga en los minerales.

7.2 Tensor de tensiones.

Tensión Generalizada.

La Tensión es una generalización del concepto de presión, ésta consiste en aplicar la unidad de fuerza perpendicular a la unidad de área. En cambio, en el caso de la tensión la fuerza puede ser aplicada con un ángulo relativo a la unidad de área. De esta forma mientras la presión es un escalar que no actúa en ninguna dirección especial, la tensión puede ser definida mediante dos vectores: uno que indica la dirección de la fuerza y otro

que indica la orientación del área en el cual la fuerza actúa. Además en el caso de los sólidos anisotrópicos la orientación del sólido también debe ser definida.

Tensión.

Un cuerpo sobre el que actúan fuerzas externas está en estado de tensión. Si consideramos un elemento de volumen ubicado en un cuerpo tensionado, nosotros podemos reconocer dos tipos de fuerza actuando:

1. Las fuerzas del cuerpo, como la gravedad, que actúa sobre todos los elementos del cuerpo y cuyas magnitudes son proporcionales al volumen (masa o materia) del elemento.
2. Fuerzas que se ejercen en la superficie del elemento por el material alrededor de él, estas fuerzas son proporcionales al área de la superficie del elemento, siendo la fuerza por unidad de área la “tensión”.

La magnitud de las fuerzas actuando sobre el área δA es δF . Entonces la magnitud de la tensión normal promediada actuando sobre el área será:

$$\bar{\sigma} = \delta F / \delta A \quad (7.1)$$

Podemos entonces definir la tensión normal como el límite de $\bar{\sigma}$ cuando la δA tiende a cero:

$$\sigma = \lim_{\delta A \rightarrow 0} \left(\frac{\delta F}{\delta A} \right) \quad (7.2)$$

Tensión Homogénea.

Nosotros consideramos aquí solamente estados en los que se cumplan: 1. la tensión es homogénea por todo el cuerpo; 2. todas las partes del cuerpo están en equilibrio estático; y 3. No existen fuerzas en el cuerpo (como la gravedad), ni rotaciones.

Así si consideramos un cubo (Figura 1) cuyos lados son paralelos a los ejes ‘x’, ‘y’ y ‘z’; y se transmite una fuerza por cada cara del cubo desde fuera hacia dentro, la tensión transmitida a través de cada cara puede ser dividida en tres componentes paralelos a los ejes coordenados del sistema. La tensión que se ejerce sobre la cara que corta al eje z se descompone en tres componentes σ_{zx} , σ_{zy} y σ_{zz} , donde el primer índice nos indica la posición de la cara y el segundo la componente de la tensión. Cuando la tensión es homogénea la fuerza ejercida a través de las caras debe ser igual y opuesta a la enseñada en la figura 1. Aquí tenemos que σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} son los componentes normales de tensión y σ_{xy} , σ_{xz} , etc son los componentes de cizalla. Todos ellos se definen matemáticamente mediante

un tensor de segundo orden, con el siguiente criterio de signos: si los componentes normales del tensor son positivos, esto implica a una tensión tractora, si en cambio el signo de estos componentes es negativo, entonces es una tensión compresora.

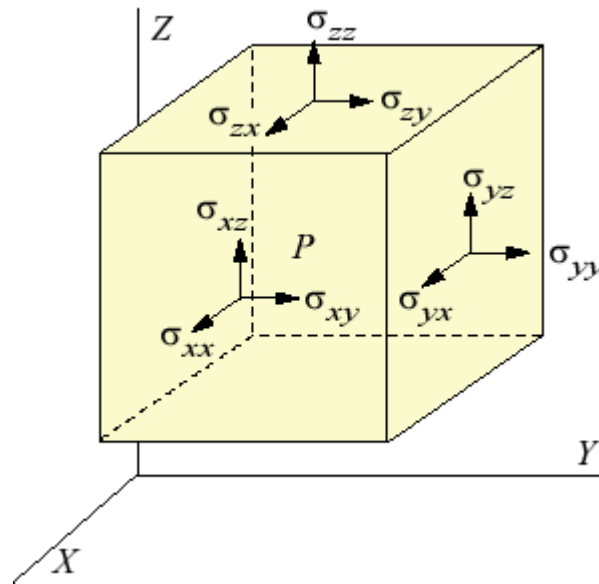


Figura 1. Fuerzas en las caras de un cubo de un cuerpo homogéneamente tensionado.

Este tensor de tensiones puede ser escrito matemáticamente como:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

donde por la condición del equilibrio estático que debe cumplir el cuerpo cuando se le aplica una tensión homogénea, los componentes $\sigma_{xy} = \sigma_{yz}$, etc..., con lo que en realidad el tensor de tensiones está compuesto por seis componentes.

Este tensor puede diagonalizarse, obteniendo tres valores propios y sus correspondientes vectores propios, de tal manera que el tensor de tensiones puede ser representado mediante el elipsoide de tensión. La superficie del elipsoide de tensión es la localización de los puntos dibujados por los vectores de tensión que actúan pasando a través de un punto de todos los posibles planos al centro del elipsoide. Los ejes principales del elipsoide se conocen como tensiones principales,.

7.3 Tensor de deformaciones.

Deformación.

Cuando existen fuerzas aplicadas en un cristal los átomos cambian sus posiciones relativas, y el cristal puede comprimirse o extenderse a estos cambios lo que se conoce como deformación. Cuando hablamos de deformación siempre imaginamos una extensión, compresión o una cizalla en un cuerpo. Así la extensión puede ser entendida si tomamos una cuerda de longitud l y se deforma hasta una longitud l' (Figura 2)

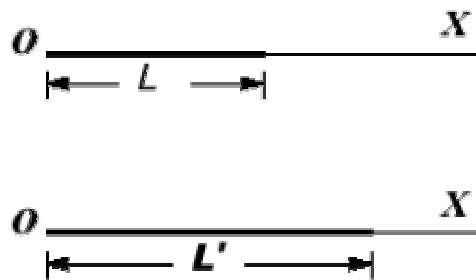


Figura 2. Deformación en una cuerda.

Así podemos definir la extensión (e) de la cuerda como:

$$e = \frac{l' - l}{l} \quad (7.3)$$

o dicho de otra manera e es el cambio de longitud que existe desde la longitud original, por unidad de longitud original. Para una deformación normal infinitesimal (7.3) se expresa como:

$$de = \frac{dl}{l}$$

integrando desde la longitud inicial l a la final l' obtenemos:

$$e = \int_l^{l'} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l'}{l}$$

que se conoce como deformación verdadera, natural o logarítmica. Sin embargo, usualmente se toma la deformación nominal o de ingenieros como (7.3) que son aproximadamente iguales para pequeñas deformaciones. Este cambio tendrá signo positivo cuando se alargue la longitud de la cuerda y negativo cuando se acorte. También existe otro tipo de deformación, cuando existe un cambio en el ángulo entre dos líneas en un cuerpo entonces podemos decir que el cuerpo se distorsiona. Si observamos la figura 3 vemos cómo las líneas perpendiculares OP y OR están en un estado sin deformar, siendo las $O'P'$ y $O'R'$ las posiciones de las correspondientes líneas en un estado deformado.

Entonces podemos definir la deformación de cizalla γ asociada a estas dos direcciones en el punto O como:

$$\gamma = \tan\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \quad (7.4)$$

donde θ es el ángulo entre $O'P'$ y $O'R'$ en el estado deformado.

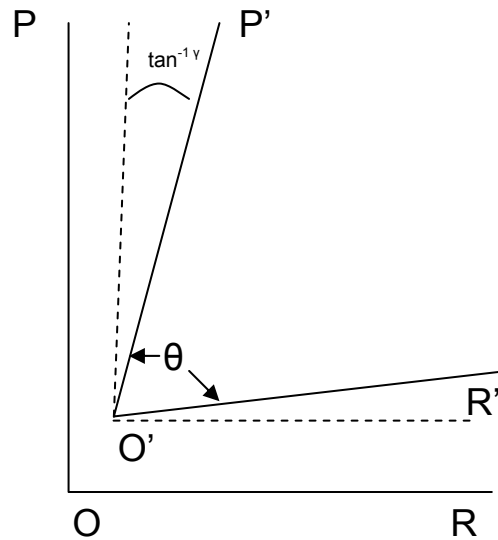


Figura 3. Deformación de cizalla.

Deformación infinitesimal.

La distorsión de un cuerpo puede ser descrita por el desplazamiento de cada punto del cuerpo desde el sitio que ocupaba en el estado sin distorsión al sitio deformado.

Si nos limitamos a dos dimensiones y elegimos un origen fijado en el espacio (O) como el de la figura 4, consideremos el segmento sin deformar PQ, donde tenemos que P es un punto con coordenadas (x_1, x_2) en el estado sin deformar, el cual, cuando se produce la deformación del cuerpo se mueve al punto P' (siendo el desplazamiento del punto P el vector PP') y la coordenadas de P' son (x_1+u_1, x_2+u_2) .

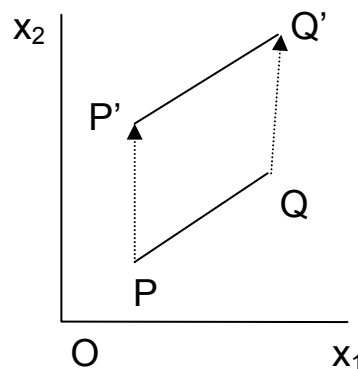


Figura 4. Deformación infinitesimal.

Consideramos el punto Q con coordenadas (x_1+dx_1, x_2+dx_2) infinitesimalmente cerca de P en el estado sin deformar, entonces después de la deformación Q se desplaza a Q', pero en el cuerpo deformado el desplazamiento de Q no será exactamente igual que el de P. El desplazamiento de Q a Q' tiene por componentes (u_1+du_1, u_2+du_2) y podemos escribir las diferenciales de u_1 y u_2 como:

$$du_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} dx_2 \quad (7.5)$$

$$du_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} dx_2 \quad (7.6)$$

definiendo las cuatro cantidades con respecto al punto P,

$$e_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad e_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial x_2}, \quad e_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial x_2}, \quad e_{21} = \frac{\partial u_2}{\partial x_1}$$

Las expresiones (7.5) y (7.6) las podemos escribir de forma compacta como la siguiente ecuación tensorial:

$$du_i = e_{ij} dx_j \quad (j = 1,2) \quad (7.7)$$

donde se utiliza la convención de Einstein¹ para los tensores, siendo du_i y dx_j vectores y e_{ij} un tensor de segundo orden.

Veamos cual es el significado físico de los distintos valores de e_{ij} infinitesimales. Para ello seguiremos el proceso de la distorsión de un elemento rectangular en la figura 5.

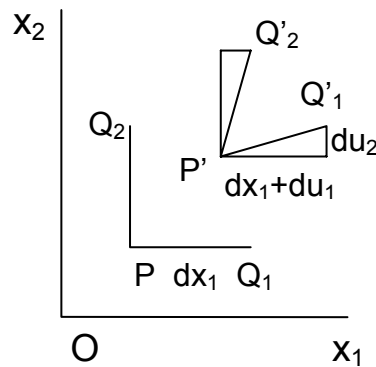


Figura 5. Deformación de un elemento de línea paralelo a un eje.

Si tomamos dos posiciones distintas del vector PQ, la primera paralela al eje Ox_1 (PQ_1) y otra paralela al eje Ox_2 (PQ_2) y deformamos el elemento rectangular, tenemos que para el segmento PQ_1 la $dx_2=0$ y deformamos hasta $P'Q_1'$, la ecuación (7.5) y (7.6) se escriben como:

$$du_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} dx_1 = e_{11} dx_1 \quad (7.8)$$

$$du_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} dx_1 = e_{21} dx_1 \quad (7.9)$$

así podemos decir que e_{11} mide la extensión por unidad de longitud de PQ_1 a lo largo del eje Ox_1 , mientras que por ser deformaciones infinitesimales $e_{21} = \frac{du_2}{dx_1} = \text{tag } Q_1 P' Q'_1$, ya que a deformaciones infinitesimales la tangente coincide con el ángulo y por tanto el e_{21} mide la rotación en contra de las agujas del reloj de PQ_1 . De una forma similar podemos probar que e_{22} es el cambio de longitud por unidad de longitud de PQ_2 y e_{12} mide la rotación en el sentido de las agujas del reloj de PQ_2 .

Aunque esto es así, el tensor e_{ij} no es completamente satisfactorio para la medida de la deformación, porque en este tensor es posible que existan componentes distintos de cero en el estado en el que el cuerpo está sin deformar. Para ilustrar este efecto consideramos la rotación de un cuerpo rígido con un cierto ángulo pequeño ω como se aprecia en la figura 6.

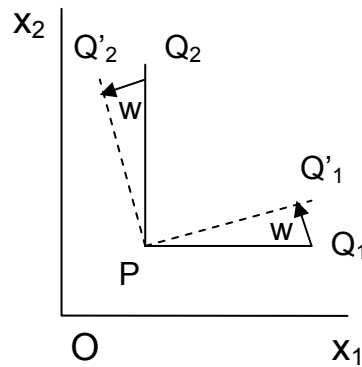


Figura 6. Rotación de un cuerpo rígido con un cierto ángulo pequeño ω .

En este caso nosotros tendremos que $e_{11} = e_{22} = 0$, pero $e_{12} = -\omega$ y $e_{21} = \omega$. Luego tendremos un tensor de deformación no nulo en un cuerpo no deformado, simplemente rotado, por lo tanto para eliminar este efecto no deseado del tensor de deformación e_{ij} , nosotros expresamos el tensor como una suma de un tensor antisimetrizado y uno simetrizado, como:

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) + \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \quad (7.10)$$

Ahora $\omega_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji})$ mide la rotación enseñada en la figura 6, y $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji})$ es definida como la deformación pura.

En la figura 7 podemos observar gráficamente la interpretación de la ecuación (7.10).

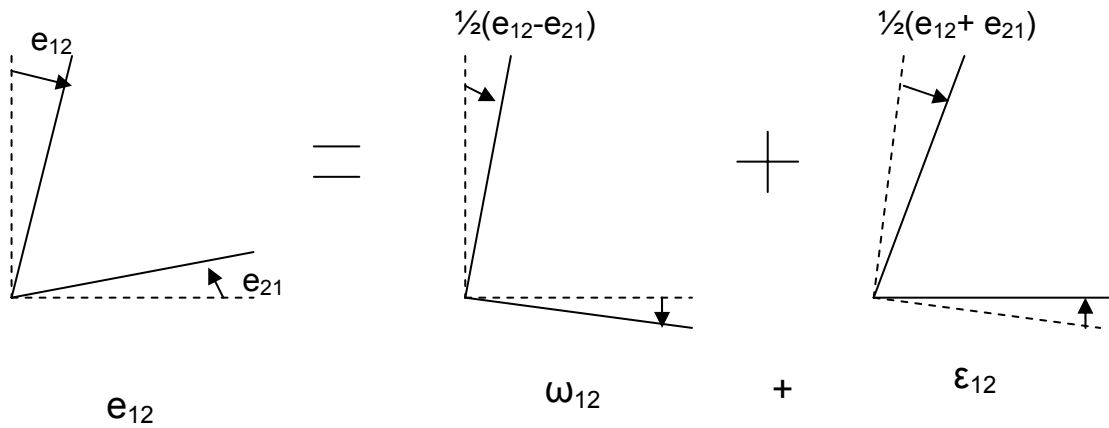


Figura 7 Interpretación gráfica de la ecuación (7.10).

Este mismo proceso se puede generalizar para cuerpos en tres dimensiones, ahora el desplazamiento tendrá tres componentes $\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3)$, así como la posición $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$, estos vectores son usados para definir un tensor de nueve componentes e_{ij}

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (7.11)$$

siendo el tensor de deformación definido por la parte simétrica de e_{ij} :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \quad (7.12)$$

que desarrollada en términos matriciales:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} + e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{bmatrix}$$

En esta representación de la deformación los componentes de la diagonal del tensor ε_{ij} son los cambios de longitud por unidad de longitud de las líneas paralelas a los ejes de referencia, llamando a estas deformaciones, deformaciones de tensión. Los componentes de fuera de la diagonal son medidas de la deformación de cizalla y en este caso ε_{13} es un promedio del cambio del ángulo entre dos líneas originalmente paralelas a los ejes Ox_1 y Ox_3 .

Deformación Homogénea.

Se dice que un cuerpo esta deformado homogéneamente si la distorsión es la misma para todos los puntos del cuerpo. Entonces e_{ij} será constante en las ecuaciones (7.7) y (7.11) o sea independientes de la posición en el cuerpo. Por tanto mediante integración de la ecuación:

$$du_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j = e_{ij} dx_j \quad (7.13)$$

obtenemos
$$u_i = (u_0)_i + e_{ij} x_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (7.14)$$

que es la ecuación que representa la deformación homogénea, donde los desplazamientos son funciones lineales de las coordenadas de posición.

La constante $(u_0)_i$ representa la translación del cuerpo, este término puede ser substraído del término de desplazamiento, quedando solamente el desplazamiento:

$$x'_i - x_i = e_{ij} x_j \quad (7.15)$$

donde x'_i son las coordenadas nuevas (referidas a los ejes que han sido trasladados por $(u_0)_i$, pero no rotados) del punto original x_i . Si desarrollamos la ecuación (7.15) obtenemos la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} x'_1 &= (1 + e_{11})x_1 + e_{12}x_2 + e_{13}x_3 \\ x'_2 &= e_{21}x_1 + (1 + e_{22})x_2 + e_{23}x_3 \\ x'_3 &= e_{31}x_1 + e_{32}x_2 + (1 + e_{33})x_3 \end{aligned} \quad (7.16)$$

La forma dentro de la cual una línea o superficie cuya ecuación es $f(x_1, x_2, x_3) = 0$ es deformada puede ser determinada resolviendo la ecuación (7.15) para x'_1 , x'_2 , y x'_3 en términos de x_1 , x_2 y x_3 , substituyendo estos valores en la ecuación (7.16).

Propiedades de la deformación homogénea:

1. Las líneas rectas permanecen como tales y en general son giradas y estiradas o contraídas. Además, todas las líneas rectas orientadas en una misma dirección empiezan a ser giradas con el mismo ángulo y estiradas o contraídas con la misma proporción. De igual forma le ocurre a los planos.
2. Una esfera es deformada a un elipsoide. El elipsoide de deformación proviene de la deformación de una esfera de radio 1.
3. Los ejes del elipsoide de deformación son llamados ejes principales y provienen de tres diámetros mutuamente perpendiculares de la esfera unidad.

En general, los ejes principales también son girados por la deformación. Una deformación que deje sin girar los ejes principales se la conoce como una deformación pura. Una manera típica de estudiar una deformación será dividirla en dos etapas: una

primera etapa donde los ejes principales sufren una deformación pura y una segunda etapa donde estos ejes sufren la rotación hasta llegar a su posición final.

7.4 Elasticidad.

7.4.1. Introducción.

Entender la elasticidad implicada en la formación de minerales es uno de los requisitos más importantes para lograr interpretar la información sísmica del interior de la tierra o como afecta a minerales de la corteza terrestre. La elasticidad de muchos minerales puede ser determinada a partir de la estructura cristalina, relacionando las propiedades elásticas de los minerales con su composición y estructura cristalina. Además, podemos averiguar cómo varían estas estructuras con diferentes condiciones de presión y seremos capaces de *predecir* cómo se comportará el mineral en el interior de la tierra.

Podemos medir la elasticidad de un mineral relacionando los dos conceptos anteriormente explicados como son el concepto de tensión y deformación de un cuerpo. Así podemos decir que la deformación de un material depende de la tensión aplicada en él. Las ecuaciones tensoriales que relacionan los tensores de deformación y de tensión para un tipo de material se las conoce como ecuaciones constitutivas.

En esta sección desarrollaremos la teoría lineal de la elasticidad, la cual solamente es aplicable a pequeñas deformaciones de los minerales, como por ejemplo las deformaciones infinitesimales que pueden producir las ondas sísmicas, siendo un campo de la aplicación de esta teoría.

7.4.2. Tensor de constantes elásticas. Ley de Hooke generalizada. Notación de Voight.

Un cuerpo sólido cambia su forma cuando está sujeto a una tensión. Si proporcionamos al cuerpo una tensión que esté por debajo del conocido como límite elástico, entonces el cuerpo volverá a su forma original cuando la tensión sea retirada. La ley de Hooke nos dice que, para tensiones lo suficientemente pequeñas, la deformación es proporcional a la tensión aplicada.



Figura 8. Extensión de un cuerpo.

Por ejemplo, si suponemos una barra de un sólido isotrópicoⁱ como el de la Figura 8, donde se le aplica una tensión pura de extensión, σ (ver sección 7.1). De esta forma la barra sufre una deformación longitudinal con valor $\Delta l/l$ donde Δl es el incremento en longitud y l es la longitud original. Así podemos escribir la ley de Hooke como:

$$\varepsilon = s\sigma \quad (7.17)$$

donde s es una constante conocida como las constantes de susceptibilidad elástica (elastic compliance constant). Otra manera común de expresar la ecuación (7.17) es:

$$\sigma = c\varepsilon \quad c = 1/s \quad (7.18)$$

donde c son las constantes de rigidez (*stiffness*) o constantes elásticas.

Si generalizamos estas definiciones y como ya hemos visto en la sección 7.2 y 7.3, la tensión y la deformación son definidas mediante un tensor de segundo orden. Así, si aplicamos una tensión homogénea σ_{ij} a un cristal, cada componente de la deformación homogénea resultante ε_{ij} estará relacionado con todos los componentes de la tensión. Así por ejemplo:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} = & s_{1111}\sigma_{11} + s_{1112}\sigma_{12} + s_{1113}\sigma_{13} + \\ & + s_{1121}\sigma_{21} + s_{1122}\sigma_{22} + s_{1123}\sigma_{23} + \\ & + s_{1131}\sigma_{31} + s_{1132}\sigma_{32} + s_{1133}\sigma_{33} \end{aligned}$$

junto a ocho ecuaciones similares para los otros ocho componentes del tensor ε_{ij} .

La ley de Hooke generalizada pueden ser por tanto expresada como:

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (7.19)$$

o por

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (7.20)$$

donde c_{ijkl} son las 81 componentes de las constantes elásticas.

Para asignarle un significado físico al tensor c_{ijkl} de la ecuación (7.20) nosotros debemos imaginar un conjunto de tensiones aplicadas en un cristal y elegir un camino donde todos los componentes de la deformación excepto el componente normal desaparezca, esto se cumple cuando:

$$\sigma_{ij} = c_{ij12}\varepsilon_{12} + c_{ij21}\varepsilon_{21} = (c_{ij12} + c_{1j21})\varepsilon_{12}$$

ⁱ Material que posee las mismas propiedades independientemente de la dirección por la que se midan.

De esta forma nosotros igualamos a uno la pareja de coeficientes que siempre se dan juntos y por lo tanto, en general:

$$c_{ijkl} = c_{ijlk} \quad (7.21)$$

Por otro lado, si hubiese una tensión uniaxial paralela al eje Ox_3 los componentes de la tensión estarían dados por $\sigma_{12} = c_{1233}\epsilon_{33}$ $\sigma_{21} = c_{2133}\epsilon_{33}$, por la definición dada de los componentes del tensor de tensiones $\sigma_{12} = \sigma_{21}$, entonces $c_{1233} = c_{2133}$ y podemos decir que:

$$c_{ijkl} = c_{jikl} \quad (7.22)$$

De esta manera las ecuaciones (7.21) y (7.22) reducen el número de componentes c_{ijkl} independientes de 81 a 36.

Además los efectos de la simetría sobre el cristal también reducen dichos componentes, de esta forma los diferentes sistemas cristalinos van a poseer diferentes componentes en la matriz de constantes elásticas, siendo el sistema triclinico el que posee más términos por averiguar (21) y el sistema cúbico el que posee menos (3).¹

Notación de Voight.

La simetría de los tensores de cuarto orden s_{ijkl} y c_{ijkl} poseen simetría en los dos primeros y en los dos últimos índices, así como los tensores de tensión y deformación, por lo que, mediante la notación de Voight¹, es posible simplificar la notación de estos tensores, pasando de dos índices a uno en el caso de tensores de tensión y de deformación.

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{bmatrix}$$

De tal manera que la notación tensorial de dos índices se pueda expresar en notación vectorial de uno. En el caso de los tensores de cuarto orden s_{ijkl} y c_{ijkl} los dos primeros índices son abreviados de la misma manera que los de segundo orden, y los últimos dos índices son abreviados de la misma forma, de tal manera que la notación tensorial de cuatro índices se puede expresar en notación matricial de dos índices, siguiendo el siguiente esquema:

Notación tensorial	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
Notación matricial	1	2	3	4	5	6

Al mismo tiempo factores de 2 y 4 son introducidos como siguen:

$$s_{ijkl} = s_{mn} \text{ cuando } m \text{ y } n \text{ sean } 1, 2 \text{ ó } 3.$$

$$2s_{ijkl} = s_{mn} \text{ cuando } m \text{ o } n \text{ sean } 4, 5 \text{ ó } 6.$$

$4s_{ijkl} = s_{mn}$ cuando ambos m y n sean 4, 5 ó 6.

Como ejemplo consideramos la ecuación (7.19) y escribimos los términos ε_{11} y ε_{23} en notación completa y en notación abreviada:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= s_{1111}\sigma_{11} + s_{1112}\sigma_{12} + s_{1113}\sigma_{13} + & \varepsilon_{23} &= s_{2311}\sigma_{11} + s_{2312}\sigma_{12} + s_{2313}\sigma_{13} + \\ &+ s_{1121}\sigma_{21} + s_{1122}\sigma_{22} + s_{1123}\sigma_{23} + & &+ s_{2321}\sigma_{21} + s_{2322}\sigma_{22} + s_{2323}\sigma_{23} + \\ &+ s_{1131}\sigma_{31} + s_{1132}\sigma_{32} + s_{1133}\sigma_{33}; & &+ s_{2331}\sigma_{31} + s_{2332}\sigma_{32} + s_{2333}\sigma_{33}; \end{aligned}$$

Notación completa.

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= s_{11}\sigma_1 + \frac{1}{2}s_{16}\sigma_6 + \frac{1}{2}s_{15}\sigma_5 + & \frac{1}{2}\varepsilon_4 &= \frac{1}{2}s_{41}\sigma_1 + \frac{1}{4}s_{46}\sigma_6 + \frac{1}{4}s_{45}\sigma_5 + \\ &+ \frac{1}{2}s_{16}\sigma_6 + s_{12}\sigma_2 + \frac{1}{2}s_{14}\sigma_4 + & &+ \frac{1}{4}s_{46}\sigma_6 + \frac{1}{2}s_{42}\sigma_2 + \frac{1}{4}s_{44}\sigma_4 + \\ &+ \frac{1}{2}s_{15}\sigma_5 + \frac{1}{2}s_{14}\sigma_4 + s_{13}\sigma_3; & &+ \frac{1}{4}s_{45}\sigma_5 + \frac{1}{4}s_{44}\sigma_4 + \frac{1}{2}s_{43}\sigma_3; \end{aligned}$$

Notación abreviada.

En general, por tanto la ecuación (7.19) puede ser tomada de una forma abreviada como:

$$\varepsilon_i = s_{ij}\sigma_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (7.23)$$

Para las constantes elásticas c_{ijkl} no son necesarios añadir ningún factor (2 ó 4) por eso podemos escribir directamente:

$$c_{ijkl} = c_{mn} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3; m, n = 1, \dots, 6) \quad (7.24)$$

siendo la ecuación general de la forma:

$$\sigma_i = c_{ij}\varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (7.25)$$

Por último, escribiremos en forma abreviada la matriz de susceptibilidades elásticas (s_{ij}) y la matriz de constantes elásticas (c_{ij}).

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \quad (7.26)$$

7.4.3. Cálculo de las propiedades elásticas.

7.4.3.1 Introducción.

Existen diversos métodos para encontrar la matriz de constantes elásticas de un mineral, entre los métodos experimentales destaca el método de la propagación de un pulso a través de un material con un aparato similar al de la Figura 9.

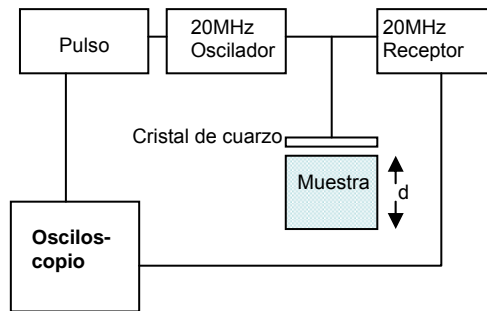


Figura 9. Método para la medida de constantes elásticas.ⁱⁱ

En él se mide la velocidad de las ondas acústicas (transversal y longitudinal) en varias orientaciones del cristal hasta obtener la matriz de constantes elásticas.² (Ver apartado 7.4)

En cuanto a métodos teóricos, en este apartado haremos mención a tres:

1. Cálculo de las constantes elásticas mediante desplazamientos finitos. En esencia este método se basa en realizar pequeñas deformaciones en un cristal previamente optimizado, y calcular las tensiones producidas por cada deformación aplicada y de esta forma aplicando la ecuación (7.25) obtener las constantes elásticas.
2. Cálculo deformación-energía. Este método se basa en calcular la energía electrónica total de un sistema inicial y las variaciones producidas por diferentes deformaciones.
3. Cálculo de las constantes elásticas mediante la teoría de Respuesta lineal (*Linear-Response*). Donde las frecuencias normales aplicadas a desplazamientos microscópicos de iones en un cristal (como, por ejemplo, frecuencias fonónicas) están relacionadas con la respuesta lineal electrónica del cristal no distorsionado y las constantes elásticas pueden ser vistas como frecuencias normales asociadas con deformación homogénea (como, por ejemplo, distorsiones macroscópicas del cristal).

7.4.3.2 Cálculo de las constantes elásticas mediante desplazamientos finitos.

Las constantes elásticas de un material pueden ser determinadas mediante el cálculo directo de la tensión (σ), ya que esta está directamente relacionada con la deformación (ϵ) mediante la ley de Hooke generalizada descrita en el apartado 7.4.2.

Esta técnica de cálculo ha sido ampliamente descrita en los últimos años para todo tipo de materiales desde compuestos metálicos^{3,4,5}, semiconductores⁶ o minerales^{7,8}.

ⁱⁱ Una onda acústica es lanzada dentro de la muestra aplicando un pulso eléctrico al cristal de cuarzo, el cuarzo más tarde detecta la onda reflejada desde el lado opuesto de la muestra, el tiempo en el que transcurre esos dos acontecimientos es medido con el osciloscopio proporcionando la velocidad acústica y la constante elástica.

De esta forma nosotros podemos calcular las tensiones mediante una serie de deformaciones pequeñas de la celda unidad previamente optimizada.

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

Para explicarlo de una forma sencilla usaremos un cristal cúbico, el cual posee solamente 3 constantes elásticas independientes, c_{11} , c_{12} y c_{44} (en notación de Voigt). Partiendo de la estructura relajada del mineral sin deformar se procede a deformarlo mediante un estiramiento o estrechamiento a lo largo de uno de los ejes cristalográficos. Así obtenemos una red deformada (siendo sus vectores de red notados como \mathbf{a}') que es usada para determinar las constantes elásticas relacionándola con la red sin deformar (\mathbf{a}) mediante $\mathbf{a}' = (\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{a}$, donde \mathbf{I} es la matriz identidad y $\boldsymbol{\varepsilon}$ es el tensor de deformación:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} e & \frac{e}{2} & 0 \\ \frac{e}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.27)$$

una vez aplicada la deformación volveremos a relajar los iones que hay en el interior de la celda para que se distribuyan de la manera más estable posible, pero no los parámetros de la celda (volumen constante). De esta manera calculamos la tensión producida por dicha deformación y podremos averiguar el valor de las constantes elásticas c_{11} , c_{12} y c_{44} implicadas en este sistema usando la ley de Hooke generalizada de la siguiente forma:

$$\sigma_{xx} = c_{11}e, \quad \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = c_{12}e, \quad \sigma_{yz} = c_{44}e, \quad \text{y} \quad \sigma_{zx} = \sigma_{xy} = 0.$$

Lo normal es que para realizar el proceso anteriormente descrito se calculen varias deformaciones positivas y negativas del cristal sin deformar haciendo una tabla de valores de tensiones calculadas y deformaciones aplicadas y ajustando estos datos mediante mínimos cuadrados como se puede observar para uno de nuestros minerales en la figura 10.

Para el sistema cúbico sólo se necesitarán 12 cálculos mediante este método para calcular sus 3 constantes elásticas. En cambio, para sistemas cristalinos complejos (monoclínico y triclínico) el número de cálculos a realizar para la obtención de la matriz de constantes elásticas es el doble para poder calcular las 13 constantes elásticas del sistema monoclínico y las 21 del sistema triclínico.

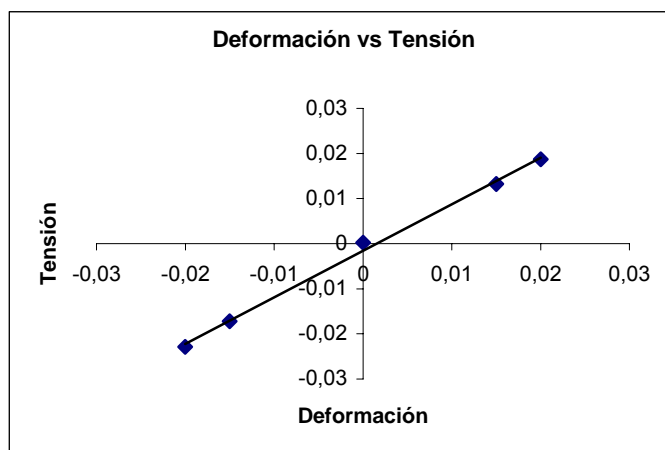


Figura 10. Cálculo mediante regresión lineal de la c_{11} de la moscovita. $r^2=0.998$

7.4.3.3 Cálculo de las constantes elásticas usando la energía total del sistema.

Este es un método que nos permite calcular las constantes elásticas (C_{ij}) del cristal mediante cálculos de la energía electrónica total.^{9,10} Normalmente se obtiene primero la energía mínima del cristal sin deformar, aplicando posteriormente deformaciones pequeñas de la forma $\mathbf{a}' = (\mathbf{I} + \boldsymbol{\epsilon})\mathbf{a}$ donde \mathbf{a} son los vectores de red del cristal sin deformar y \mathbf{a}' son los vectores de red una vez aplicada la deformación, \mathbf{I} es la matriz identidad y $\boldsymbol{\epsilon}$ es el tensor de deformación. Estas deformaciones proporcionan unos datos de energía total que pueden ser ajustados a una parábola (Figura 11), siendo las constantes elásticas derivadas desde la curvatura de la parábola. Existen muchas deformaciones que pueden ser usadas para determinar las C_{ij} , eligiendo aquellas que varíen lo mínimo posible el sistema cristalino.

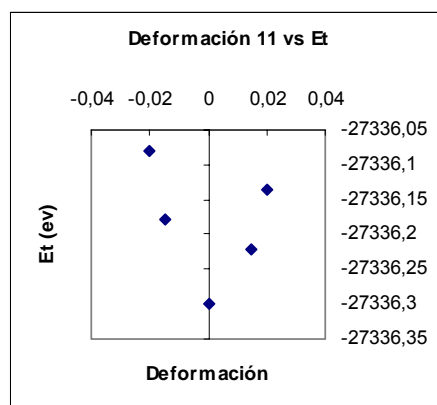


Figura 11. Parábola de la energía total del sistema vs la deformación de la C_{11} de la moscovita

Un procedimiento más general que incluye la presión dentro del cálculo de las constantes elásticas ha sido descrito por los autores G. V. Sin'ko y col.¹¹ y que nosotros

hemos usado para calcular algunas constantes elásticas de nuestros minerales como método de referencia, por ello pasamos ahora a describirlo con más detalle.

Se considera el cristal comprimido por una presión isotrópica P a la densidad ρ_1 . Esta presión produce una deformación pequeña y homogénea en el cristal de tal manera que si tuviésemos un punto marcado en el cristal sin deformar como \mathbf{R} después de la deformación estará situado en \mathbf{R}' , de tal forma que (7.16) puede ponerse como:

$$\bar{R}'_i = \sum_j (\delta_{ij} + \varepsilon_{ij}) \bar{R}_j \quad (7.28)$$

Para una deformación homogénea los parámetros ε_{ij} son constantes, independientes de \mathbf{R} , con $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ siendo los subíndices i y j componentes cartesianos, y δ_{ij} la delta de kronecker.

Si expandimos ahora la energía interna en serie de Taylor por unidad de masa del cristal con respecto al tensor de deformación lagrangiano¹²:

$$\eta_{ij} = \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_k \varepsilon_{ik} \varepsilon_{kj} \quad (7.29)$$

obtenemos:

$$E(\rho_1, \{\eta_{mn}\}) = E(\rho_1) + \frac{1}{\rho_1} \left(\sum_{ij} T_{ij} \eta_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \dots \right) \quad (7.30)$$

siendo T_{ij} los componentes del tensor de tensiones antes de la deformación.

$$T_{ij} = \rho_1 \left. \frac{\partial E(\rho_1, \{\eta_{mn}\})}{\partial \eta_{ij}} \right|_{\{\eta_{mn}=0\}} \quad (7.31)$$

así para una presión isotrópica inicial T_{ij} es:

$$T_{ij} = -P \delta_{ij} \quad (7.32)$$

y las constantes elásticas son:

$$C_{ijkl} = \rho_1 \left. \frac{\partial^2 E(\rho_1, \{\eta_{mn}\})}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right|_{\{\eta_{mn}=0\}} \quad (7.33)$$

Para calcular las constantes elásticas, los parámetros de deformación son especificados como una función de un parámetro de deformación infinitesimal (γ) desarrollando ε_{ij} en una serie de potencias, tal como:

$$\varepsilon_{ij} = s_{ij} \gamma + e_{ij} \gamma^2 + \dots \quad (7.34)$$

y así podemos describir la ecuación (7.30) en función de γ como:

$$E(\rho_1, \{\eta_{mn}\}) = E(\rho_1) + A\gamma + \frac{D}{2} \gamma^2 + \dots \quad (7.35)$$

siendo:

$$A = -\frac{P}{\rho_1} \sum_i s_{ii} \quad (7.36)$$

$$D = \frac{1}{\rho_1} \sum_{ijkl} C_{ijkl} s_{ij} s_{kl} - \frac{2P}{\rho_1} \sum_{ik} \left(e_{ik} \delta_{ik} + \frac{s_{ik}^2}{2} \right) \quad (7.37)$$

De esta forma podremos calcular la energía del cristal deformado como una función de γ para una presión isotrópica P y algunos coeficientes de deformación ϵ_{ij} escritos como la ecuación (7.34) y obtener una ecuación lineal para las constantes elásticas C_{ijkl} :

$$\sum_{ijkl} C_{ijkl} s_{ij} s_{kl} = 2P \sum_{ik} \left(e_{ik} \delta_{ik} + \frac{s_{ik}^2}{2} \right) + \rho_1 \left. \frac{\partial^2 E(\rho_1, \gamma)}{\partial \gamma^2} \right|_{\gamma=0} \quad (7.38)$$

donde el último término del segundo miembro se obtiene a partir del ajuste a una parábola de la energía en función de γ .

Todo este proceso se utiliza para calcular una constante elástica que proviene de una deformación del cristal, por supuesto para calcular las N constantes elásticas independientes necesitaremos N deformaciones independientes de la celda unidad y obtener un sistema de N ecuaciones lineales de la forma de la ecuación (7.38).

7.4.4. Módulo de Bulk y Compresibilidad.

El módulo de Bulk (B) es la medida de la rigidez de un cristal a cambios de volumen debidos a la presión o, visto de otro modo, es la energía que se necesitará para deformar el cristal de una manera determinada.

Existen diversas formas de definir el modulo de Bulk de las que destacamos:

$$B = -\frac{dp}{dV/V} \quad (7.39)$$

donde V es el volumen, 'p' es la presión y dV/V es la fracción de reducción del volumen. Esta ecuación también puede escribirse:

$$B = V \frac{d^2 U}{dV^2} \quad (7.40)$$

siendo U es la energía interna del sistema. Por otra parte, B se puede determinar a partir de las propiedades elásticas del sistema, tal como:

$$B = \frac{1}{s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{13} + s_{23})} \quad (7.41)$$

siendo las s_{ij} las susceptibilidades elásticas del cristal. Este es el procedimiento que nosotros llevamos a cabo para calcular el módulo de Bulk, después de calcular las constantes elásticas de nuestros minerales.

La compresibilidad es definida como la inversa del módulo de bulk:

$$K = \frac{1}{B} \quad (7.42)$$

7.5. Estudio de la presión en minerales.

Otro camino para estudiar la elasticidad en los minerales puede ser observando cómo son afectados cuando los sometemos a una presión externa. De esta forma podremos, por ejemplo, entender mejor cómo se propagan las ondas elásticas por los minerales, abriéndose ante nosotros una forma de comprender los procesos sísmicos¹³. Así el comportamiento de los materiales de la Tierra a alta presión es de gran importancia para comprender su estructura, dinámica y origen. Además, del rango de condiciones que existe en la Tierra, la presión es uno de los factores que más afecta a las propiedades físicas de los minerales.

Por estas razones en los últimos años se han desarrollado diversos métodos basados en cálculos ab initio siendo un complemento ideal en el laboratorio, ya que suplen aquella información que es difícil de obtener mediante medidas experimentales.

La presión hidrostática que sufren los diferentes minerales de la Tierra en función de la profundidad a la que estén puede ser vista en la figura 12.

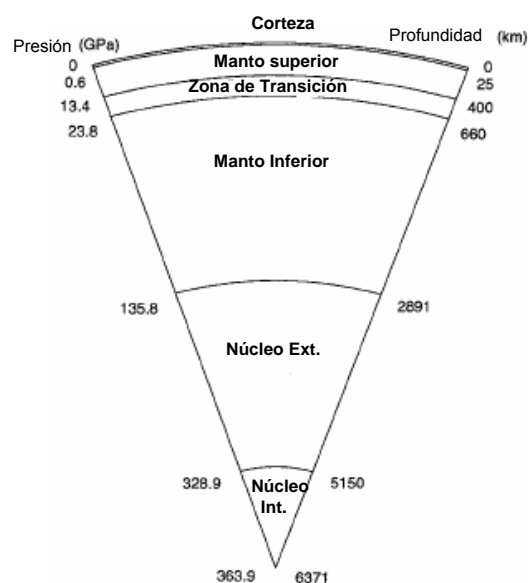


Figura 12. Estructura esquemática del interior de la Tierra.

La introducción de una presión hidrostática en un cálculo ab initio se realiza añadiendo un valor a los términos de la diagonal del tensor de tensiones como se indica en la formula siguiente:

$$\sigma = \begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \quad (7.43)$$

siendo la presión negativa por convenio (tensiones compresoras negativas y tractoras positivas), también es posible de una forma similar realizar otro tipo de tensiones en un mineral como son por ejemplo:

una presión uniaxial $\begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ a lo largo de alguno de los ejes cristalográficos.

O una biaxial $\begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$, etc....

7.6. Ecuaciones de estado.

Las ecuaciones de estado (EoS) son ecuaciones constitutivas para sistemas hidrostáticos que describe el estado de agregación de la materia como una relación funcional entre la temperatura, la presión, el volumen, la densidad, la energía interna y posiblemente otras funciones de estado asociadas con la materia. Las ecuaciones de estado son útiles para describir las propiedades de los fluidos, mezclas y sólidos.

También es importante comentar que las ecuaciones de estado no poseen una base termodinámica absoluta para determinar de forma correcta la EoS de los sólidos. Por tanto todas las EoS que han sido desarrolladas y son ampliamente usadas son en base a un número de suposiciones. La validez de dichas suposiciones puede ser solamente juzgada en términos de la reproducción de los datos experimentales para el volumen o la elasticidad.

Las medidas de las EoS son normalmente parametrizadas mediante el módulo de Bulk (7.38) y sus derivadas con respecto a la presión evaluadas a $P = 0$:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (7.44)$$

$$B'' = \frac{\partial^2 B}{\partial P^2} \quad (7.45)$$

Esta $P = 0$ (equivalente a la presión que existe en el laboratorio) son notadas con el subíndice '0'. Así:

$$B_0 = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad B''_0 = \left(\frac{\partial^2 B}{\partial P^2} \right)_{P=0}$$

todo ello trabajando en un ambiente isotérmico.

La relación existente entre el módulo de Bulk isotérmico (B_T) y el modulo de Bulk adiabático (B_S) que describe la compresión en un sistema cerrado térmicamente a entropía constante es dado por:

$$B_S = B_T(1 + \alpha\gamma T) \quad (7.46)$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica del volumen y γ es el parámetro de Gruneisen.

Ecuaciones de Estado isotérmicas.

Murnaghan¹⁴. Esta ecuación puede ser obtenida con la suposición de que el módulo de Bulk varía linealmente con la presión, sacando una relación P-V del tipo:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad \text{o} \quad P = \frac{B_0}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (7.47)$$

es frecuente usar $B'=4$ (Ref.¹⁵) para obtener la EoS de Murnaghan.

Birch-Murnaghan¹⁶. Es sin duda una de las más usadas, se basa en suponer que la energía de deformación de un sólido puede ser expresada como una serie de Taylor de la deformación finita ' f '. Existen muchas definiciones distintas de ' f ' cada una de las cuales conduce a diferentes relaciones entre la P y el V. La ecuación de Birch-Murnaghan está basada en la deformación Euleriana.

$$f_E = \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right] / 2 \quad (7.48)$$

Esta ecuación puede ser truncada en diferentes puntos de la serie de Taylor, de esta forma para un sistema a cuarto orden la EoS toma una forma del tipo:

$$P = 3B_0 f_E (1 + 2f_E)^{5/2} \left(1 + \frac{3}{2}(B'-4)f_E + \frac{3}{2} \left(B_0 B'' + (B'-4)(B'-3) + \frac{35}{9} \right) f_E^2 \right) \quad (7.49)$$

Deformación natural¹⁷. Se ha desarrollado a través de una medida de la deformación normal longitudinal:

$$f_N = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \quad (7.50)$$

y si una compresión hidrostática está actuando en el sistema entonces podemos escribir la ecuación (7.50) como:

$$f_N = \frac{1}{3} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (7.51)$$

Esto nos proporciona relaciones de presión-volumen, como en el caso anterior la ecuación puede estar truncada en un orden inferior.

La EoS a cuarto orden es:

$$P = 3B_0 \left(\frac{V_0}{V}\right) f_N \left(1 + \frac{3}{2}(B'-2)f_N + \frac{3}{2}(1 + B_0 B'' + (B'-2) + (B'-2)^2)f_N^2\right) \quad (7.52)$$

Vinet^{18,19} Esta última ecuación de estado surgió para representar la variación de volumen a compresiones muy altas $V/V_0 < 0.6$. Así, para sólidos simples y presiones muy altas esta EoS proporciona un mejor ajuste de las variaciones del volumen con la presión.

$$f_V = (V/V_0)^{1/3} \quad (7.53)$$

$$P = 3B_0 \frac{(1-f_V)}{f_V^2} \exp\left(\frac{3}{2}(B'-1)(1-f_V)\right) \quad (7.54)$$

¹ J.F.Nye. Physical Properties of Crystal. Oxford Science Publications. 1957.

² R. E. Newnham. Properties of Materials. Oxford University Press. 2005.

³ V. B. Deyirmenjian, V. Heine, M. C. Payne, V. Milman, R. M. Lynden-Bell, M. W. Finnis, Phys. Rev. B **52**, 15191 (1995).

⁴ M. Marlo, V. Milman, Phys. Rev. B **62**, 2899 (2000).

⁵ V. Milman, M. C. Warren, J. Phys.: Cond. Matt. , **13**, 5585 (2001).

⁶ B. B. Karki, S. J. Clark, M. C. Warren, H. C. Hsueh, G. J. Ackland, J. Crain, J. Phys.: Cond. Matt., **9**, 375 (1997).

⁷ B. B. Karki, L. Stixrude, S. J. Clark, M. C. Warren, G. J. Ackland, J. Crain, American Mineralogist, **82**, 635 (1997).

⁸ B. B. Karki, L. Stixrude, S. J. Clark, M. C. Warren, G. J. Ackland, J. Crain, American Mineralogist, **82**, 51 (1997)

⁹ M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein. Phys. Rev. B, **41**, 10311 (1990).

¹⁰ J. E. Osburn, M.J. Mehl, B. M. Klein. Phys. Rev. B, **43**, 1805 (1991).

¹¹ G. V. Sin'ko, N. A. Smirnov. J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 6989 (2002).

¹² D. C. Wallace. Thermodynamics of Crystals. Paperback. 1998.

¹³ B. B. Karki, L. Stixrude, R. M. Wentzcovith. Rev. Geophys. **39**, 507 (2001).

¹⁴ F. D. Murnaghan. Am. J. Math. **49**, 235, (1937).

¹⁵ T. J. B. Holland, R. Powell. J. Metamorph. Geol. **16**, 309 (1998).

¹⁶ F. Birch. Phys. Rev. **71**, 809, (1947).

¹⁷ J-P. Poirier, A. Tarantola, Phys. Earth Planet Int. **109**, 1 (1998).

¹⁸ P. Vinet, J. Ferrante, J.R. Smith, J.H. Rose, J. Phys. C: Solid State **19**, L467 (1986).

¹⁹ P. Vinet, J. Ferrante, J.H. Rose, J.R. Smith, J. Geophys. Res. **92**, 9319 (1987).

Capítulo 8.

Materiales y Métodos.

8.1 Introducción.

Anteriormente, en los capítulos teóricos hemos apuntado algunos de los programas que hemos usado en nuestras investigaciones acerca de la determinación estructural de filosilicatos 2:1 dioctaédricos. En este capítulo trataremos de explicar esquemáticamente qué pueden hacer estos programas, qué opciones tienen y de donde provienen.

En esta Tesis se han usado fundamentalmente cinco programas:

- SIESTA^{1,2,3,4,5,6}, es un programa que calcula la energía y la densidad electrónica en configuraciones nucleares fijas dentro de una celdilla unidad mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), cuya característica que lo diferencia del resto de este tipo de programas es el uso de los orbitales atómicos numéricos (NAO). Variando las posiciones de los átomos, y mediante las técnicas de minimización analíticas y numéricas se llega a obtener una configuración de átomos y/o moléculas en la celdilla unidad de mínima energía.
- ATOM⁷, es un programa de generación de los pseudopotenciales que usa SIESTA en sus cálculos.
- SIMPLEX⁸, es un programa de optimización de bases atómicas útiles para el SIESTA.
- OSSIA⁹ programa que simula el ordenamiento catiónico en función de la Temperatura usando el método de Monte Carlo.

- McClay¹⁰. Generación de distribuciones catiónicas aleatorias y cálculo de la proporción de parejas a 1º, 2º, 3º y 4º vecinos.
- Vibra. Utilidad del programa SIESTA para el cálculo de los modos normales de vibración.

8.2 SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms).

El Siesta es un paquete de programas que desarrolla cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular ab initio para moléculas y sólidos.

Una descripción de sus principales características podría ser:

- Es un programa que realiza los cálculos mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), usando la aproximación de la densidad local (LDA) o aproximación del Gradiente Generalizado (GGA).
- Utiliza la aproximación de los pseudopotenciales conservadores de la norma, y su forma no local mediante los proyectores de Kleinman-Bylander.
- Una de las características que lo diferencian del resto de programas de este tipo es el empleo de una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), ya que la mayoría usan ondas planas.
- Es un programa que escala la dificultad del cálculo con el número de átomos de una manera aproximadamente lineal, se dice que es de orden N , mientras que otros programas escalan a N^2 o N^4 , incluso a potencias superiores.
- Además, puede ser paralelizado, esto quiere decir que el mismo cálculo puede ser lanzado en varios ordenadores a la vez, haciendo que el tiempo de cálculo sea menor y las necesidades del cálculo también sean menores.

Con SIESTA podemos calcular las siguientes propiedades de nuestro sistema:

- Energías parciales y totales.
- Fuerzas atómicas.
- El Tensor de tensión.
- Momento dipolar eléctrico.
- Cargas de Mulliken.

- Densidad Electrónica.
- Bandas electrónicas.
- Frecuencias infrarrojo.

Una entrada para este programa la damos en la Figura 1

8.3 ATOM.

ATOM es un programa que permite generar los pseudopotenciales necesarios para los cálculos de SIESTA, sus características son:

- Realiza cálculos atómicos basados en la Teoría de DFT, para configuraciones electrónicas arbitrarias para todos los electrones (all-electron).
- Puede generar los pseudopotenciales con varias aproximaciones:
 - Pseudopotenciales originales de Kerker.¹¹
 - Pseudopotenciales originales de Hamann, Schluter, Chiang (HSC)¹²
 - Pseudopotenciales de Bachelet, Schluter.¹³
 - Pseudopotenciales de Bachelet, Hamann, Schluter¹⁴.
 - Pseudopotenciales de Troullier-Martins^{15,16}.
- Correcciones realizadas a los pseudopotenciales :
 - Corrección parcial de core¹⁷

Además el programa nos da un extenso conjunto de herramientas para visualizar los resultados y de esta forma poder ver si el pseudopotencial cumple las características mínimas de calidad que debe cumplir.

Una entrada de este programa puede verse en la Figura 2.

8.4 SIMPLEX.

Simplex es un programa de minimización numérica que permite variar los distintos parámetros de una base atómica de forma sistemática, de tal manera que se vaya reduciendo su energía en el proceso, siendo el resultado la base que nos proporcione la menor energía posible.

Su método consiste en escoger un conjunto de átomos o grupos atómicos pequeños del sistema a estudiar, puede ser desde un átomo hasta un pequeño “cluster”, y después hacer variar los valores de la base entre unos rangos prefijados, de tal manera que el proceso calculará dentro de este pequeño conjunto atómico la energía del sistema, variando los parámetros de la base, de tal manera que el proceso se para cuando el sistema no puede bajar más la energía y llegamos al mínimo de la hipersuperficie (Figura 3) de energía potencial formada por los parámetros de la base.

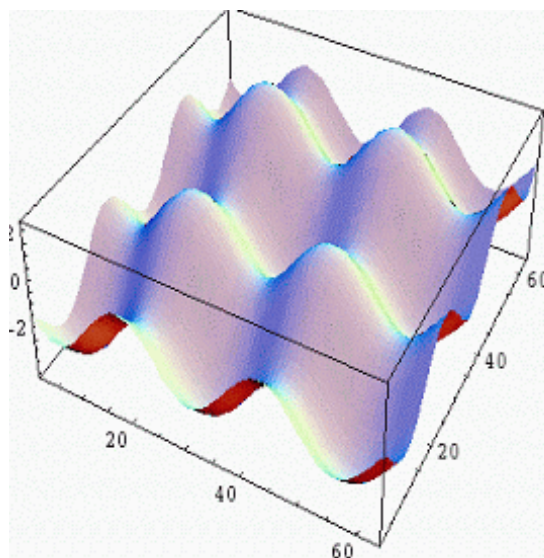


Figura 3. Hipersuperficie de energía potencial.

Una entrada del programa SIMPLEX puede verse en la Figura 4.

8.5 OSSIA.

Ossia es un programa creado con el fin de poder estudiar fenómenos de orden/desorden en minerales. Este programa usa el método Monte Carlo combinado con un proceso de “simulated annealing” para calcular cómo quedará el orden de dicho mineral cuando es sometido a un calentamiento o enfriamiento, de tal manera que cuando enfriamos el mineral tiende a estar lo más ordenado posible, y a medida que calentamos se desordena siguiendo el método descrito en el apartado 6.6. Además es capaz de proporcionar las diferentes transiciones de fase desde la fase desordenada a la ordenada. Una entrada de este programa se presenta en la figura 5 y una información más detallada se puede encontrar en la referencia 9.

8.6 McClay.

El programa McClay fue desarrollado para obtener la distribución octaédrica catiónica de una red cristalina comparable con la proporción de parejas de cationes determinados por FT-IR y con datos experimentales de RMN¹⁸. Está basado en una técnica Monte Carlo usando el algoritmo Metropolis^{19,20} y “simulated annealing”

En este programa usamos un modelo de red donde los cationes octaédricos están fijos en la red formando una malla con una distancia inter-catiónica de 3.04 Ang²¹ y ordenadas. Aquí se usa principalmente para generar distribuciones catiónicas aleatorias y dependiendo de la composición catiónica calcular los números de parejas a 1°, 2°, 3°, y 4° vecinos de cada tipo de pareja MM’.

Figura 1. Entrada para un cálculo con SIESTA con sus opciones más comunes.

```

# FDF for (Al3Fe)(Si7Al)K020(OH)4 cis vacant
# Joaquin 4-2-05
SystemName          esmec-Al3Fe          # Descripción del nombre del fichero
#*****con base DZ mas POLARIZACION*****
# prueba con bases nuevas y pseudos nuevos.
SystemLabel         js12cis              # Nombre que tomara los didtintos archivos.
WriteSiestaDim      false                # Si es true: escribe las dimensiones y stop.
WriteCoordCerius    true                 # Escribe fichero con formato .xtl
WriteCoordXmol      true                 # Escribe fichero con formato .xyz
WriteMDXmol         false                # Escribe fichero con formato .ani
WriteMulikenPop     0                    # Wscribe el analisis de poblaciones del sistema.
# 0 : (default) No escribe
# 1 : Escribe cargas atomicas y orbitalicas.
# 2 : 1 + poblacion de solapamiento entre atomos.
# 3 : 2 + poblacion de solapamiento entre orbitales
NumberOfSpecies     6                    # Numero de especies.
NumberOfAtoms       41                   # Numero de atomos.
KgridCutoff         05. Ang              # Define los puntos de la red o "Grid" en donde se
# calculara la densidad electronica del sistema.

!block ChemicalSpeciesLabel              # Tipo de especies del sistema.
  1 1 H
  2 8 O
  3 13 Al
  4 14 Si
  5 19 K
  6 26 Fe
!endblock ChemicalSpeciesLabel

!Block PAO.Basis                          # base que usa el sistema.
H 2 0.46527
n=1 0 2 E 99.93138 2.59932
  4.20357 1.84463
  1.00000 1.00000
n=2 1 1 E 24.56504 2.20231
  3.52816
  1.00000
O 2
n=2 0 2
  4.593 3.760
  1.000 1.000
n=2 1 2 P 1
  3.840 2.510
  1.000 1.000
Al 2
n=3 0 2
  5.529 5.130
  1.00000 1.00000
n=3 1 2 P 1
  6.116 4.945
  1.00000 1.00000
Fe 2
n=4 0 2 P 1
  6.308 5.926
  1.000 1.000
n=3 2 2
  3.640 2.100
  1.000 1.000
Si 3 0.00000
n=3 0 2 E 51.2 6.97
  6.367 1.706
  1.00000 1.00000
n=3 1 2 E 25.3 5.85
  7.099 4.058
  1.00000 1.00000
n=3 2 1 E 31.2 1.78
  4.798
  1.00000
K 1
n=4 0 2 P 1
  9.075 8.962
  1.00000 1.00000

```


(continuación)

```

%EndBlock PAO.Basis
LatticeConstant      1.0 Ang          # Tamaño que define la escala de los vectores de la red.
%block LatticeParameters
  5.18 8.98 10.10 90.0 99.6 90.0 # Parametros de la red
%endblock LatticeParameters
%block SuperCell
# 1.00000 0.000000 0.000000          # Formacion de la supercelda.
# 0.00000 1.000000 0.000000
# 0.00000 0.000000 1.000000
%endblock SuperCell
xc.functional        GGA              # Funcional de intercambio y correlacion usado.
xc.authors           PBE              # Tipo del funcional GGA usado.
SpinPolarized       false            # Uso de la polarizacion de espin.
MeshCutoff          150. Ry          # Finura de la red usada para el sistema medida en el espacio real.Mesh cutoff.
# SCF options
MaxSCFIterations    60              # Numero maximo de iteraciones SCF.
DM.MixingWeight     0.25            # Cantidad que se mezcla de la matriz de densidad con la matriz de densidad
del paso anterior de SCF.

DM.Tolerance        1.d-4           # Tolerancia.
SolutionMethod      diagon          # Metodo de la diagonalizacion de la matriz de densidad.
ElectronicTemperature 5 meV         # Temperatura del nivel de Fermi.
# MD options
MD.TypeOfRun        CG              # Tipo de Dinamica.
MD.NumCGsteps       200             # Numero maximo de pasos CG
MD.MaxCGDispl       0.1 Ang         # Maximo desplazamiento atomico en anstrong por paso CG.
MD.MaxForceTol      0.04 eV/Ang     # Maxima tolerancia en las fuerzas del sistema.
MD.Variable.Cell    true            # Relajacion de los parametros de red.
UseSaveData         false          # Restart el calculo.
AtomicCoordinatesFormat ScaledByLatticeVectors # Formato de coordenadas
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies # Coordenadas Fraccionales
  0.50000 0.50000 0.00000 6 Fe 1
  0.00000 0.00000 0.00000 3 Al 2
  0.93200 0.83333 0.27000 4 Si 3
  0.43200 0.66200 0.27000 4 Si 4
.
.
.
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

```

Figura 2. Entrada para un cálculo con ATOM con sus opciones más comunes.

```

#
# Generacion del pseudopotencial para el atomo de Oxigeno.
# pq: generacion simple
#
pe      Oxigeno 2s2 2p4
      tm2      3.0              # tm2: Troullier-Martins, Ancho maximo del orbital.
n=0 c=pbr              # Simbolo del atomo, intercambio de correlacion,{ |r|s}
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
      1      4              # numero de orbitales de core, numero de orbitales de valencia.
      2      0      2.00      0.00 # 2s2
      2      1      4.00      0.00 # 2p2
      3      2      0.00      0.00 # 3d0
      4      3      0.00      0.00 # 4f0
      1.15     1.00     1.15     1.15     0.00     0.70 #
#
# Last line (above): radio de corte para s,p,d,f y radio de core de
# la correccion de "parcial core correction".
# rc(s)   rc(p)   rc(d)   rc(f)   rcore_flag rcore
#
#234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890

```

Figura 4. Entrada para el programa SIMPLEX.

```

SystemLabel S10_0.2          # Nombre de los ficheros.

NumberOfSpecies      2      # Numero de especies.
NumberOfParameters   16     # Numero de parametros.
*block Chemical_Species_Label # Tipo de especies.
  1 14 S1
  2  8 O
*endblock Chemical_Species_Label

Tolerance 1.e-3            # Tolerancia.

Pressure 0.2 GPa          # Presion

*block PAO.Basis.Maximum   # Conjunto de Base con parametros maximos.
S1  2  2.000              # Nombre, "l-shells", carga ionica
  n=3  0  2  E  100.0  6.5 # n, l, Nzeta, Polarization, NzetaPol
    9.00      6.50
  n=3  1  2  E  100.0  6.5 # n, l, Nzeta, Polarization, NzetaPol
    10.0     8.50
O  2  1.000              # Nombre, l-shells, carga ionica.
  n=2  0  2  E  100.0  6.5 # n, l, Nzeta, Polarization, NzetaPol
    8.0      6.0
  n=2  1  2  E  100.0  6.5 # n, l, Nzeta, Polarization, NzetaPol
    8.0      6.0
*endblock PAO.Basis.Maximum
*block PAO.Basis.Minimum   # Conjunto de Base con parametros minimos.
S1  2  0.000
  n=3  0  2  E  0.0  0.5
    4.00      1.00
  n=3  1  2  E  0.0  0.5
    5.0      1.0
O  2  0.00
  n=2  0  2  E  0.0  0.5
    3.0      1.0
  n=2  1  2  E  0.0  0.5
    3.0      1.0
*endblock PAO.Basis.Minimum
*block PAO.Basis.Displacements # Desplazamientos de los parametros.
S1  2  0.300
  n=3  0  2  E  30.0  1.5
    1.50      1.00
  n=3  1  2  E  30.0  1.5
    1.50      1.00
O  2  0.300
  n=2  0  2  E  30.0  1.5
    1.0      1.0
  n=2  1  2  E  30.0  1.5
    1.0      1.0
*endblock PAO.Basis.Displacements
*Block PAO.Basis.Initial   # Conjunto de base de partida.
S1  2  0.2
  n=3  0  2  E  30.0  1.5
    4.88      1.00
  n=3  1  2  E  40. 0.5
    6.11      4.00
O  2  0.000000
  n=2  0  2  E  56.01994  0.70797
    4.00      2.00
  n=2  1  2  E  4.94948  1.00
    4.00      2.00

```

(continuación)

```
*EndBlock PAO.Basis.Initial
*Block PAO.Basis.Fixed          # Parametros fijos.
Si  2      0.00
n=3  0  2   E   0.00  0.0
     0.00  0.00
n=3  1  2   E   0.0  0.0
     0.0  0.
o   2      0.000000
n=2  0  2   E   0.000000  0.00000
     0.00000  0.00000
n=2  1  2   E   0.00000  0.00000
     0.00000  0.00000
*EndBlock PAO.Basis.Fixed
```

Figura 5. Entrada del programa Ossia.

```
cold tmp print cssr
1.0 1.4 : Start and end temps
2 50000 : No of values of lambda; no configs per lambda
0.5 0.5 : Fraction of species Al Si
1.012951372 0.248741699 0.000000000 0.140313536

Tetrahedral phyllosilicate sheet, cold start, Al:Si = 1:1

1 1 1 1 2 2 2 2 1 1 1 1 2 2 2 2 cold start pattern

auto
1 1 1 1 2 2 2 2 1 1 1 1 2 2 2 2

3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3
6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3
6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6

0 0 0 6 0 0 0 13 -1 0 0 15
0 0 0 14 0 1 0 5 -1 0 0 16
0 0 0 8 0 0 0 13 0 0 0 15
.....
0 0 0 4 0 0 0 10 -1 0 0 12 -1 0 0 4 -1 1 0 11 0 1 0 9
0 0 0 1 0 0 0 9 0 0 0 10 0 0 0 11 0 0 0 12 1 0 0 1
0 0 0 2 0 0 0 10 0 0 0 12 0 1 0 9 0 1 0 11 1 0 0 2
.....
0 0 0 5 0 0 0 8 -1 0 0 8
0 0 0 6 0 1 0 7 -1 1 0 7
0 0 0 6 0 0 0 7 1 0 0 6
.....
0 0 0 7 0 0 0 14 0 0 0 15 -1 0 0 16 -1 0 0 13 -1 0 0 7
0 0 0 8 0 0 0 16 0 1 0 13 -1 1 0 15 -1 0 0 14 -1 0 0 8
0 0 0 5 0 0 0 14 0 0 0 16 1 0 0 5 1 0 0 13 -1 0 0 15
~
```

-
- ¹ P.Ordejón, D.A. Drabold, M.P. Grumbach, R.M.Martin, Phys. Rev. B, **48**, 14646 (1993).
- ² P. Ordejón, E. Artacho, y J.M. Soler, Phys. Rev. B, **53**, 10441 (1996).
- ³ D. Sanchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler, Int. J. Quantum Chem., **65**, 453 (1997).
- ⁴ E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejón, A. García, J.M. Soler, Phys. Stat. Sol. **215**, 809 (1999).
- ⁵ J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, y E. Artacho, Phys. Rev. B **64**, 235111, (2001).
- ⁶ J.M. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, J.M. Soler. J. Phys, Condens. Matter **14**, 2745 (2002).
- ⁷ A. Garcia wdp-gaara@lg.edu.es, 1990.
- ⁸ E. Anglada, J.M. Soler, J. Junquera, E. Artacho. Phys. Rev. B **66**, 205101 (2002).
- ⁹ M. T. Dove. Ossia. www.esc.cam.ac.uk/ossia/
- ¹⁰ C. I. Sainz-Díaz, J. Cuadros, A. Hernández-Laguna. Phys. Chem. Mineral. **28**, 445 (2001).
- ¹¹ G.P. Kerker, J. Phys. C **13**, L189-94 (1980).
- ¹² D.R Hamann, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- ¹³ G.B. Bachelet, M. Schluter, Phys. Rev B **25**, 2103 (1982).
- ¹⁴ G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter, Phys. Rev B **26**, 4199 (1982)
- ¹⁵ N. Troullier, J.M. Martins, Phys. Rev B **43**, 1993 (1991).
- ¹⁶ N. Troullier, J.M. Martins, Phys. Rev B **43**, 8861 (1991).
- ¹⁷ S.G. Louie, S. Froyen, M.L. Cohen, Phys. Rev B **26**, 1738 (1982).
- ¹⁸ J. Cuadros, C.I. Sainz-Díaz, R. Ramírez, A. Hernández-Laguna, Am. J. Sci. **299**, 289 (1999).
- ¹⁹ N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller. J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953)
- ²⁰ M.D. Allen, D.J. Tildesley. Computer Simulation of liquids. Oxford Clarendon Press, Oxford. (1987).
- ²¹ J.H. Lee, S. Guggenheim. Am. Mineral. **66**, 350 (1981).

Capítulo 9.

Resultados y Discusión.

9.1 Introducción.

En trabajos teóricos anteriores sobre estructura cristalina y propiedades espectroscópicas de los grupos hidroxilos de filosilicatos 2:1 dioctaédricos se encontraron resultados acordes con resultados experimentales^{1,2}. Para llegar a éstos se adoptaron los pseudopotenciales y bases existentes en la literatura^{3,4,5,6}; sin embargo, hasta ahora no se había realizado un estudio sobre la particularización de dichos pseudopotenciales y bases a la composición y estructura de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos. Es por esto que en la primera parte de este capítulo vamos a exponer un estudio previo de optimización de pseudopotenciales y funciones de base para aplicarlos a estos minerales, con el objeto de obtener mayor convergencia en la localización de geometrías cristalinas y de mejorar los resultados. La mayor convergencia de optimización geométrica va a repercutir en la obtención de resultados calculados más rápidamente y en la calidad de los resultados.

Este estudio preliminar en el que se crean los pseudopotenciales para el Oxígeno, Silicio y Sodio y se optimizan sus bases se presenta en el apartado 9.2 de esta memoria. En el apartado 9.3 presentamos un estudio de orden/desorden en la capa octaédrica de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos, con la obtención de los potenciales de intercambio catiónico (J) entre cationes vecinos de composiciones binarias Al_3Mg Al_3Fe Fe_2Mg_2 mediante el uso de

superceldas¹ que nos permite calcular composiciones no limitadas por el tamaño de la celdilla unidad y más de acuerdo con las composiciones naturales. Se extendió dicho estudio a diversas composiciones ternarias de Al/Fe/Mg derivadas de los potenciales de intercambio catiónico obtenidas a partir de composiciones binarias (ver apartado 6.5). Los potenciales de intercambio se obtienen mediante cálculos mecano-cuánticos (DFT), siendo usados posteriormente en cálculos de Monte Carlo para la dilucidación del ordenamiento de la capa octaédrica de cationes. En el apartado 9.4 hacemos un estudio de muestras naturales de baja carga haciendo hincapié en cómo afecta la posición de los cationes a la energía del sistema, viendo cómo la sustitución isomorfica de cationes afecta a la estabilidad de estos minerales. Además en el transcurso de nuestra investigación se ha encontrado polimorfismo entre los filosilicatos aquí estudiados, debido a un desplazamiento entre las capas constitutivas del filosilicato que se representarán en el apartado 9.5. En el apartado 9.6 se realiza un estudio sobre la elasticidad de estos minerales y cómo se ven afectadas estas propiedades por las diversas sustituciones cationicas que pueden tener lugar en este tipo de minerales. En el último apartado (9.7) se comprueba el efecto de la aplicación de una presión hidrostática externa y cómo se comportan diferentes muestras que pueden poseer sustituciones catiónicas octaédricas, tetraédricas o cationes interlaminares distintos.

¹ Una supercelda está compuesta por más de una celda unidad del mineral en estudio. Así hablamos de superceldas 2x2x1 cuando por el eje *a* se distribuye dos celdas unidad, por el eje *b* otras dos, y por el eje *c* sólo una, con lo que serán cuatro celdillas unidad lo que componen esta supercelda.

9.2 Optimización de los Pseudopotenciales atómicos del O, Si y Na y sus conjuntos de funciones de Bases.

9.2.1 Optimización de Pseudopotenciales (O, Si y Na).

Los pseudopotenciales aquí estudiados son para tres de los átomos más importantes de la composición de los filosilicatos: Oxígeno, Silicio y Sodio. Es evidente la presencia y extensión del silicio y del oxígeno en los filosilicatos, pero no tanto la del sodio. Este metal alcalino entra a formar parte de estos minerales como catión interlaminar en aquellas sustituciones generadoras de carga laminar, siendo el Na^+ uno de los cationes más frecuentes como compensadores de carga en la interlamina. En todos ellos se han realizado un estudio para determinar el Pseudopotencial óptimo para nuestro caso. Como ya se ha visto en el capítulo 5, los pseudopotenciales deben cumplir una serie de normas que aseguren su transferibilidad y su calidad, en relación con estas normas, los pasos para realizar un buen pseudo son:

1. Elección del radio de corte para cada momento angular, o canal del orbital atómico en el esquema de pseudopotenciales. Éste se elige en función de donde esté situado el máximo de la pseudo función de onda, lo normal es elegir el radio un poco antes de llegar al máximo. Figura 1.

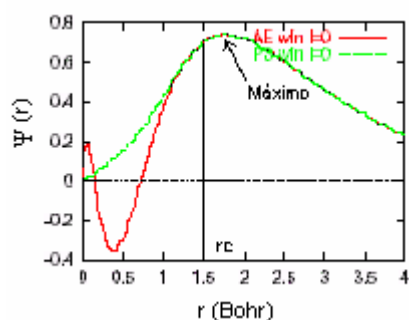


Figura 1. Elección del radio de corte para el canal $l=0$, u orbital s del átomo de Silicio; la línea roja representa la función de onda de todos los electrones (AE), frente la línea verde es la pseudofunción de onda para el mismo canal $l=0$. Ambas deben ser iguales a partir de un cierto radio de corte.

2. La derivada logarítmica de la función de onda para todos los electrones (AE) debe coincidir con la derivada logarítmica de la pseudo función de onda del pseudopotencial en la base de la gráfica. Figura 2.

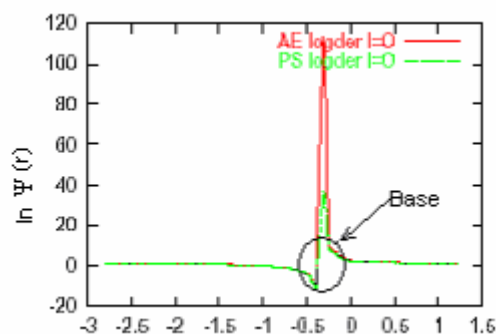


Figura 2. Derivadas logarítmicas de un cálculo para todos los electrones (AE) y pseudopotencial para el Si.

3. Comprobar que el Pseudopotencial no posea irregularidades en su forma, que sea suave y si es posible que no sea muy profundo energéticamente. Este paso fue crucial en la decisión de la creación de nuestros propios pseudopotenciales debido a que se vio, como en los antiguos pseudopotenciales había casos donde no cumplían esta premisa. Como ejemplo de un mal Pseudopotencial lo vemos en el caso del Oxígeno, en la Figura 3, el cuál es uno de los pseudopotenciales que anteriormente se usaban en nuestros cálculos. Un buen pseudopotencial se puede apreciar en la figura 4.

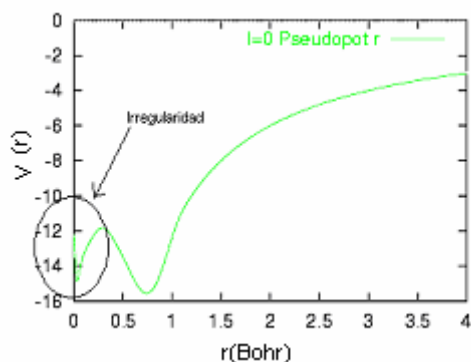


Figura 3. Pseudopotencial del oxígeno con irregularidad, y profundo donde el Pseudopotencial alcanza valores de -14 .

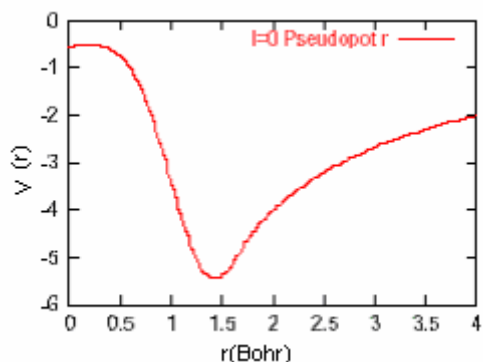


Figura 4. Pseudopotencial del Si sin irregularidades, y poco profundo.

4. La última comprobación de que todo cumple con las exigencias de calidad del pseudopotencial es representar la transformada de Fourier Radial del Pseudopotencial en estudio. Esta función debe oscilar varias veces para después tender a un valor

constante como se aprecia en la Figura 5. Se considera que un pseudopotencial es duro cuando posee muchas oscilaciones, y será blando cuando posea pocas oscilaciones, lo normal es que posea alrededor de cuatro o cinco.

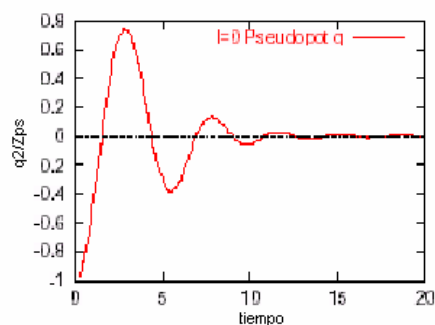


Figura 5. Transformada de Fourier Radial del Pseudopotencial para el Si.

- El siguiente paso de la comprobación es realizar unas pruebas mediante comparación de los valores propios de la función de onda que existen entre los cálculos para todos los electrones (AE) y los cálculos pseudopotenciales. Para ello a partir de la configuración electrónica inicial del átomo, se realizan una serie de cambios como excitar un electrón de un orbital más bajo a uno más alto, etc... de manera que estos cambios nos proporcionen distintos valores, los cuales podamos comparar. Un ejemplo se puede apreciar en la Tabla 1. En esta tabla se puede apreciar cómo los valores de los valores propios de ambas funciones son muy similares, cómo debe ser para obtener un buen pseudopotencial.

Tabla 1. Representación de los distintos valores que da un cálculo "all-electron" y un cálculo pseudopotencial para la configuración de referencia para el átomo de Na. (mRyd).

```

ATM3      18-NOV-04  Na Test -- GS 3s1 3p0

calculo "all-electron" para el atomo de Na.
nl  s  ocupancia  valor propio
3s  0.0  1.0000  -0.20143909
3p  0.0  0.0000  -0.05484442
3d  0.0  0.0000  0.00000000

calculo pseudopotencial para el atomo de Na.
nl  s  ocupancia  valor propio
3s  0.0  1.0000  -0.20160941
3p  0.0  0.0000  -0.05466550
3d  0.0  0.0000  0.00000000

```

- De una manera muy parecida al paso anterior, se lleva a cabo la comprobación de las diferencias energéticas de las distintas configuraciones electrónicas a las que realizamos la prueba en el punto anterior sean lo más similares posible entre un cálculo para todos los electrones (AE) y un cálculo con pseudopotenciales. Se considera correcto si existen unas diferencias menores a un milirydberg (mRyd). Un ejemplo para el Silicio se puede ver en la Tabla 2. En este ejemplo consideramos la configuración electrónica de referencia como una $3s^23p^2$, que en la tabla será la

prueba 1 siendo las modificaciones prueba 2: $3s^23p^13d^1$, prueba 3: $3s^13p^3$, prueba 4: $3s^13p^23d^1$ y prueba 5 $3s^03p^33d^1$ respectivamente.

Tabla 2. Diferencias de energía entre distintas configuraciones electrónicas de unos cálculos “all-electron” y unos cálculos de pseudopotencial en milirydberg para el átomo de Silicio.

&d total energy differences in series					
&d	1	2	3	4	5
&d 1	0.0000				
&d 2	0.4308	0.0000			
&d 3	0.4961	0.0653	0.0000		
&d 4	0.9613	0.5305	0.4652	0.0000	
&d 5	1.4997	1.0689	1.0036	0.5384	0.0000
ΔE^{AE}					
&d	1	2	3	4	5
&d 1	0.0000				
&d 2	0.4299	0.0000			
&d 3	0.4993	0.0694	0.0000		
&d 4	0.9635	0.5336	0.4642	0.0000	
&d 5	1.5044	1.0745	1.0051	0.5409	0.0000
ΔE^{PS}					

Puede apreciarse a partir de los resultados de la tabla 2 que las diferencias de energía atómica del silicio entre las distintas configuraciones electrónicas son semejantes en el cálculo para todos los electrones (AE) y el del pseudopotencial, las diferencia mayores están en la tercera cifra decimal. Por lo tanto puede considerarse que este pseudopotencial suministra una buena aproximación a la estructura electrónica de los electrones de valencia del átomo de silicio.

Aquí se presentan las Figuras 6, 7 y 8 para los Pseudopotenciales de Oxígeno, Silicio y Sodio, junto a las tablas 3, 4 y 5 de energías expresadas en mRyd (donde se comparan las diferencias de energías de tipo para todos los electrones (AE) con las energías del cálculo de pseudopotenciales) de los pseudopotenciales antiguos y de los pseudopotenciales nuevos. En las figuras del Oxígeno, Silicio y Sodio solamente representamos los canales s y p del pseudopotencial que equivalen a $l=0$ y $l=1$, por ser los más importantes, para estos átomos.

En las gráficas del oxígeno para el canal $l=0$ (fig. 6 a-d), el radio de corte es de 1.15 bohr y se puede observar un solapamiento un poco antes de ese valor de la función de onda para todos los electrones (AE) y de la pseudofunción de onda, teniendo a partir de ese valor un ajuste muy bueno. Este ajuste se puede comprobar en la gráfica de la derivada logarítmica de la pseudo función de onda. El pseudopotencial posee un mínimo de -16 en unidades arbitrarias siendo continuo en todo momento (fig. 6c). La última gráfica de este conjunto nos apunta una idea de la calidad del pseudopotencial: la transformada de Fourier del pseudopotencial, en la que podemos observar que presenta 5 oscilaciones (fig. 6d), siendo considerado un pseudopotencial normal. En el caso del siguiente conjunto de gráficas para el canal $l=1$ (fig 6 e-h), el caso es ligeramente diferente, siendo su radio de corte de 1.0 bohr, y presenta un buen ajuste de la función de onda para todos los electrones (AE) con la pseudo

función de onda, siendo el pseudopotencial profundo (-40) y su transformada de Fourier posee pocas oscilaciones, con lo que estamos en presencia de un pseudopotencial duro.

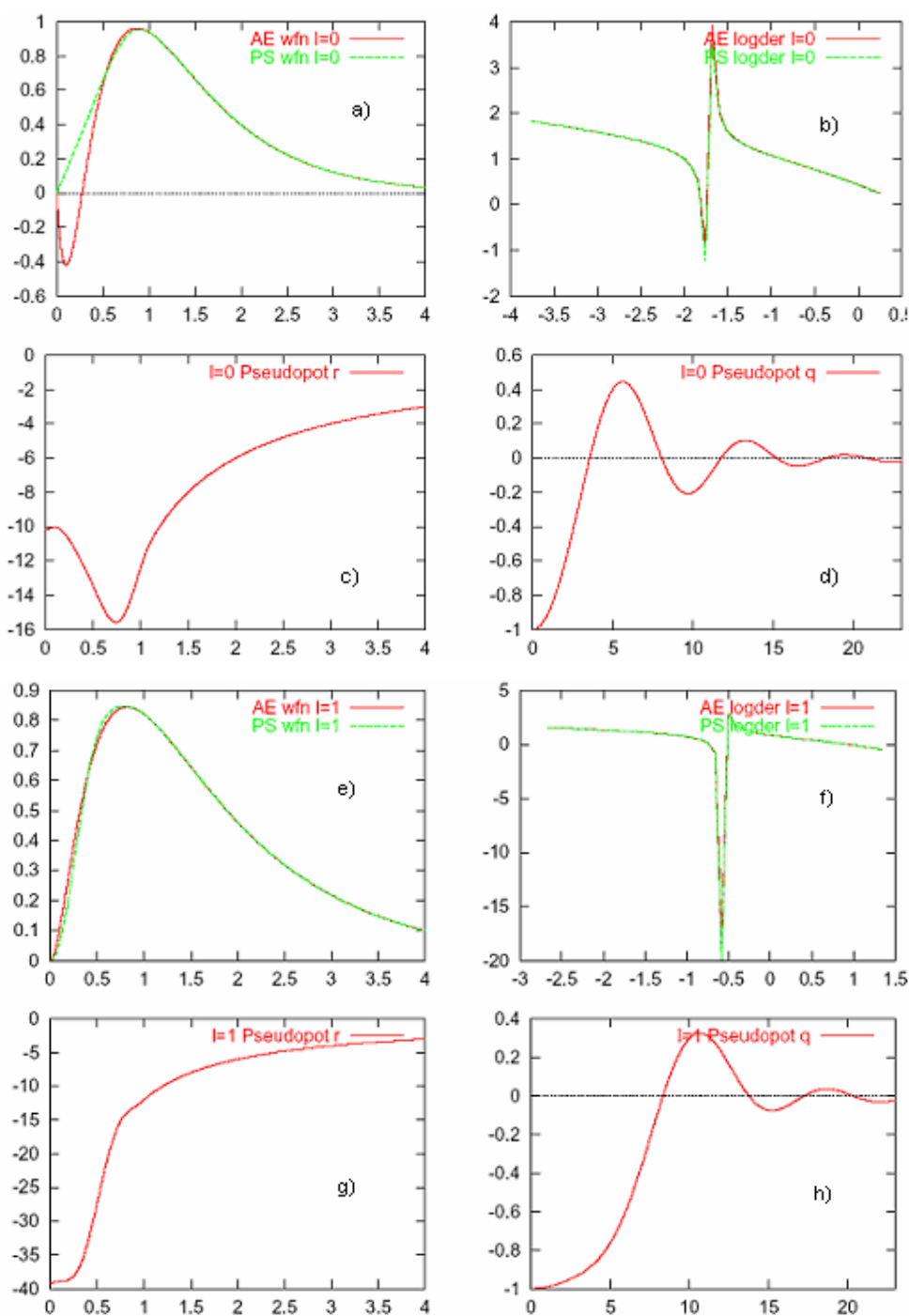


Figura 6. a,e) Pseudo función de onda, b,f) derivada logarítmica del pseudopotencial, c,g) Pseudopotencial y d,h) Transformada de Fourier del Pseudopotencial para $l=0$ y $l=1$ del oxígeno.

El átomo de Silicio posee el mismo radio de corte 1.89 Bohr en el canal $l=0$ y $l=1$ representados en la figura 7, en el se observa que para el canal $l=0$ y para el canal $l=1$ la función de onda para todos los electrones (AE) y la pseudo función de onda se solapan antes de llegar al máximo de la grafica, siendo el solapamiento perfecto en el máximo, y la derivada logarítmica del pseudopotencial coincidentes en los dos canales representados. En ambos casos el pseudopotencial presenta poca profundidad (-5) (fig 7 c,g). La transformada

de Fourier (fig 7d,h) presenta una sensible diferencia entre estos dos canales, para $l=0$ se aprecian cuatro oscilaciones antes de que tienda a cero, aceptándose como pseudopotencial normal, en cambio para $l=1$ sólo se observa una oscilación para después tender a cero, con lo que lo consideramos un pseudopotencial duro o muy duro.

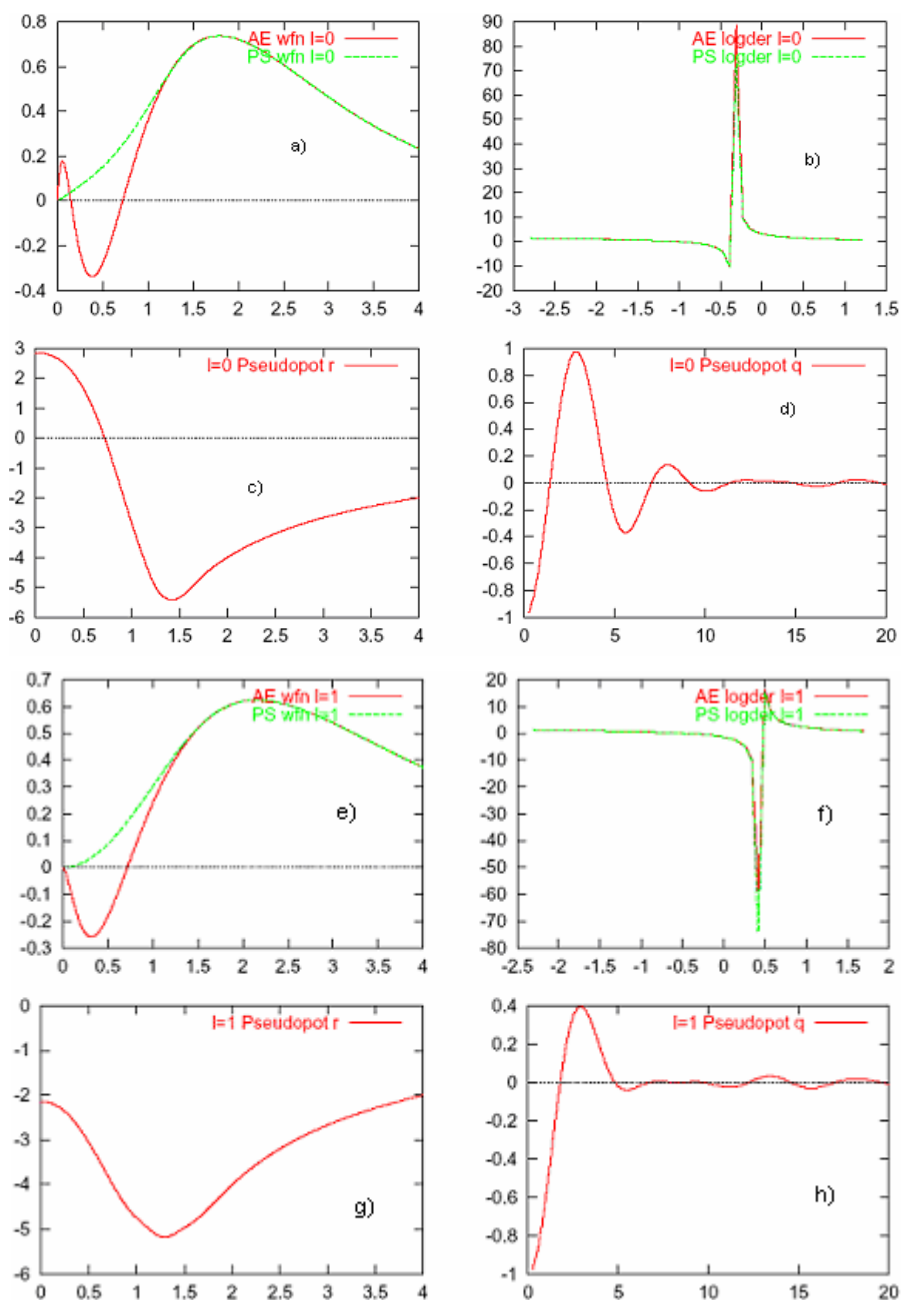


Figura 7. a,e) Pseudo función de onda, b,f) derivada logarítmica del pseudopotencial, c,g) Pseudopotencial y d,h) Transformada de Fourier del Pseudopotencial para los orbitales $l=0$ y $l=1$ del Silicio.

En el caso del sodio (fig. 8) tenemos un conjunto de gráficas distintas a los otros dos casos. Para el canal $l=0$ presenta un solapamiento antes de llegar el máximo siendo muy ajustado en ese caso, el radio de corte del orbital s es de 3.25 Bohr, su derivada logarítmica se ajusta bien, y el pseudopotencial es poco profundo (-1), siendo un pseudopotencial que da muchas oscilaciones antes de tender a cero con lo que podemos calificarlo de ligeramente blando. Para el caso del orbital p las pautas de comportamiento son muy similares.

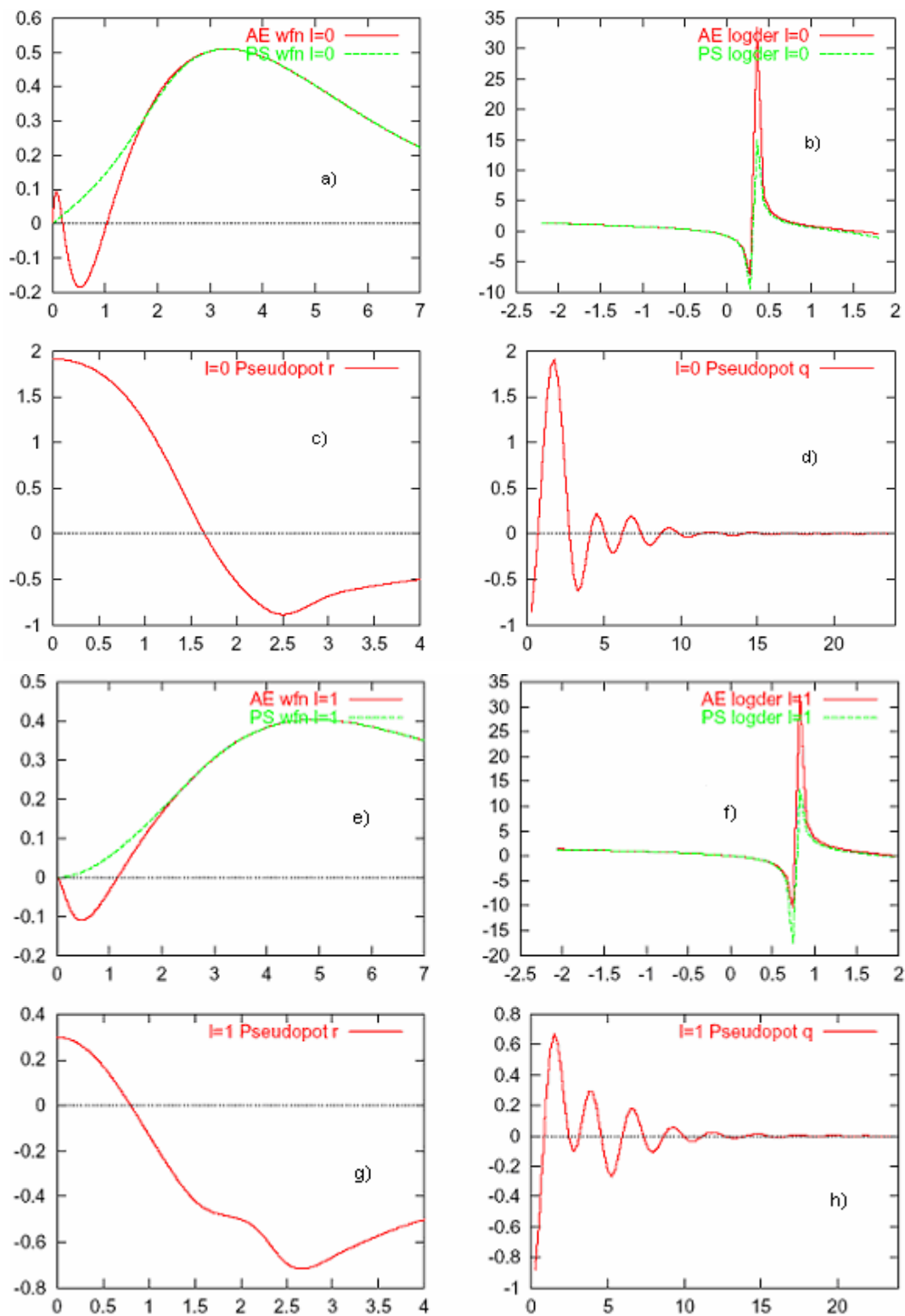


Figura 8. a,e) Pseudo función de onda, b,f) derivada logarítmica del pseudopotencial, c,g) Pseudopotencial y d,h) Transformada de Fourier del Pseudopotencial para los orbitales $l=0$ y $l=1$ del Sodio.

Como se puede comprobar en la tabla de energías de excitación siempre tenemos diferencias energéticas más bajas que para el pseudopotencial antiguo, con lo cuál nos aseguramos representar mejor el *core* del átomo con los nuevos pseudopotenciales.

Al objeto de comprobar la calidad del nuevo pseudopotencial para el átomo de oxígeno se proponen las siguientes configuraciones electrónicas para los orbitales de valencia

(tabla 3a, 3b): prueba1--- $2s^22p^4$ (estado fundamental), prueba2--- $2s^{1.8}2p^{4.2}$, prueba3--- $2s^{1.6}2p^{4.4}$, prueba4--- $2s^{1.4}2p^{4.6}$, prueba5--- $2s^{1.2}2p^{4.8}$, prueba6--- $2s^12p^5$, prueba7--- $2s^22p^33d^1$, prueba8 --- $2s^12p^33d^2$, prueba9--- $2s^02p^33d^3$, prueba10--- $2s^22p^23d^2$, prueba11--- $2s^22p^13d^3$, prueba12--- $2s^22p^03d^4$, y prueba13--- $2s^02p^03d^6$. Como se desprende de esta tabla las diferencias energéticas entre las distintas configuraciones electrónicas son más pequeñas cuanto más próximas están a la configuración del estado fundamental, ya que las primeras configuraciones electrónicas son más cercanas a estados posibles del sistema que las últimas, siendo estas últimas las que poseen unas características más extremas y como es normal serán más complicadas de simular. La mayoría de las diferencias entre configuraciones electrónicas son inferiores en el nuevo pseudopotencial.

Comparando estas dos tablas 3a y 3b podemos ver como la tabla de diferencias de energías del pseudopotencial nuevo son bastante más bajas que la tabla del pseudopotencial antiguo, dándonos una manera de poder controlar la calidad del pseudopotencial.

Tabla 3a. Incremento de las series de diferencias de Energías $\Delta(\Delta E^{ac}-\Delta E^{ps})$ para el pseudopotencial antiguo de Oxígeno en miliRydberg.

	Prueba 1	Prueba2	Prueba3	Prueba4	Prueba5	Prueba6	Prueba 7	Prueba8	Prueba 9
Prueba 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 2	0.0006	0	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 3	0.0013	0.0008	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 4	0.0022	0.0016	0.0009	0	0	0	0	0	0
Prueba 5	0.0031	0.0025	0.0019	0.0010	0	0	0	0	0
Prueba 6	0.0042	0.0037	0.0030	0.0021	0.0007	0	0	0	0
Prueba 7	0.0000	0.0007	0.0014	0.0022	0.0032	0.0043	0	0	0
Prueba 8	0.0016	0.0021	0.0029	0.0037	0.0047	0.0058	0.0014	0	0
Prueba 9	0.0121	0.0126	0.0134	0.0143	0.0152	0.0163	0.0120	0.0105	0
Prueba 10	0.0049	0.0043	0.0036	0.0028	0.0018	0.0007	0.0050	0.0064	0.0169
Prueba 11	0.0283	0.0277	0.0269	0.0261	0.0251	0.0241	0.0283	0.0298	0.0403
Prueba 12	0.0962	0.0955	0.0949	0.0949	0.0930	0.0919	0.0962	0.0976	0.1082
Prueba 13	0.2016	0.2011	0.2003	0.1995	0.1985	0.1974	0.2018	0.2032	0.2137

Tabla 3b. Incremento de las series de diferencias de Energías $\Delta(\Delta E^{ac}-\Delta E^{ps})$ para el pseudopotencial nuevo de Oxígeno en miliRydberg.

	Prueba 1	Prueba2	Prueba3	Prueba4	Prueba5	Prueba6	Prueba 7	Prueba8	Prueba 9
Prueba 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 2	0.0001	0	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 3	0.0002	0.0002	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 4	0.0004	0.0004	0.0002	0	0	0	0	0	0
Prueba 5	0.0007	0.0006	0.0006	0.0003	0	0	0	0	0
Prueba 6	0.0012	0.0012	0.0010	0.0007	0.0006	0	0	0	0
Prueba 7	0.0003	0.0002	0.0001	0.0004	0.0007	0	0	0	0
Prueba 8	0.0024	0.0024	0.0030	0.0028	0.0032	0.0036	0.0026	0	0
Prueba 9	0.0126	0.0126	0.0128	0.0130	0.0133	0.0138	0.0128	0.0102	0
Prueba 10	0.0044	0.0043	0.0042	0.0040	0.0036	0.0032	0.0041	0.0067	0.0169
Prueba 11	0.0214	0.0213	0.0211	0.0210	0.0206	0.0202	0.0210	0.0237	0.0339
Prueba 12	0.0693	0.0692	0.0691	0.0689	0.0685	0.0673	0.0638	0.0716	0.0818
Prueba 13	0.0822	0.0822	0.0821	0.0818	0.0815	0.0811	0.0811	0.0847	0.0948

Las configuraciones electrónicas del Si que componen estas dos tablas de diferencias de energía (Tablas 4a, 4b) son las siguientes: prueba1--- $3s^23p^2$ (estado fundamental), prueba2--

$-3s^23p^13d^1$, prueba3--- $3s^13p^3$, prueba4--- $3s^03p^33d^1$, prueba5--- $3s^{1.8}3p^{2.2}$, prueba6--- $3s^{1.5}3p^{2.5}$, prueba7--- $3s^{1.2}3p^{2.8}$, prueba8 --- $3s^03p^4$, prueba9--- $3s^03p^23d^2$, prueba10--- $3s^02p^13d^3$, prueba11--- $3s^03p^03d^4$, prueba12--- $2s^22p^03d^4$. Del mismo modo que antes, las primeras configuraciones son más cercanas a estados posibles del sistema que las últimas. Como puede verse, en las primeras diferencias con el estado fundamental el pseudopotencial nuevo disminuye poco, mientras que en las últimas las diferencias son importantes: disminuye hasta 12 veces el valor de las diferencias con respecto al pseudopotencial antiguo. En general se mejoran las diferencias en el nuevo pseudopotencial.

Comparando estas dos tablas 4a, 4b podemos ver que las diferencias de energías del pseudopotencial nuevo son bastante parecidas a la tabla del pseudopotencial antiguo, siendo en las configuraciones extremas donde se marca más la diferencia entre Pseudopotencial antiguo y nuevo.

Tabla 4a. Incremento de las series de diferencias de Energías $\Delta(\Delta E^{ac}-\Delta E^{ps})$ para el pseudopotencial antiguo de Silicio en miliRydberg.

	Prueba 1	Prueba2	Prueba3	Prueba4	Prueba5	Prueba6	Prueba 7	Prueba8	Prueba 9
Prueba 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 2	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 3	0.0003	0.0001	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 4	0.0017	0.0015	0.0014	0	0	0	0	0	0
Prueba 5	0.0000	0.0000	0.0003	0.0017	0	0	0	0	0
Prueba 6	0.0000	0.0000	0.0001	0.0016	0.0000	0	0	0	0
Prueba 7	0.0001	0.0001	0.0001	0.0015	0.0002	0.0001	0	0	0
Prueba 8	0.0008	0.0007	0.0005	0.0009	0.0009	0.0007	0.0007	0	0
Prueba 9	0.0038	0.0038	0.0035	0.0021	0.0021	0.0037	0.0037	0.0030	0
Prueba 10	0.0077	0.0078	0.0074	0.0060	0.0077	0.0076	0.0075	0.0069	0.0039
Prueba 11	0.0140	0.0140	0.0138	0.0124	0.0140	0.0140	0.0139	0.0133	0.0103

Tabla 4b. Incremento de las series de diferencias de Energías $\Delta(\Delta E^{ac}-\Delta E^{ps})$ para el pseudopotencial nuevo de Silicio en miliRydberg.

	Prueba 1	Prueba2	Prueba3	Prueba4	Prueba5	Prueba6	Prueba 7	Prueba8	Prueba 9
Prueba 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 2	0.0002	0	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 3	0.0001	0.0004	0	0	0	0	0	0	0
Prueba 4	0.0004	0.0007	0.0003	0	0	0	0	0	0
Prueba 5	0.0000	0.0002	0.0001	0.0004	0	0	0	0	0
Prueba 6	0.0001	0.0003	0.0002	0.0004	0.0001	0	0	0	0
Prueba 7	0.0001	0.0003	0.0000	0.0003	0.0001	0.0000	0	0	0
Prueba 8	0.0007	0.0010	0.0006	0.0004	0.0007	0.0007	0.0006	0	0
Prueba 9	0.0003	0.0001	0.0004	0.0007	0.0003	0.0003	0.0004	0.0010	0
Prueba 10	0.0016	0.0014	0.0017	0.0019	0.0016	0.0015	0.0017	0.0023	0.0013
Prueba 11	0.0035	0.0033	0.0038	0.0040	0.0035	0.0036	0.0036	0.0043	0.0066

En la tabla 5a y 5b se presentan las diferencias entre las configuraciones electrónicas de prueba del átomo de sodio. Las configuraciones electrónicas que componen estas dos tablas de energía son los siguientes: prueba1--- $3s^13p^0$ (estado fundamental), prueba2--- $3s^{0.8}3p^{0.2}3d^0$, prueba3--- $3s^{0.5}3p^{0.5}3d^0$, prueba4--- $3s^{0.2}3p^{0.8}3d^0$, prueba5--- $3s^03p^13d^0$, prueba6---

$3s^03p^13d^0$, prueba7--- $3s^03p^03d^0$. Aquí se observa claramente una disminución de las diferencias entre las configuraciones de hasta veinte veces. De hecho a partir de estas diferencias, en el átomo de sodio es donde se observa la mayor disminución, y, por lo tanto, pone de relieve que el nuevo pseudopotencial es mejor que el antiguo.

Tabla 5a. Incremento de las series de diferencias de Energías $\Delta(\Delta E^{ae}-\Delta E^{ps})$ para el pseudopotencial antiguo de Sodio en miliRydberg.

	Prueba 1	Prueba2	Prueba3	Prueba4	Prueba5	Prueba6
Prueba 1	0	0	0	0	0	0
Prueba 2	0.0001	0	0	0	0	0
Prueba 3	0.0010	0.0009	0	0	0	0
Prueba 4	0.0031	0.0030	0.0021	0	0	0
Prueba 5	0.0054	0.0053	0.0044	0.0024	0	0
Prueba 6	0.0145	0.0144	0.0136	0.0115	0.0091	0
Prueba 7	0.0160	0.0158	0.0150	0.0129	0.0107	0.0014

Tabla 5b. Diferencias de las series de diferencias de Energías $\Delta(\Delta E^{ae}-\Delta E^{ps})$ para el pseudopotencial nuevo de Sodio en miliRydberg.

	Prueba 1	Prueba2	Prueba3	Prueba4	Prueba5	Prueba6
Prueba 1	0	0	0	0	0	0
Prueba 2	0.0001	0	0	0	0	0
Prueba 3	0.0002	0.0001	0	0	0	0
Prueba 4	0.0004	0.0003	0.0002	0	0	0
Prueba 5	0.0007	0.0006	0.0005	0.0002	0	0
Prueba 6	0.0007	0.0007	0.0005	0.0003	0.0001	0
Prueba 7	0.0008	0.0007	0.0006	0.0004	0.0002	0.0001

En el apéndice B se encuentra los parámetros calculados para la creación de cada pseudopotencial que hemos usado en este trabajo de Tesis Doctoral.

9.2.2 Optimización de bases.

Una vez generado un buen conjunto de pseudopotenciales pasamos a la optimización de sus bases, para ello se construyeron dos modelos moleculares (“cluster”) los cuales describen una fracción reducida de un filosilicato (dos tetraedros y un octaedro donde los oxígenos terminales se neutralizan con hidrógenos. fig 9, 10). Con estos modelos optimizamos las funciones de bases por el programa SIMPLEX, ya comentado en el capítulo 8. Este método nos llevará a una optimización de los parámetros que definen las bases en función de una bajada en la energía del sistema (Apéndice C). El programa nos dará un conjunto de parámetros que suministran la energía mínima del “cluster”. En la Figura 9 tenemos un cluster que nos valdrá para optimizar el Si, Al, O, H en las capas octaédrica y tetraédrica y el Na como catión interlamina. La Figura 10 representa el mismo cluster, pero con potasio como catión interlamina.

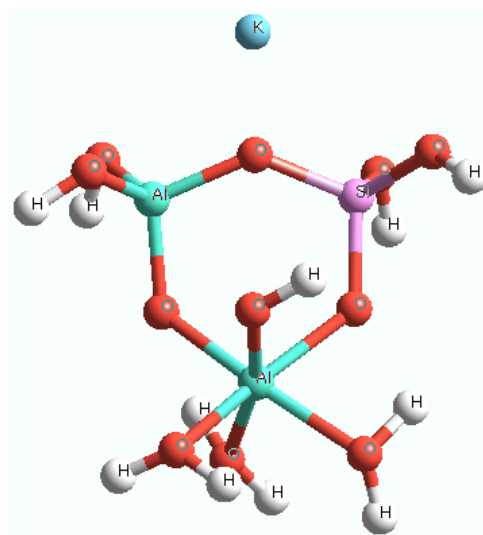
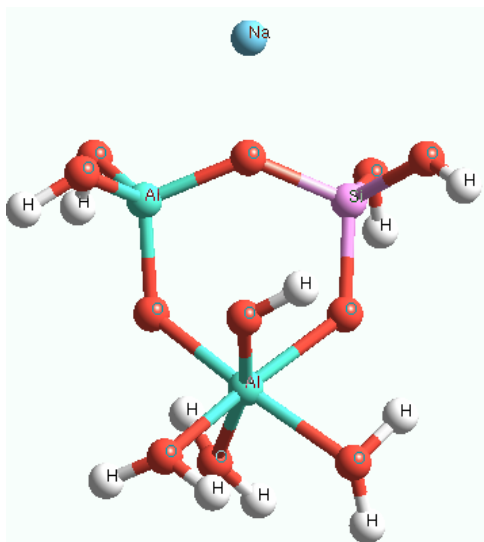


Figura 9. Cluster de composición Si, Al, O, H, Na. Figura 10. Cluster de composición Si, Al, O, H, K

9.2.3 Validación de las optimizaciones.

Como último paso se generó un conjunto de minerales de prueba que contienen los átomos de los pseudopotenciales y las bases con los que trabajamos y que corresponden a los filosilicatos que estudiamos con y sin sustituciones en la capa octaédrica o tetraédrica y diferentes cationes interlaminares, estos son:

- Pirofilita. $\text{Al}_4(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
- Cis-js1.....Cis- $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{NaO}_{20}(\text{OH})_4$ vacante-cis
- Trans-js1.....Trans- $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{NaO}_{20}(\text{OH})_4$ vacante-trans
- Cis-js7... ..Cis- $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{KO}_{20}(\text{OH})_4$ vacante-cis
- Trans- js7Trans- $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{KO}_{20}(\text{OH})_4$ vacante-trans
- Cis-js12.....Cis- $\text{Al}_3\text{Fe}(\text{Si}_7\text{Al})\text{KO}_{20}(\text{OH})_4$ vacante-cis
- Trans-js12.....Trans- $\text{Al}_3\text{Fe}(\text{Si}_7\text{Al})\text{KO}_{20}(\text{OH})_4$ vacante-trans
- Trans-jsMgFe.....Trans- $\text{Al}_2\text{MgFe}(\text{Si}_8)\text{NaO}_{20}(\text{OH})_4$ vacante-trans

Estas estructuras fueron optimizadas con los nuevos pseudopotenciales y bases optimizadas incluyendo un cálculo de modos normales de vibración. Para comprobar la calidad de las nuevas bases y pseudopotenciales como control se compararon los parámetros cristalográficos de estas estructuras optimizadas con valores experimentales y de cálculos previos (Tabla 6). También se compararon las frecuencias de vibración de los hidroxilos que poseen estos filosilicatos (Tabla 7), que fueron otra de las razones que nos hicieron crear un nuevo conjunto de pseudopotenciales, ya que en ocasiones alguna de las frecuencias de vibración de estos hidroxilos se desviaban, sin razón aparente, de los valores experimentales.

Tabla 6. Datos cristalográficos de los filosilicatos usados como conjunto de prueba: experimentales (Exp), optimizados con los pseudopotenciales y bases disponibles anteriormente (Ant), así como los optimizados con los nuevos pseudopotenciales y bases. (a, b, c en Å), (α, β, γ en grados) y Energía (ev). (Ecutoff =150 Ry, puntos $k = 2$)

	a	b	c	α	β	γ	E_t (ev)
Pirofilita Exp. ⁷	5.16	8.97	9.35	91.0	100.4	89.7	-
Pirofilita Ant.	5.24	9.09	9.29	90.2	100.7	89.9	-11641.9505
Pirofilita.	5.19	9.02	9.40	91.0	100.0	89.7	-13537.6115
Cis-js1 Exp.	5.18	8.98	10.10	90.0	99.6	90.0	-
Cis-js1 Ant.	5.25	9.08	9.99	91.4	98.9	90.4	-11600.5427
Cis-js1	5.18	8.94	9.83	90.3	99.6	90.3	-13501.3917
Trans-js1 Exp.	5.18	8.98	10.05	90.0	101.4	90.0	-
Trans-js1 Ant.	5.26	9.07	10.06	89.9	101.9	90.0	-11600.5527
Trans-js1.	5.23	8.97	9.97	90.0	102.1	89.8	-13501.2667
Cis-js7 Exp.	5.18	8.98	10.10	90.0	99.6	90.0	-
Cis-js7 Ant.	5.26	9.11	10.09	91.0	98.7	90.4	-11660.8263
Cis-js7.	5.20	8.99	10.01	89.7	99.3	90.2	-13525.0185
Trans-js7 Exp.	5.18	8.98	10.05	90.0	101.4	90.0	-
Trans-js7 Ant.	5.28	9.12	10.12	89.6	102.0	90.0	-11660.8317
Trans-js7.	5.27	9.04	10.09	90.0	101.7	89.8	-13524.9062
Cis-js12 Exp.	5.18	8.98	10.10	90.0	99.6	90.0	-
Cis-js12 Ant.	5.25	9.10	10.06	91.1	98.8	90.4	-12380.6100
Cis-js12.	5.20	8.99	9.95	90.8	98.8	90.5	-14137.2546
Trans-js12. Exp.	5.18	8.98	10.05	90.0	101.4	90.0	-
Trans-js12. Ant.	5.26	9.08	10.18	89.5	102.7	90.1	-12380.5489
Trans-js12.	5.24	8.99	10.04	90.1	102.1	90.1	-14136.9582
Trans-jsMgFe. Exp.	5.18	8.98	10.05	90.0	101.4	90.0	-
Trans-jsMgFe. Ant.	5.28	9.12	10.00	90.0	102.5	90.0	-12336.1263
Trans-jsMgFe.	5.20	8.97	9.77	90.0	100.00	90.0	-14280.6485

*Los datos experimentales se refieren a valores promedio de polimorfos vacante en cis y trans y distintas configuraciones excepto en la pirofilita

Es muy significativa la estabilización espectacular de la energía total del sistema. Como puede observarse, la diferencia en energía entre Pseudopotenciales y Bases antiguos y Pseudopotenciales y Bases nuevos son de alrededor de 1800 eV de diferencia. Este dato es enteramente dependiente de la construcción de los pseudopotenciales y minimización de las bases. Todo esto representa una mejora variacional importante en las ecuaciones.

El conjunto de parámetros de la celdilla obtenida para la pirofilita es netamente mejor que el antiguo, aproximándose más al valor experimental los valores de los ejes $a, b,$ y ángulos $\alpha, \beta,$ y $\gamma,$ quedando el eje c del mismo orden.

El 75% de los resultados obtenidos con este conjunto de datos cristalográficos se aproxima más a los valores promedio experimentales que los que existían anteriormente con los pseudopotenciales y bases antiguos, siendo destacable el hecho de que cuando un resultado es mejorado lo hace de manera sustancial mientras que lo que no mejora, lo hace levemente. En todo caso, las desviaciones de los datos con los nuevos pseudopotenciales y bases con respecto a los experimentales no superan en ningún caso el 2%, siendo un 75% los

que no superan el 1%. La discusión de las variaciones de los parámetros cristalográficos de las estructuras calculadas con las sustituciones catiónicas, así como las energías relativas a los polimorfos vacante-cis y vacante-trans has sido publicadas recientemente (Ortega-Castro et al.³⁶) y se encuentran en el Apéndice D.

Tabla 7. Frecuencias de vibración de tensión del grupo hidroxilo en la capa octaédrica de los filosilicatos usados como prueba de pseudopotenciales y bases. Frecuencias experimentales (Exp), Frecuencias con antiguos pseudopotenciales (Ant) y Frecuencias con nuevos pseudopotenciales.

	Frecuencias (OH) . (cm-1)	Frecuencias Ant. (cm-1)	Frecuencias Exp. ⁸ (cm-1)
Cis-js1.	3502	3443	3680
	3596	3633	
	3605	3693	
	3620	3710	
(Media) (Rango) (% Error)	3580 118 (2.72%)	3619 267 (1.66%)	
Trans-js1.	3581	3651	3680
	3609	3656	
	3628	3658	
	3657	3674	
(Media) (Rango) (% Error)	3619 76 (1.66%)	3659 23 (0.57%)	
Cis-js7.	3470	3452	3680
	3586	3628	
	3624	3685	
	3711	3699	
(Media) (Rango) (% Error)	3598 241 (2.23%)	3616 247 (1.79%)	
Trans-js7.	3611	3580	3680
	3640	3633	
	3671	3645	
	3691	3662	
(Media) (Rango) (% Error)	3653 80 (0.74%)	3630 82 (1.36%)	
Cis-js12.	3476	3488	3573
	3528	3597	
	3568	3624	
	3607	3674	
(Media) (Rango) (% Error)	3544 131 (0.81%)	3596 186 (0.64%)	
Trans-js12.	3534	3550	3573
	3575	3635	
	3593	3652	
	3611	3657	
(Media) (Rango) (% Error)	3578 77 (0.14%)	3623 107 (1.39%)	

Una prueba adicional de la calidad de este nuevo conjunto de pseudopotenciales y bases fue realizar una serie de cálculos de los modos normales de vibración de estas estructuras (Ecutoff = 150 Ry y dos puntos k), fijándonos en exclusiva en las frecuencias vibracionales de los hidroxilos ya que se ha probado que éstos son muy sensibles a los diferentes ambientes que puede haber a su alrededor. Trabajos experimentales anteriores

como el de Vantelon⁹ o teóricos como el de Botella y col¹⁰ enseñan que los grupos hidroxilos con diferentes entornos poseen diferentes frecuencias. Estas se obtienen mediante el análisis de un cálculo de fuerzas a la estructura optimizada de cada mineral.

Una de las pruebas concluyentes de que los nuevos pseudopotenciales y bases son mejores que los antiguos se presentan en la Tabla 7 (Apendice D). En ella se comprueba:

- La desaparición de frecuencias muy alejadas de los valores experimentales en las estructuras vacante en cis de las muestras de filosilicatos 2:1 dioctaédricos, del orden de 3450 cm^{-1} y que fue una de las principales causas por las que se inicio la optimización de los Pseudopotenciales y de las Bases.
- Los bajos valores de frecuencia encontrados de las estructuras cis-js1, cis-js7 y cis-js12 es debido a la presencia de unos puentes de H entre uno de los hidroxilos de la estructura con oxígenos de la lámina tetraédrica quedando explicado el valor bajo de algunas frecuencias de vibración en estos polimorfos. En el polimorfo trans-vacante no estas interacciones están menos localizadas, no observándose estos valores de las frecuencias.
- La menor diferencia existente entre las frecuencias más alta y más baja para cada muestra en estudio, siendo para la Cis-js1 de 267 cm^{-1} o la Cis-js7 de 247 cm^{-1} con los pseudopotenciales y bases antiguos, y de 118 cm^{-1} y de 241 cm^{-1} respectivamente, con pseudopotenciales y bases nuevos. En general, el rango de las nuevas frecuencias mejora con respecto a los anteriores.

9.3 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de distribuciones catiónicas binarias y ternarias en la capa octaédrica y orden/desorden mediante Monte Carlo.

La optimización de pseudopotenciales y bases nos conduce a una mejora importante en el Hamiltoniano de la densidad electrónica, y en la obtención de las estructuras y propiedades de nuestro sistema. En los siguientes apartados intentaremos averiguar cómo se encuentran distribuidos los cationes en filosilicatos 2:1 dioctaédricos, calculando los potenciales de interacción e intercambio catiónico hasta cuartos vecinos. En la siguiente sección (9.3.1) presentaremos los potenciales de interacción e intercambio vacante-trans con composición Al_3Mg en la capa octaédrica (abreviado Al_3Mg), realizando un estudio comparativo en la sección 9.3.2 con la estructura vacante-cis Al_3Mg . En los apartados 9.3.3 y 9.3.4 se estudiarán las composiciones vacante-trans Al_3Fe , y la vacante-trans Fe_2Mg_2 . Por último, en la sección 9.3.5 se estudian una serie de composiciones ternarias que intentan reproducir composiciones naturales.

En este trabajo se ha seguido el caso 1 del apartado 6.2, el cuál es una concentración fija de cationes con composición binaria A y B. Por otro lado, aplicamos la teoría del apartado 6.5 en las composiciones ternarias.

9.3.1 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de la distribución catiónica vacante-trans Al/Mg 3:1 en la capa octaédrica y orden/desorden mediante Monte Carlo.

Para la determinación de los términos J del potencial se ha calculado una serie de 53 superceldas $2 \times 2 \times 1$ de la vacante-trans Al_3Mg correspondientes a diferentes distribuciones catiónicas en la capa octaédrica generadas por el programa McClay²⁵, cuyas estructuras son mostradas en la figura 11, de las cuales cuatro son estructuras ordenadas. Estas últimas se realizan al objeto de forzar que los cuatro Mg de que constan estas superceldas estén lo más próximos posible. El resto de distribuciones son generadas aleatoriamente. Todos los cálculos se han realizado con una Ecutoff = 200 Ry en el punto gamma. En primer término las estructuras se calcularon manteniendo el volumen constante pasando luego a optimizarlas liberando el volumen.

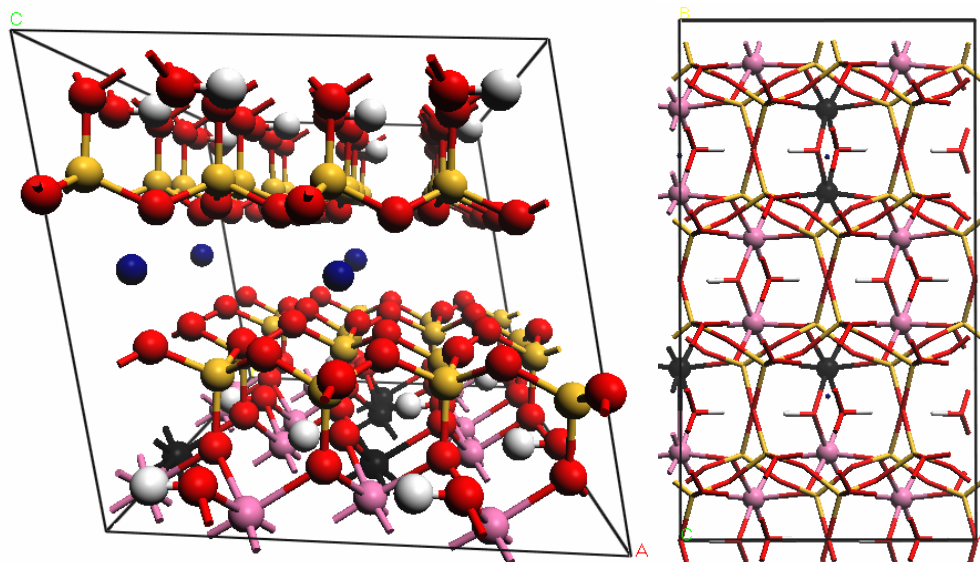
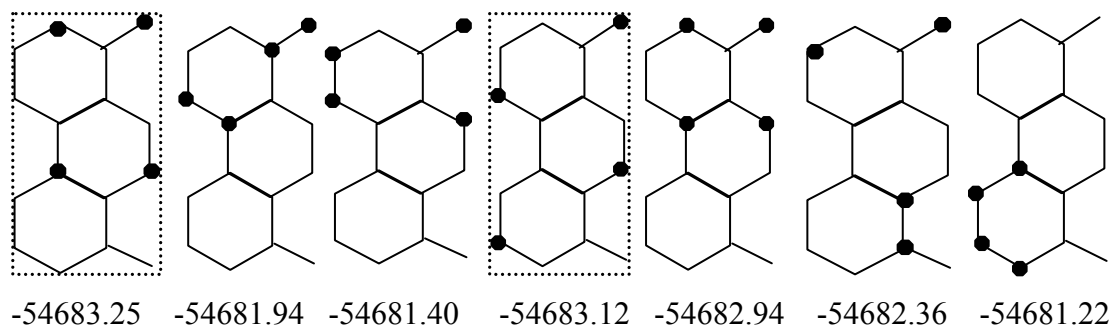
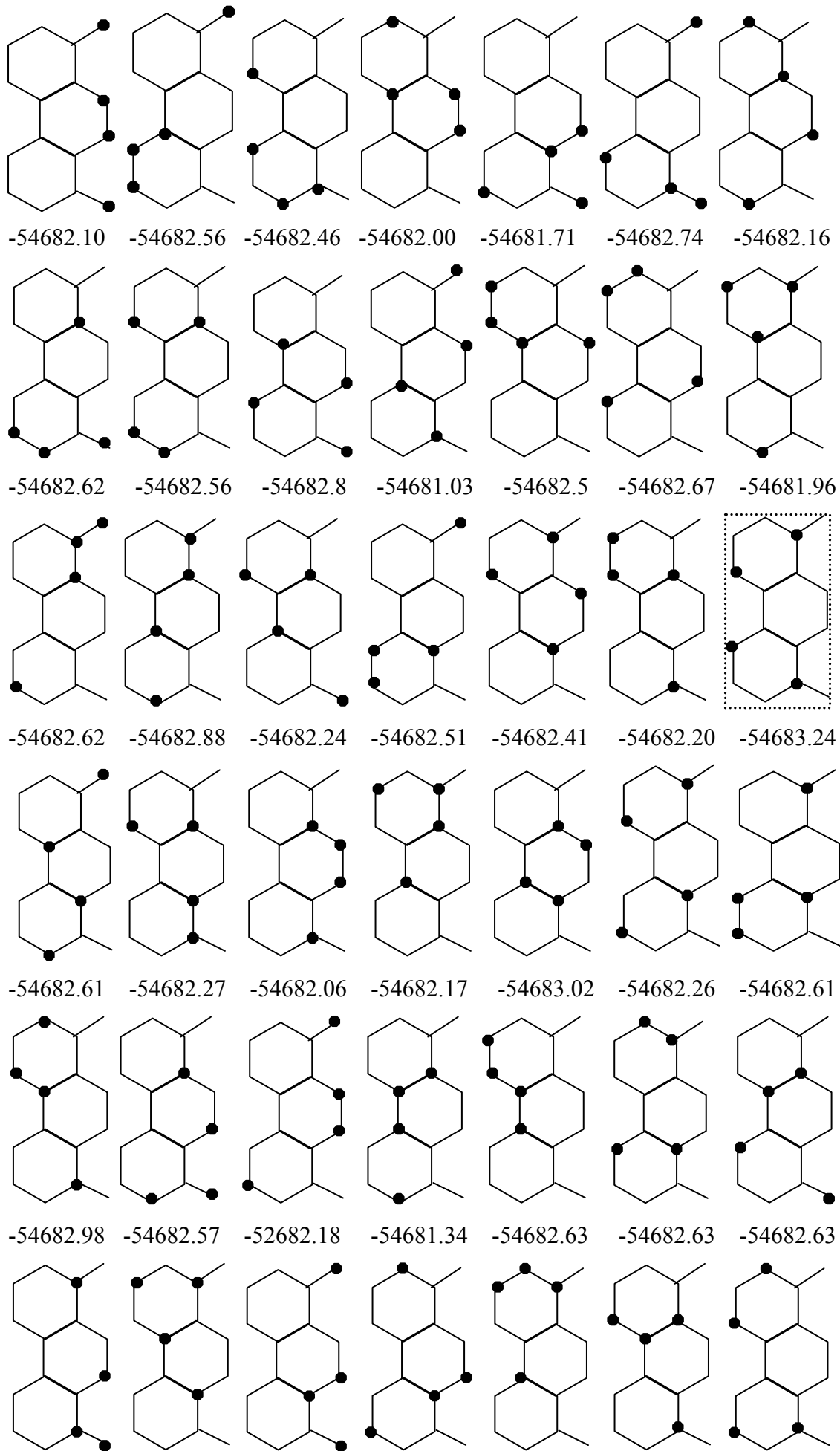


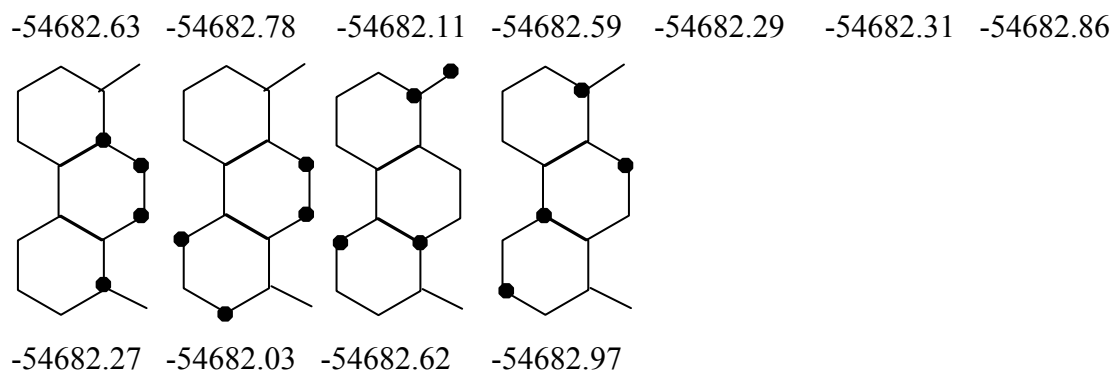
Figura 11. Estructura de la vacante-trans- $\text{Al}_3\text{Mg}(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}$. Supercelda $2 \times 2 \times 1$

En la figura 12 podemos apreciar las distintas configuraciones y, por lo tanto, averiguar qué configuración es más estable en el mineral. Las composiciones que poseen las energías más bajas son aquellas que tienen los Mg separados. Aquí podemos apreciar cómo en la primera y segundas figuras enmarcadas, los Mg están en posición “meta” por parejas (aquí hacemos uso de la similitud geométrica que presentan los cuasihexagonos del mineral, con la molécula de benceno, adoptando dicha nomenclatura), mientras que en la última figura recuadrada (última figura de la cuarta línea de la figura 12) los Mg se disponen en posición “para”. (A partir de ahora se hará el uso de esta terminología, de orto, meta y para). Posteriormente, mediante un método de Monte Carlo se puede llegar a ver la distribución catiónica de la capa octaédrica del mineral.

Figura 12. Distribuciones de cationes de vacante-trans-Al/Mg 3:1 en la capa octaédrica, los círculos negros representan a los átomos de Mg^{2+} en la supercelda $2 \times 2 \times 1$. Energía (ev). Condiciones del cálculo. (Ecutoff = 200 Ry, punto gamma)







Una vez generadas y calculadas las energías totales de cada una, determinamos el número de parejas de AlAl a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos de cada configuración con el programa McClay²⁵ y mediante un cálculo de regresión múltiple, podemos ajustar las energías de cada configuración con el número de parejas Al/Al. De esta manera obtendremos los potenciales de intercambio catiónico (J_i) a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos necesarios para conocer cómo se encuentran distribuidos los cationes en este mineral, mediante una simulación de Monte Carlo (Ecuación 6.5).

Los valores de J_i obtenidos fueron los siguientes:

$$J_1=0.6146 \text{ eV}$$

$$J_2=0.1725 \text{ eV}$$

$$J_3=0.0949 \text{ eV}$$

$$J_4=0.0278 \text{ eV}$$

Cuando representamos los valores de energía calculados en función de los valores obtenidos con la fórmula ajustada, encontramos un coeficiente de correlación de la recta de $R=0.93$, como indica la figura 13.

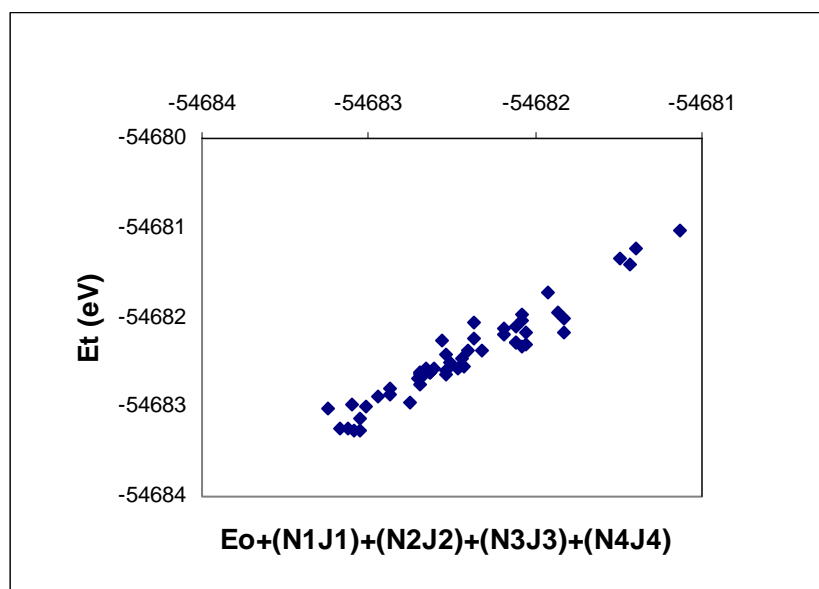


Figura 13. Comparación de la energía (eV) de las configuraciones calculadas con la energía (eV) predicha por la regresión múltiple realizada para las distribuciones de cationes vacante-trans Al/Mg 3:1 en donde se representa la energía total del sistema en función del número de parejas Al/Al multiplicada a las J_i a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos. $R= 0.93$.

Los valores de J_i encontrados mediante cálculos mecanocuánticos en la composición vacante- trans Al_3Mg conducen principalmente a mezcla catiónica de Al y Mg en la capa octaédrica a todos los vecinos y no su agregación especialmente debido al alto valor positivo de J_1 , como ya se predecía mediante la observación de las estabilidades relativas en la figura 12.

Los valores de este estudio están de acuerdo con los valores encontrados por Sainz-Díaz et. al.¹¹ por medio de potenciales interatómicos empíricos con unos valores tal como:

$$J_1= 0.6521 \text{ eV}$$

$$J_2= 0.1621 \text{ eV}$$

$$J_3= 0.0881 \text{ eV}$$

$$J_4= 0.0159 \text{ eV}$$

Ambos potenciales conducen adecuadamente y cualitativamente a una descripción de orden/desorden y distribución catiónica similares. Sin embargo, estos valores calculados por métodos mecano-cuánticos son, en principio, más fiables, por una parte porque la física que subyace en los cálculos mecano-cuánticos es mucho más elaborada y a primeros principios, y por otra porque el ajuste de los potenciales de intercambio catiónico presenta menos dispersión y está más correlacionado que el de potenciales empíricos (Sainz-Díaz et al.¹²). Este hecho es especialmente consecuente con los cálculos mecano-cuánticos a primeros

principios, mientras que los potenciales empíricos provienen de un ajuste empírico a propiedades estructurales, donde interacciones a largo rango, como pueden ser las J a terceros y cuartos vecinos pueden no ser tan adecuadas como las encontradas en este trabajo.

Por otra parte podemos ver en la siguiente figura 14 como varían los J en función de la distancia promedio intercatiónica entre vecinos:

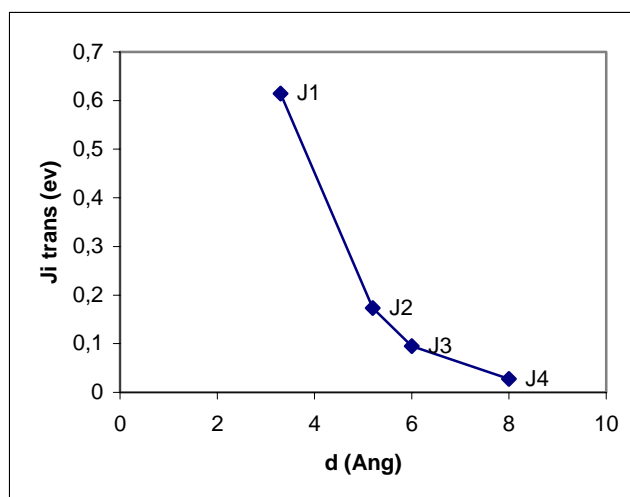


Figura 14- J_i^T de $\text{Al}_3\text{MgSi}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}$ vacante-trans en función de la distancia promedio intercatiónica entre distintos vecinos.

El valor de las J a distintos vecinos parece presentar una disminución con la distancia intercatiónica entre vecinos que se va amortiguando conforme aumenta la distancia. El ajuste por mínimos cuadrados a un polinomio de segundo grado a esta función nos muestra la siguiente ecuación:

$$J^T = 2.157 - 0.590*d + 0.040*d^2$$

Con $R^2 = 0.997$; $SD = 0.026$; y $P = 0.052$. Esta ecuación nos muestra que un descenso lineal con una componente cuadrática diez veces inferior al valor de la lineal, que se amortigua y hace disminuir la pendiente y alcanzar valores de descenso más moderados.

Con el fin último de conocer como están ordenados estos cationes, se han realizado cálculos mediante Monte Carlo con el programa OSSIA de la composición vacante- trans Al_3Mg , observando que se produce una transición de fase desde la fase desordenada a la ordenada, como se puede comprobar por el salto brusco en la pendiente de la capacidad calorífica del mineral frente a la Temperatura (Figura 15). La temperatura de cambio de fase es 300K, aproximadamente coincide con la encontrada por los métodos de potenciales empíricos¹², para sistemas binarios y con esta misma composición. La transición de fase de la capacidad calorífica en función de la temperatura presenta una discontinuidad característica

de las transiciones de fase de segundo orden de la capacidad calorífica tipo λ^{13} . Este tipo de transiciones es característica de los fenómenos de orden-desorden.

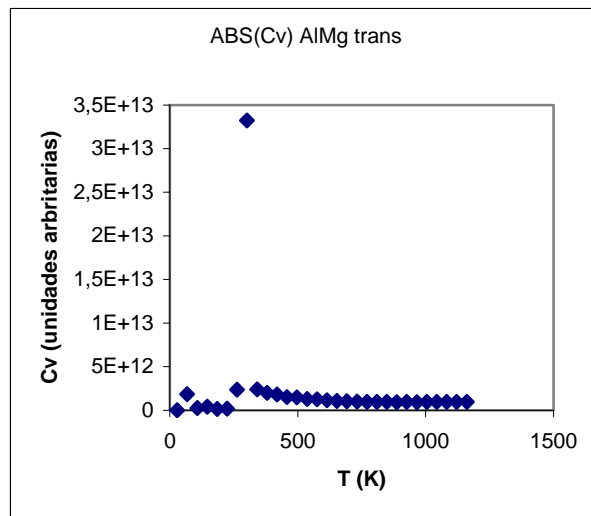


Figura 15. Capacidad calorífica en función de la Temperatura de la composición Al_3Mg en la capa octaédrica vacante-trans $\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}$.

Así, mediante instantáneas extraídas con el programa Ossia en distintas fases del proceso de templado a distintas temperaturas podemos observar el proceso de ordenamiento en este tipo de minerales. Estas instantáneas pueden verse en la figura 16.

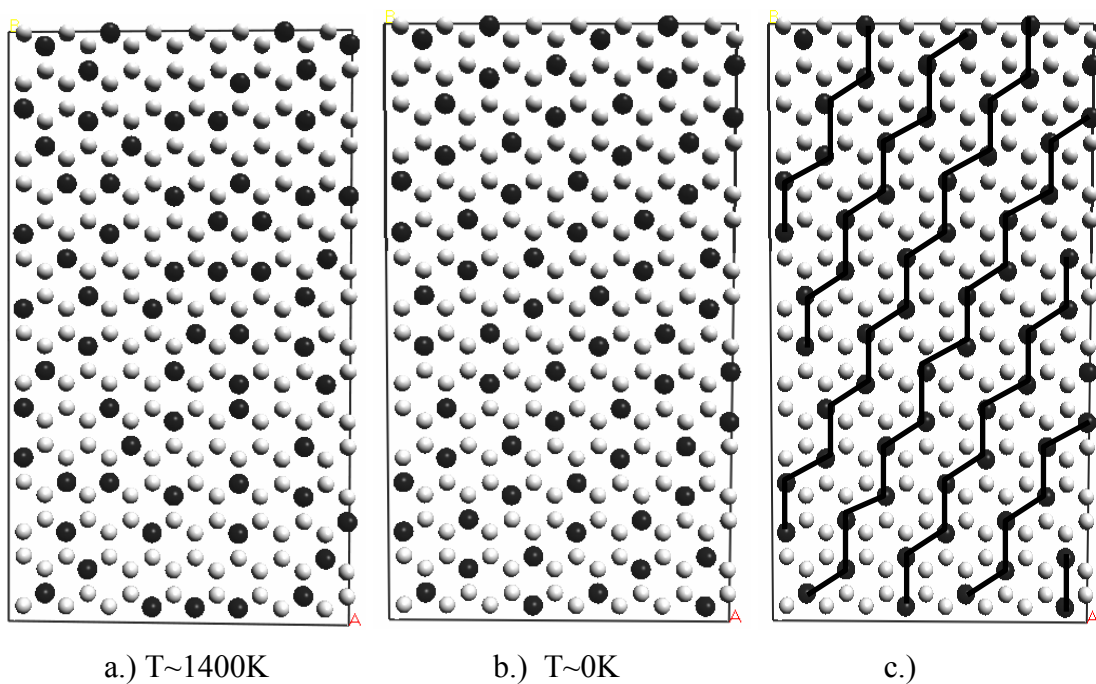


Figura 16. Instantáneas de una fase desordenada (a), una totalmente ordenada (b), y la misma donde se señala el orden (c). Los círculos negros representan a los Mg y los blancos a los Al.

Así con estas instantáneas reafirmamos lo que ya habíamos comentado mediante el estudio de los potenciales de intercambio catiónico:

- i) En la figura 16(a) puede observarse que no existe orden alguno entre los Mg y Al, existiendo una mezcla total entre ambos cationes. Los Al están agregados formando principalmente parejas a primeros vecinos. Por el contrario, los Mg se disponen en pocas ocasiones formando parejas a primeros vecinos (sólo aparece una pareja a primeros vecinos) y el resto se dispone a segundos, terceros y cuartos vecinos.
- ii) Los Mg se segregan entre ellos en la capa octaédrica a terceros y cuartos vecinos a medida que el mineral se va enfriando, llegando a estructuras ordenadas como la mostrada en la figura 16b. Aquí se aprecia como todos los Mg se disponen en posición *para*, formando cadenas dentro del mineral. (Figura 16c). Estas cadenas están determinadas por las interacciones Mg ...Mg a terceros vecinos y las distintas cadenas por las interacciones Mg...Mg a cuartos vecinos.

Gracias a este procedimiento podemos conocer cómo están ordenados los distintos minerales de la arcilla y qué distribuciones son más estables en las fases teóricas de baja temperatura en estos minerales, pudiendo realizar un amplio estudio en condiciones ideales, que serían las características del interior de la corteza terrestre.

9.3.2 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de distribución catiónica vacante-cis Al/Mg 3:1 en la capa octaédrica y orden/desorden mediante Monte Carlo.

De la misma forma que en el apartado anterior, se han realizado cálculos ab initio para 51 superceldas 2x2x1 de la estructura polimorfa vacante-cis $\text{Al}_3\text{Mg}(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}$ (Figura 17), con el fin de obtener los potenciales de intercambio catiónico a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos, y de esta forma poder conocer cómo se distribuyen estos cationes en la capa octaédrica (O) de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos. Las configuraciones que se realizaron se pueden apreciar en la figura 18. Como se observa en esta figura las configuraciones que poseen cationes Mg juntos son menos estables que aquellas en donde los cationes están más diseminados por la capa Octaédrica, viendo cómo la dispersión de estos cationes hace más estable la estructura, resultado coincidente con lo que ocurría en la composición vacante- trans.

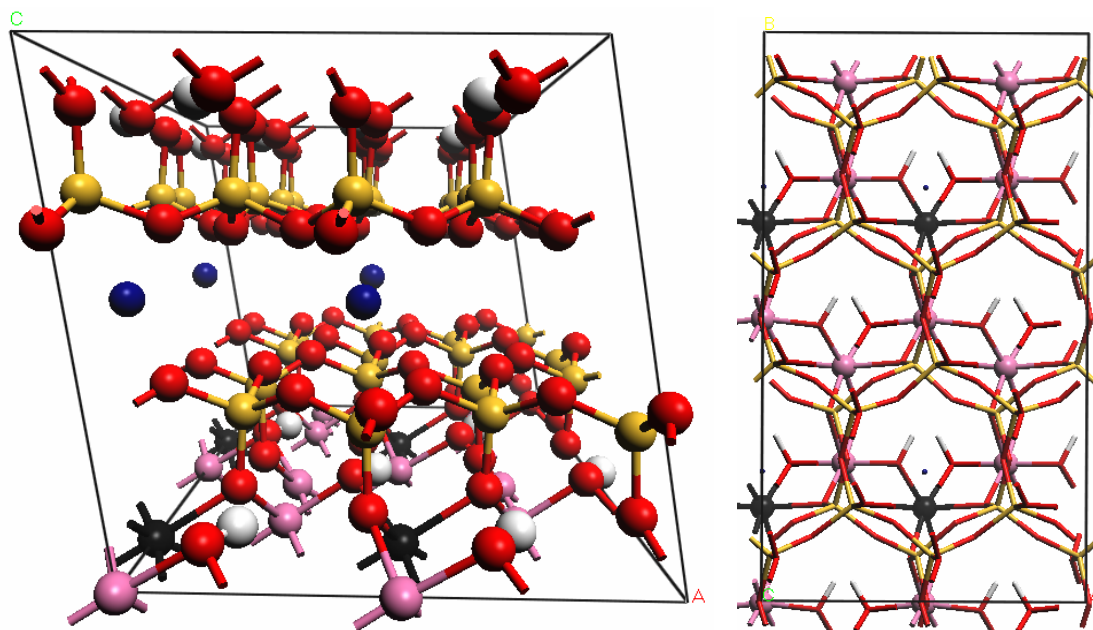
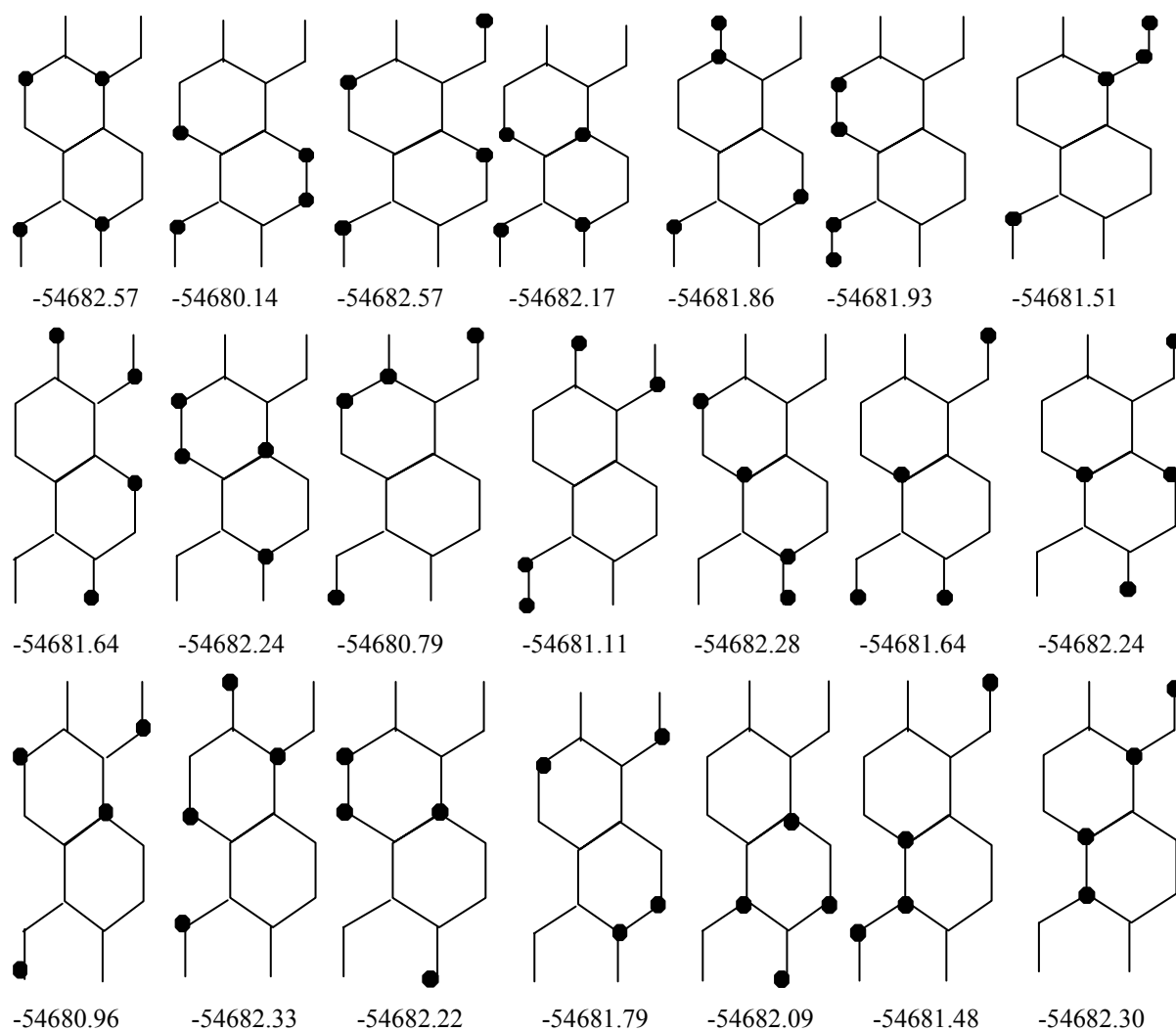
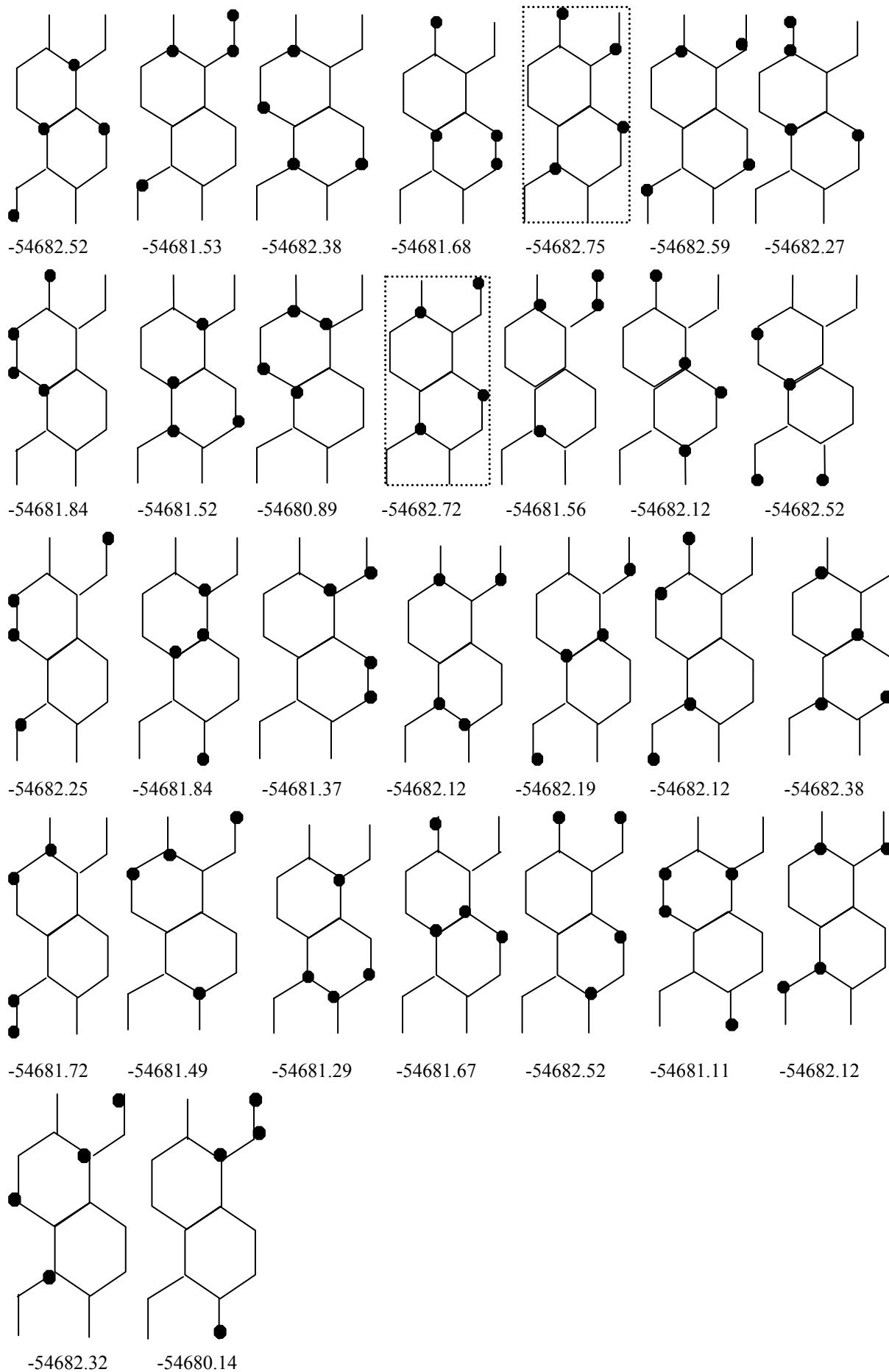


Figura 17. Estructura de cis- $\text{Al}_3\text{Mg}(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}$.

Figura 18. Distribuciones catiónicas en la capa octaédrica de cis-vacante Al/Mg 3:1, los círculos negros representan a los átomos de Mg^{2+} en la supercelda $2 \times 2 \times 1$. Las unidades de energía son electrón voltios (ev)





Las configuraciones más estables en la vacante-cis Al_3Mg son recuadradas en la figura 18, estando las parejas de Mg en posición *para*. Nótese que las energías totales de este

polimorfo son, en general, superiores a las del vacante en *trans*, indicándonos su menor estabilidad.

Una vez calculadas las energías totales de cada una de estas superceldas, y determinando el número de parejas de Al/Al a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos de cada configuración como describimos en el apartado anterior, realizamos el cálculo por regresión múltiple, ajustando las energías de cada configuración con el número de parejas Al/Al. De esta manera obtenemos los potenciales de interacción (J) a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos necesarios para conocer cómo se encuentran distribuidos los cationes en este mineral, mediante simulaciones de Monte Carlo.

Los resultados en el cálculo de las J (ev) en este polimorfo vacante-cis son mayores que para los obtenidos para la vacante- *trans* Al₃Mg sobre todo para los J₃ y J₄:

$$J_1=0.6592 \text{ eV}$$

$$J_2=0.2436 \text{ eV}$$

$$J_3=0.2162 \text{ eV}$$

$$J_4=0.0863 \text{ eV}$$

En la figura 19 vemos que el descenso del potencial de intercambio J sigue una tendencia similar al del polimorfo *trans*. Sin embargo, la componente a terceros vecinos J₃ presenta un valor muy superior al de la componente *trans* demostrando una mayor tendencia a la mezcla en especial en estos últimos vecinos que el polimorfo vacante en *trans*. El ajuste a una ecuación cuadrática nos muestra la siguiente función:

$$J^c = 1.779 - 0.433*d + 0.028*d^2$$

$R^2 = 0.986$; $SD = 0.050$; y $P = 0.117$. El valor de la pendiente de la componente lineal nos indica que es más suave que la *trans*, mientras que el componente cuadrático que tiene la misión de moderar el descenso del valor en función de la distancia intercatiónica es inferior también, pero con otro efecto, hace que los términos a mayores vecinos sean superiores al de la componente *trans*. En efecto, J₁ es muy similar entre ambos polimorfos (*trans* = 0.6146, J₁^c = 1.1 J₁^t), siendo J₂ un poco superior (*trans*= 0.1725, J₂^c = 1.4 J₂^t); pero en el caso de J₃ que es más del doble en el polimorfo cis (*trans*= 0.0949, J₃^c = 2.3 J₃^t) y de J₄ que es 3 veces superior (*trans*= 0.0278, J₄^c = 3.1 J₄^t). A partir de estos resultados podemos apreciar que la disposición de los hidroxilos entorno a la vacante afecta de forma decisiva a las interacciones de intercambio catiónico, en particular cuando aumenta el alcance de éstas. Este aumento es aproximadamente lineal con la distancia entre cationes (figura 20).

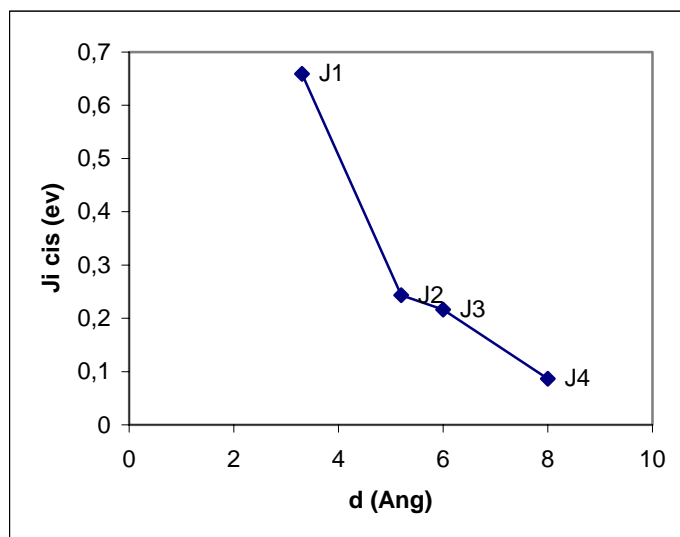


Figura 19- J_i^C de $Al_3MgSi_8O_{20}(OH)_4Na$ vacante-cis en función de la distancia promedio intercatiónica entre distintos vecinos.

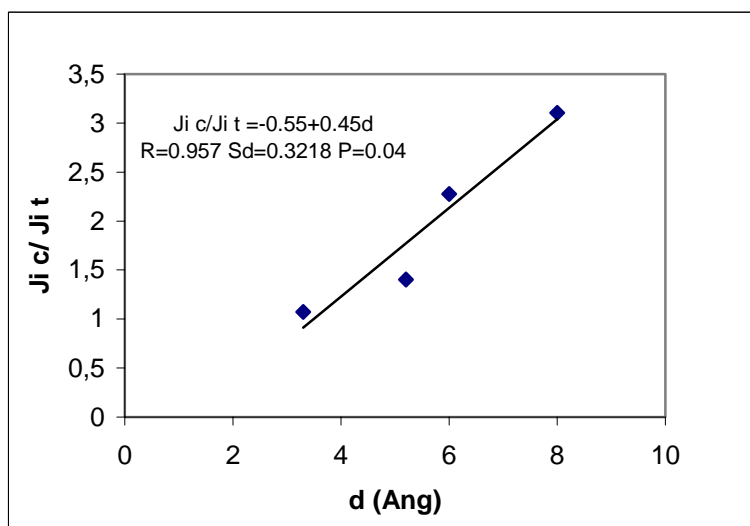


Figura 20.- J_i^C/J_i^T J_i^C en vacante-cis J_i^T en vacante-trans en función de la distancia entre vecinos.

A partir de estos resultados podría decirse que la asimetría introducida por el cambio de los OH en la vacante redonda en un mayor desorden catiónico, en particular en lo que respecta a las interacciones a un alcance de terceros y cuartos vecinos, y tal vez a mayor alcance. Con estas J podemos representar la energía calculada en cada uno de los 51 estructuras frente al número de parejas a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos (Figura 21). En este caso se presenta un coeficiente $R^2=0.85$ mostrando unos datos más dispersos que en el anterior polimorfo.

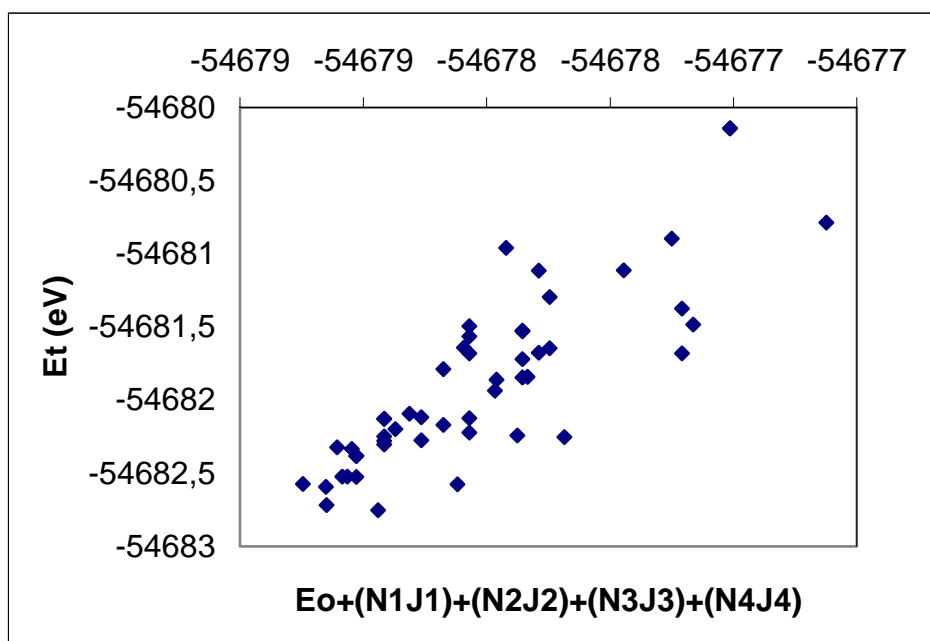


Figura 21. Energía (eV) de las configuraciones calculadas en función de la energía predicha (eV) por la regresión múltiple realizada para las distribuciones de cationes vacante-cis Al/Mg 3:1 en donde se representa la energía total del sistema con el número de parejas Al/Al multiplicada a las Jotas a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos. $R=0.85$.

Por último, usamos estos potenciales de interacción para ver cómo se ordenan los cationes de Mg en este polimorfo con el procedimiento anteriormente expuesto de Monte Carlo, comprobando como **no se produce una transición de fase** entre la fase desordenada y una posible fase ordenada. Únicamente se encuentran ordenamientos parciales. Esta diferencia entre el polimorfo vacante en cis y el vacante en trans parece deberse a las diferencias existentes entre los potenciales de interacción e intercambio de ambos polimorfos, sobre todo a los valores de los potenciales J_2 , J_3 y J_4 y en menor medida a los valores de J_1 . En efecto, en el polimorfo vacante-trans presentaba transición de una fase desordenada a otra ordenada en la que el ordenamiento parecía deberse a interacciones a terceros y cuartos vecinos, formando las estructuras filamentosas que se presentaban en la figura 14. Sin embargo, en el polimorfo vacante-cis los mayores valores de las J a terceros y cuartos vecinos predicen un mayor desorden a este alcance, y, por tanto, no encontramos orden al alcance calculado. Esta falta de transición de fase se puede comprobar en la figura 22, donde representamos la capacidad calorífica frente a la Temperatura y vemos que no existe un cambio brusco en la pendiente como ocurría en el polimorfo vacante en *trans*, sino que se asemeja más a una gaussiana que a una curva de tipo λ de las transiciones de fase de la capacidad calorífica. La temperatura de máximo de esta forma tipo gaussiana se le llama temperatura anómala de capacidad calorífica¹⁴. En la figura 23 podemos apreciar que el

ordenamiento catiónico en el polimorfo vacante en cis no es del todo perfecto y presenta una forma diferente al del polimorfo vacante en trans.

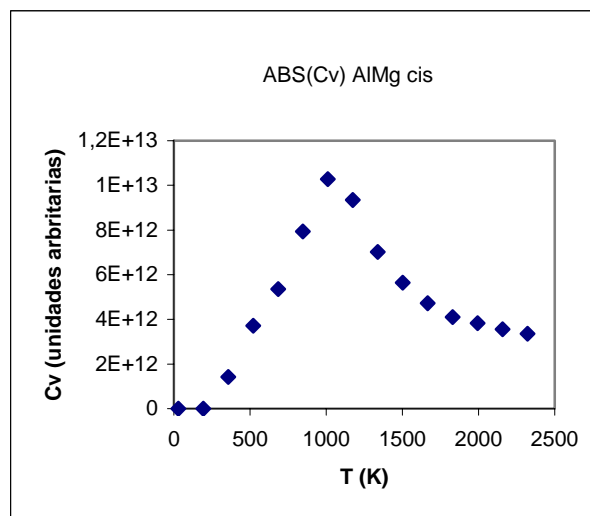


Figura 22. Capacidad Calorífica frente a T (K).

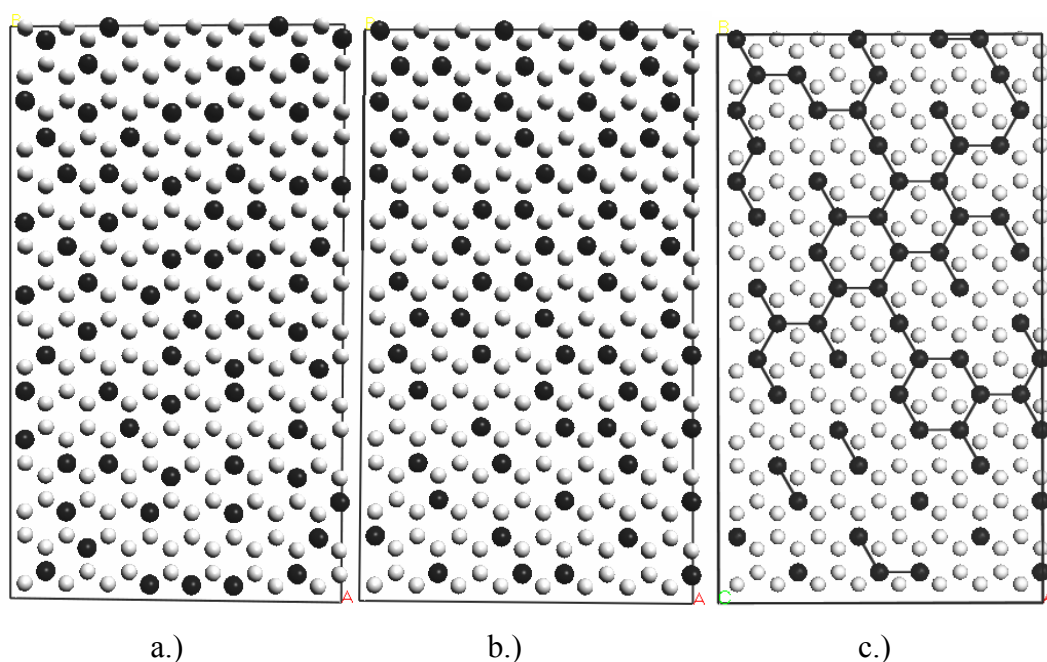


Figura 23. Instantáneas de las simulaciones Monte Carlo de las distribuciones catiónicas de una fase desordenada y una parcialmente ordenada de la Al/Mg 3:1 en la capa octaédrica. Los círculos negros y blancos representan a Mg y Al respectivamente.

La estructura desordenada no parece presentar características particularizadas de uno a otro polimorfo. Sin embargo, en la estructura semi-ordenada que muestra este polimorfo se comprueba cómo los Mg se configuran en posición *meta*, es decir, a segundos vecinos, con respecto a los otros Mg de una forma que se asemeja a un hexágono total o parcial, como se aprecia en la figura 23(c) mientras que en el polimorfo trans-vacante los Mg se sitúan

totalmente en posición para formando cadenas. Estos dominios de orden, u orden parcial, son característicos de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos cuyo orden/desorden y su temperatura de cambio de fase o temperatura anómala de capacidad calorífica (como en este caso) depende de la composición y también del tipo de polimorfo.

9.3.3 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de composición catiónica trans- Al/Fe 3:1 en la capa octaédrica y orden/desorden mediante Monte Carlo.

De la misma forma que hicimos en los apartados anteriores para los polimorfos cis-/trans- Al_3Mg , ahora se repite el proceso con una estructura de composición Al_3Fe en la capa octaédrica que se ajusta a la estructura de la semi-ferripirofilita ya que posee la mitad de Fe que la de la ferripirofilita¹⁵ y no presenta catión interlaminar. (Figura 24).

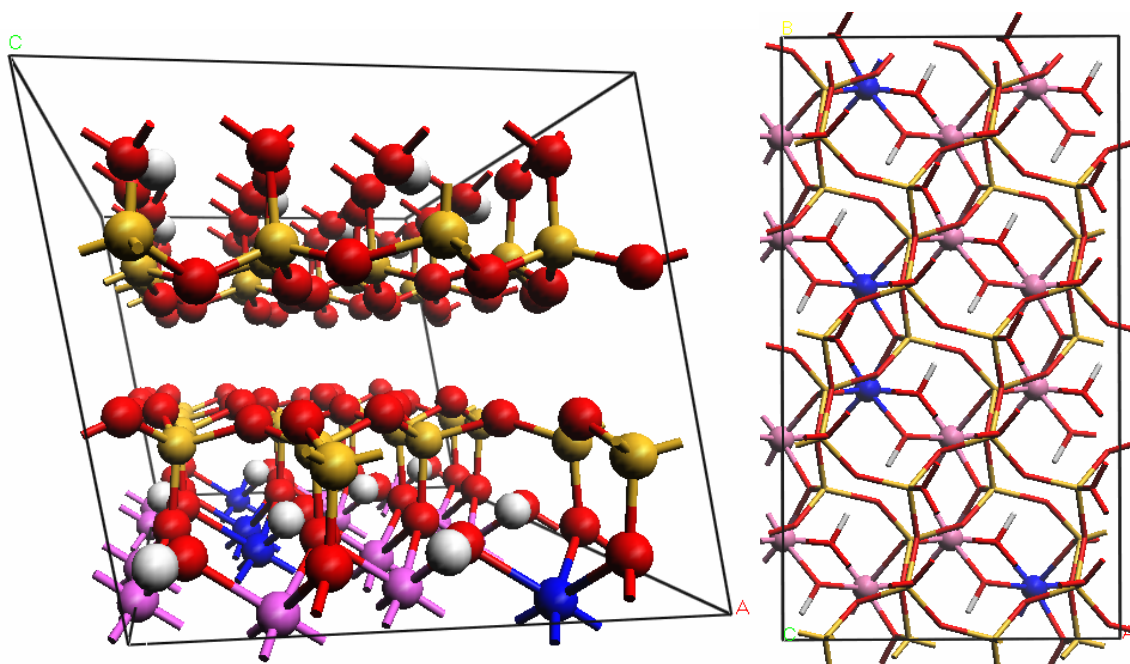
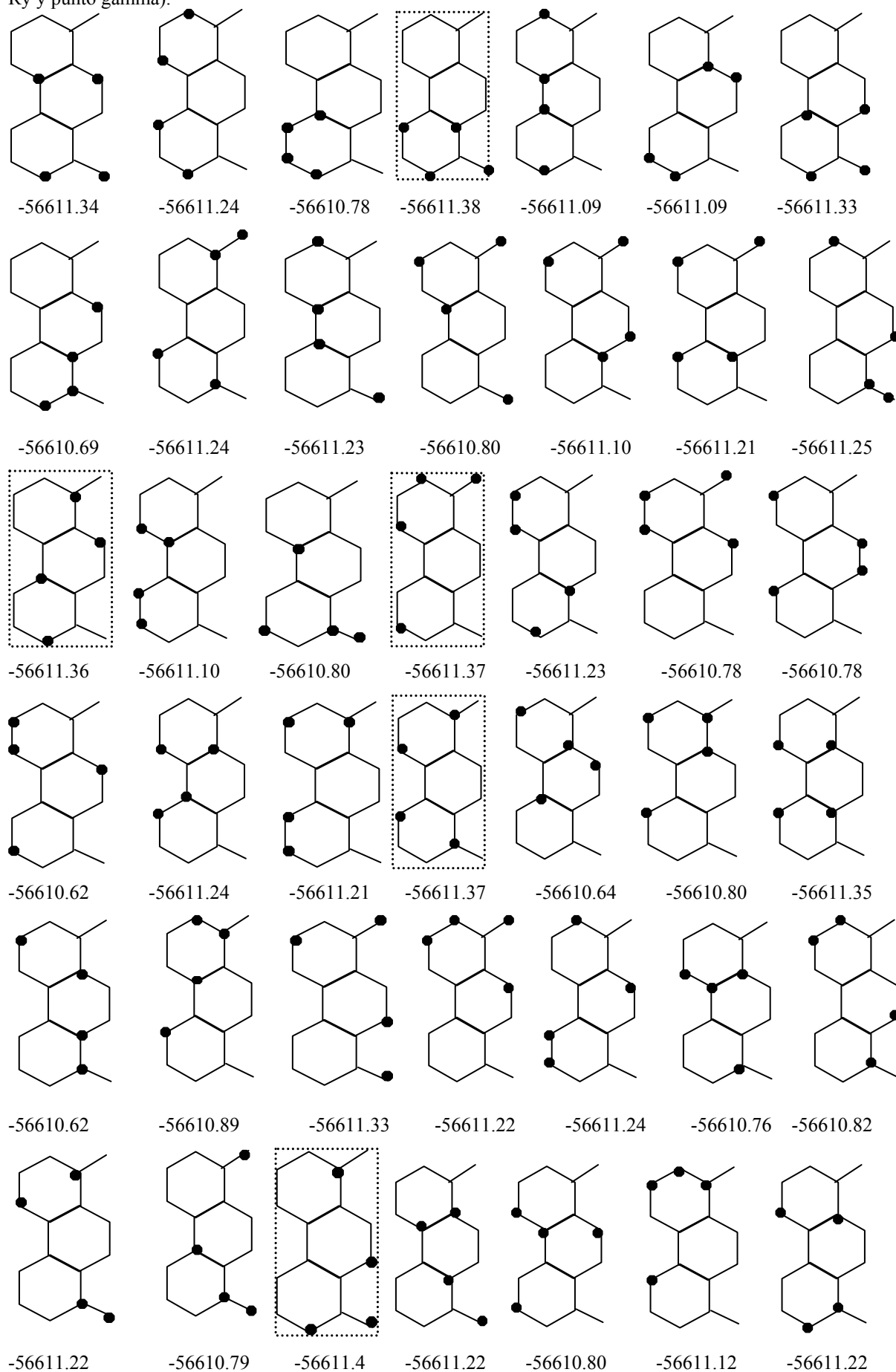
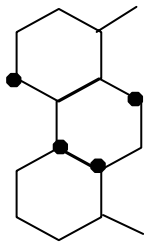


Figura 24. Estructura de la semi-ferripirofilita. $\text{Al}_3\text{Fe}(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{Na}$

Se generaron 43 superceldas $2 \times 2 \times 1$ mediante el programa McClay²⁵, cada una de las cuales con una distribución catiónica distinta en la capa octaédrica, distribuciones que se pueden observar en la figura 25, con su energía total.

Figura 25. Distribuciones de cationes en la capa octaédrica de trans-Al/Fe 3:1, los círculos negros representan a los átomos de Fe^{3+} en la supercelda 2x2x1. Energía en electrón voltios (ev). (Condiciones del cálculo E= 300 Ry y punto gamma).





-56610.78

Todos los cálculos realizados en esta sección se han realizado con 300 Ry de E_{cutoff} en el punto gamma, con polarización de espín de los átomos de Fe^{3+} .

En este caso puede apreciarse que, en las configuraciones de mínima energía, los Fe se distribuyen en posiciones a segundos vecinos. El Fe^{3+} como sustituyente del Al^{3+} en la capa octaédrica no crea carga, de tal manera que, en principio, no debe de haber ninguna razón de tipo electrostático para que los Fe se distribuyan en posiciones alejadas. A. Hernández-Laguna y col.¹⁶ y E. Escamilla-Roca¹⁷ en muestras en las que, además de Fe sustituido en la capa octaédrica, había sustituciones de Al en la tetraédrica y por tanto presencia de cationes interlaminares, y trabajando con celdilla unidad, encontraron que los Fe mostraban tendencia a la agregación. Sin embargo, a partir de estos nuevos resultados y en esta muestra, sin otras sustituciones creadoras de carga, se encuentran los Fe dispersos a segundos vecinos. Esto pueden parecer, a primera vista, resultados contradictorios, sin embargo, no olvidemos la distinción entre las muestras y la falta de acuerdo en la bibliografía experimental a este respecto^{18,19,20,21,22}. Los resultados de este trabajo, junto con los procedentes de la bibliografía parecen indicarnos que la agregación de Fe en los filossilicatos 2:1 dioctaédricos depende de la composición.

Se determinaron el número de parejas de Al-Al a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos con el programa McClay²⁵ y con los valores de energía total se determinaron los potenciales de interacción por regresión múltiple, dándonos el proceso unas J_{AlFe} :

$$J_1=0.2727 \text{ eV}$$

$$J_2=0.0372 \text{ eV}$$

$$J_3=0.0244 \text{ eV}$$

$$J_4=0.0146 \text{ eV}$$

Observando, a raíz de los cálculos de las distintas configuraciones y de valores positivos de estos potenciales, cómo los Fe también introducen el factor de mezcla catiónica en la composición Al/Fe 3/1. Sin embargo, teniendo en cuenta que el valor del potencial a primeros vecinos es 2.4 veces menor que el de la composición Al/Mg 3/1 vacante-trans, la mezcla intercatiónica no será tan acusada como lo hacen los Mg de la estructuras trans-/cis-

Al₃Mg. Ya que, si recordamos los apartados anteriores, el valor de los potenciales en todos los vecinos era mayor que los valores que proporciona esta composición. Los valores encontrados por Sainz-Díaz y col.¹² por medio de potenciales empíricos en sistemas similares con sustitución tetraédrica y cationes interlaminares ($J_1 = 0.025$, $J_2 = 0.007$, $J_3 = 0.003$ y $J_4 = 0.003$ ev con la aproximación de cristal virtual, y $J_1 = 0.015$, $J_2 = 0.005$, $J_3 = 0.008$ y $J_4 = 0.001$ ev sin dicha aproximación) son sensiblemente inferiores a los encontrados aquí, indicándonos que los potenciales empíricos predicen formas agregadas a menor alcance que los encontrados por nosotros.

La variación de estos potenciales en función de la distancia intervecinal la representamos en la siguiente gráfica:

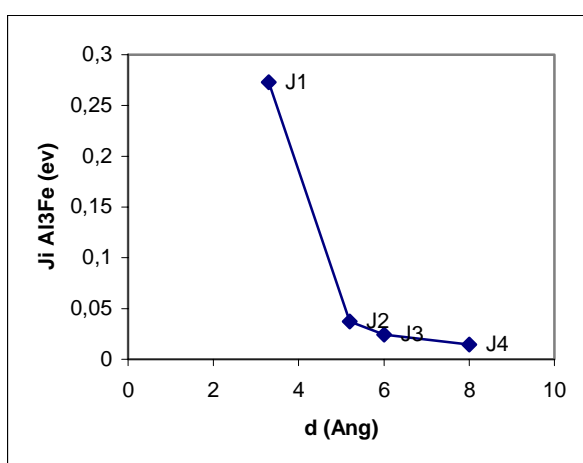


Figura 26- J_i de la Ferripirofilita en función de la distancia media intercatiónica.

Se ha realizado un ajuste por mínimos cuadrados a un polinomio cuadrático con los siguientes resultados:

$$J_i = 1.020 - 0.299*d + 0.022*d^2$$

Con $R^2 = 0.9889$; SD = 0.023; P = 0.105. Puede observarse que ambos coeficientes son inferiores a los de los polimorfos anteriores. Sin embargo, particularizando la pendiente a los términos a terceros y cuartos vecinos, es la más pequeña de todos los casos vistos hasta este momento. Lo que nos indica que deben de haber pocas diferencias entre las configuraciones con disposiciones a terceros y cuartos vecinos.

Con estas J podemos representar la energía calculada en cada una de las 43 estructuras en función del número de parejas a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos. (Figura 27). En este caso se presenta un coeficiente $R^2 = 0.87$.

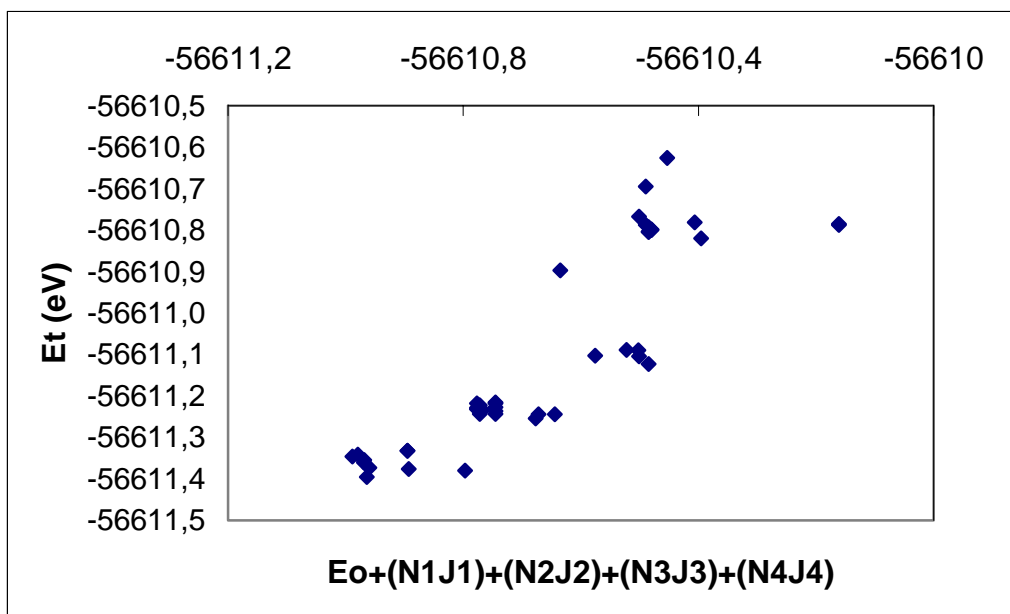


Figura 27. Energía (ev) de las configuraciones calculadas en función de la energía predicha por la regresión múltiple realizada para las distribuciones de cationes trans-Al/Fe 3/1 (energía total del sistema con el número de parejas Al/Al multiplicada por las J a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos). $R^2 = 0.87$.

Finalmente, se introducen estos potenciales (J) como en ocasiones anteriores, en un proceso de Monte Carlo en el programa OSSIA para averiguar qué disposiciones toman los cationes en la capa octaédrica a medida que bajamos la temperatura hasta alcanzar el equilibrio. Encontrándose esta vez una transición de fase desde la fase desordenada a la ordenada aproximadamente a los 50 K (figura 28), superior a las encontradas por Sainz-Díaz, Hernández Laguna y col.¹² en composición de AlFe 3/1 e inferior a la encontrada por los mismos autores en composición 1/1²³. La transición de fase presenta una variación discontinua de la capacidad calorífica en función de la temperatura, de acuerdo a las tipo λ comentadas anteriormente. La disposición de los cationes en la lámina octaédrica, lo vemos en las instantáneas de la figura 29, donde los cationes Fe^{3+} están representados por círculos de color azul, y el Al^{3+} con círculos de color blanco.

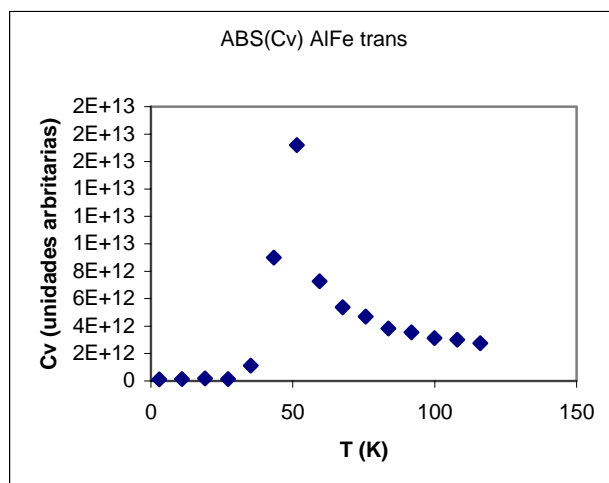


Figura 28. Capacidad Calorífica frente a T (K) de la simulación Monte Carlo del sistema AlFe 3:1 .

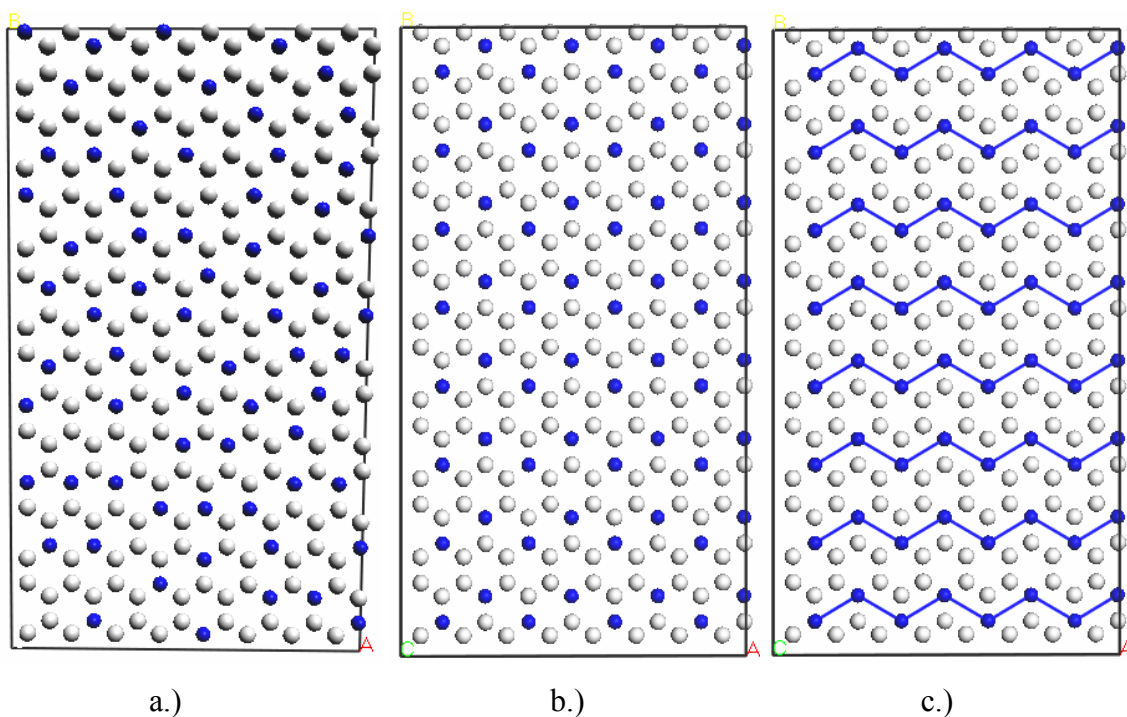


Figura 29. Instantáneas de la simulación Monte Carlo de una fase desordenada y una ordenada de la distribución catiónica octaédrica para el sistema Al/Fe 3:1. Los círculos azules y blancos corresponde a los Fe, Al respectivamente.

Como se puede apreciar en la muestra ordenada de la figura 29(c) los Fe se disponen todos en posición para (a terceros vecinos), formando cadenas dentro de la capa octaédrica y la disposición intercadenas se presenta en una interacción a cuartos vecinos entre los átomos más altos de la cadena inferior con los más bajos (más cercanos) de la superior. Este ordenamiento viene, naturalmente, determinado por los bajos valores de los potenciales a terceros y cuartos vecinos, indicándonos, que siempre que encontremos orden con este tipo de interacciones y composiciones, estará determinado por las interacciones a un alcance de terceros y cuartos vecinos. Las configuraciones ordenadas obtenidas a partir de los

potenciales empíricos y con la aproximación de cristal virtual presentan configuraciones hexagonales, claramente distintas a éstas, pero determinadas fundamentalmente por las interacciones a terceros vecinos.

9.3.4 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de distribución catiónica vacante-trans Fe/Mg 2:2 en la capa octaédrica de $\text{Fe}_2\text{Mg}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_2$ y orden/desorden mediante Monte Carlo.

Como última configuración binaria se eligió una estructura que no poseía ningún Al en la capa octaédrica, la vacante- trans $\text{Fe}_2\text{Mg}_2(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{Na}_2$, composición similar a la del mineral que se encuentra en la naturaleza llamado celadonita cuya estructura podemos verla en la figura 30.

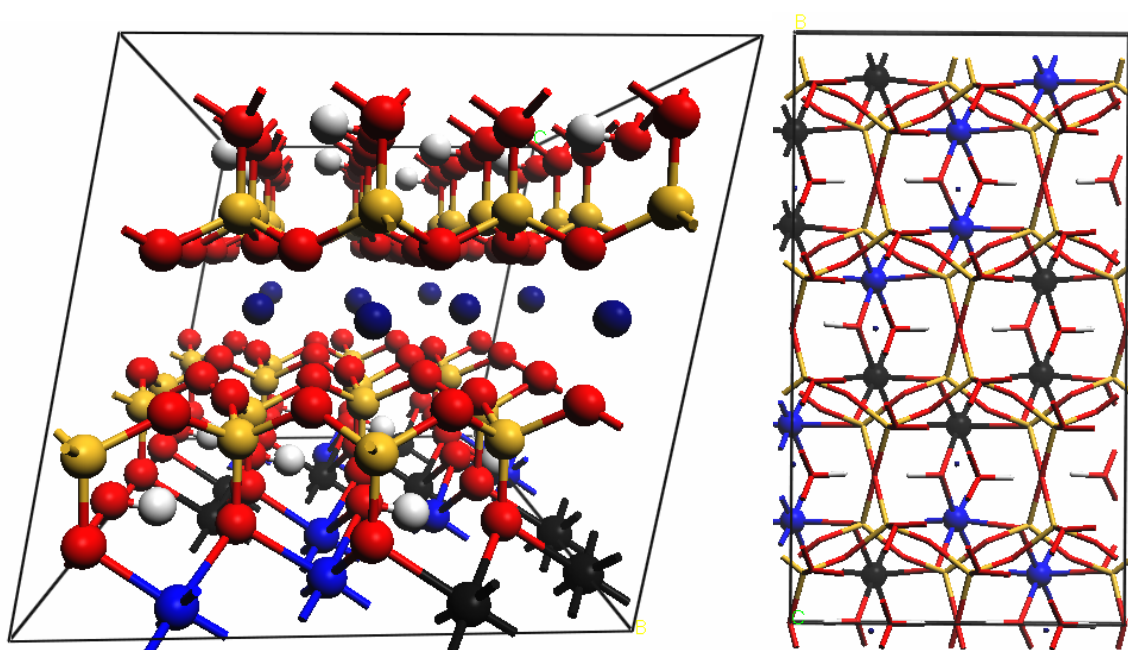
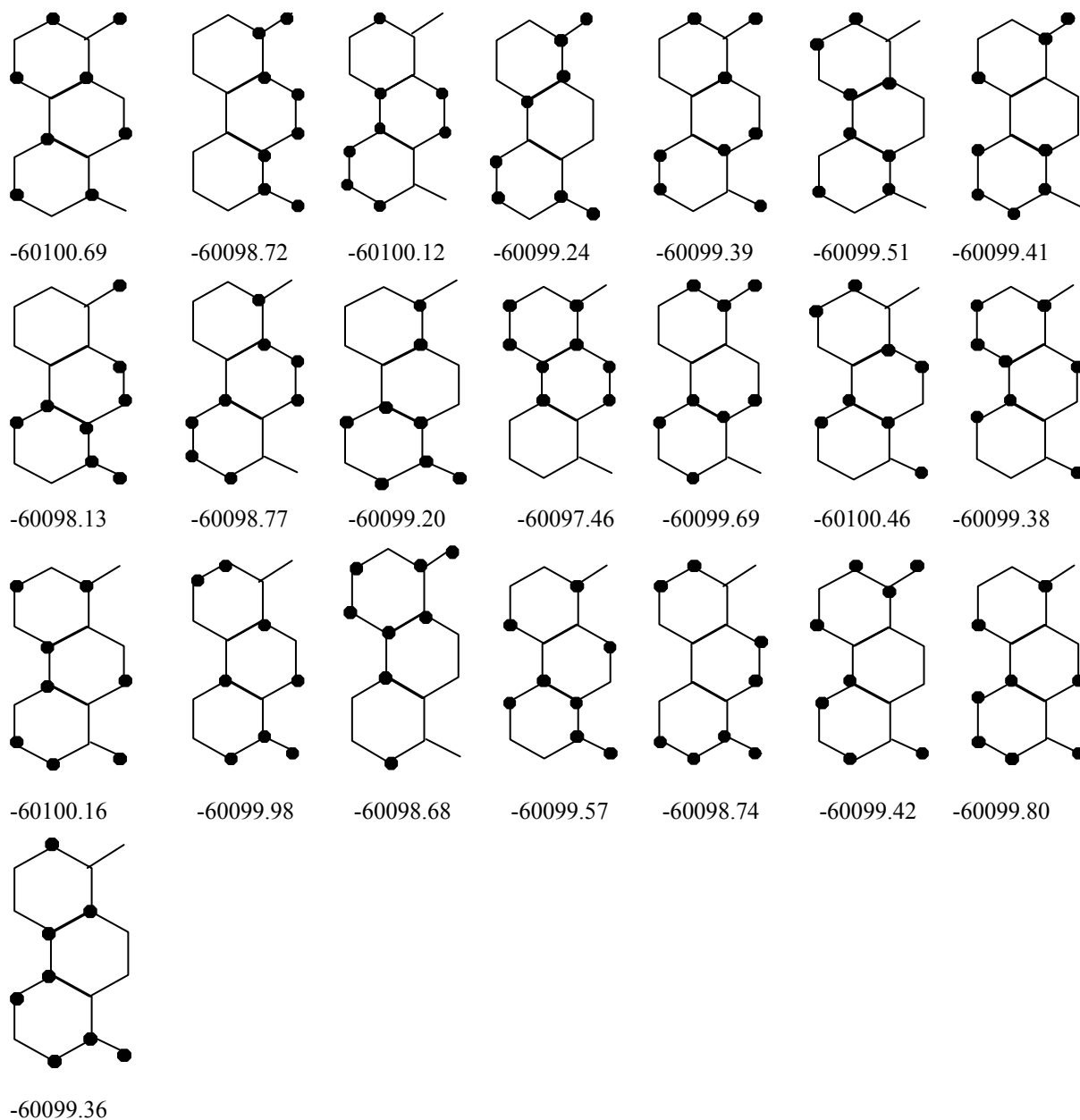


Figura 30. Estructura de la $\text{Fe}_2\text{Mg}_2(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{Na}_2$ (Celadonita)

De esta última composición sólo se generaron 21 superceldas $2 \times 2 \times 1$ para determinar el orden de los cationes en la capa octaédrica, debido a que no existe tanta diversidad de estructuras cuando la cantidad de Fe y de Mg están al 50%, y al tremendo coste computacional que requieren estos cálculos, siendo éste muy superior al de las distribuciones precedentes, especialmente por la lenta convergencia de los compuestos con Fe. Las distribuciones de esta última composición generadas mediante el McClay²⁵ pueden observarse en la figura 31. En la que puede observarse que la configuración de más baja energía es la que presenta mezcla de ambos cationes.

Figura 31. Distribuciones de cationes en la capa octaédrica de la vacante-trans Fe/Mg 2:2, los círculos negros representan a los átomos de Fe^{3+} en la supercelda $2 \times 2 \times 1$. Las unidades de energía son electrón voltios (ev).



Todos los cálculos realizados en esta sección se han realizado con 300 Ry de E_{cutoff} en el punto gamma, con polarización de espín de los átomos de Fe^{3+}

Finalmente, con estos valores de energía total y mediante regresión múltiple calculamos los potenciales de intercambio catiónico para esta composición obteniendo los valores de:

$$J_1 = 0.4974 \text{ eV}$$

$$J_2 = 0.1129 \text{ eV}$$

$$J_3 = 0.0515 \text{ eV}$$

$$J_4 = -0.0197 \text{ eV}$$

Como se observa la J_1 es mayor que para el caso de AlFe ($J_1 = 0.2727$), pero es más pequeña que la cis-/trans-AlMg ($J_1 = 0,6521/ 0,6591$). Esto es debido a que los Mg siguen presentando la tendencia a la mayor separación, en definitiva a la mezcla intercatiónica, presentado valores muy superiores (casi el doble) a los encontrados con AlFe. Por tanto, los Mg tenderán a la dispersión a costa de la posición que ocupen los Fe. Los mayores valores con respecto a los J_i de AlFe los presentan a segundos vecinos disminuyendo hasta hacerse negativos a cuartos vecinos, que ya nos indica una tendencia a la agregación a ese alcance. Estos valores están de acuerdo con los encontrados por Sainz-Diaz, Hernández-Laguna y col.¹² mediante potenciales empíricos. ($J_1 = 0.456$, $J_2 = 0.101$, $J_3 = -0.003$ y $J_4 = 0.075$). Estos autores encuentran una estabilización a terceros vecinos y un valor positivo a cuartos, es decir, predice una agregación a terceros y desagregación a cuartos, mientras que el presente trabajo parece estar más de acuerdo en la convergencia de los valores de J_i con los valores encontrados en las anteriores composiciones.

La disminución de J_i con respecto a la distancia intervecinal puede verse en la figura 32, con un hábito claramente parecido a los presentados en los potenciales anteriores.

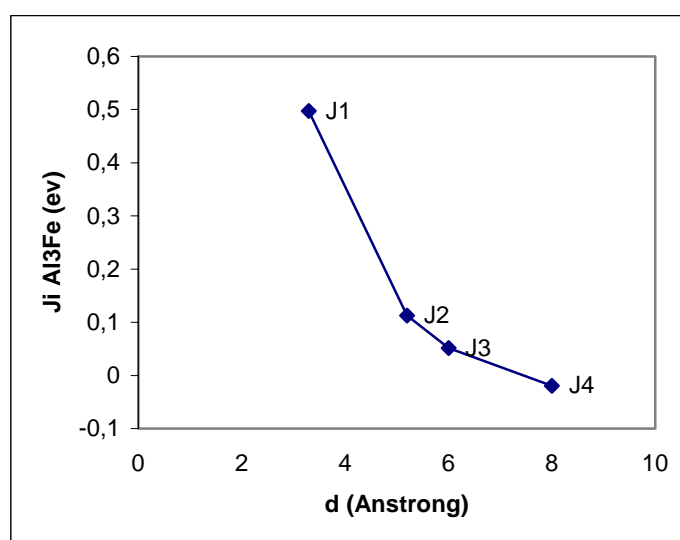


Figura 32- J_i de la Celadonita en función de la distancia media intercatiónica vecinal.

El ajuste por mínimos cuadrados a un polinomio cuadrático nos presenta la siguiente ecuación:

$$J_i = 1.655 - 0.452*d + 0.030*d^2$$

$R^2 = 0.997$; $SD = 0.020$; and $P = 0.050$. Todos los coeficientes son mayores que los encontrados para AlFe, la pendiente particularizada a terceros y cuartos vecinos es también mayor que la del Al Fe.

Con estas J podemos representar la energía calculada en cada uno de las 21 estructuras frente al número de parejas a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos. (Figura 33). En este caso se presenta un coeficiente $R^2=0.98$.

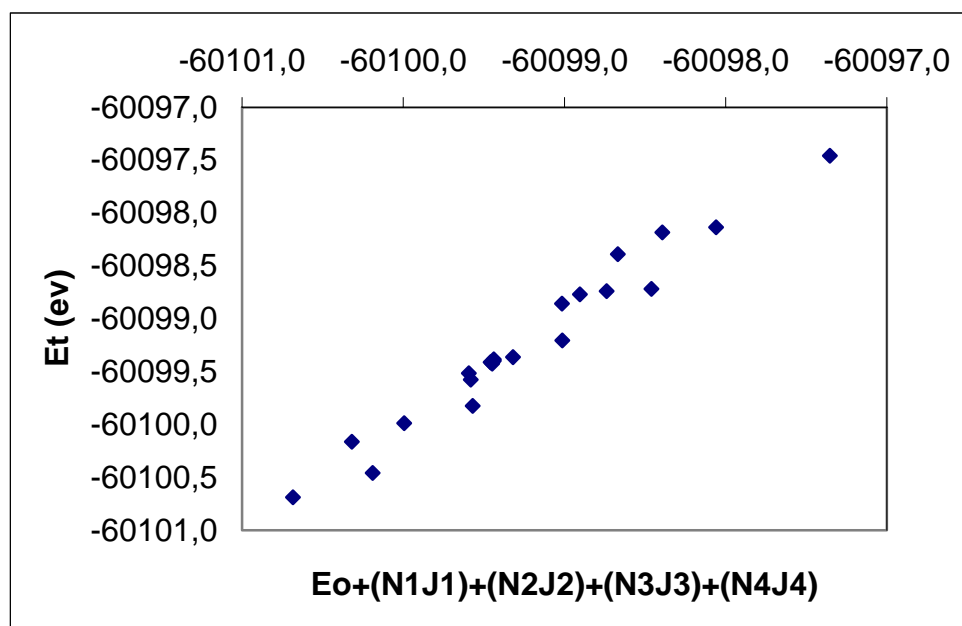


Figura 33. Energía (ev) de las configuraciones calculadas en función de la energía predicha por la regresión múltiple realizada para las distribuciones de cationes trans-Mg/Fe 2:2 en donde se representa la energía total del sistema con el número de parejas Mg/Mg multiplicada a las J a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos. $R^2= 0.98$

En este caso podemos observar una mayor correlación que en la Ferripirofilita.

Como en los casos anteriores se ha realizado un estudio mediante el método Monte Carlo con el programa Ossia y se comprobó como esta composición no posee una transición de fase desde la fase desordenada, hecho que atestiguan las instantáneas realizadas a la capa octaédrica en la que sólo se encuentran un cierto orden parcial, y no uno total como en el caso de la distribución trans-AlMg o trans-AlFe. Ambos hechos se pueden apreciar en la figura 34, en donde la forma que presenta la gráfica de Cv frente a T se asemeja a una gaussiana y no a las discontinuidades tipo λ de las transiciones de fase de segundo orden de la capacidad calorífica, con una temperatura anómala de capacidad calorífica inferior a la temperatura de cambio de fase encontrada por Sainz-Díaz y col.¹², pero en todo caso del orden de los 1000 K. Estas temperaturas, y las encontradas en el cambio de fase y temperatura de capacidad calorífica anómala de $\text{Al}_3\text{MgSi}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}$ vacante-trans y cis, nos indica que siempre que interviene el Mg, en composición y concentración creciente, las temperaturas anteriores aumentan, como también fue encontrado por Palin y col.¹⁴. En la figura 35 no se observa un orden perfecto en la instantánea tomada en el punto frío. .

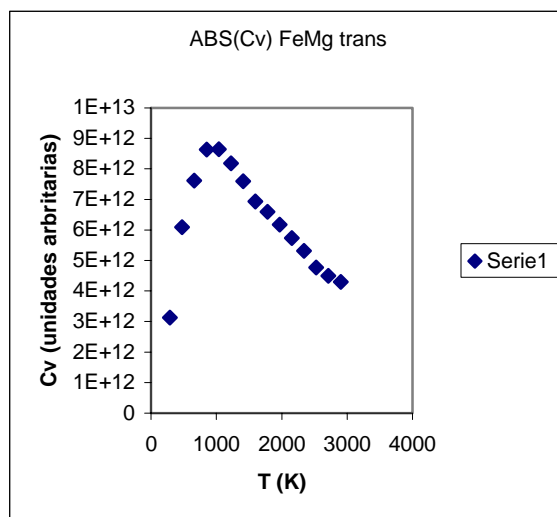


Figura 34. Capacidad Calorífica frente a T (K) de la simulación Monte Carlo en el ordenamiento catiónico de la capa octaédrica para el sistema Fe_2Mg_2 .

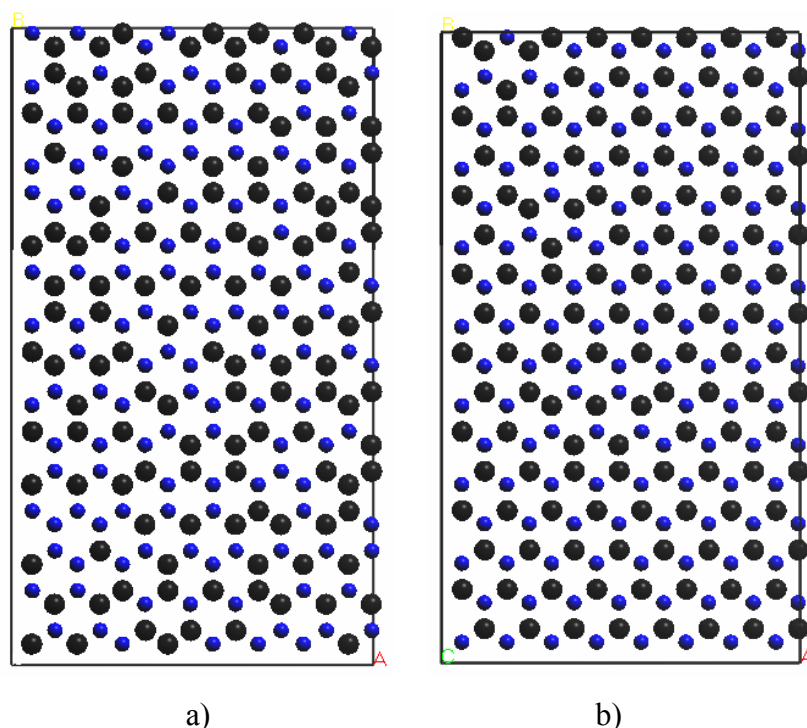


Figura 35. Instantáneas de la simulación Monte Carlo de una fase desordenada y una parcialmente ordenada de la distribución catiónica octaédrica del sistema Fe_2Mg_2 . Los círculos de color negro y azul son el Mg y el Fe respectivamente.

En la segunda instantánea (Fig 35b) pueden observarse dominios de orden, particularmente en la parte baja, donde aparecen unas estructuras de cationes alternados dominando las interacciones a segundos vecinos. Sin embargo, a partir de la décima fila desde la parte inferior, el orden se rompe bruscamente, apareciendo interacciones a primeros vecinos como línea de ruptura de la parte ordenada con la desordenada, hasta que aparece otro dominio de orden del mismo tipo que el primero. Este tipo de orden está de acuerdo con

el encontrado en Ref. 11 y 12 pero en estos casos se encuentra orden total y transición de fase verdadera.

9.3.5 Cálculo de los potenciales de intercambio catiónico (J) de distribución catiónica Al/Fe/Mg en la capa octaédrica y orden/desorden mediante Monte Carlo.

Con los datos obtenidos de potenciales de interacción e intercambio a partir de sistemas binarios podemos dar un paso más y realizar composiciones ternarias de Al/Fe/Mg con el procedimiento que se explico en el apartado 6.5. Este proceso nos abre el camino de poder conocer más a fondo como serían los fenómenos de orden/ desorden de los cationes en composiciones más cercanas a las presentadas por los minerales naturales.

Partiendo de las configuraciones binarias ya realizadas Al_3Mg_{trans} , Al_3Mg_{cis} , Al_3Fe_{trans} , Mg_2Fe_{2trans} calculamos los potenciales de intercambio catiónico con tres cationes diferentes (Al/Fe/Mg) en la misma lámina octaédrica. Este trabajo se puede realizar con multitud de composiciones distintas gracias al uso del programa Ossia para la búsqueda de ordenamiento catiónico. Nosotros hemos seleccionado seis, tres de ellas que ya se habían realizado anteriormente para comparar con los resultados precedentes, y otras tres nuevas que son muestras que se pueden dar en la naturaleza. Las composiciones Al/Fe/Mg estudiadas son la 1/1/1, 4/1/1, 3/2/1, 8/1/1, 8/3/1, 13/1/3 según su composición relativa catiónica octaédrica y equivalen a las muestras naturales 82-36b y 82-29 para la composición 8/1/1, 1-87 para la composición 8/3/1, y 82-2s para la composición 13/1/3, muestras tabuladas en la tabla 1 de la Ref²⁴. Esta forma de nombrarlos solo indica la proporción de cationes que hay en la muestra, así por ejemplo el 811 indica que en la muestra seleccionado hay un 80% de Aluminio, un 10 % de Hierro y un 10% de Magnesio en la capa octaédrica.

Los potenciales calculados se resumen en la tabla 8:

Tabla 8. Potenciales de intercambio catiónico para el sistema ternario Al/Fe/Mg.

	J_1	J_2	J_3	J_4
J^{AlAl}	0.2061	0.0661	0.0642	0.0456
J^{FeFe}	0.0665	-0.0289	-0.0398	-0.0310
J^{MgMg}	0.4307	0.1418	0.0913	0.0114

Estos potenciales de intercambio catiónico han sido obtenidos siguiendo el procedimiento ya explicado en el apartado 6.5, considerando las J procedentes del sistema

binario AlMg como una media entre los valores del polimorfo cis- y del trans-vacante, ya que en las esmectitas naturales hay mezcla de ambos polimorfos.

Puede observarse que los valores de dichos potenciales en los sistemas ternarios cambian sustancialmente a la baja si se comparan con los binarios de Al. No obstante, el concepto de intercambio catiónico en los sistemas ternarios es más complejo, de tal manera que en los sistemas ternarios el cambio es desde dos parejas heterocatiónicas formadas por tres cationes, con uno en común en cada pareja, para dar una sola pareja homocatiónica, de este último catión, y otra heterocatiónica, es decir, que en la tendencia a la unión homocatiónica es menor que en los sistemas binarios. Los potenciales del Fe nos muestran un descenso notable con respecto a los valores de los sistemas binarios, indicándonos con los valores negativos a partir de segundos vecinos una tendencia clara a la agregación de Fe, incidiendo, una vez más, en la importancia de la composición en los fenómenos de agregación y orden/desorden de estos sistemas. Los altos valores de los potenciales del intercambio del Mg ponen de manifiesto su tendencia a la mezcla intercatiónica, debido, sin duda alguna, a la creación de carga en la capa tetraédrica y a la tendencia a la dispersión por el sistema.

En la siguiente figura 36 podemos observar comparativamente la variación de las J_i^{XX} en función de la distancia intervecinal.

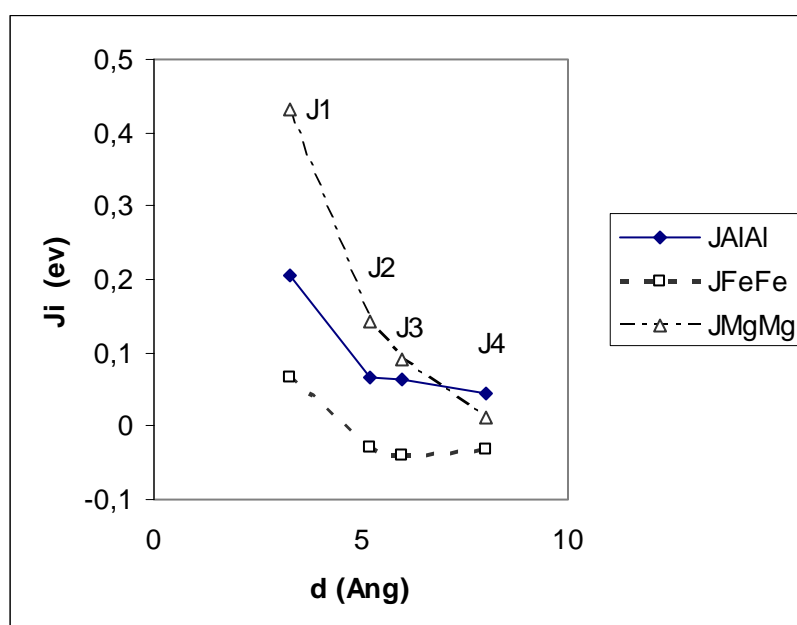


Figura 36.- J_i^{XX} de sistemas ternarios en función de la distancia intervecinal promedio.

Los términos a corto rango difieren considerablemente entre sí, sin embargo, a más largo rango convergen a valores parecidos, cruzándose las curvas del Mg con la del Al. En efecto, la variación de primeros a segundos vecinos del Mg tiene la máxima pendiente,

indicando el amortiguamiento del efecto de la carga creada con la distancia, conservando la máxima pendiente a mayor alcance. Por el contrario, Al y Fe presentan pendientes parecidas a lo largo de todo el alcance. El cruce de la curva del Mg con el Al nos indica que a terceros vecinos podrían tener una cierta tendencia a la agregación semejante en ambos cationes, y a cuartos vecinos el Mg tiende a agregarse más que el Al, cosa que ya habíamos descubierto en los sistemas binarios AlMg con transiciones de fase, donde las estructuras filiformes se conformaban ordenadamente entre ellas por las interacciones a cuartos vecinos MgMg. No obstante, se debe insistir en la mayor complejidad de este tipo de potenciales, ya que los valores negativos implican que es más estable una pareja homocatiónica pero junto con otra heterocatiónica, que inducirá comportamientos de ordenamientos más complejos que en los sistemas binarios.

Es importante en este punto comentar que, debido a la diversidad en las composiciones que pueden adoptar estos minerales, resulta muy complicado encontrar un orden perfecto en su estructura, ya que existen muchos caminos en los cuales el sistema puede estar, pero sí se pueden encontrar una serie de pautas o reglas que nos permita ahondar en el conocimiento del orden/desorden de los cationes octaédricos en estos minerales.

Al/Fe/Mg= 1/1/1

La composición 1/1/1 es aquella que presenta la misma proporción de cationes Al/Fe/Mg. Como se aprecia en la figura 37 no encontramos ninguna transición de fase desde la fase desordenada a la ordenada, ya que la temperatura anómala de la capacidad calorífica presenta un ascenso suave y no aparece mediante la discontinuidad típica de las transiciones de fase de segundo orden de C_V , tipo λ , pero sí encontramos un orden parcial o local (Figura 38) y una fuerte tendencia de los cationes de Mg a segregarse de otros átomos de Mg como ya indicaba los valores positivos obtenidos de los potenciales de intercambio catiónico. De una forma similar actúan los átomos de Fe. Este comportamiento ya fue anteriormente esbozado en las composiciones binarias de Al_3Mg tanto en la configuración cis-vacant como en la trans-vacant, así como en la Al_3Fe trans-vacant.

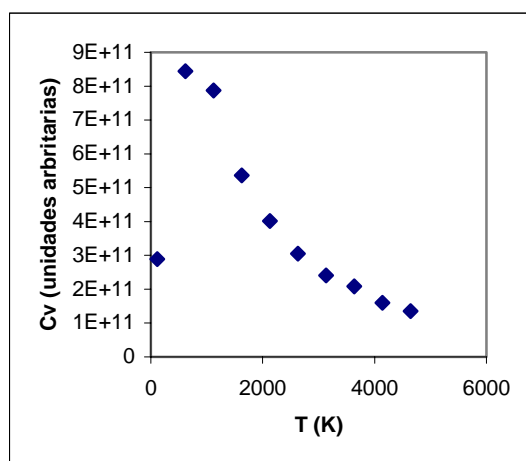


Figura 37. Capacidad Calorífica frente a T(K) de las simulaciones Monte Carlo del sistema Al/Fe/Mg = 1/1/1.

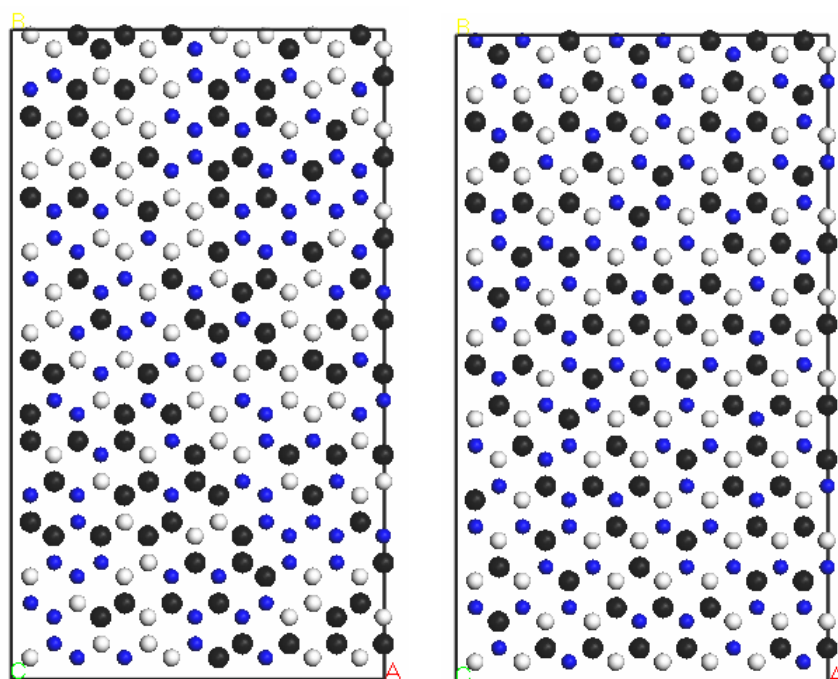


Figura 38. Instantáneas de las simulaciones Monte Carlo de las distribuciones cationicas de una fase desordenada y una parcialmente ordenada en la capa octaédrica del Al/Fe/Mg = 1/1/1. (Código de colores: Mg = negro, Al = blanco, y Fe = azul)

Al/Fe/Mg= 4/1/1

Esta segunda composición posee más proporción de Al (66,7%) que de Fe y Mg y se aproxima más a muestras naturales de esmectita/ilita en bajo contenido de Al. Se estudió en un intervalo de temperaturas desde 0 a 1250 K aproximadamente y no encontramos una transición de fase (figura 39) como indica la discontinuidad de Cv frente a T, pero de la misma manera como ocurría en la sección anterior, sí existe un orden parcial en la estructura, como se puede ver en la figura 40, donde puede observarse que se agregan únicamente los Al, mientras que el Mg y el Fe forman superestructuras que se han unido mediante líneas

imaginarias: los átomos de Mg, (figura 41a) y en la figura 41b los átomos de Fe, para una mejor visualización. Se aprecia cómo los Mg se alejan lo más posible de otros átomos de Mg, situándose en lo que sería a quintos vecinos, J_5 , sin embargo, este potencial no se ha introducido explícitamente en los cálculos Monte Carlo. Aquí nos aparece un caso de orden parcial más complejo que en los sistemas binarios, lo que nos indica la mayor complejidad de los potenciales en sistemas ternarios. Los Fe presentan un comportamiento similar, las uniones son también al alcance de quintos vecinos. Sin embargo, al perderse el orden parcial, en los límites del dominio ordenado al desordenado aparecen cationes a alcance de segundos vecinos y los Fe y Mg tienden a estar como segundos vecinos entre sí.

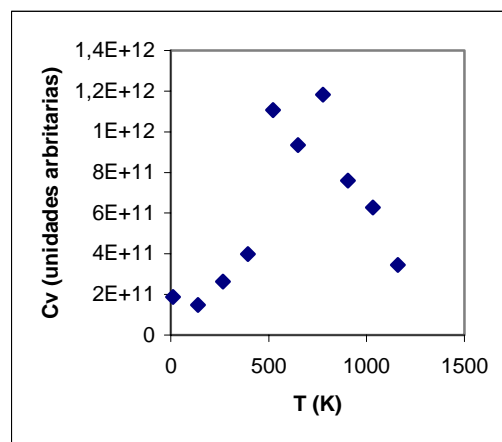


Figura 39. Capacidad Calorífica frente a T(K) de las simulaciones Monte Carlo del sistema Al/Fe/Mg = 4/1/1.

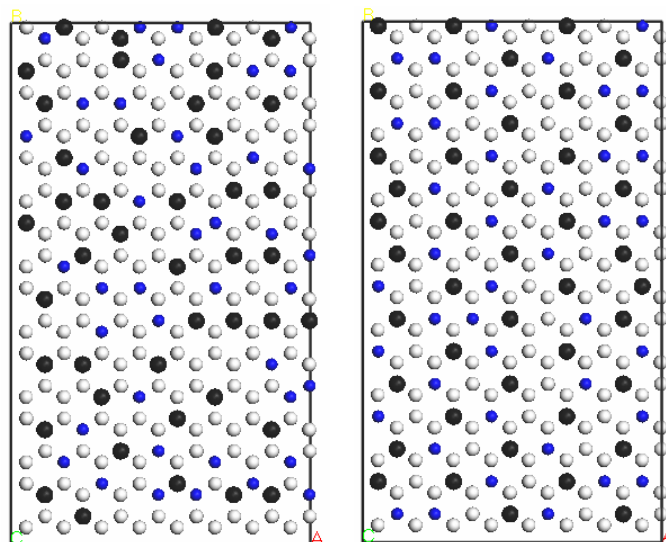


Figura 40. Instantáneas de las simulaciones Monte Carlo de distribución catiónica de una fase desordenada y una parcialmente ordenada en la capa octaédrica del Al/Fe/Mg = 4/1/1. (Código de colores: Mg = negro, Al = blanco, y Fe = azul)

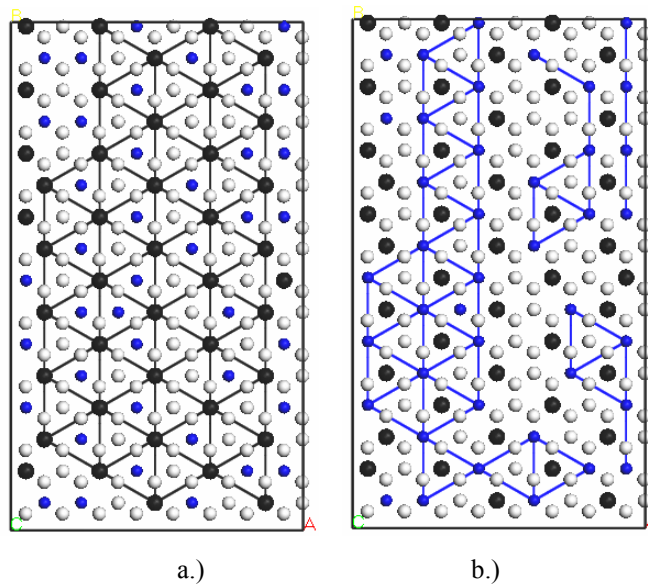


Figura 41. Representaciones de las simulaciones Monte Carlo de distribución catiónica de una parcialmente ordenada en la capa octaédrica del Al/Fe/Mg = 4/1/1. (Código de colores: Mg = negro, Al = blanco, y Fe = azul)

Al/Fe/Mg= 3/2/1

Esta composición presenta **una transición de fase sobre 1500 K**, y una estructura estable casi ordenada, en donde la tendencia es la misma para el caso del Mg de la composición anterior, presentando la tendencia a formar estructuras en donde los Mg se segreguen lo máximo posible a un alcance de quintos vecinos en el dominio ordenado (figura 44a). En el dominio desordenado, por el contrario, aparecen cationes Mg a segundos vecinos. En el caso del Fe sufre una variación, colocándose estos prácticamente en su totalidad en posición *meta* presentando un aspecto hexagonal. (Figura 44b).

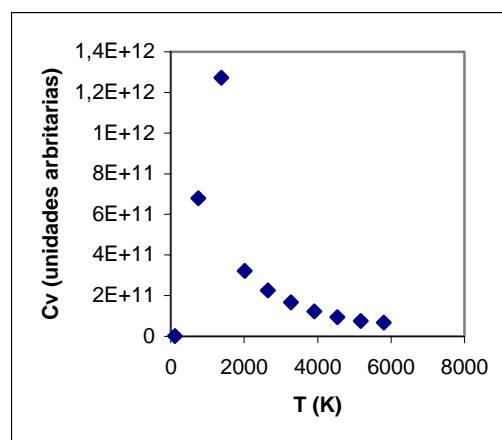


Figura 42. Capacidad Calorífica frente a T(K) de las simulaciones Monte Carlo del sistema Al/Fe/Mg = 3/2/1.

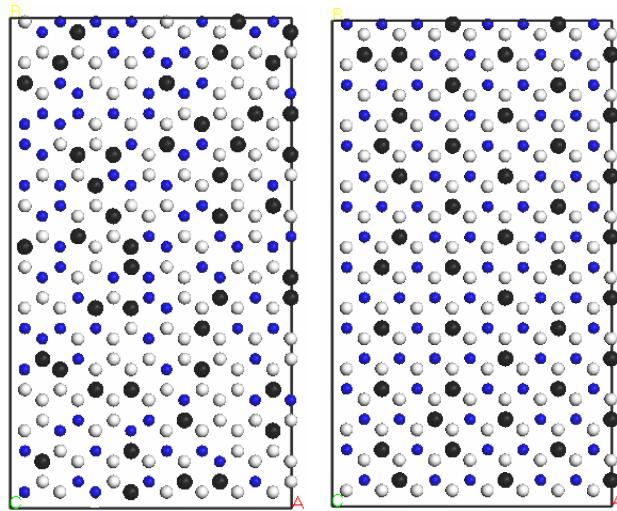


Figura 43. Instantáneas de las simulaciones Monte Carlo de distribución catiónica de una fase desordenada y una ordenada en la capa octaédrica del Al/Fe/Mg = 3/2/1. (Código de colores: Mg = negro, Al = blanco, y Fe = azul)

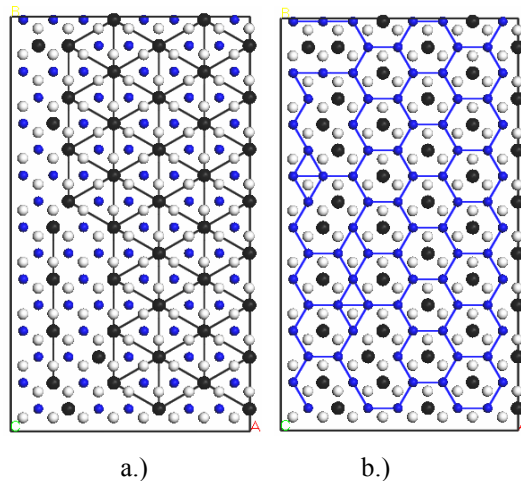


Figura 44. Representaciones de las simulaciones Monte Carlo de distribución catiónica de una ordenada en la capa octaédrica del Al/Fe/Mg = 3/2/1. (Código de colores: Mg = negro, Al = blanco, y Fe = azul)

En esta composición, donde el contenido en Fe aumenta, los valores negativos de los potenciales a segundos vecinos parecen ponerse de relieve, agregando los Fe a segundos vecinos. Por lo tanto, parece deducirse, que, cuando los valores de los potenciales no son netamente de agregación, ésta depende mucho de la composición. Los Al también se disponen a segundos vecinos entre sí en prácticamente toda la muestra.

Al/Fe/Mg= 8/1/1

La cuarta composición aquí estudiada presenta gran cantidad de Al en su estructura y solamente un 10% de Mg y un 10% de Fe, y representa a una de las muestras naturales de esmectita / illita que estudiamos en este trabajo, y la curva de la capacidad calorífica en

función de la temperatura no presenta una transición λ , y es, por tanto, una estructura sin transición de fase, siguiendo la tendencia antes expuesta en otras composiciones, viendo como el Mg se segrega del resto de los Mg y se coloca a lo que podía ser J_5 y como en este caso los Fe posee dos comportamientos diferentes ya descritos anteriormente, estos son: o bastante alejados repitiéndose el comportamiento de la 4/1/1 como se aprecia en la figura 47b, o el de la composición 3/2/1 en forma hexagonal como se aprecia en la figura 47c.

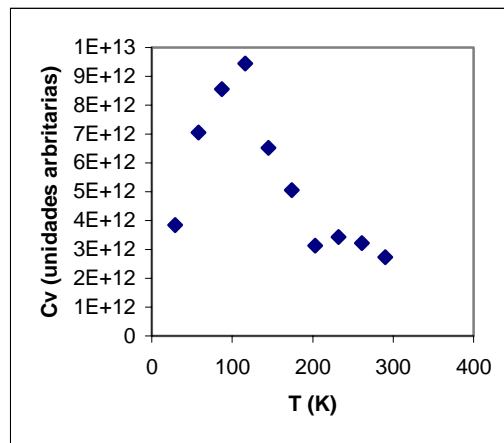


Figura 45. Capacidad Calorífica frente a T(K) de las simulaciones Monte Carlo del sistema Al/Fe/Mg = 8/1/1.

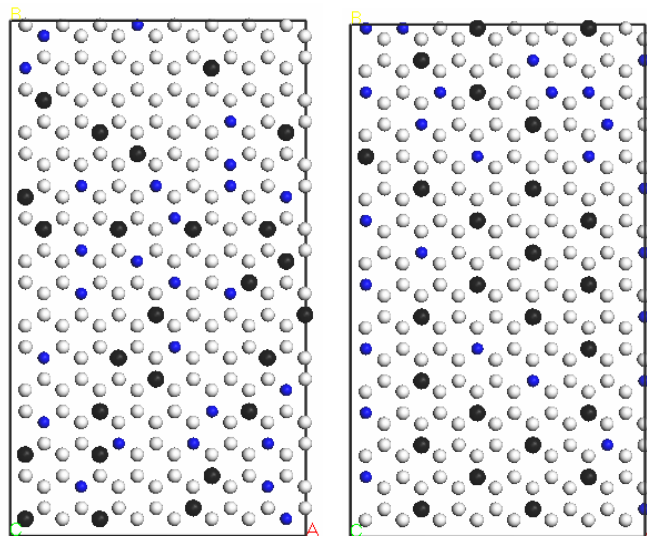


Figura 46. Instantáneas de las simulaciones Monte Carlo de distribución catiónica de una fase desordenada y una parcialmente ordenada en la capa octaédrica del Al/Fe/Mg = 8/1/1. (Código de colores: Mg = negro, Al = blanco, y Fe = azul)

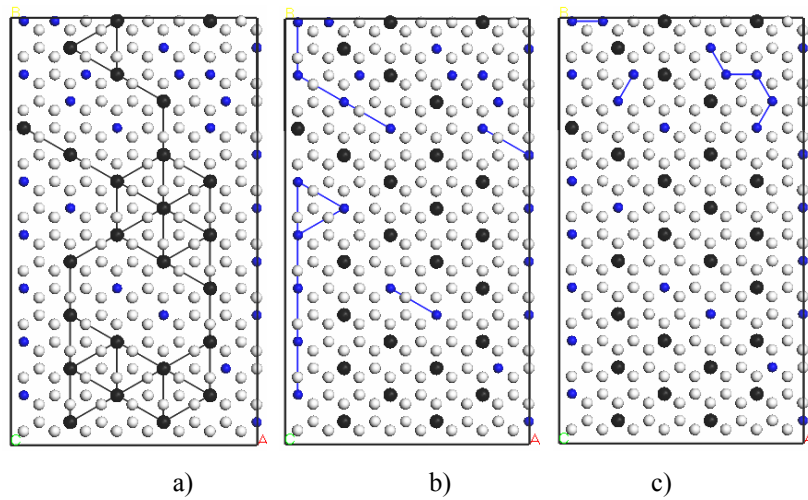


Figura 47. Representaciones de las simulaciones Monte Carlo de distribución catiónica de una ordenada en la capa octaédrica del Al/Fe/Mg = 8/1/1. (Código de colores: Mg = negro, Al = blanco, y Fe = azul)

Al/Fe/Mg= 8/3/1

La penúltima de las composiciones en estudio presenta un contenido en Fe relativamente alto, y bajo en Mg, pero se sigue apreciando el comportamiento del Mg en estar en esas posiciones a quintos vecinos, siendo el comportamiento del Fe el de segregarse de otros Fe y formar estructuras hexagonales o casi-hexagonales, interaccionando principalmente a segundos vecinos. No se consigue ver una transición de fase para esta composición.

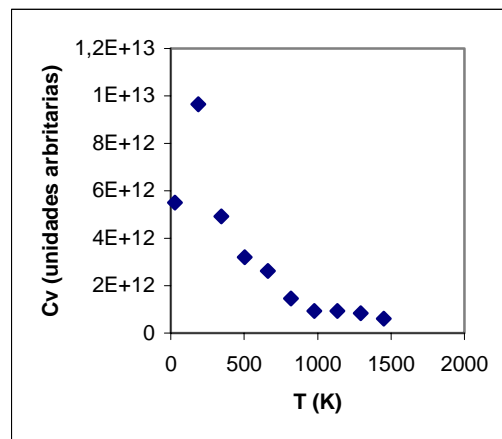


Figura 48. Capacidad Calorífica frente a T(K) de las simulaciones Monte Carlo del sistema Al/Fe/Mg =8/3/1.

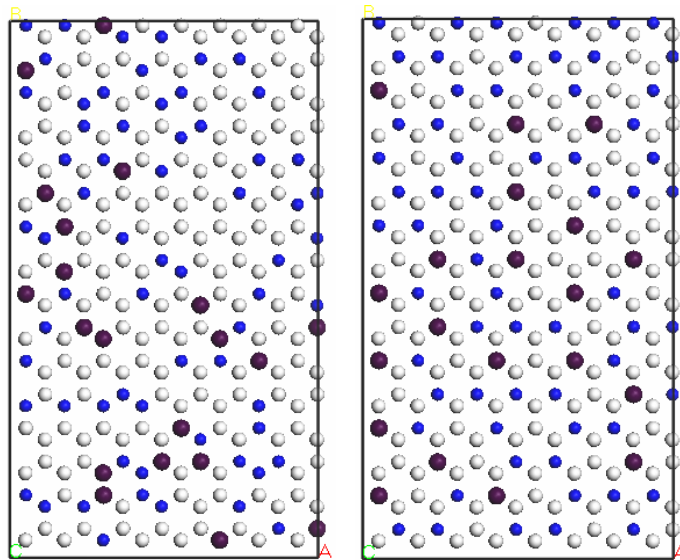


Figura 49. Instantáneas de las simulaciones Monte Carlo de distribución catiónica de una fase desordenada y una parcialmente ordenada en la capa octaédrica del Al/Fe/Mg = 8/3/1. (Código de colores: Mg = negro, Al = blanco, y Fe = azul)

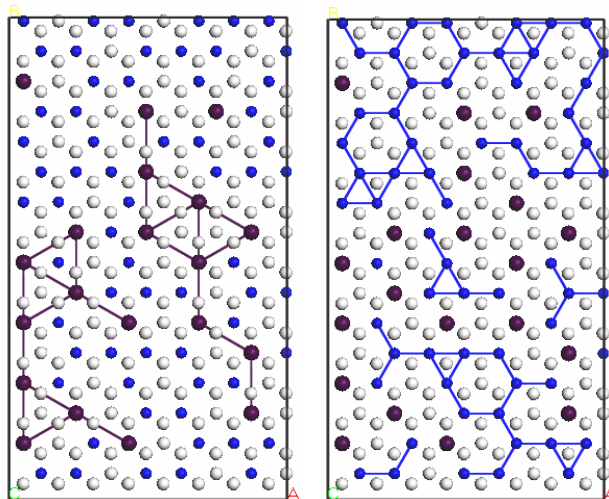


Figura 50. Representaciones de las simulaciones Monte Carlo de distribución catiónica de una ordenada en la capa octaédrica del Al/Fe/Mg = 8/3/1. (Código de colores: Mg = negro, Al = blanco, y Fe = azul)

Al/Fe/Mg= 13/1/3

Última de las composiciones elegidas para este estudio, presenta un muy bajo contenido de Fe (~6%), y alto de Mg (~17%) y también se encuentra en muestras naturales de esmectitas e ilitas. Se aprecia en principio una discontinuidad en la curva $C_v - T$ que podría atribuirse a **una transición de fase** en la figura 51 sobre los 100K, pero no conduce a una estructura totalmente ordenada, si no a una sólo parcialmente ordenada, que siguen las pautas anteriormente expuestas y que la consideramos como temperatura anómala de C_v . Sigue la misma tendencia que en los procesos anteriores con los Mg en posiciones de quintos vecinos y como segundos vecinos como muestra la figura 53, y la mayoría de los átomos de Fe en posición meta.

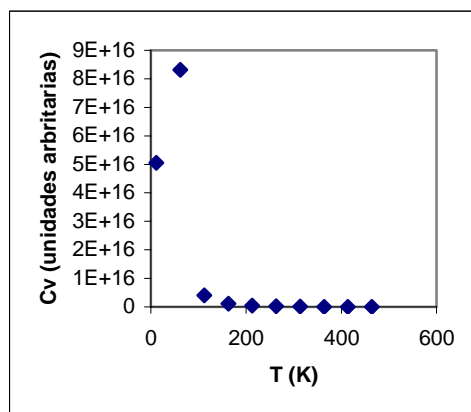


Figura 51. Capacidad Calorífica frente a T(K) de las simulaciones Monte Carlo del sistema Al/Fe/Mg =13/1/3.

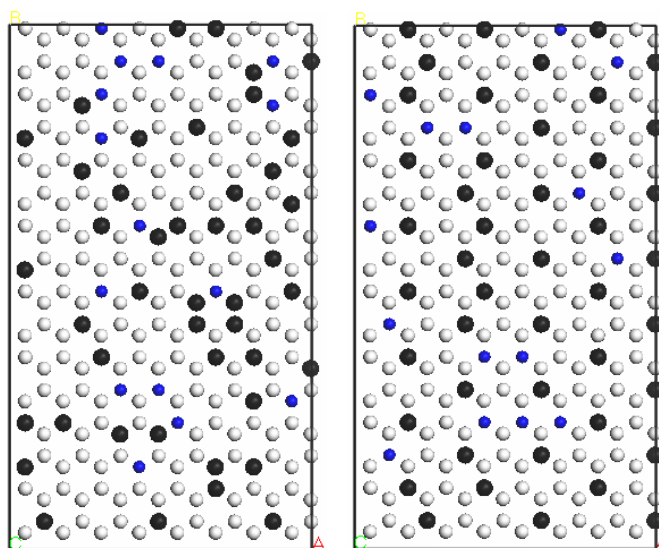


Figura 52. Instantáneas de las simulaciones Monte Carlo de distribución catiónica de una fase desordenada y una parcialmente ordenada en la capa octaédrica del Al/Fe/Mg = 13/1/3. (Código de colores: Mg = negro, Al = blanco, y Fe = azul)

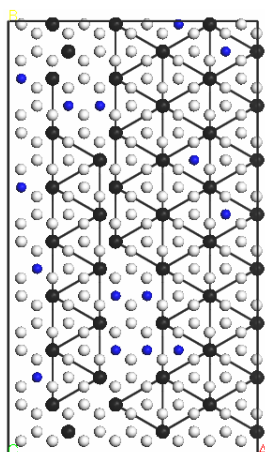


Figura 53. Representaciones de las simulaciones Monte Carlo de distribución catiónica de una ordenada en la capa octaédrica del Al/Fe/Mg = 13/1/3. (Código de colores: Mg = negro, Al = blanco, y Fe = azul).

Como puede observarse, el Mg se ordena parcialmente de acuerdo a interacciones a quintos vecinos. Los otros dos cationes no presentan ninguna estructura que pueda considerarse ordenada ni tan siquiera parcialmente.

9.4 Estudio de muestras naturales de baja carga de filosilicatos dioctaédricos 2:1.

Los cálculos mecanocuánticos de sólidos suelen realizarse en celdilla unidad, y teniendo en cuenta sólo la unidad asimétrica, generando el resto de la celdilla utilizando el grupo de simetría espacial al que corresponde el mineral. Esto se hace debido al gran gasto de recursos de computación que consumen este tipo de estructuras. Por lo tanto, si utilizamos únicamente celdilla unidad, en las investigaciones de sustitución isomórfica catiónica estaremos limitados por el tamaño de la celdilla, no pudiéndose realizar composiciones fraccionarias tan frecuentes en los minerales naturales. Es por esto, que en los problemas de orden/desorden y de estructura de composiciones sustitucionales haya que recurrir a las superceldas. Substituyendo un átomo en éstas y reduciendo la fórmula a celda unidad aparecen composiciones fraccionarias. Esto obliga a calcular superceldas que conlleva un gran número de átomos, ya que la metodología empleada no permite incluir átomos parciales, ni aplicar “Virtual Crystal Approximation”²⁵ con ocupaciones parciales de las posiciones atómicas en el cristal.

En este trabajo vamos a presentar la determinación de la estructura cristalina de filosilicatos 2:1 dioctaédricos $Al_4 Si_{8-x}Al_x O_{20}(OH)_4 Na_x$ con $0.25 < x < 1.00$, $\Delta x = 0.25$, utilizando superceldas $2 \times 2 \times 1$. El costo computacional de este tipo de celdas aumenta extraordinariamente con respecto a celdas unidad. Se toma como objetivo principal comprobar que el programa SIESTA es capaz de realizar este tipo de composiciones naturales de forma correcta, ya que para un desarrollo teórico es más complicado simular un problema no simétrico, que uno totalmente simétrico. Se han conseguido determinar diversas estructuras llamadas de baja carga y distintas configuraciones para $x=0.5$ con las condiciones de cálculo siguientes: $E_{cutoff} = 150$ Ry y dos puntos k. La Figura 54 muestra la planta, el alzado y la perspectiva de los filosilicatos dioctaédricos estudiados, así como sus composiciones. De ellas cabe destacar las composiciones que poseen dos átomos de sodio en el espaciado interlamilar por supercelda que pueden asociarse a las muestras naturales llamadas beidellitas ($Si_{7.5}Al_{0.5}$).

Los parámetros de red de las estructuras optimizadas son en todas las composiciones y configuraciones coherentes con los datos experimentales (tabla 9) y con las calculadas a partir de celdas unidad (es decir $1 \times 1 \times 1$). La concentración de sustitución de Al^{3+} en la capa tetraédrica y la concentración del catión interlamilar (CI) no afecta a los parámetros de celdilla de forma significativa. Para la composición con $x=0.5$, se distribuyen los Al^{3+} y los cationes interlaminares en distintas posiciones relativas, generándose cuatro

configuraciones. La más estable corresponde a la configuración 2 que presenta un Al^{3+} a cada lado de la interlámina y un CI ocupando cada hueco tetraédrico sustituido (Fig 54d). La siguiente configuración en orden de estabilidad 3,1 Kcal/mol menos estable que la configuración 2 corresponde a la 4, donde las sustituciones se realizan en la misma lámina y muy dispersas entre sí y los CI se encuentran en los huecos donde se ha producido dicha sustitución (figura 54f). A 12.1 kcal/mol menos estable que la segunda nos encontramos la configuración 1 (figura 54c) donde la sustitución es en la misma lámina y en huecos tetraédricos contiguos y con CI en cada uno de los huecos sustituidos. En cambio, la configuración 3 presentan sustituciones de Al^{3+} contiguas en la misma lámina, pero sólo uno de los CI se encuentra en un hueco sustituido. La diferencia de energía entre esta configuración y la más estable son del orden de 25 kcal/mol, lo que demuestra la importancia de la neutralización de carga en el mismo lugar de la sustitución.

Tabla 9. Concentración de Al tetraédrico, configuración, parámetros de celdilla y diferencias energéticas entre configuraciones (kcal/mol) de filosilicatos dioctaédricos 2:1 $\text{Al}_4\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_x$.

X	conf.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (grados)	β (grados)	γ (grados)	ΔE (Kcal/mol)
0.25	-	5.24	9.00	9.88	90.0	101.4	90.0	-
0.75	-	5.19	8.97	9.95	89.6	102.2	90.1	-
0.5	1	5.24	9.00	9.98	90.3	102.0	89.9	12.1
0.5	2	5.24	8.99	9.98	90.0	101.9	90.0	0.0
0.5	3	5.22	8.99	9.98	90.0	101.8	90.0	25.4
0.5	4	5.23	9.00	9.97	90.0	101.8	90.0	3.1
exp	-	5.18	8.98	10.05	90.0	101.4	90.0	-

Por tanto con estas configuraciones elegidas podemos observar distintos efectos de la sustitución catiónica tetraédrica y su distribución sobre la estabilidad de estos minerales. Comparando las configuraciones 1 y 2, donde los CI están igualmente distanciados entre sí y presentan las substituciones de $^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$ que se dan a su vez en los mismos huecos tetraédricos, se observa que la substitución tetraédrica de $^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$ es 12,1 kcal/mol más estable en diferentes láminas que en la misma lámina. Este resultado es muy interesante, ya que la configuración 2 correspondería a una beidellita ideal con las substituciones tetraédricas homogéneamente distribuido a lo largo del eje c , mientras que la configuración 1, mostraría un modelo de interestratificado esmectita(S)/ilita (I) donde la secuencia de capas tetraédrica a lo largo del eje c seríaS I S I S I S I..... (Figura 54g). Por tanto las beidellitas naturales serán más estables que en forma de interestratificados S/I. Esto coincide con lo encontrado experimentalmente por Meunier y colaboradores que concluyó que muestras de tipo beidellita son poco probables de encontrarse en forma de interestratificados S/I.

Comparando las configuraciones 1 y 4, donde los CI están en un hueco tetraédrico sustituido por $^{IV}\text{Al}^{3+}$ y las sustituciones $^{IV}\text{Al}^{3+}$ se encuentran en la misma lámina pero sólo se diferencian en las distancias relativas de dichas sustituciones, se observa que dichas sustituciones tienden a estar máximamente dispersas siendo 9 kcal/mol más estable que cuando los $^{IV}\text{Al}^{3+}$ están en posición *meta* entre sí en huecos tetraédricos contiguos. Esto está de acuerdo con lo encontrado en micas por Herrero y Sanz²⁶, donde la sustitución tetraédrica de $^{IV}\text{Al}^{3+}$ cumple la regla de Lowstein (no hay dos $^{IV}\text{Al}^{3+}$) y además deben estar dispersos entre sí.

Por otra parte, comparando las configuraciones 1 y 3 donde en ambas las sustituciones del $^{IV}\text{Al}^{3+}$ están en la misma lámina y en tetraedros contiguos a la misma distancia entre sí y un CI está en uno de los huecos substituidos, sólo se diferencian en que la configuración 3 tiene uno de los CI lejos de los huecos tetraédricos substituidos mientras que en la configuración 1 todos los CI están dentro del hueco substituido. Así se observa que el catión interlaminar tiende a situarse en el mismo hueco tetraédrico donde se produce la sustitución de $^{IV}\text{Al}^{3+}$ siendo 13.3 Kcal/mol más estable que cuando un catión interlaminar está lejos de dicho hueco. Por tanto la distribución de los CI está muy influenciada por la distribución y ordenamiento de las sustituciones tetraédrica de $^{IV}\text{Al}^{3+}$.

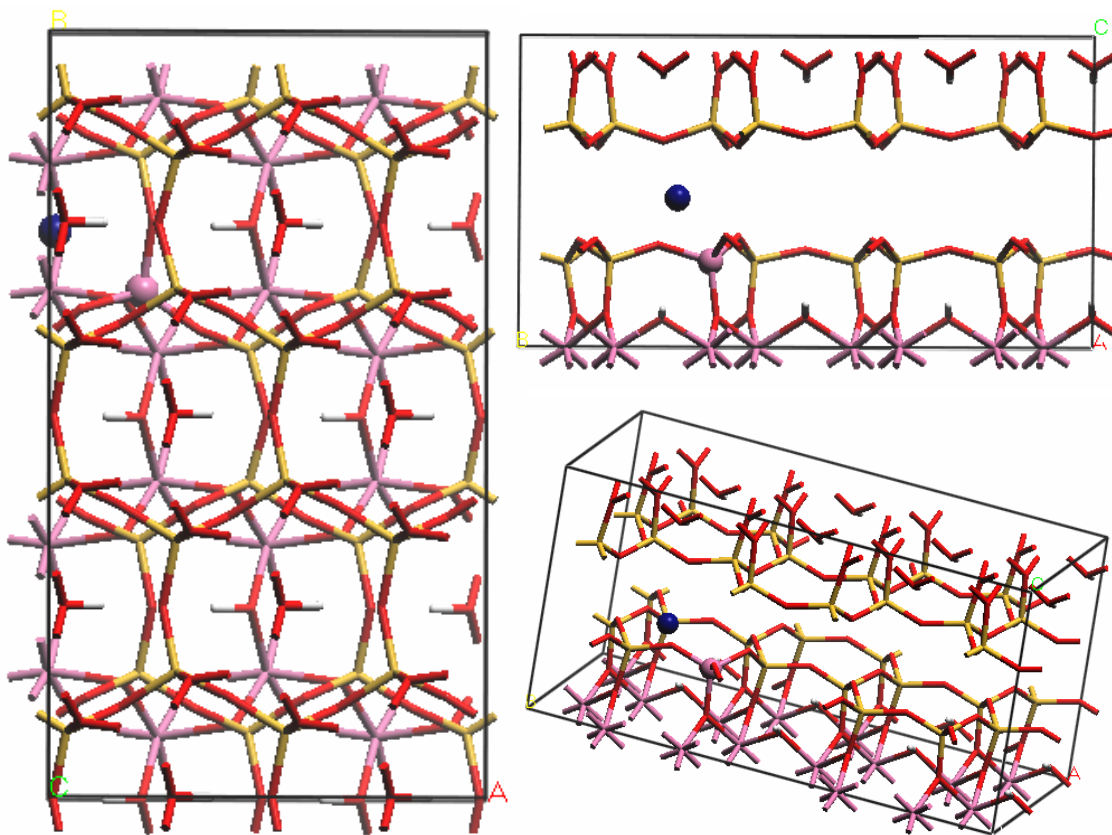


Figura 54a. Filosilicatos dioctaédricos 2:1 de baja carga. Composición en celdilla unidad de $\text{Al}_4(\text{Si}_{7.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.25}$.

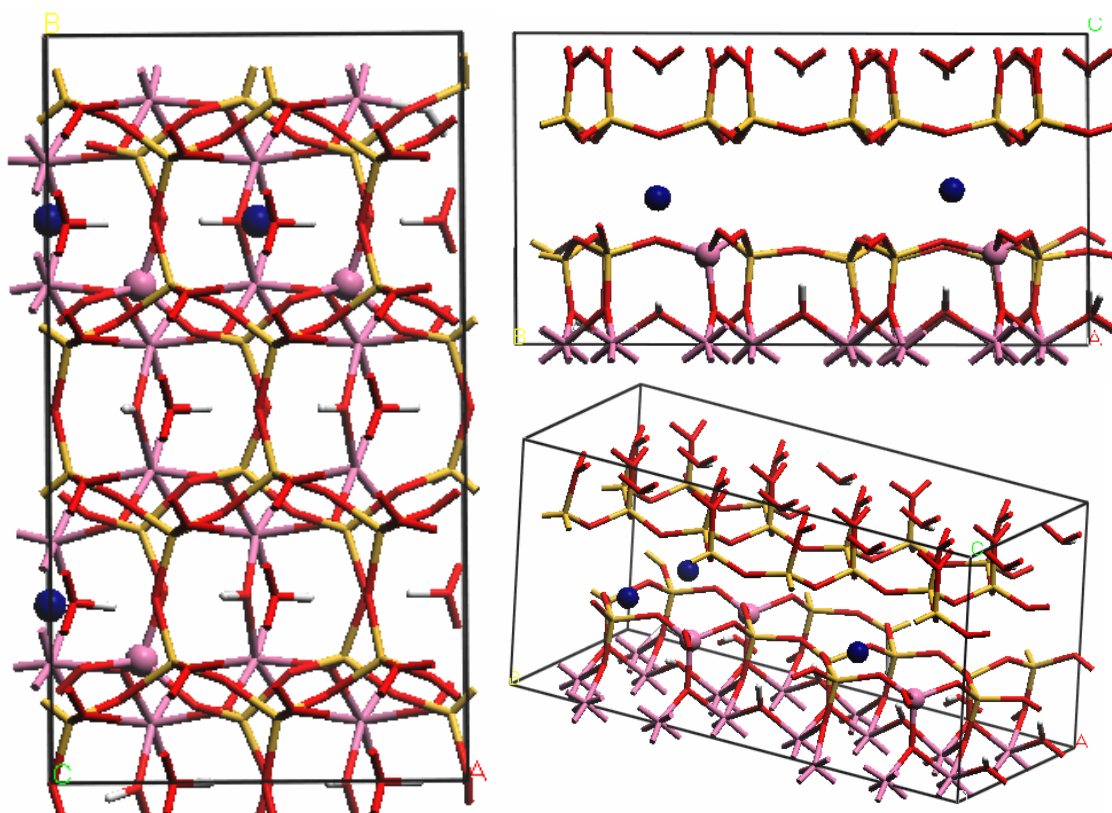


Figura 54b. Filosilicatos dioctaédricos 2:1 de baja carga. Composición en celdilla unidad de Al_4 $(Si_{7.25}Al_{0.75})O_{20}(OH)_4Na_{0.75}$.

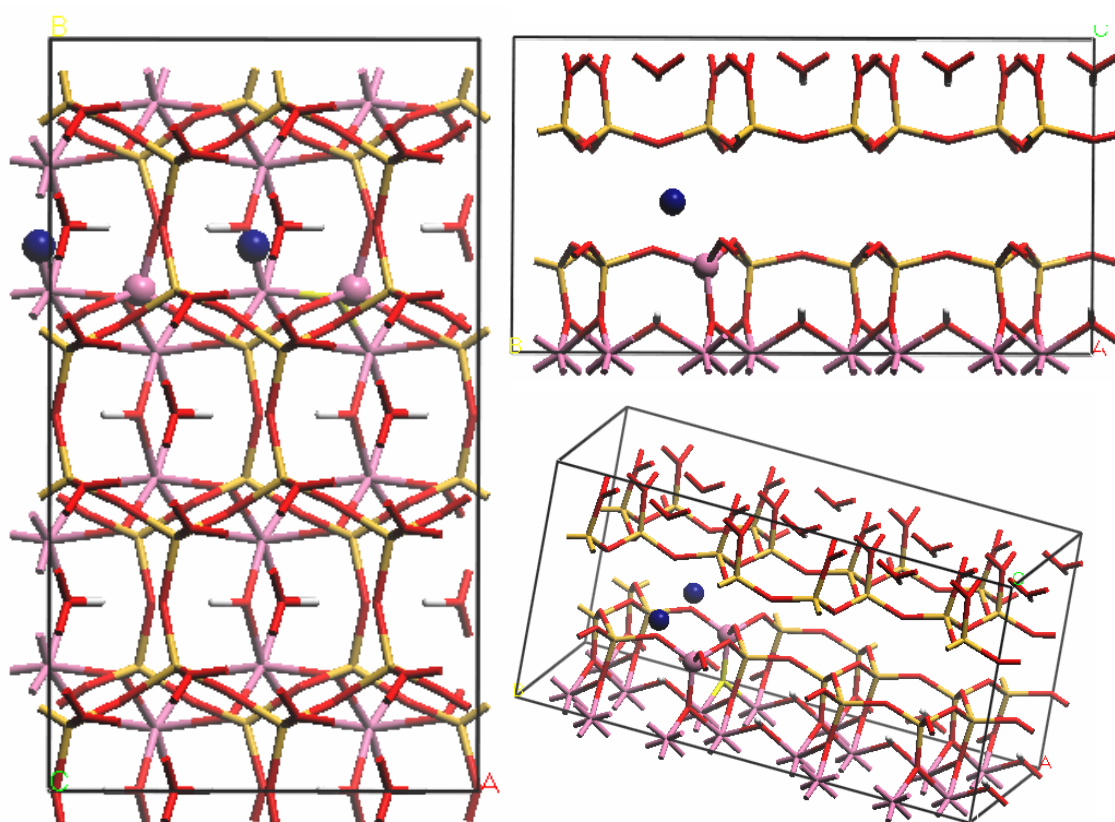


Figura 54c. Filosilicatos dioctaédricos 2:1 de baja carga. Composición en celdilla unidad de Al_4 $(Si_{7.5}Al_{0.5})O_{20}(OH)_4Na_{0.5}$. (Beidellita). Configuración 1.

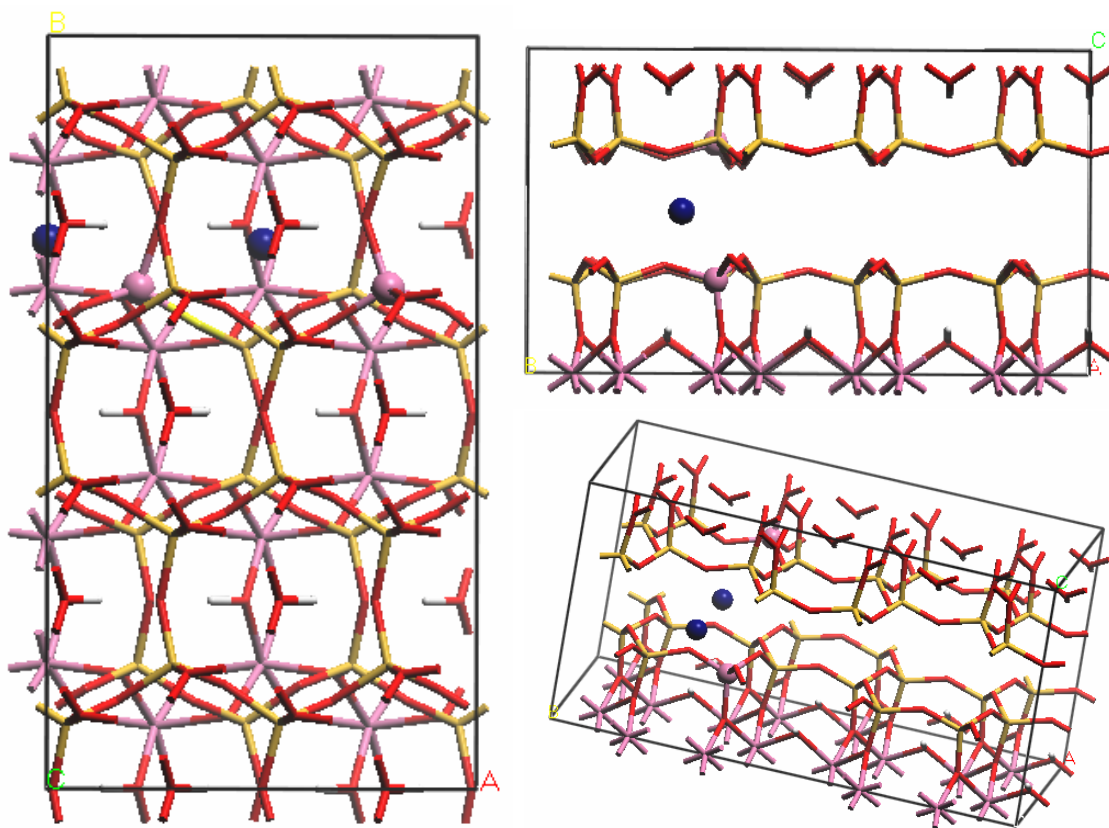


Figura 54d. Filosilicatos dioctaédricos 2:1 de baja carga. Composición en celdilla unidad de $Al_4(Si_{7.5}Al_{0.5})O_{20}(OH)_4Na_{0.5}$. (Beidellita). Configuración 2.

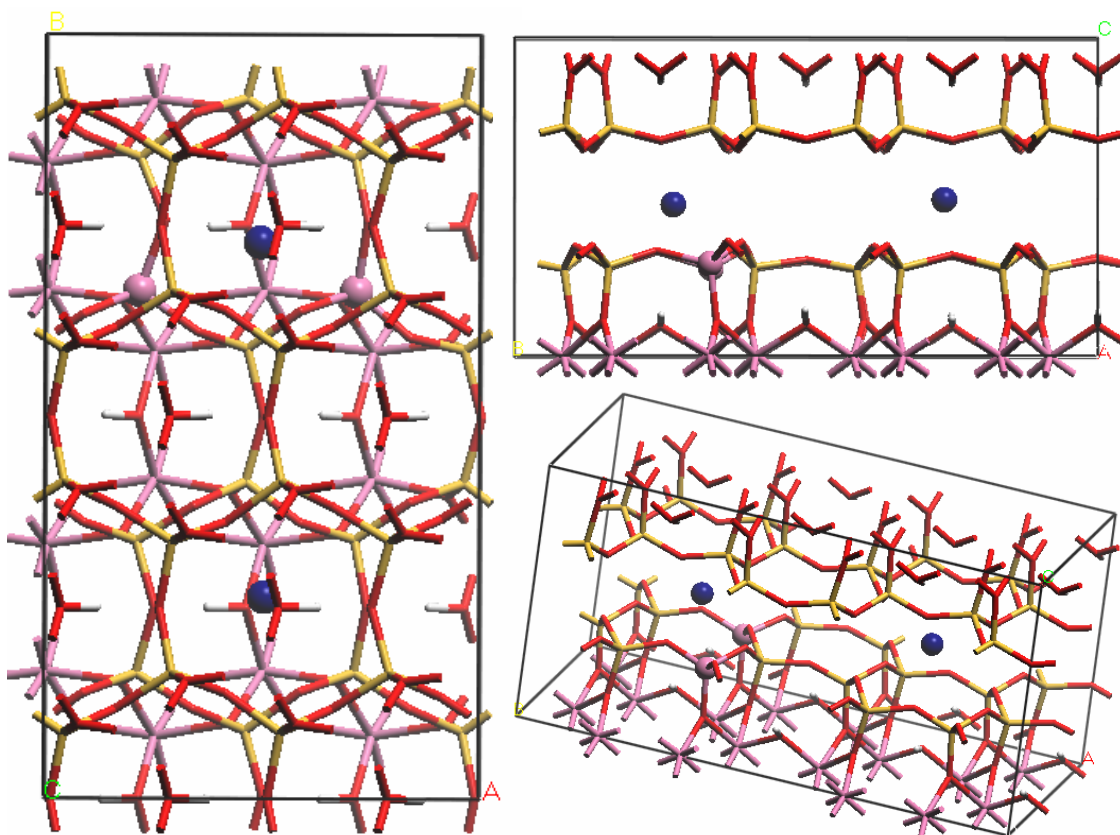


Figura 54e. Filosilicatos dioctaédricos 2:1 de baja carga. Composición en celdilla unidad de $Al_4(Si_{7.5}Al_{0.5})O_{20}(OH)_4Na_{0.5}$. (Beidellita). Configuración 3.

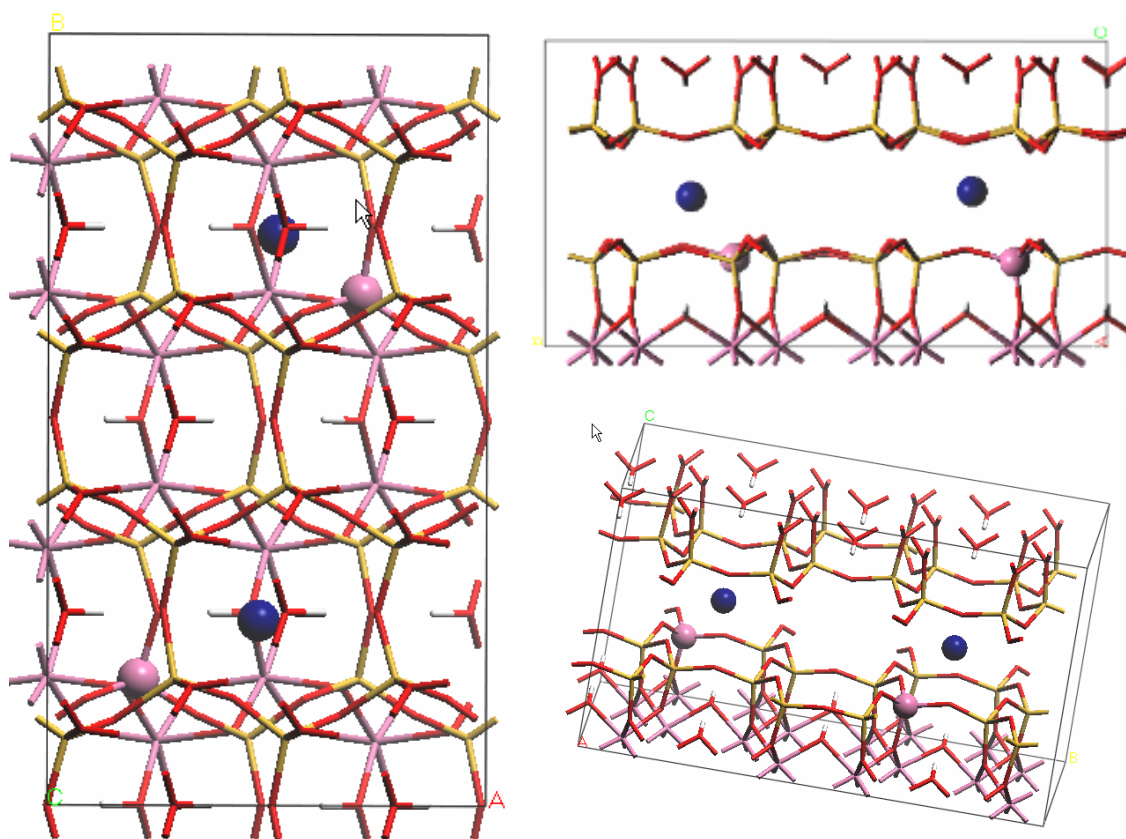


Figura 54f. Filosilicatos dioctaédricos 2:1 de baja carga. Composición en celdilla unidad de $\text{Al}_4(\text{Si}_{7,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,5}$. (Beidellita). Configuración 4.

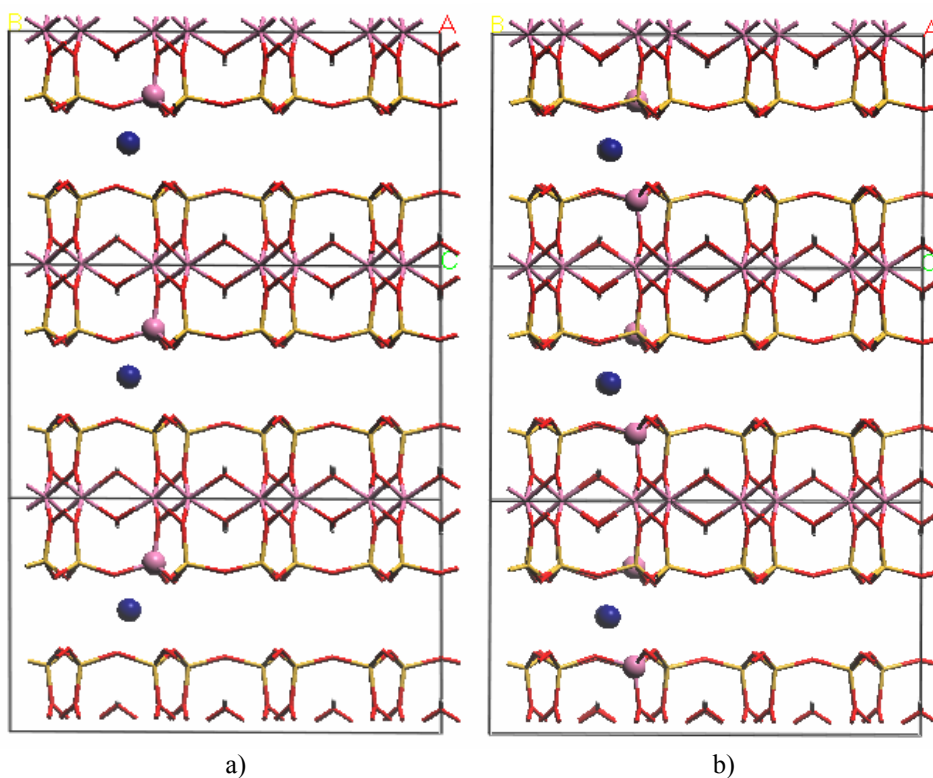


Figura 54g. Filosilicatos dioctaédricos 2:1 de baja carga representado un modelo ideal de beidellita y un modelo de interestratificado S/I.

9.5 Polimorfismo en los Filosilicatos Dioctaédricos 2:1.

Además del polimorfismo vacante-trans /vacante-cis podemos encontrar otras formas cristalinas. En la bibliografía se han encontrado valores de los parámetros cristalográficos de celdilla para los filosilicatos dentro de un estrecho margen. No hay que olvidar que el eje c puede variar dependiendo de las sustancias que se adsorban en la interlámina en filosilicatos hinchables. El ángulo beta se presenta entre 99,0-102,0 grados. Los valores encontrados en trabajos anteriores están muy cercanos a este rango, siendo los del polimorfo vacante en trans más cercanos a los valores del límite más alto y los del vacante en cis cercanos a los valores del límite más bajo. No obstante, se han realizado una serie de cálculos sobre filosilicatos 2:1 dioctaédricos donde nos dimos cuenta que a veces incluso dentro de una misma composición y con los cationes en la misma posición, se puede llegar a dos estructuras cristalinas distintas con distinto beta o mínimos locales. Se han encontrado dos posibles formas cristalinas tanto en las estructuras de baja concentración, como en las utilizadas para el estudio de orden/desorden. Este polimorfismo se debe a un deslizamiento entre los planos (001) del filosilicato, incrementando el ángulo beta. Si un ángulo β normal puede comprenderse entre 99.0-102.0, cuando se presenta este tipo de polimorfismo se puede alcanzar valores de $\beta = 106$ grados.

A modo de ejemplo se presenta dos estructuras con distintos valores del ángulo β .

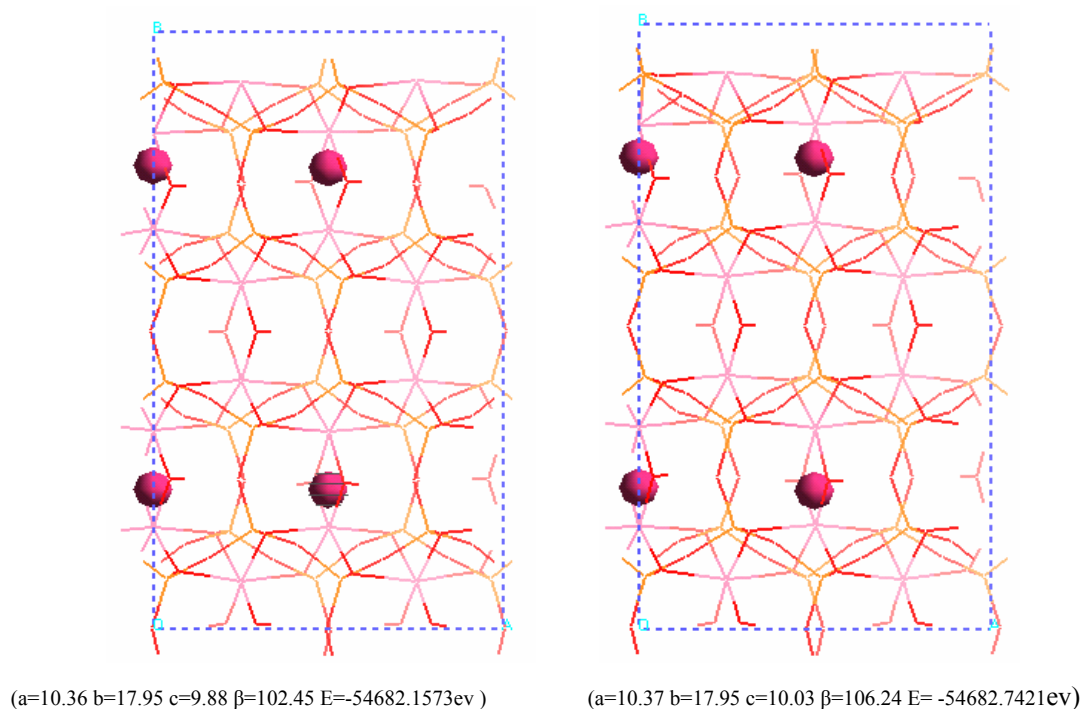


Figura 55. Polimorfismo en la $\text{Al}_3\text{Mg}(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}$.

Vemos que ambas estructuras se diferencian fundamentalmente en el ángulo beta, presentando valores de a y b iguales y c ligeramente distinto. El polimorfo más estable (13,5 kcal/mol) es el que posee mayor ángulo beta. No obstante si consideramos el valor $c\sin(\beta)$ en ambos polimorfos encontramos valores de 9.648Å y 9.630Å. Ambos valores son muy cercanos, $c\sin(\beta)$ representa la proyección vertical del eje c y mide la distancia entre el plano (000) y (001), con lo que vemos que este tipo de polimorfismo no parece afectar de una forma contundente a las propiedades del mineral. La pregunta que ahora surge es ¿Por qué no se ha encontrado en los experimentos? Una posible respuesta podría ser que el polimorfo de mayor beta está mezclado en baja concentración en los minerales naturales pasando desapercibido en los experimentos de difracción de rayos x de polvo. Los cálculos lo detectan y no los experimentos. Sin embargo, consecuentemente surge una contra pregunta: ¿siendo el polimorfo más estable como es que aparece en más baja concentración? Puede ser que los cálculos mecanocuánticos lo sobrevaloren desde el punto de vista energético con respecto al de bajo beta, o que este último sea un polimorfo metaestable, cuya barrera de paso desde el de menor ángulo beta hasta el de mayor ángulo beta sea muy grande y que se propicie por las condiciones naturales de síntesis hidrotermal de estos minerales.

9.6 Cálculo de las constantes elásticas en filosilicatos 2:1 dioctaédricos.

El estudio de constantes elásticas se realiza para conocer como afecta las sustituciones isomórficas y la naturaleza del catión interlaminar (CI) a la elasticidad de estos minerales. En este apartado se comparan diversas estructuras de filosilicatos 2:1 dioctaédricos para ver, por ejemplo, el efecto de la sustitución octaédrica del Fe (9.6.5) sin entrada de carga en la estructura, o del Mg con entrada de carga (9.6.6), o bien, como se ve afectados la elasticidad de estos minerales cuando cambiamos el CI (9.6.4).

Como se describió en el apartado 7.4.3.2, nosotros podemos conocer las constantes elásticas de un material, calculando las tensiones producidas por pequeñas deformaciones aplicadas sobre el cristal. El número de deformaciones necesarias para calcular completamente el tensor de constantes elásticas va a depender del sistema cristalino que se trate, así por ejemplo para el sistema cúbico el cual posee solamente 3 constantes elásticas distintas solamente se necesitarían 6 deformaciones, 2 para cada constante elástica.

Las deformaciones se llevan a cabo aplicando las deformaciones a los ejes de celdilla en coordenadas cartesianas. Los cálculos con SIESTA sitúan los ejes cristalográficos a , b y c en cartesianas de acuerdo al siguiente convenio: i) el eje c coincide con el eje cartesiano z ; ii) el eje cartesiano x coincide con la dirección de $b \times c$, con lo cual el eje cristalográfico b no tiene ningún componente del eje x cartesiano; y iii) el eje a no presenta restricción alguna. De esta forma las coordenadas cartesianas de los ejes cristalográficos quedan de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} a &= x_a \cdot \vec{i} + y_a \cdot \vec{j} + z_a \cdot \vec{k} \\ b &= 0 \cdot \vec{i} + y_b \cdot \vec{j} + z_b \cdot \vec{k} \\ c &= 0 \cdot \vec{i} + 0 \cdot \vec{j} + z_c \cdot \vec{k} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta estas coordenadas cartesianas, la deformación a lo largo del eje x correspondiente al tensor:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

se realiza variando las coordenadas x de a , b , y c , tal como:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta x_i}{x_i^0} = \varepsilon_{xx} = \frac{x_i^1 - x_i^0}{x_i^0}; \forall i = a, b, c \\ \frac{x_a^1 - x_a^0}{x_a^0} = \varepsilon_{xx}; \quad \frac{x_b^1 - x_b^0}{x_b^0} = \varepsilon_{xx}; \quad \frac{x_c^1 - x_c^0}{x_c^0} = \varepsilon_{xx} \end{aligned}$$

Por lo tanto, las coordenadas resultan:

$$\begin{aligned} x_a^1 \cdot \vec{i} + y_a \cdot \vec{j} + z_a \cdot \vec{k} \\ 0 \cdot \vec{i} + y_b \cdot \vec{j} + z_b \cdot \vec{k} \\ 0 \cdot \vec{i} + 0 \cdot \vec{j} + z_c \cdot \vec{k} \end{aligned}$$

Donde las coordenadas sin superíndice son las originales e idénticas a las que llevan superíndice cero en las expresiones anteriores. Las deformaciones ε_{yy} y ε_{zz} , de acuerdo con las formulas anteriores, presentan los parámetros de celdilla con coordenadas cartesianas:

$$\begin{aligned} x_a \cdot \vec{i} + y_a^1 \cdot \vec{j} + z_a \cdot \vec{k} \\ 0 \cdot \vec{i} + y_b^1 \cdot \vec{j} + z_b \cdot \vec{k} \\ 0 \cdot \vec{i} + 0 \cdot \vec{j} + z_c \cdot \vec{k} \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} x_a \cdot \vec{i} + y_a \cdot \vec{j} + z_a^1 \cdot \vec{k} \\ 0 \cdot \vec{i} + y_b \cdot \vec{j} + z_b^1 \cdot \vec{k} \\ 0 \cdot \vec{i} + 0 \cdot \vec{j} + z_c^1 \cdot \vec{k} \end{aligned}$$

respectivamente.

Por el contrario, en las deformaciones no diagonales con tensores de deformación tal como:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{yz} \\ 0 & \varepsilon_{zy} & 0 \end{pmatrix}$$

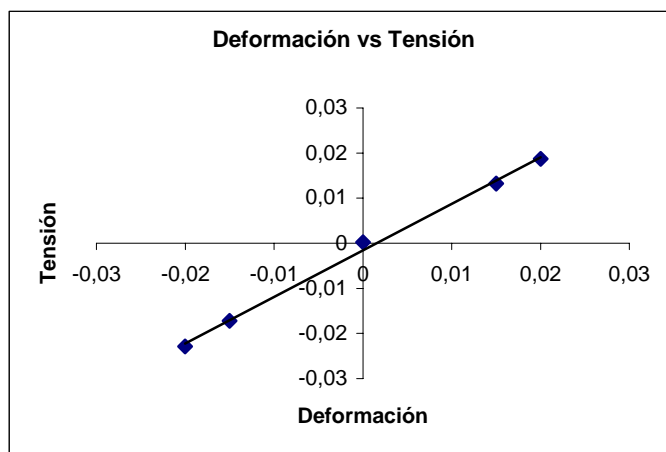
Los cambios en las coordenadas se realizan de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta y_i}{z_i^0} = \varepsilon_{yz} = \frac{y_i^1 - y_i^0}{z_i^0}; \quad \forall i = a, b, c \\ \frac{y_a^1 - y_a^0}{z_a^0} = \varepsilon_{yz}; \quad \frac{y_b^1 - y_b^0}{z_b^0} = \varepsilon_{yz}; \quad \frac{y_c^1 - y_c^0}{z_c^0} = \varepsilon_{yz} \\ \frac{\Delta z_i}{y_i^0} = \varepsilon_{zy} = \frac{z_i^1 - z_i^0}{y_i^0}; \quad \forall i = a, b, c \\ \frac{z_a^1 - z_a^0}{y_a^0} = \varepsilon_{zy}; \quad \frac{z_b^1 - z_b^0}{y_b^0} = \varepsilon_{zy}; \quad \frac{z_c^1 - z_c^0}{y_c^0} = \varepsilon_{zy} \end{aligned}$$

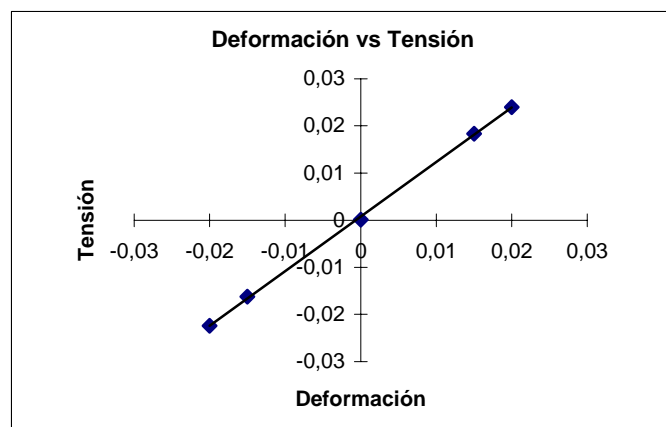
de tal forma que las coordenadas de los ejes quedan como:

$$\begin{aligned} x_a \cdot \vec{i} + y_a^1 \cdot \vec{j} + z_a^1 \cdot \vec{k} \\ 0 \cdot \vec{i} + y_b^1 \cdot \vec{j} + z_b^1 \cdot \vec{k} \\ 0 \cdot \vec{i} + 0 \cdot \vec{j} + z_c^1 \cdot \vec{k} \end{aligned}$$

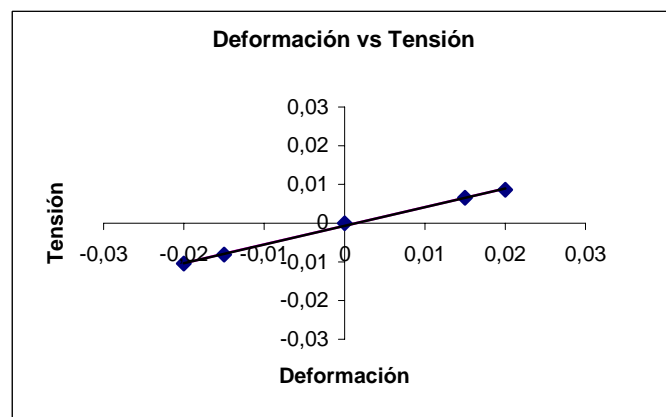
Estas deformaciones se realizan a valores pequeños positivos y negativos de los elementos del tensor de deformación sobre los parámetros de la celdilla sin deformar. En realidad como el cálculo de las constantes elásticas se realiza mediante ajustes por mínimos cuadrados, entre las tensiones calculadas y las deformaciones, cuantos más puntos tenga la recta más fiable será el valor que proporcione el método. Un ejemplo de este procedimiento lo vemos en la figura 56 donde se muestra las cuatro deformaciones aplicadas frente a las tensiones obtenidas, y el punto donde el cristal está sin deformar.



a)



b)



c)

Figura 56. Cálculo mediante regresión lineal de las constantes elásticas c_{11} ($r^2=0.998$) (a), c_{22} ($r^2=0.999$) (b) y c_{33} ($r^2=0.999$) (c) de la moscovita. Tensión (ev/Ang³), Deformación (Ang)

Así, en nuestros cálculos de constantes elásticas hemos usado 5 puntos (4 deformaciones más la muestra sin deformar) que equivalen a 4 deformaciones para cada una de las constantes elásticas que hay en el sistema monoclinico (13), En total, se han realizado 24 cálculos por tensor de constantes elásticas con cuatro deformaciones por cálculo.

Un problema metodológico que nos encontramos en el transcurso de nuestra investigación surgió al observar el comportamiento de la energía en función de deformaciones muy pequeñas, descubriendo que en algunos casos, las estructuras deformadas eran más estables que las estructura de partida sin deformar. Como esto no parecía posible, ya que partimos de estructuras optimizadas, correspondiente a un mínimo de energía, se estudió cómo se comportaba el valor de las constantes elásticas diagonales $C_{ii, i < 4}$ en función de diferentes deformaciones pequeñas, encontrándose un comportamiento como el que se ve en la figura 57.

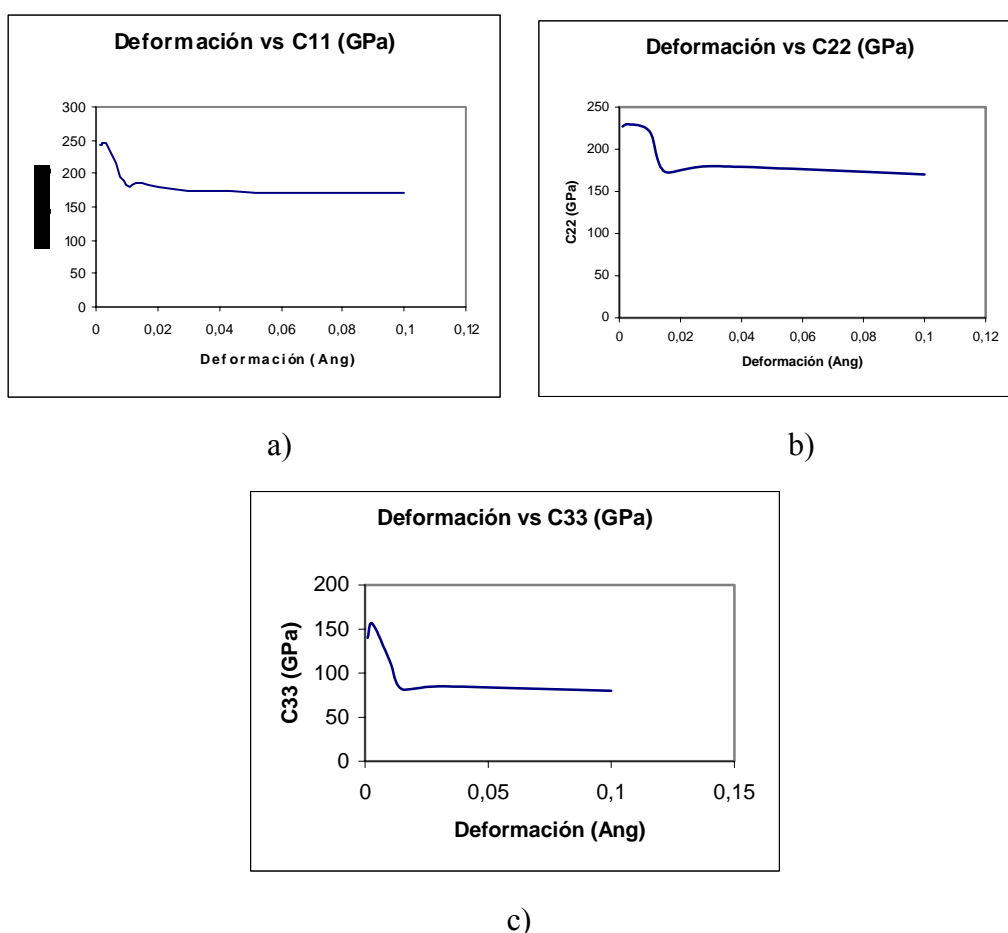


Figura 57. Representación de la variación de las constantes elásticas C_{11} (a), C_{22} (b), C_{33} (c) calculadas por SIESTA en función de la deformación.

Como se puede apreciar existe un valor constante a partir de deformaciones de 0,02 Ang en adelante, y será precisamente este rango de deformaciones el que se use en nuestros cálculos (de $\pm 0,02$ a $\pm 0,05$). Esto es, deformaciones suficientemente pequeñas para el proceso que nosotros empleamos. Si realizáramos los cálculos de las constantes elásticas con

deformaciones inferiores a éstas que proponemos correríamos el riesgo de encontrar valores incorrectos, ya que el valor de las constantes elásticas depende mucho de la deformación, siendo pues erróneo. Sin embargo, en la zona constante de constantes elásticas las tensiones son función lineal de las deformaciones, demostrando que estamos todavía dentro de la zona elástica, lo que nos permite calcular valores correctos. (Fig. 57).

Este problema metodológico lo sufren el programa que nosotros empleamos en esta sección: SIESTA anteriormente explicado, y además también lo hemos observado con CASTEP,^{27,28} uno de los programas más usados y valorados de estado sólido que existen. La Figura 57 anteriormente citada, C_{11} , C_{22} y C_{33} fue realizada mediante cálculos Siesta.

Se han calculado las constantes elásticas para las siguientes estructuras cristalinas:

- $\text{Al}_4(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. (pirofilita).
- Trans- $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{NaO}_{20}(\text{OH})_4 = \text{S}_1$
- Trans- $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{KO}_{20}(\text{OH})_4 = \text{S}_7$
- Trans- $\text{Al}_3\text{Fe}(\text{Si}_7\text{Al})\text{KO}_{20}(\text{OH})_4 = \text{S}_{12}$
- Trans- $\text{Al}_3\text{Mg}(\text{Si}_8)\text{NaO}_{20}(\text{OH})_4 = \text{S}_{15}$
- $\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{K}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (moscovita).
- $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{Ca}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (margarita)

Estos minerales han sido escogidos porque forman un conjunto representativo de las distintas substituciones que queremos mostrar, dentro del marco del orden/desorden. Así, escogemos la pirofilita por ser un mineral sin substituciones isomórficas en sus capas, y, por consiguiente, sin catión interlamina; junto a él, otro mineral tan ampliamente estudiado como la moscovita, al que se le han practicado infinidad de pruebas, entre ellas, un estudio de sus constantes elásticas realizadas por Vaughan y Guggenheim²⁹ mediante espectrometría de Brillouin, cuyos resultados se pueden ver en la tabla 10. Por otro lado, se han estudiado comparativamente distintos filosilicatos 2:1 dioctaédricos para obtener los cambios que se producen en las constantes elásticas cuando existen diversas substituciones isomórficas, o distintos cationes interlaminares.

Los datos obtenidos son presentados en las tablas 10 y 11. En ellas incluimos todas las constantes elásticas realizadas mediante el método de las tensiones en función de las deformaciones finitas, y, además, las constantes elásticas C_{11} , C_{22} y C_{33} se calculan también por el método de la energía total del sistema (cursiva) en función de las deformaciones, junto al módulo de Bulk calculado a partir de las constantes elásticas mediante la ecuación 7.41. De esta forma, nosotros finalmente compararemos los datos obtenidos para los diferentes minerales en las tablas 12 a la 17.

Tabla 10. Constantes elásticas para la moscovita (calculada y experimental), pirofilita y margarita en (GPa). La posición en la tabla corresponde a los subíndices de C_{ij} . Valores entre paréntesis y cursiva obtenidos por el método de la variación de la energía en función de la deformación.

Moscovita							Bulk = 62,8 GPa	
	1	2	3	4	5	6		
1	194,6(200,0)	71,3	37,7	-0,1	-4,3	0,0		
2		185,4 (187,6)	30,9	0,1	-0,3	0,0		
3			77,2 (56,7)	0,1	-1,5	-0,1		
4				26,8	0,0	-1,3		
5					45,8	0,0		
6						68,9		
Moscovita experimental							Vaughan ²⁹	Bulk = 61,4 GPa ³⁰
	1	2	3	4	5	6		
1	184,3	48,3	23,8	-	-2,0	-		
2		178,4	21,7	-	3,9	-		
3			58,6	-	1,2	-		
4				16,0	-	0,5		
5					17,6	-		
6						72,4		
Pirofilita							Bulk = 55,1 GPa	
	1	2	3	4	5	6		
1	187,3 (176,3)	51,9	24,1	9,2	-16,0	-7,2		
2		177,3 (187,5)	18,5	13,0	-6,7	9,7		
3			80,0 (95,9)	9,2	-0,2	-1,0		
4				48,0	0,9	-7,8		
5					53,4	0,9		
6						71,8		
Margarita							Bulk = 106,0 GPa	
	1	2	3	4	5	6		
1	206,8 (213,6)	85,9	57,9	-0,2	-3,5	-0,1		
2		205,0 (207,5)	54,3	-0,5	-3,0	-0,2		
3			168,7 (173,8)	-0,2	6,9	-0,1		
4				41,6	0,0	1,7		
5					44,7	0,0		
6						68,4		

Tabla 11. Constantes elásticas para la $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{NaO}_{20}(\text{OH})_4$ (S_1), $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{KO}_{20}(\text{OH})_4$ (S_7), $\text{Al}_3\text{Fe}(\text{Si}_7\text{Al})\text{KO}_{20}(\text{OH})_4$ (S_{12}), $\text{Al}_3\text{Mg}(\text{Si}_8)\text{NaO}_{20}(\text{OH})_4$ (S_{15}) en GPa. La posición en la tabla corresponde a los subíndices de C_{ij} . Valores entre paréntesis y cursiva obtenidos por el método de la variación de la energía en función de la deformación.

S_1						Bulk = 63,5 GPa
	1	2	3	4	5	6
1	153,4 (<i>149,8</i>)	29,1	22,7	2,1	-36,5	-1,7
2		181,5 (<i>180,3</i>)	11,9	3,4	-12,4	-2,1
3			106,2 (<i>111,3</i>)	1,2	22,8	-3,1
4				24,4	-1,3	-2,2
5					25,5	0,8
6						61,8
S_7						Bulk = 49,4 GPa
	1	2	3	4	5	6
1	176,0 (<i>161,7</i>)	41,5	27,7	1,9	-21,6	-2,9
2		191,6 (<i>185,3</i>)	25,6	1,3	-4,1	-1,7
3			57,9 (<i>61,6</i>)	1,6	7,5	-1,4
4				24,2	-3,0	-2,0
5					25,9	0,8
6						59,2
S_{12}						Bulk = 62,9GPa
	1	2	3	4	5	6
1	172,0 (<i>162,0</i>)	37,0	28,7	8,2	-20,3	-0,1
2		184,4 (<i>185,6</i>)	27,4	7,1	-6,7	0,6
3			63,6 (<i>61,7</i>)	0,9	4,1	-0,6
4				9,3	-2,2	-7,3
5					17,4	-0,8
6						58,6
S_{15}						Bulk = 51,5 GPa
	1	2	3	4	5	6
1	158,0(<i>149,1</i>)	32,4	23,4	-0,1	-24,8	0,0
2		182,6 (<i>190,0</i>)	7,6	-0,9	-4,8	0,0
3			124,8 (<i>127,6</i>)	0,1	23,7	0,0
4				3,0	0,0	-8,4
5					16,9	0,0
6						57,8

9.6.1 Moscovita.

Puede observarse a partir de la comparación entre los resultados calculados y los obtenidos por Vaughan y Guggenheim²⁹ (Tabla 10) que nuestros resultados presentan una simetría similar a la de estos autores, a pesar de que nosotros no la hemos impuesto en los cálculos. Por otra parte, los valores relativos son cualitativamente correctos, es decir, que el orden relativo entre los distintos términos del tensor es el mismo, salvo en los términos de la columna 5 que los valores calculados por nosotros son más pequeños y negativos, configurándose, por tanto, la moscovita calculada como un material con las mismas propiedades elásticas que la moscovita experimental. Además, los cálculos se han realizado con el mismo politipo 2M₁ que la muestra experimental, es decir, que se considera una supercelda 1x1x2. La matriz de constantes elásticas presentada por dichos autores se encuentra en el sistema de ejes de la convención del Instituto de los patrones piezoelectricos de Radio Ingenieros (IRE)³¹ En este sistema los ejes en el que se sitúa la celdilla unidad es X paralelo a *a**, Y paralelo a *b** y Z paralelo a *c*. Teniendo en cuenta esta convención hemos situado nuestro tensor de constantes elásticas en el mismo sistema de ejes que el utilizado por Vaughan y Guggenheim, mediante rotación de nuestro sistema de ejes a este último. La rotación del tensor de uno a otro sistema se ha llevado a cabo mediante la siguiente expresión:

$$C_{ijkl}^r = a_{i'i} a_{j'j} a_{k'k} a_{l'l} C_{i'j'k'l'}$$

Donde los $a_{q'q}$ ($q = i, j, k, l$) son los cosenos directores entre los parámetros de celdilla expresados en la convención IRE, ejes q' corresponde al sistema al que se gira, y q es el sistema antiguo, o sea, los parámetros de celdilla expresados en la convención usada en los cálculos CASTEP/SIESTA. En la Tabla 12 se muestra la nueva matriz de constantes elásticas.

Tabla 12. Constantes elásticas para la Moscovita calculada (Tabla 11) en convención IRE. (GPa). La posición en la tabla corresponde a los subíndices de C_{ij}.

Moscovita	Bulk= 58,1GPa					
	1	2	3	4	5	6
1	198,8	71,7	43,0	-0,1	-35,9	-0,01
2		185,4	31,6	0,1	-10,1	-0,01
3			80,1	0,1	-21,8	-0,1
4				27,7	0	-10,5
5					51,0	-0,01
6						69,4

Hay que resaltar, que la C_{11} y C_{22} presentan valores altos, como corresponde a los enlaces covalentes y de coordinación que configuran en las capas tetraédrica y octaédrica y que se encuentran a lo largo de los ejes x e y en el plano a y b , sin embargo, la C_{33} disminuye aproximadamente 2.5 veces el valor de C_{22} (valor calculado). Esto sin duda está relacionado con la discontinuidad que introduce el espacio interlaminar, que se encuentra a lo largo del eje z y éste, a su vez, definido a lo largo del eje c , y donde existe otro tipo de enlace, ya que las interacciones en el espacio interlaminar son interacciones iónicas atractivas entre los cationes interlaminares y las láminas, y repulsivas entre las láminas. Por lo tanto, las propiedades elásticas perpendiculares al plano 001 son menores, reflejando un enlace más débil y, por consiguiente, un mineral 2.5 veces menos elástico en la dirección del eje c , ya que la recuperación de su forma la hace con mucha menor fuerza que en las otras direcciones. La constante mixta de tracción C_{12} disminuye aproximadamente 2.8 veces el valor de C_{11} , indicándonos que las deformaciones de tracción simultánea de los dos ejes x e y son mucho menos elásticas que cuando se efectúan a lo largo de un sólo eje, comportamiento muy general. Por otra parte, la variación de las propiedades elásticas cuando entra en juego el eje c , C_{13} , son notablemente inferiores, C_{13} es la mitad aproximada de C_{12} , estando de acuerdo con lo encontrado en C_{33} con respecto a las otras dos constantes diagonales anteriores. Las constantes elásticas diagonales $C_{44} - C_{66}$ representan constantes elásticas puras de cizalla, ya que si tenemos en cuenta la notación de Voight son las $C_{23,23}$, $C_{13,13}$ y $C_{12,12}$, encontrándonos con un valor más alto para la deformación de cizalla de los dos ejes x e y , $C_{12,12}$, como corresponde a lo mencionado anteriormente acerca de los enlaces covalentes en dicho plano, bajando a la mitad aproximadamente cuando entra a formar parte de la deformación tangencial el eje z ó c . Puede, pues, deducirse que las propiedades elásticas a lo largo de los ejes x e y y de cizalla son mucho mayores que las que van perpendiculares al plano 001 y paralelas al eje c : i) las de tracción puras a lo largo del eje z son aproximadamente 2.5 veces menores; e ii) las de cizalla pura relacionadas con el eje z , C_{44} y C_{55} son, aproximadamente, 2.6 y 1.4 veces menores que la C_{66} . Las constantes mixtas de cizalla C_{ij} ($i \neq j > 3$) nos presentan valores prácticamente nulos a lo largo de los términos que son cero por simetría y que corresponden a las cero determinadas por Vaughan y Gugenheim²⁹. Los términos distintos de cero calculados son negativos, indicándonos que la estructura calculada nos presenta valores inestables de la deformación de cizalla mixta, en particular en lo que respecta a C_{15} , que también presenta valor experimental negativo. Los otros términos, C_{25} , y C_{35} , son distintos de los experimentales y en donde se encuentra una mayor discrepancia con los valores experimentales, en particular, en lo que respecta al signo, que nuestros valores calculados no presentan elasticidad.

Por otra parte, los valores calculados a partir del método de la variación de la energía frente a la deformación están de acuerdo con los del método de la variación de la tensión frente a la deformación. Los dos primeros (C_{11} y C_{22}) son ligeramente superiores al valor del método de la tensión, que se aparta más del valor experimental conocido. Sin embargo, el valor de la C_{33} se aparta más que los otros dos, estando el método de la energía de este último más de acuerdo con el valor experimental.

En cuanto al estudio del módulo de Bulk, se ve que el calculado (62,8 GPa) refleja bastante bien el valor dado por los datos experimentales, (61,4 GPa). Aunque estos valores son sólo estimativos, ya que como bien refleja Vaughan y Guggenheim en su artículo, existen varios valores del modulo de Bulk dependiendo de la composición de la moscovita y del experimento y más que un único valor, establece un rango de valores (entre 48,7 y 67,7 GPa).

9.6.2 Pirofilita.

Una vez comprobada la concordancia entre los cálculos y los resultados experimentales, procedemos a estudiar pormenorizadamente alguno de los minerales, en particular el efecto derivado de la carga interlaminar sobre las constantes elásticas.

La pirofilita se ha estudiado en términos del sistema de ejes propuesto por Wardle y Brindley³² a partir de sus datos de muestra de polvo de difracción de Rayos X. Este sistema se encuentra girado con respecto al de Tsipurky y Drits, que estamos utilizando en el resto de minerales. La determinación del ángulo de giro se ha realizado por superposición del sistema de Wardle y Brindley sobre el de Tsipurky y Drits utilizando el Cerius 2, resultando ser de 60°. Se ha realizado la rotación del tensor de la pirofilita en el primer sistema (tabla 11) al de Tsipursky y Drits resultando los valores de la Tabla 13.

Tabla 13. Constantes elásticas (GPa) para la pirofilita según el sistema de coordenadas de Tsipurky y Drits. La posición en la tabla corresponde a los subíndices de C_{ij}

Pirofilita	Bulk= 55,1GPa					
	1	2	3	4	5	6
1	175,2	54,3	20,8	0,9	-21,2	8,6
2		184,6	21,8	-9,5	-9,4	-5,5
3			80,0	4,4	-8,1	2,9
4				52,8	1,9	-2,7
5					48,6	-4,2
6						74,2

En general, la mayoría de las constantes elásticas de la pirofilita son menores que las de la moscovita, en especial la C_{11} , es decir, la tracción-compresión en el eje de las x es

sensiblemente inferior a la de la moscovita. Esto puede estar relacionado con la falta de sustitución isomórfica en sus capas tetraédrica y octaédrica. Sin embargo, la C_{33} es un poco mayor que la moscovita, a este respecto parece que las fuerzas elásticas perpendiculares a los planos de la interlámina y, por tanto, a lo largo del eje c , son ligeramente mayores cuando no hay cargas en las láminas ni catión interlaminar. Posiblemente esto pudiera deberse a que, en el caso de la pirofilita, sólo se considera una lámina y no un apilamiento de politipo como es el anterior caso de la moscovita. Los valores procedentes del método de la energía nos muestran valores más pequeños para C_{11} y mayores para los otros dos, con la máxima diferencia sobre el C_{33} . No debemos olvidar, que el método de la energía nos mostraba una moscovita mucho menos elástica por el eje c que el método de las tensiones. Todo esto incide en mostrarnos una pirofilita más elástica que la moscovita sobre el eje c . No obstante, debemos de señalar que la pirofilita es un mineral con menos simetría (triclínica) que la moscovita (monoclínica), como nos indican las constantes elásticas mixtas de cizalla C_{i4} y C_{i6} , con valores distintos de cero.

El comportamiento de las constantes de tracción mixtas es similar a las de la moscovita, pero con valores menores en la moscovita, en particular la C_{44} , donde está implicada la deformación tangencial a lo largo de los ejes y y z . Los valores de las constantes de cizalla mixtas nos llevan a ver la menor simetría de la pirofilita con respecto a la moscovita, en particular lo que respecta a la columna C_{i4} . El resto de los valores son negativos, lo que nos habla de falta de elasticidad.

A continuación vamos a llevar a cabo un estudio comparativo de unas muestras respecto a otras, atendiendo a los cationes de sustitución isomórfica y a los cationes interlaminares.

9.6.3 Efecto de la introducción de carga en la capa tetraédrica en las constantes elásticas. (Pirofilita versus S_1 y pirofilita versus S_7).

Vamos a estudiar el efecto de la introducción de una sustitución tetraédrica creadora de carga sobre la pirofilita cómo son las muestras S_1 y S_7 . Comparamos la pirofilita con la S_1 (Tabla 14) y la pirofilita con la S_7 (Tabla 15). En ambos casos, S_1 y S_7 presentan una sustitución de Al por Si en la capa T, y distinto catión interlaminar (Na y K).

Tabla 14. Comparación ($C_{ij}S1 - C_{ij}Piro.$) entre las constantes elásticas de la pirofilita (rotada) y la S_1 . (GPa).

	1	2	3	4	5	6
1	- 21,8	- 25,2	1,9	1,2	- 15,3	-10,9
2		-3,1	-9,9	12,9	- 3,0	3,4
3			26,2	-3,2	30,9	- 6,0
4				- 28,4	-2,2	0,5
5					- 23,1	5,0
6						- 12,4

Tabla 15. Comparación ($C_{ij}S7 - C_{ij}Piro.$) entre las constantes elásticas de la pirofilita (rotada) y la S_7 . (GPa).

	1	2	3	4	5	6
1	0,8	- 12,8	6,9	1,0	- 0,4	-11,5
2		7,0	-9,9	10,8	5,3	3,8
3			-22,1	- 2,8	15,6	- 4,3
4				- 28,6	- 3,2	0,7
5					- 22,7	5,0
6						- 15,0

Podemos observar un comportamiento diverso en lo que respecta a los términos de tracción puros y mixtos. Sin embargo, los términos de cizalla se ven afectados de forma decisiva, si bien presentan una mayor regularidad a tal punto que las diferencias de las C_{ii} ($i>3$) con la pirofilita son prácticamente constantes, y los términos C_{i4} y C_{i6} presentan el mismo comportamiento, es decir, que las fuerzas elásticas de cizalla puras y las mixtas relacionadas con los ejes yz y xy se afectan por la sustitución de Al^{3+} tetraédrico y son constantes con respecto a la naturaleza del catión interlaminar, en especial los términos de cizalla C_{44} y C_{55} . Sin embargo, los no diagonales de la columna 5 sí presentan variaciones importantes, no hay que olvidar que algunos de estos (C_{15}) presentan valores negativos, lo que nos indica la falta de elasticidad en esa dirección. En el término C_{35} se observa cómo disminuye cuando pasamos del Na^+ al K^+ , siendo el C_{33} el término más afectado por el cambio de catión interlaminar ya que incluso las diferencias con la pirofilita cambian de signo, estos términos los veremos más detalladamente en el siguiente apartado. En C_{11} y en C_{12} hay una disminución importante de la elasticidad con la sustitución y el catión interlaminar; en C_{22} un aumento moderado de la fuerza elástica con la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} y el catión interlaminar. Luego todas fuerzas de tracción y cizalla quedan afectadas por la sustitución en la capa tetraédrica y la naturaleza del catión interlaminar, pero la inclusión de la carga y catión en la interlámina afecta decisivamente a C_{33} y en menor medida al resto.

9.6.4 Efecto del catión interlaminar en las constantes elásticas (S_1 versus S_7).

Procedemos a la comparación entre las constantes elásticas de las muestras S_1 y S_7 cuya única diferencia estriba en el catión interlaminar, Na en la S_1 y K en la S_7 . (Tabla 16).

Tabla 16. Diferencias ($C_{ij}(S_7) - C_{ij}(S_1)$) entre las constantes elásticas de la S_1 y la S_7 . (GPa).

	1	2	3	4	5	6
1	22,6 (11,9)	12,4	5	- 0,2	14,9	- 1,2
2		10,1 (5)	13,7	- 2,1	8,3	0,4
3			- 48,3 (- 49,7)	- 0,4	- 15,3	1,7
4				- 0,2	- 1,7	0,2
5					0,4	0
6						- 2,6

Como vemos en esta tabla, el cambio de catión interlaminar produce un efecto más importante en la variación de la constante elástica C_{33} , con lo cual vemos que la sustitución de un Na^+ por un K^+ produce una disminución de 48 GPa en C_{33} , configurando la muestra potásica manifiestamente menos elástica que la sódica en la dirección perpendicular al plano 001. Hay que tener en cuenta que las muestras potásicas suelen hinchar menos con respecto a la introducción de agua en el espacio interlaminar, puede que la menor hidratación del K con respecto al Na, nos configure esta propiedad direccional. Las otras dos constantes de tracción-compresión, C_{11} y C_{22} también quedan, en menor medida y en sentido opuesto a la C_{33} , afectadas por la sustitución del catión interlaminar, presentando menor valor las sódicas, indicando que las tracciones a lo largo de ejes x e y también quedan afectadas por la naturaleza del catión que ocupa del hueco ditrigonal. Este efecto pudiera ser debido a la mayor penetración del K^+ en el hueco ditrigonal (Hdez-Laguna y col¹⁶). De las constantes elásticas mixtas de tracción sólo C_{12} y C_{23} presentan un aumento en la muestra potásica. Las constantes puras de cizalla presentan valores muy parecidos. Sin embargo, las diferencias de las mixtas de cizalla C_{15} y C_{35} presentan valores opuestos: la primera es positiva y mayor en la muestra potásica, y la segunda disminuye en la muestra potásica.

Por lo tanto, y a modo de resumen, a igualdad de sustitución catiónica en la capa tetraédrica, la variación del catión interlaminar de Na^+ a K^+ afecta decisivamente a la constante C_{33} y en menor medida a las otras de tracción puras, a las mixtas de tracción y mixtas de cizalla, dejando prácticamente inalteradas las puras de cizalla.

9.6.5 Efecto de la sustitución octaédrica del Fe en las constantes elásticas (S_7 versus S_{12}).

El siguiente caso que vamos a comparar son las sustituciones octaédricas manteniendo constante la sustitución en la tetraédrica y el catión interlaminar, tal como, la S_7 ($Al_4(Si_7Al)KO_{20}(OH)_4$) que no posee sustitución en la capa O y sólo tiene una de Al por Si en la capa T, con K como catión interlaminar, y la S_{12} ($Al_3Fe(Si_7Al)KO_{20}(OH)_4$) que presenta como única diferencia con la estructura anterior una sustitución en la capa O de Fe por Al, la cual no crea carga. La diferencia de las constantes elásticas cuando se produce sustitución isomorfica de cationes en la capa O. (Tabla 17).

Tabla 17. Comparación ($C_{ij}S_{12} - C_{ij}S_7$) entre las constantes elásticas de la S_7 y la S_{12} . (GPa).

	1	2	3	4	5	6
1	- 4 (0,3)	- 4,5	1	6,3	1,3	- 2,8
2		- 7,2 (0,3)	1,8	5,8	- 2,6	2,3
3			5,7 (0,1)	0,7	- 3,4	0,8
4				- 14,9	0,8	5,3
5					- 8,5	- 1,6
6						- 0,6

Se observa un comportamiento diferente con respecto a los casos anteriores, en este caso el efecto sobre las fuerzas elásticas de tracción en los tres ejes cartesianos es pequeño (-4.0, -7.2 y 5.7 GPa). En cambio las constantes elásticas de cizalla C_{44} y C_{55} presentan una variación de la C_{44} apreciable (14,9GPa) y de C_{55} de 8,5GPa, es decir, que una sustitución no creadora de carga afecta poco a las fuerzas elásticas del sistema y sólo en cierta medida a las de cizalla puras en el plano yz.

9.6.6 Efecto de la sustitución octaédrica de Mg en las constantes elásticas (S_1 vs S_{15}).

Comparando los resultados obtenidos por la S_1 [$Al_4(Si_7Al)NaO_{20}(OH)_4$] que no presenta ninguna sustitución en la capa octaédrica (Al_4) pero sí una en la capa T (un Al por un Si), con Na como catión interlaminar] con la S_{15} ($Al_3Mg(Si_8)NaO_{20}(OH)_4$) que presenta una sustitución de un Mg por un Al (Al_3Mg) en la capa O pero ninguna en la capa T, con Na como catión interlaminar. En la Tabla 18 presentamos las diferencias existentes en las constantes elásticas entre ambas estructuras:

Tabla 18. Comparación ($C_{ij}S_{15} - C_{ij}S_1$) entre las constantes elásticas de la S_1 y la S_{15} . (GPa).

	1	2	3	4	5	6
1	4,6 (-0,7)	3,3	0,7	-2,2	11,7	1,7
2		1,1 (9,7)	-4,3	-4,3	7,6	2,1
3			18,6 (16,3)	-1,1	0,9	3,1
4				21,4	1,3	-6,2
5					-8,6	-0,8
6						-4

La sustitución de un Mg^{2+} por un Al^{3+} en la capa octaédrica apenas afecta a las constantes elásticas de tracción paralelas a los ejes cristalográficos x e y (4,6 y 1,1 GPa), pero sí afecta a la tensión a lo largo del eje z o c (18,6GPa), resultado lógico ya que es el eje perpendicular al plano 001 y al espaciado interlaminar. Este comportamiento parece indicarnos que esta sustitución afecta en poca medida a las propiedades elásticas de tracción pura, si bien la más afectada es la tercera que pudiera interpretarse como proveniente de la introducción del cambio del Al^{3+} en la capa T por Si^{4+} y en la O el Al^{3+} por Mg^{2+} . El mayor valor de C_{33} en S_{15} quizá pudiera interpretarse como la creación de carga interlaminar en el interior de la capa octaédrica y la mayor penetración del Na^+ en dicha capa, y por tanto, un aumento de las fuerzas elásticas a lo largo de esa dirección. Las constantes elásticas de mixtas que más se ven afectadas son la C_{44} (21,4GPa) y C_{55} (-8,6GPa).

9.6.7 Estudio de la sustitución tetraédrica y del catión interlaminar en las constantes elásticas. (moscovita vs margarita)

Como última comparación realizamos el estudio de la moscovita con la margarita, estructuras que se diferencian además de su catión interlaminar, (K y Ca) por la distinta sustitución en la capa tetraédrica, 2 Al por 2 Si en el caso de la moscovita y 4 Al por 4 Si en la margarita. Los resultados se pueden ver en la tabla 19.

Tabla 19. Comparación [$C_{ij}(\text{Marg}) - C_{ij}(\text{Mosc})$] entre las constantes elásticas de la moscovita y la margarita.

	1	2	3	4	5	6
1	12,2 (13,6)	14,6	20,2	-0,1	0,8	-0,1
2		19,6 (19,9)	23,4	-0,6	-2,7	-0,2
3			91,5 (117,1)	-0,3	8,4	0
4				14,8	0	3
5					-1,1	0
6						-0,5

El valor que más destaca en esta tabla es el de la C_{33} (91,5 GPa) posiblemente debido, en gran medida, al cambio del catión interlaminar, (K^+ por Ca^{2+}) y a la mayor carga interlaminar, siendo también apreciables la C_{11} y la C_{22} debido en parte por la sustitución en la capa tetraédrica y en parte por el catión interlaminar. También destaca por su valor la C_{44} con 14,8 GPa. Los términos de tracción mixtos relacionados con el eje z tales como C_{13} y C_{23} también aumentan considerablemente en la margarita.

Con todo esto vemos que la introducción de sustituciones y CI afectan a las constantes elásticas de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos, fundamentalmente a las diagonales, en especial a C_{33} , que parece estar ligada al catión interlaminar y a la carga. Así en mayor medida el efecto del catión interlaminar afecta a las constantes elásticas de tracción pura y a las constantes elásticas de la columna 5, mientras que el efecto de la sustitución isomórfica en menor cuantía también afecta a estas constantes elásticas, pudiendo sumarse o restarse al efecto producido por el catión interlaminar.

9.7 Compresibilidad en filosilicatos 2:1 dioctaédricos y ecuaciones de estado.

Como ya vimos en el apartado 7.5, otro camino para estudiar la naturaleza de los minerales en el interior de la corteza terrestre, es observar el comportamiento cuando los sometemos a una presión hidrostática. Esto nos ayuda en el entendimiento de la estructura, dinámica y origen de estos minerales. Además, este estudio frente a la presión nos ayudará a comprender, igualmente, la naturaleza de sus fuerzas de enlace y estructura, y la variación del volumen del sólido frente a la presión, que ya fue estudiado en el apartado anterior por medio del módulo de Bulk, donde éste, representaba la resistencia del cambio del volumen del mineral frente a la compresión, dándonos cuenta de las fuerzas elásticas del mineral. Por otro lado, con los datos obtenidos con estos cálculos, podremos ajustar una ecuación de estado (EoS) del tipo Birch-Murnaghan³³ a tercer orden, buscando funciones analíticas que nos describan el comportamiento Presión-Volumen del mineral.

En este apartado, hemos sometido a los siguientes minerales a una presión desde 0 a 6 GPa:

- $\text{Al}_4(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (pirofilita).
- Trans- $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{NaO}_{20}(\text{OH})_4 = \text{S}_1$
- Trans- $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{KO}_{20}(\text{OH})_4 = \text{S}_7$
- Trans- $\text{Al}_3\text{Fe}(\text{Si}_7\text{Al})\text{KO}_{20}(\text{OH})_4 = \text{S}_{12}$
- Trans- $\text{Al}_3\text{Mg}(\text{Si}_8)\text{NaO}_{20}(\text{OH})_4 = \text{S}_{15}$
- $\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{K}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (moscovita).

En este caso escogemos la pirofilita en primer lugar por ser uno de los pocos minerales que han sido sometidos a un estudio experimental mediante presión. Así, Sachse³⁴ muestra tres diferentes muestras de pirofilita, observando cómo afecta la presión (0 a 0.5 GPa) al volumen relativo (la relación V/V_0 , siendo V_0 el volumen de la muestra cuando no está comprimida). Los resultados pueden verse en la figura 58, en la que se puede destacar un comportamiento suave de V/V_0 frente a la presión entre 0 y 0.5 GPa con un punto de inflexión aproximadamente a 0.2 GPa. Más recientemente Pawley y col³⁵ hicieron un estudio similar desde 0 a 6 GPa (figura 59), siendo este el rango que hemos elegido para nuestros cálculos posteriores, además estos autores presentan también las relaciones existentes entre a/a_0 , b/b_0 y c/c_0 . Puede observarse un comportamiento suave similar al de Sachse y col³², sin que se manifieste el punto de inflexión, si bien, el intervalo de presión es aproximadamente

diez veces superior al de Sachse y col y pudiera quedar oculto en la mayor escala del estudio. Por otra parte, cabe destacar entre las relaciones de los ejes de celdilla relativos frente a la presión, la variación de a/a_0 y b/b_0 , y la mayor pendiente frente a los anteriores de c/c_0 , que nos indica la mayor compresibilidad de la celdilla en la dirección perpendicular al espacio intelaminar. Observando los resultados obtenidos por Sachse (figura 58), nos damos cuenta de como dependiendo de que muestra de pirofilita se tome, el valor de la pendiente de V/V_0 con la presión varía, así que más que un valor determinado podemos hablar de un rango de valores.

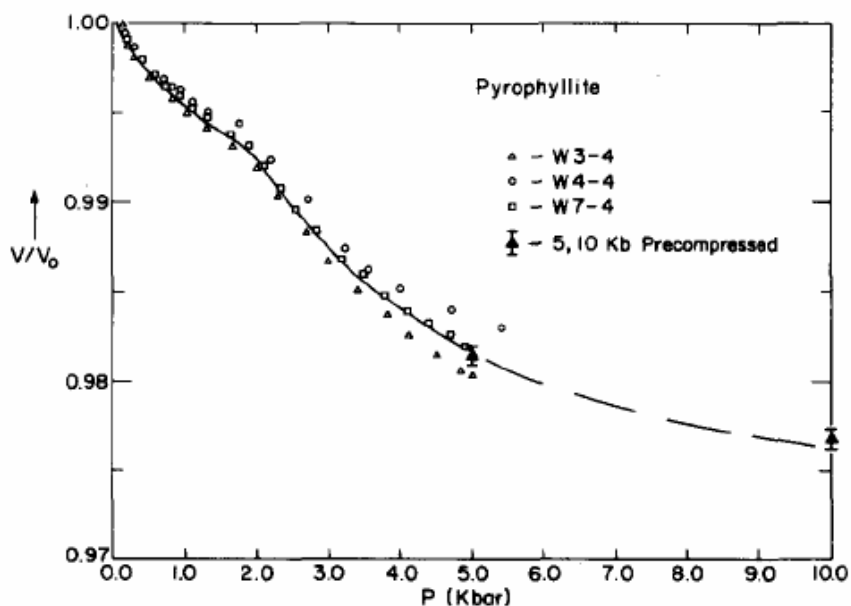


Figura 58. Relación V/V_0 en función de la P para tres muestras distintas de pirofilita. Sachse y col.³²

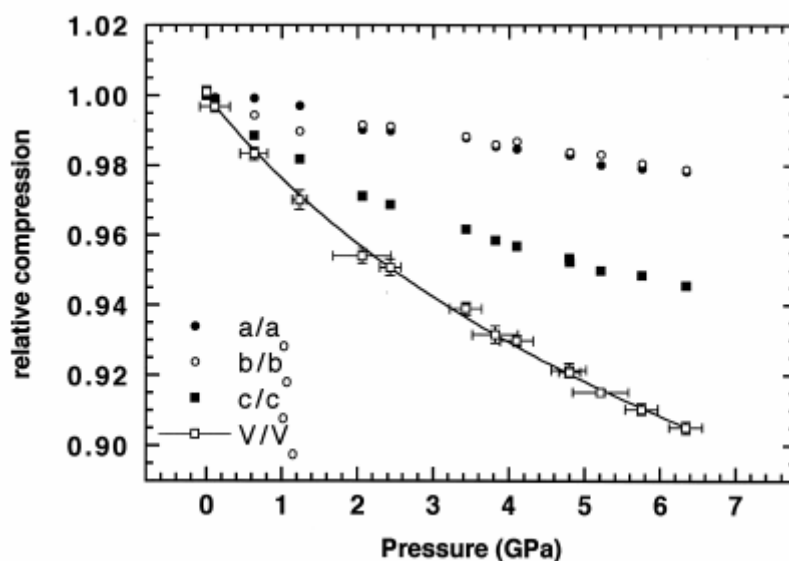


Figura 59. Relación V/V_0 , a/a_0 , b/b_0 y c/c_0 en función de la presión para la pirofilita a temperatura ambiente. Pawley y col.³⁴

Estos resultados experimentales fueron comparados con los datos obtenidos en nuestros cálculos de V/V_0 frente a P mediante SIESTA para la pirofilita (figura 60) con las siguientes condiciones $E_{\text{cutoff}} = 250$ Ry y 4 puntos k. Observamos una pequeña desviación con respecto a los datos experimentales en el rango de 0 a 1 GPa, siendo a partir de ahí concordante con ellos. Los cálculos entre 0 y 1 GPa presentan menor pendiente que los experimentales, habiendo una inflexión hacia mayor pendiente, algo similar a los resultados de Sachse y col³⁴ pero desplazado el valor determinado por estos autores y posteriormente una segunda inflexión (2 GB) a menor pendiente. Este segundo tramo a menor pendiente no viene reflejado en los resultados experimentales de Sachse y col. que podría ser debida, sin duda, al menor rango de presión presentado. En la figura 61 se puede comparar el comportamiento de las relaciones a/a_0 , b/b_0 y c/c_0 de la pirofilita con respecto a la presión, con el comportamiento visto en la figura 59 de estos mismos parámetros, observando su similitud, resumida en: una disminución acusada de la relación c/c_0 , (como era lógico pensar ya que es el eje perpendicular al plano basal, donde está el espaciado interlaminar), y una disminución más pequeña y casi coincidente de a/a_0 y b/b_0 . Además, en los parámetros cristalinos relativos aparece también la inflexión que presenta la curva del volumen relativo (1 GPa), siendo más acusada en el eje c , indicándonos que la variación en las relaciones $P-V$ a lo largo del tramo de presión explorado está sin duda, determinada por las características estructurales cristalinas, en particular, por las relativas al eje c determinado por el espacio interlaminar donde se encuentran las fuerzas de enlace más pequeñas del sólido, en particular en la pirofilita, donde al no presentar sustitución catiónica las fuerzas interlaminares deben quedar determinadas por fuerzas de van der Waals, menores y, por tanto, más fáciles de comprimir. Sin embargo, el cambio en la pendiente de los parámetros relativos frente a la presión se observa en los tres ejemplos, indicando, que si bien el eje c queda mucho más afectado, también afecta a los otros parámetros de celdilla. Posteriormente, la pendiente hace una segunda inflexión y se hace de nuevo menor, indicando que ya la estructura presenta un comportamiento más homogéneo frente a compresión y en consecuencia frente a las fuerzas repulsivas. En la figura 62 puede verse las comparaciones de a/a_0 , b/b_0 y c/c_0 con respecto a los valores obtenidos por Pawley. En ellas se comprueba como la relación a/a_0 teórica está muy próxima con los datos proporcionados por Pawley y col³⁴, siendo b/b_0 la que presenta mayor discrepancia, ya que alrededor de los 2 GPa hay un salto brusco en los valores para ese eje, debido probablemente a un cambio en la estructura de la pirofilita, datos que no reproduce la simulación, en cambio la relación c/c_0 presenta un comportamiento muy similar al experimental, aunque la pendiente sea menor a alta presión y por tanto se comprima menos que este último. Del mismo modo que los anteriores se presenta la inflexión alrededor de 2 GPa

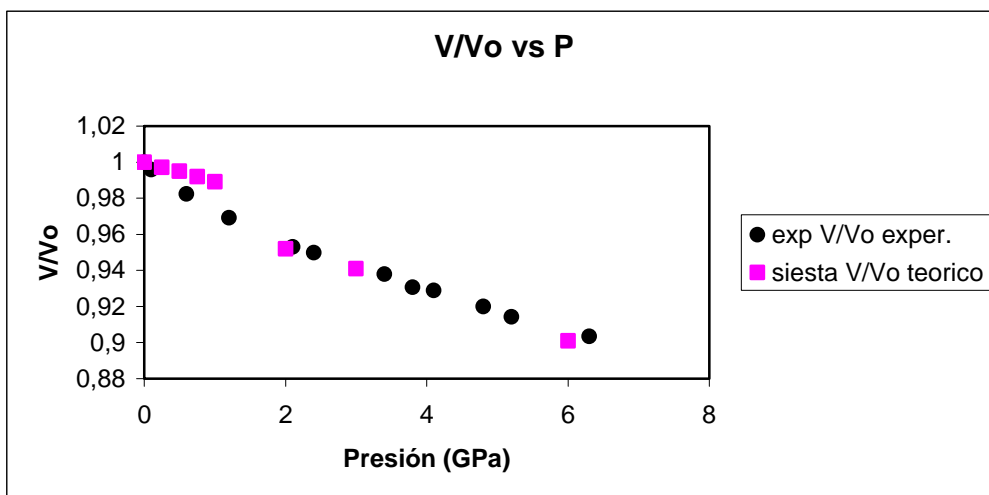


Figura 60. Comparación entre los resultados obtenidos en la simulación con los valores experimentales (Pawley y col³⁴) de la pirofilita.

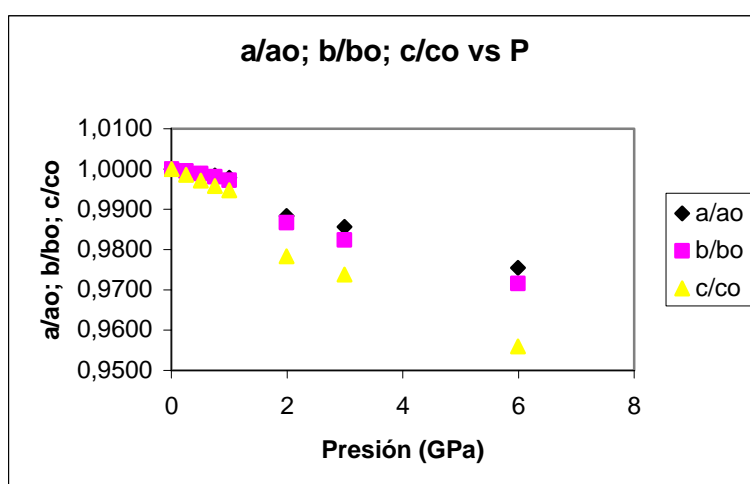


Figura 61. Ejes relativos a/ao, b/bo y c/co con respecto a la presión en GPa

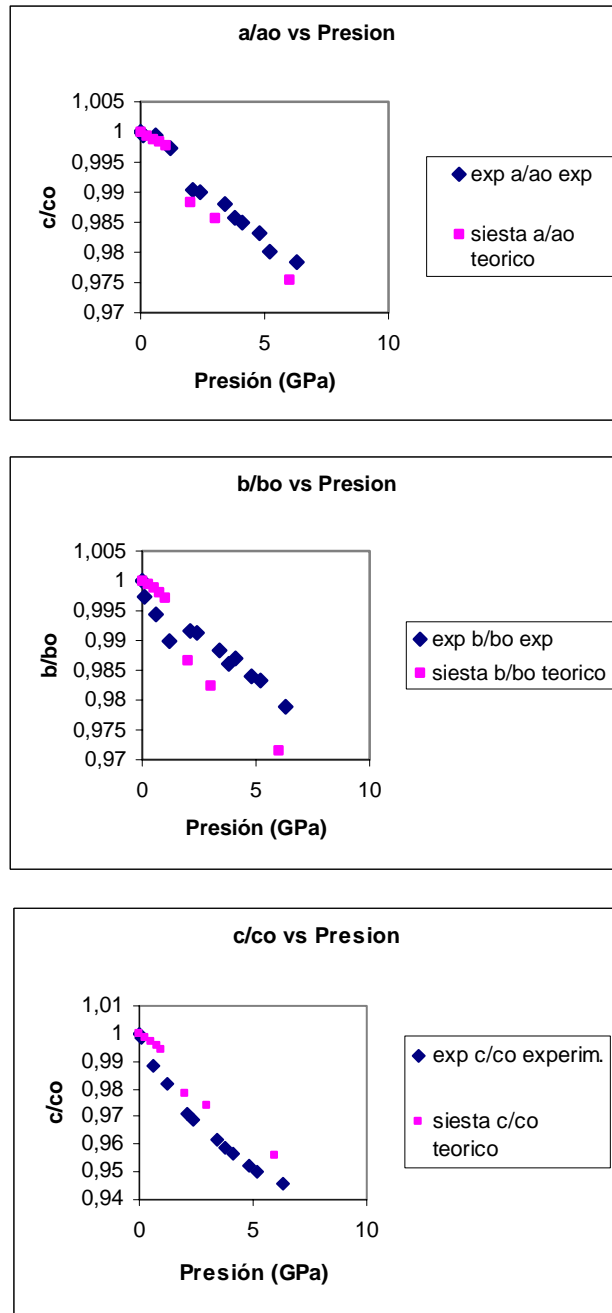


Figura 62. Comparación entre a/ao, b/bo y c/co experimental (Pawley y col³⁴) y teórico.

Gracias a la ecuación de Birch-Murnaghan podemos ajustar los datos obtenidos mediante cálculos mecanocuánticos a una ecuación de estado, del tipo:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}$$

donde B_0 es el módulo de Bulk isoterma (ver apartado 9.7) y B' su derivada frente a la presión. Luego es una ecuación donde se ajustan dos coeficientes. Para el caso de la

pirofilita, $B_0 = 55$ GPa calculado mediante la ecuación (7.41), $B' = 1$ es tomado para mejorar el ajuste con los datos dados. Figura 63.

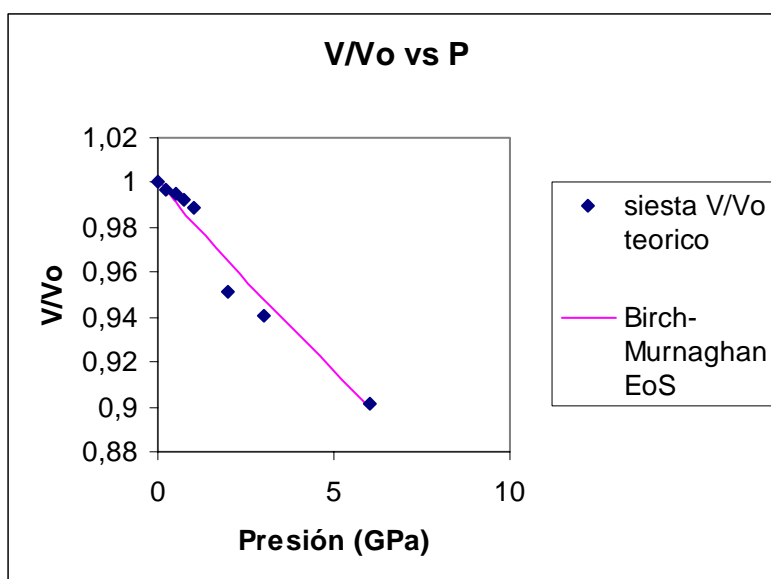


Figura 63. Volumen relativo en función de la presión (GPa) de la Pirofilita, la línea rosa es el ajuste mediante la ecuación de Birch-Murnaghan $B_0 = 55$ GPa, $B' = 1$.

Puede observarse que la ecuación de Birch-Murnaghan presenta un comportamiento más homogéneo que los valores calculados, no reproduciendo la inflexión que presentan los cálculos mecanocuánticos, pero sí reproduce los valores extremos. Este resultado es previsible si se tiene en cuenta que la ecuación presenta únicamente un parámetro, proveniente de los cálculos de las fuerzas elásticas realizadas independientemente y a presión cero. El segundo parámetro es la variación del módulo de Bulk frente a la presión que se ha mantenido constante, e igual a 1, en nuestras ecuaciones. Es evidente, a partir de nuestros resultados $P-V$ que el módulo de Bulk es variable a lo largo de la curva $P-V$ (en los gráficos $V-P$), presentando tres zonas, determinadas por las dos inflexiones, la primera de mayor módulo de Bulk, la segunda la menor de todas y donde se encuentra la inflexión de la curva y la tercera que presenta un comportamiento similar a la primera. Por lo tanto, esta zona intermedia es la más compresible, y la tercera se hace más resistente a la compresión. En este sentido podría decirse que el comportamiento de la EoS de Birch-Murnaghan es promedio al encontrado por los cálculos mecanocuánticos y más ajustado a un comportamiento de fuerzas repulsivas promedio. Los resultados experimentales de Pawley y col parecen presentar mayores variaciones de la pendiente.

En segundo lugar hemos realizado este estudio para cuatro filosilicatos 2:1 dioctaédricos, como son la S_1 , S_7 , S_{12} y S_{15} por sus características de sustitución isomórfica, ya explicadas en el apartado anterior. Los resultados obtenidos pueden verse en las Figuras 64, 65, 66 y 67 respectivamente.

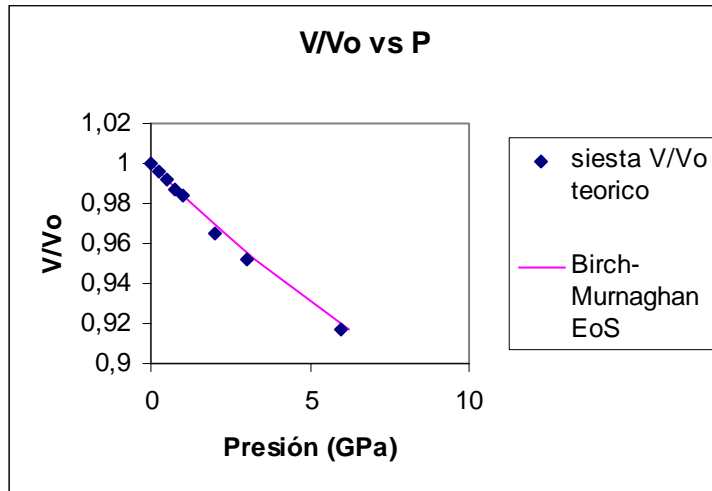


Figura 64. Volumen relativo en función de la presión (GPa) para la S₁, la línea rosa es la ecuación de Birch-Murnaghan con B₀= 63 GPa, y B' = 3.

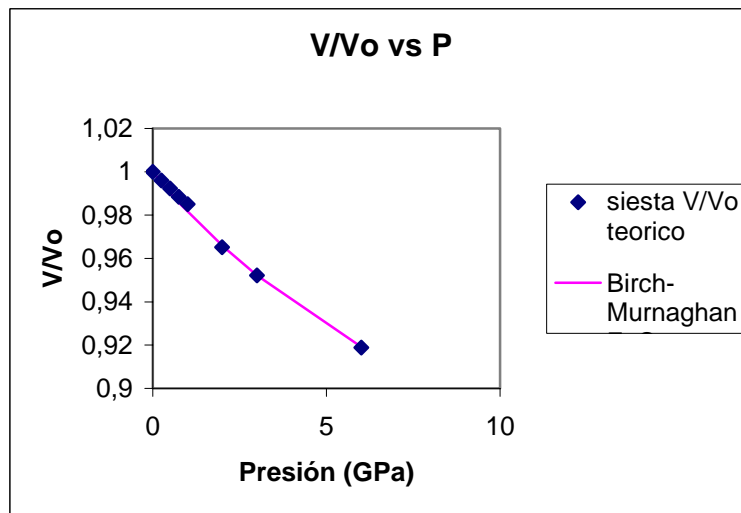


Figura 65. Volumen relativo en función de la presión (GPa) para la S₇, la línea rosa es la ecuación de Birch-Murnaghan con B₀= 49.4 GPa, y B' = 9.

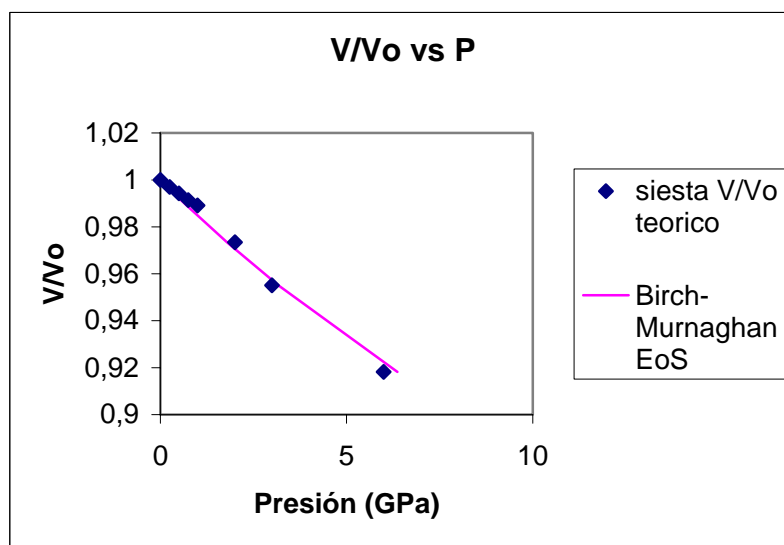


Figura 66. Volumen relativo en función de la presión (GPa) para S₁₅, la línea rosa es la ecuación de Birch-Murnaghan con B₀= 62.9 GPa, y B' = 4.

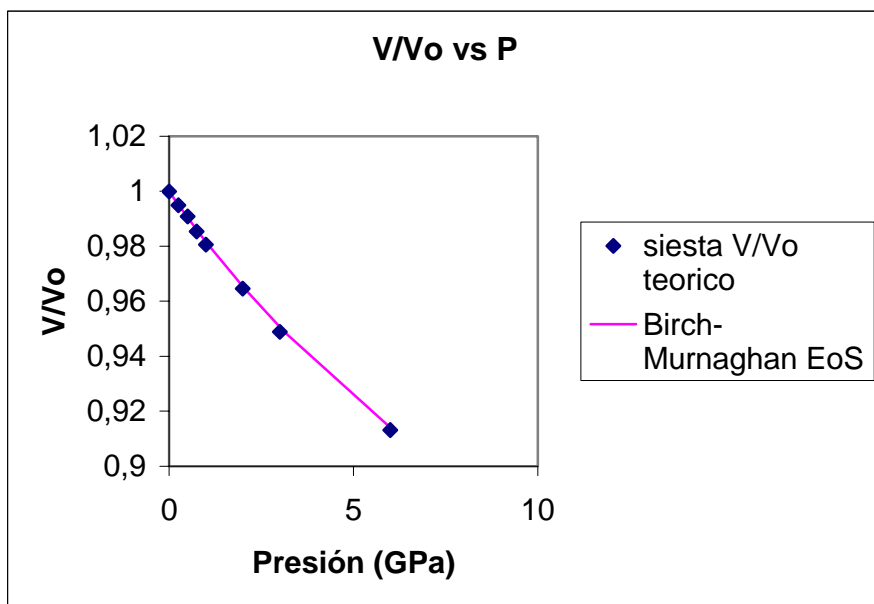


Figura 67. Volumen relativo en función de la presión (GPa) para S_{12} , la línea rosa es la ecuación de Birch-Murnaghan con $B_0= 51,4$ GPa, y $B' = 6$.

En todas estas figuras puede verse una correspondencia casi perfecta, entre los valores obtenidos y la ecuación de estado de Birch-Murnaghan a tercer orden, viendo que el comportamiento es casi el mismo en todas las muestras realizadas, en donde el descenso de la relación V/V_0 está determinado fundamentalmente por el módulo de Bulk a presión cero y por B' , es decir, por la derivada de éste frente a la presión. El módulo de Bulk introducido en estas ecuaciones se calcula a partir de las constantes elásticas a presión cero. Por el contrario, B' se determina paramétricamente hasta encontrar un valor que ajuste a los valores mecano-cuánticos. Además, en estas muestras sustituidas el comportamiento a $P-V$ por tramos es menos acusado que en el caso de la Pirofilita, sirviendo un comportamiento más general, como el de la ecuación de Birch-Murnaghan, donde el módulo de Bulk y la variación del módulo de Bulk frente a la presión son parámetros dependientes de la muestra y, por lo tanto, de la sustitución y catión interlaminar. La pirofilita presenta un B_0 intermedio y el más bajo B' . S_7 y S_{12} presentan valores más bajos de módulo de Bulk y altos de B' y para S_1 y S_{15} obtenemos lo contrario, valores altos de B_0 de la serie sustituida y bajos de B' . La moscovita presenta valores altos de ambos parámetros. No aparece ninguna dependencia con el sustituyente o catión interlaminar con ambos B_0 y B' , lo único que puede deducirse es la falta de constancia con respecto a las distintas muestras.

Por otra parte, las causas de este comportamiento, parecen ser debidas sobre todo, a la disminución que experimenta el eje c frente a la presión, que es donde se encuentra el espaciado interlaminar, y es por tanto la dirección donde la presión afecta más (figura 68) y

por tanto el que determina menor valor del módulo de Bulk, de una manera muy similar al comportamiento anterior de la pirofilita.

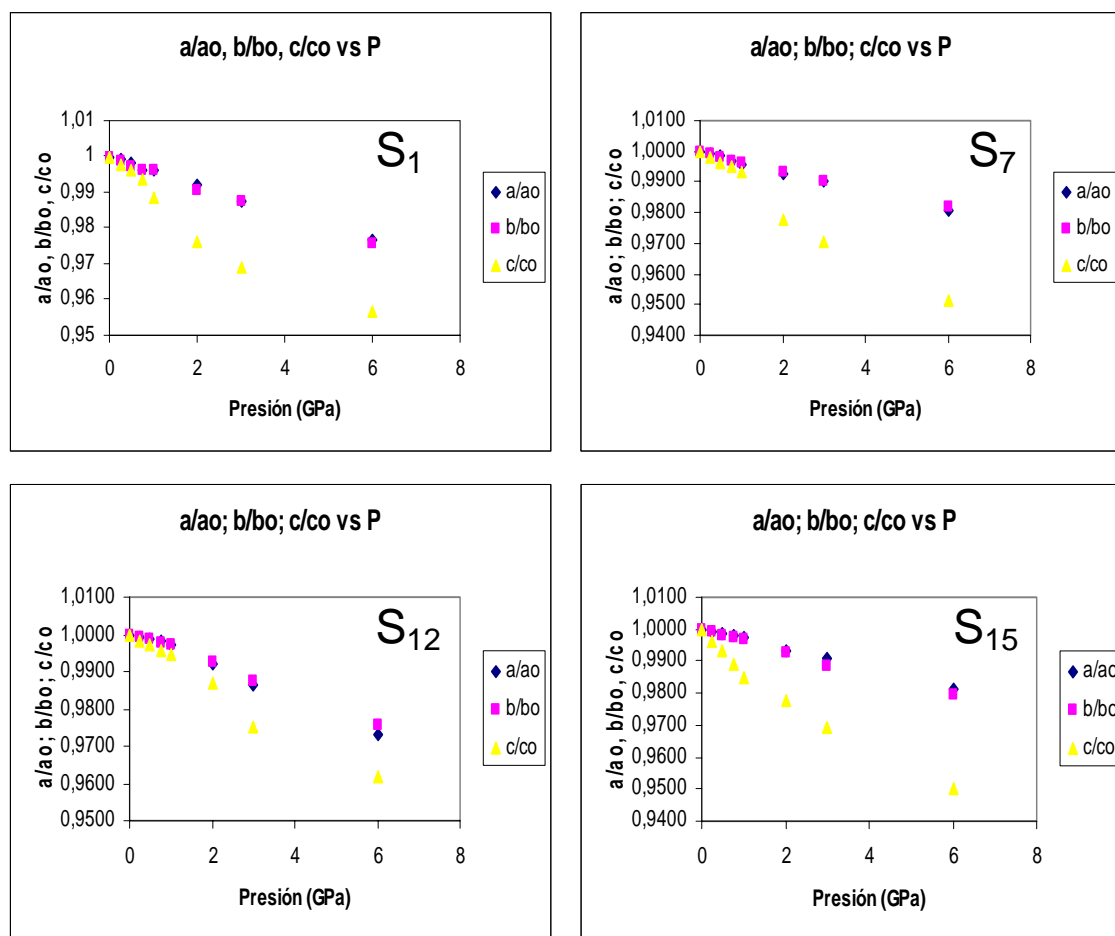


Figura 68. Parámetros de red relativos a/a_0 , b/b_0 y c/c_0 en función de la presión de las muestras S₁, S₇, S₁₂ y S₁₅.

En este caso, podemos concluir que sus características cualitativas del comportamiento estructural cristalino de estos minerales frente a la presión no se ven alteradas por la presencia de sustituciones isomórficas diferentes o cationes interlaminares distintos. Sí se ve alterado el comportamiento cuantitativo reflejado por los distintos valores del módulo de Bulk y su pendiente, en todas las muestras. Por otra parte, también aparecen características diferenciales entre los tramos de las relaciones $P-V$ entre los distintos minerales, en particular en la Pirofilita donde aparece una zona intermedia de máxima pendiente $V-P$ y, por tanto, de mínimo módulo de Bulk, que si bien, en las muestras sustituidas también aparece, pero no es tan acusada, quedan mucho mejor descritas por la ecuación de Birch-Murnaghan. Esta mayor inflexión parece estar ligada a la ausencia de sustitución isomórfica y al catión iterlaminar y por tanto a las menores fuerzas interlaminares que tiene la Pirofilita en el espacio interlaminar.

Por último, veremos cómo se comporta el politipo de la moscovita $2M_1$ en función de la presión. Como se comprueba en la figura 69, presenta un comportamiento muy parecido al resto de los compuestos tratados hasta aquí. Con un descenso apreciable del eje c por tratarse del eje que contiene el espaciado interlaminar y donde las fuerzas de enlace son Coulómbicas y de Van der Waals. Así lo muestra el eje relativo c/c_0 frente a los dos otros ejes a/a_0 y b/b_0 .

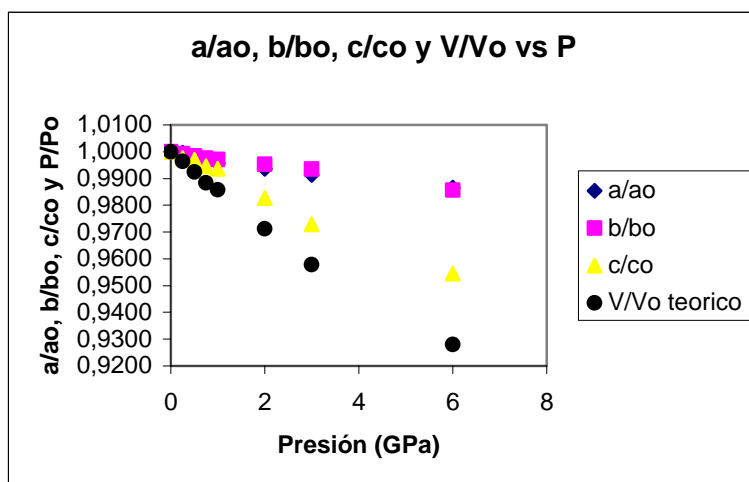


Figura 69. Parámetros de red relativos a/a_0 , b/b_0 , c/c_0 y V/V_0 en función de la presión.

Por otro lado, el ajuste de los datos obtenidos de V/V_0 en función de la presión se ajustan perfectamente a los datos obtenidos por la ecuación de Birch-Murnaghan a tercer orden como se muestra en la figura 70.

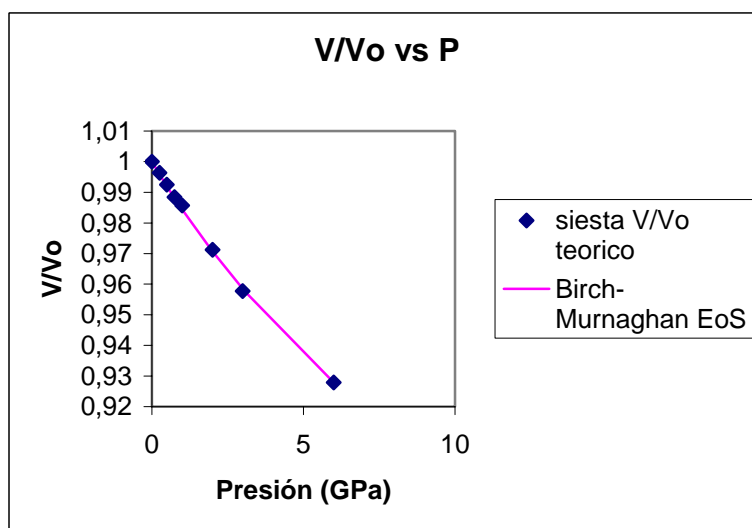


Figura 70. Volumen relativo en función de la presión (GPa) para la moscovita, la línea rosa es la ecuación de Birch-Murnaghan con $B_0 = 59,88$ y GPa, $B' = 8$.

Con todo esto, podemos resumir que el comportamiento de la pirofilita podría describirse en tres zonas, la primera y la última de mayor módulo de Bulk, y la intermedia la más compresible y por tanto de menor módulo de Bulk. De forma promedio entre los valores

extremos se puede describir por una ecuación B-M. Sin embargo, el resto de las muestras sustituidas presentan un comportamiento claramente B-M, donde la zona de intermedia no es tan acusada como en la muestra no sustituida. Con lo cual, las características diferenciales, y tal como hemos realizado el análisis funcional, recaen sobre el módulo de Bulk y su derivada. Por otra parte, el factor de estructura cristalina que parece determinar en mayor medida este comportamiento frente a la presión es sin duda el eje *c* y en consecuencia las fuerzas que determinan el espacio interlaminares, que son, evidentemente, las más débiles del sistema, condicionando un menor módulo de Bulk en los distintos sistemas comparado con otros minerales que no presentan espacios interlaminares.

-
- ¹ V. Timón Salinero Estudio mecanocuántico de los efectos de la sustitución catiónica isomórfica en la capa octaédrica de esmectita e ilitas. Tesis Doctoral Badajoz 2002.
- ² V. Timón, C.I. Sainz-Díaz, V. Botella, A. Hernández-Laguna *Am. Mineral.* **88**, 1033, (2003)
- ³ N. Troullier, and J.L. Martins *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- ⁴ N. Troullier, and J.L. Martins *Phys. Rev. B* **43**, 8861 (1991).
- ⁵ J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- ⁶ E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, A. Garcia and J.M. Soler *Phys. Status Solidi B* **215**, 809 (1999).
- ⁷ S. I. Tsipursky, V.A. Drits *Clay Minerals*, **19**, 177, (1984).
- ⁸ S. Martínez-Alonso, J.R. Rustad and A.F.H. Goetz. *Am. Mineral.* **87**, 1215 (2002).
- ⁹ D. Vantelon, E. Montarges-Pelletier, L. J. Michot, V. Briois, M. Pelletier, F. Thomas, *Phys. Chem. Min.* **30**, 44 (2003).
- ¹⁰ V. Botella, V. Timón, A. Hernández-Laguna, C. I. Sainz-Díaz, (2004). *Phys. Chem. Min.*, **31**, 475 (2004)
- ¹¹ C.I. Sainz-Díaz, E.J. Palin, A. Hernández-Laguna, M.T. Dove *Clays Clay Minerals*, **52**, 357 (2004)
- ¹² C. I. Sainz-Díaz, E. J. Palin, A. Hernández-Laguna, M.T. Dove, *Phys. Chem. Min.* **30**, 382 (2003)
- ¹³ C. N. Rao y K. J. Rao “Phase Transitions in solids” McGraw-Hill, 1978
- ¹⁴ E. J. Palin, M. T. Dove, A. Hernández-Laguna, y C. I. Sainz-Díaz, *Am. Mineral.* **89**, 164 (2004)
- ¹⁵ B. R. Bickmore, K. M. Rosso, K.L. Nagy, R.T. Cygan, C. J. Tadanier. *Clays and Clay Minerals*, **51**, 4, 359 (2003)
- ¹⁶ A. Hernández-Laguna, E. Escamilla-Roa, V. Timón, M. T. Dove y C. I. Sainz-Díaz, *Phys. Chem Min.* **33**, 655 (2006)
- ¹⁷ E. Escamilla. Investigación mecano-cuántica de las estructuras cristalinas, propiedades espectroscópicas, y reactividad de filosilicatos 2:1 dioctaédricos. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 2005.
- ¹⁸ P.A. Schroeder, R.J. Pruett. *Am. Mineral.* **81**, 26 (1996).
- ¹⁹ M.V. Slonimskaya, G. Besson, L.G. Dainyak, C. Tchoubar, V.A. Drits. *Clay Minerals.* **21**, 377 (1986).
- ²⁰ G. Besson, V.A. Drits, L.G. Daynyak, B.B. Smoliar. *Clay Minerals.* **22**, 465 (1987).
- ²¹ O. Grauby, S. Petit, A. Decarreau. Conferencia Euroclay 7°. 441 (1991).
- ²² P.A. Schroeder. *Clays Clay Mineral.* **41**, 668 (1993).
- ²³ C. I. Sainz-Díaz, E. J. Palin, M.T. Dove, A. Hernández-Laguna *Am Mineral* **88** 1033 (2003).
- ²⁴ C.I. Sainz-Díaz, J. Cuadros, A. Hernández-Laguna. *Phys. Chem. Minerals*, **28**, 445, (2001).
- ²⁵ L. Bellaiche, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **61**, 12, 7877, (2000).
- ²⁶ C.P. Herrero, J. Sanz, J.M. Serratos. *J Phys. C*, **19**, 4169 (1986)
- ²⁷ M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne *J. Phys.: Cond. Matt.* **14** 2717-2743 (2002).
- ²⁸ S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne *Zeit Krystal* **220** 567-570 (2005)
- ²⁹ M.T. Vaughan, S. Guggenheim *J. Geo. Res.* **91**, 4657 (1986).
- ³⁰ E. Knittle. *Mineral Physics and Crystallography. A Handbook of Physical Constants.* (1995).
- ³¹ Institute of Radio Engineers, IRE standards on piezoelectric crystals, measurements of piezoelectric ceramics”, *Proc. IRE*, **49**, 1161 (1961).
- ³² R. Wardle, G. W. Brindley, *Am. Mineral.* **57**, 732 (1972).
- ³³ F. Birch. *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- ³⁴ W. Sachse, A.L. Ruoff, *J. App. Phys.* **46**, 3725 (1975).
- ³⁵ A.R. Pawley, S.M. Clark, N.J. Chinnery. *Am. Mineral.* **87**, 1172 (2002).
- ³⁶ J. Ortega-Castro, N. Hernández-Haro, A. Hernández-Laguna, C.I. Sainz-Díaz, *Phys. Chem. Miner.* in press.

Capítulo 10.

Conclusiones.

A partir de los cálculos mecano-cuánticos mediante la teoría del funcional de la densidad sobre modelos cristalinos y una serie de composiciones de filosilicatos 2:1 dioctaédricos, de los resultados y discusión presentados en el capítulo anterior se ha llegado a las siguientes conclusiones:

De los pseudopotenciales y bases

1^a) Se han obtenido unos pseudopotenciales y bases más adecuados para el estudio mecanocuántico DFT de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos, donde la estructura cristalina calculada y frecuencias vibracionales de hidroxilo están más de acuerdo con las experimentales que la encontradas a partir de los pseudopotenciales y bases utilizados en investigaciones anteriores. Además, presentan una mejor convergencia en los cálculos llevados a cabo con el programa SIESTA.

De la estructura cristalina

2^a) Se ha reproducido teóricamente la estructura cristalina de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos, especialmente sus parámetros cristalográficos y sus polimorfos vacante en cis y vacante en trans.

3^a) En las muestras con sustituciones tetraédricas generadoras de carga próximas a las de las ilitas, la forma cristalina vacante en trans es ligeramente más estable que la vacante en cis, de acuerdo a lo encontrado experimentalmente.

Del orden/desorden catiónico

4^a) A primeros principios, se han determinado unos potenciales de intercambio catiónico en composiciones binarias de Al, Fe y Mg en la capa octaédrica hasta cuartos vecinos. Dichos potenciales nos permiten describir el comportamiento del orden/desorden catiónico en la capa octaédrica de filosilicatos 2:1 dioctaédricos, encontrando valores concordantes con los procedentes de potenciales empíricos.

5^a) En las distintas composiciones binarias nos muestran unos sistemas tendentes a la mezcla catiónica y no a la agregación.

6^a) En la mayoría de los casos, aparece una transición de fase tipo λ desde la fase desordenada a la ordenada a baja temperatura relativa, y los cationes octaédricos se ordenan de acuerdo a interacciones a terceros y cuartos vecinos, y, en general, mostrando superestructuras filiformes.

7^a) El polimorfismo vacante en trans y vacante en cis, consistente en el cambio de un hidroxilo en el hueco octaédrico desde una posición trans simétrica a una posición cis de menor simetría, induce una asimetría que impide encontrar fase ordenada de cationes octaédricos en el polimorfo vacante en cis.

8^a) Para ambos polimorfos, el cambio de los valores de los potenciales de intercambio catiónico a distintos vecinos es aproximadamente lineal con la distancia intervecinal.

9^a) El ordenamiento catiónico es dependiente de la composición del sistema.

10^a) En general, los potenciales de intercambio catiónico de los sistemas binarios con Fe^{3+} presentan los valores más bajos y los de Mg^{2+} presentan los valores más altos.

11^a) Los valores de los potenciales de intercambio de sistemas ternarios obtenidos a partir de los de sistemas binarios son, en general, más bajos que los de los binarios. No obstante, el significado físico de ambos conjuntos es diferente.

12^a) Para los sistemas ternarios, se encuentran transiciones de fase tipo λ para las composiciones de Al/Fe/Mg 3/2/1 y 13/1/3, y en las fases de baja temperatura las estructuras catiónicas sólo están parcialmente ordenadas, donde éstas presentan un orden a más largo alcance de cuartos vecinos, sugiriendo la necesidad de un potencial quintos o más largo alcance.

De las composiciones de baja carga

13^a) Los minerales calculados de baja carga y sólo tetraédrica, tipo beidellita, presentan una estructura cristalográfica de acuerdo a la experimental.

14^a) Dichos filosilicatos presentan configuraciones de sustitución catiónica son más estables cuando los cationes de sustitución tetraédrica están dispuestos en ambas láminas que en una misma lámina, de acuerdo a lo que sugieren los experimentos.

15^a) La máxima estabilidad se produce cuando los cationes interlaminares en el mismo hueco tetraédrico de la sustitución.

De las constantes elásticas.

16^a) Para calcular las constantes elásticas, con el programa SIESTA, de estos minerales hay que utilizar deformaciones a partir de $\varepsilon_{ii} \geq 0.02$, y que además sean suficientemente pequeñas para que cumplan con la ley de Hooke generalizada.

17^a) Las constantes elásticas de la moscovita calculadas están de acuerdo con las experimentales.

18^a) La presencia del catión interlaminar y su naturaleza influye en las constantes elásticas del mineral y sobre todo en las C_{33} y las relacionadas con el eje z.

19^a) Las constantes elásticas C_{ii} , C_{i4} y C_{i6} , para $i > 3$, se ven afectadas por la presencia del catión interlaminar, sin embargo, no quedan afectadas por su naturaleza.

20^a) Las sustituciones octaédricas afectan en mucha menor medida a las constantes elásticas que la naturaleza del catión interlaminar.

De la influencia de la presión

21^a) El comportamiento del volumen frente a la presión de la pirofilita calculado está de acuerdo con los resultados experimentales.

22^a) El efecto de la presión sobre la estructura cristalina y todos los filosilicatos estudiados recae principalmente sobre el eje c .

23^a) El comportamiento de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos estudiados frente a la presión puede ser descrito por una ecuación de estado tipo Birch-Murnaghan a tercer orden a la deformación. La pirofilita parece presentar un comportamiento P-V más complejo que el que predice la ecuación de Birch-Murnaghan a tercer orden.

Apéndice A.

El método de Hartree-Fock y aproximaciones.

El punto de partida de cualquier descripción cuántica de un sistema parte de la utilización de la ecuación de Schrödinger¹, que en su forma contraída es:

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{A.1})$$

donde \widehat{H} es el operador Hamiltoniano que nos describe el sistema.

Si seguimos el proceso del Capítulo 4, en donde se desglosa el hamiltoniano en sus términos, y se aplica la aproximación de Born-Oppenheimer llegamos a la ecuación:

$$\widehat{H}\psi\Phi = E\psi\Phi \quad (\text{A.2})$$

y de igual manera que ese capítulo tenemos:

$$(\widehat{T}_c + \widehat{V}_{cc} + \widehat{E}_e)\psi\Phi = E\psi\Phi \quad (\text{A.3})$$

$$(\widehat{T}_e + \widehat{V}_{ce} + \widehat{V}_{ee})\psi\Phi = E_e\psi\Phi \quad (\text{A.4})$$

hallado el valor esperado de la E_e multiplicado por la Φ^* e integrando respecto a las coordenadas catiónicas podemos obtener E_e , que entra como un potencial efectivo en la ecuación de onda nuclear (A.3).

Ahora bien, si el término de repulsión electrónica pudiera subdividirse en términos de sus componentes monoelectrónicas, la solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema con $2n$ electrones se podría hacer mediante variables separables y vendría dada por una ecuación del tipo (A.4) por cada electrón, teniendo un conjunto de $2n$ ecuaciones del tipo:

$$(\widehat{t}_i + \sum_{\alpha=1}^N \widehat{v}_{\alpha i}(ce) + \widehat{v}_i(ee))\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad \forall i = 1 \dots 2n \quad (\text{A.5})$$

siendo \widehat{t}_i el operador energía cinética del i -ésimo electrón, $\widehat{v}_{\alpha i}(ce)$ el término de atracción de los c núcleos por el i -ésimo electrón, $\widehat{v}_i(ee)$ es un operador de repulsión electrónica efectivo del i -ésimo electrón y ϕ_i corresponde a las funciones orbitales, y son funciones que monoelectrónicas que representan el i -ésimo electrón con energía ε_i .

La energía electrónica total de este sistema de $2n$ electrones podría venir dada por la suma de todas las ε_i , es decir:

$$E_e = \sum_{i=1}^{2n} \varepsilon_i \quad (\text{A.6})$$

y la función de onda total es dado por el producto de todas las funciones monoeléctricas:

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_{2n-1}(2n-1)\phi_{2n}(2n) \quad (\text{A.7})$$

esta función de onda también es conocida como producto Hartree y corresponde al modelo de partículas independientes donde la función que describe un electrón es totalmente independiente de todos los demás.

Si cada orbital sólo depende únicamente de las coordenadas del electrón y si estas coordenadas fuesen cartesianas, podríamos escribir cada función orbital en función de sus coordenadas cartesianas como:

$$\begin{aligned} \phi_1(1) &= \phi_1(x_1, y_1, z_1) \\ \phi_2(2) &= \phi_2(x_2, y_2, z_2) \\ &\dots\dots\dots \\ \phi_{2n}(2n) &= \phi_{2n}(x_{2n}, y_{2n}, z_{2n}) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

así, Hartree propuso esta manera de resolver la ecuación de Schrödinger mediante estas funciones orbitales, y para ello desarrolla una expresión para el término de repulsión electrónica:

$$\bar{v}_1(ee) = \int \frac{\phi_2^* \phi_2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (\text{A.9})$$

donde considera un sistema con dos electrones, el primero en una determinada posición del espacio, siendo $\bar{v}_1(ee)$ la energía potencial de repulsión de ese electrón en relación con un campo promedio que produce el segundo electrón en todo el espacio.

Si consideramos ahora que el sistema tiene un número $2n$ de electrones, la energía de repulsión del i -ésimo electrón en relación a todos los otros puede escribirse como:

$$\bar{v}_i(ee) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_j^* \phi_j}{r_{ij}} d\tau_j \quad (\text{A.10})$$

Así, con este potencial de repulsión junto con la ecuación (A.5) podemos obtener información del sistema como es su energía, desde la siguiente ecuación:

$$E_e = \sum_{i=1}^{2n} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} v_i(ee) \quad (\text{A.11})$$

ya que el operador efectivo de repulsión electrónico (A.10) depende de la soluciones de las ecuaciones, para resolver las ecuaciones de Hartree nos hace falta un conjunto de funciones orbitales aproximadas y de esta manera, introduciéndolas en la ecuación (A.5), nos darán

unas soluciones que volveremos a usar en la misma ecuación hasta llegar a una solución que no mejore el resultado anterior, entonces se dice que las ecuaciones de Hartree son **autoconsistentes**, ya que genera soluciones que son usadas para refinar sus propios resultados.

Hubo evidencias experimentales que sugirieron que los electrones presentaban determinadas características que no estaban siendo contempladas en el método de Hartree como es la indistinguibilidad electrónica. Para resolver estos problemas se introdujo los efectos de espín en el esquema de Hartree, y como consecuencia hubo que introducir una cuarta coordenada, el espín (ξ) para cada electrón, así la función de onda ahora se escribe como:

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \phi'_1(x_1, y_1, z_1, \xi_1) \phi'_2(x_2, y_2, z_2, \xi_2) \dots \phi'_{2n}(x_{2n}, y_{2n}, z_{2n}, \xi_{2n}) \quad (\text{A.12})$$

las funciones ϕ' se denominan espín-orbitales ya que contienen las coordenadas espaciales y de espín.

Otra propiedad que debe cumplir la función de onda es que debe ser anti-simétrica, de tal manera que cualquier cambio de sus variables nos proporcione la misma función pero con signo cambiado:

$$\Psi(1,2,\dots,i,j,\dots,2n) = -\Psi(1,2,\dots,j,i,\dots,2n) \quad (\text{A.13})$$

esta propiedad escribiendo la función de onda como un determinante, conocido como el de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi'_1(1) & \phi'_1(2) & \dots & \phi'_1(2n) \\ \phi'_2(1) & \phi'_2(2) & \dots & \phi'_2(2n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi'_{2n}(1) & \phi'_{2n}(2) & \dots & \phi'_{2n}(2n) \end{vmatrix} \quad (\text{A.14})$$

uno de los principales hechos que ocurre con la inclusión del determinante de Slater (introducido por Fock) en el método de Hartree, es que no permite que dos espín-orbitales sean iguales y como consecuencia se cumple el principio de exclusión de Pauli².

Uno de los criterios más usados para adaptar funciones de base a un sistema en estudio es el principio variacional. De una manera muy simplificada, si creamos una función de onda aproximada que represente el estado electrónico de un átomo o molécula obtendremos una energía dada por la ecuación:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\langle \Psi^* | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle} \quad (\text{A.15})$$

De acuerdo con el teorema variacional, la energía E será siempre mayor o igual a la energía exacta del sistema E_0 . En la práctica no conocemos el valor exacto de la energía pero sí podemos crear funciones de onda aproximadas $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$ que nos proporcionan distintas energías E_1, E_2, E_3, \dots y según el principio variacional la mejor función de onda será aquella que nos proporcione la menor energía.

El principio variacional corresponde a uno de los criterios más usados para el desarrollo y adaptación de funciones de base a sistemas en estudio.

¹ Schrödinger, E., Ann. Physik. **79**,361, (1934)

² Pauli, W., Z. Physik., **32**, 794, (1925)

Apéndice B.

Pseudopotenciales.

Los pseudopotenciales simulan las interacciones existentes entre los electrones de valencia y los “cores” (núcleo + electrones internos). Con esta aproximación podemos sustituir la función de onda de valencia por una pseudo función de onda, siempre y cuando la función de onda de valencia y la pseudo función de onda para cada momento angular orbital concuerden a partir del radio de corte ($r(s, p, d$ y f)). Los distintos radios de corte para los distintos orbitales que posee cada uno de los átomos que hemos calculado puede verse en la Tabla 1. Además de los distintos radios de corte estos pseudopotenciales se han creado todos simulando condiciones relativistas, y aplicando un parámetro corrector del core del átomo (*parcial core corrección*).

Tabla 1. Radios de corte elegidos para los orbitales de los pseudopotenciales calculados.

Átomo	relativista	r (s)	r(p)	r(d)	r(f)	rpc
Oxígeno	sí	1.15	1.00	1.15	1.15	0.70
Silicio	sí	1.89	1.89	1.89	1.89	1.20
Sodio	sí	3.25	4.50	2.95	2.95	0.80
Aluminio	sí	2.15	2.20	2.28	2.28	1.39
Magnesio	sí	2.59	2.59	2.59	2.59	0.75

Apéndice C.

Bases atómicas.

Tabla 1. Bases atómicas del H, O, Al, Si y Na empleadas en esta memoria doctoral.

Átomo	Número cuántico n	Número cuántico l	Nº de zetas.	rc1	rc2	Vo	ro
H	1	0	2	3.20128	1.00949	1.42596	0.99224
	2*	1*	1*	3.20964*		3.06838*	1.01466*
O	2	0	2	3.19196	2.15643	2.31906	0.59552
	2	1	2	3.92605	2.58699	0.17092	0.55643
	3*	2*	1*	2.99610*		57.15640*	0.93376*
Al	3	0	2	5.95536	4.69709	2.05748	1.44833
	3	1	2	7.22846	5.95150	6.70749	1.49526
	3*	2*	1*	5.05125*		1.71352*	1.41105*
Si	3	0	2	4.05567	2.99968	1.45274	1.42001
	3	1	2	6.05541	3.99776	1.82886	1.41584
	3*	2*	1*	5.02398*		4.01620*	1.43022*
Na	3	0	2	6.92192	4.94019	1.96293	1.41330
	3*	1*	1*	5.94499*		1.84389*	1.42153*

*Polarización.

Donde rc1 y rc2 son los radios de corte donde la funciones que describen la base van a ser cortadas y donde Vo y ro son los parámetros iniciales del potencial contenedor para cada orbital que posee la forma $V = V_o e^{(r-ro)}$ que usa SIMPLEX para obtener una base que describa de forma efectiva el átomo problema.

Apéndice D.

DFT CALCULATION OF CRYSTALLOGRAPHIC PROPERTIES OF LOW CHARGE DIOCTAHEDRAL 2:1 PHYLLOSILICATES.

Joaquín Ortega-Castro¹, Noemí Hernández-Haro¹, Alfonso Hernández-Laguna¹ and C. Ignacio Sainz-Díaz^{2*}

¹ Estación Experimental del Zaidín (CSIC), C/ Profesor Albareda, 1, 18008-Granada, Spain.

² Laboratorio de Estudios Cristalográficos. Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva s/n, 18002-Granada, Spain (e.mail: cisainz@ugr.es).

ABSTRACT

Clay minerals are mainly formed by a broad spread series of phyllosilicates, being the low charge dioctahedral 2:1 phyllosilicates an important group of these minerals. However, this group has a low degree of cation substitution and the interlayer interatomic interactions are very weak and difficult to reproduce with quantum mechanical calculations. In order to study the crystallographic properties of these compounds with Density Functional Theory (DFT) quantum-mechanical methods, firstly, an optimization of norm-conserving pseudopotentials of Al, Si, O, H, and Na atoms, and an optimization of the cutoff radii of the basis sets has been also accomplished. The generalized gradient approximation (GGA) was used with numerical atomic orbitals of the improved basis sets. Crystallographic and vibrational properties of some known samples have been calculated being consistent with previous computational and experimental results. Different configurations of cation substitutions and interlayer cation (IC) positions are studied in low charge dioctahedral 2:1 phyllosilicates, such as $\text{Al}_4(\text{Si}_{7-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_x$, with $x = 0.25, 0.50,$ and 0.75 , using a $2 \times 2 \times 1$ supercell approach, indicating that the $^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$ is highly dispersed and the IC tends to be in the substituted ditrigonal hole.

INTRODUCTION

Clays form a wide range of phyllosilicates, that present a layered structure with different sheets and compositions. There are two structurally different sheets: tetrahedral sheet (T) formed by tetrahedron of SiO_4 , and octahedral sheet (Oct) formed by Aluminium oxy-hydroxydes octahedra that share one oxygen (apical) with each tetrahedra. Either Si in T or Al in Oct can be substituted by different cations (mainly Al^{3+} in T and Fe^{3+} and Mg^{2+} in Oct). These possible cation substitutions generate a high variety of compositions and a very rich mineralogical series. These substitutions affect the crystal growth and they are responsible of the small particle size of these minerals (Meunier 2006). In the 2:1 phyllosilicate series the T and Oct form a T-Oct-T layer and an interlayer space occurs between two layers. This interlayer space is responsible of the main chemical and physical properties of clays. Isomorphic substitution of Al^{3+} by Mg^{2+} in Oct sheet or Si^{4+} by Al^{3+} in T sheet results in a net negative charge, that is balanced by the presence of cations in the

interlayer space.

The experimental determination of crystallographic and vibrational properties in clay minerals is a difficult task due to the small crystal size, isomorphic substitution, high disorder in the cation distribution, and disordered stacking of layers.

The cation distribution in the tetrahedral sheet of micas was studied experimentally and theoretically (Herrero and Sanz 1991; Palin et al. 2001), finding a high dispersion of ^{IV}Al in the tetrahedral sheet, which agrees with the Loewenstein rule of AlAl pair avoidance. The cation distribution for the octahedral sheet of phyllosilicates has also been studied previously, however some discrepancies are found. A non-random distribution of cations is shown in the octahedral sheet of celadonites, where the Al^{3+} and Fe^{3+} tend to segregate from each other (Besson et al. 1987). Drits et al. (1997) studied the cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites by infrared (IR), Mössbauer and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopies with simulations by probabilistic methods, finding a certain short-range ordering. Schroeder (1993) found, by means of ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance (NMR), that Fe mixes with Al in illite-smectite (I-S) in shales with low Fe content but Fe segregates from Al in Fe-rich specimens. In some synthesized smectites, Grauby et al. (1991) found that Al^{3+} and Fe^{3+} tend to mix rather than to segregate. Muller et al. (1997) studied the cation distribution in montmorillonites using X-Ray Diffraction (XRD), EXAFS, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) observing that Mg and Fe form clusters that segregate from Al. However with the same mineral, Vantelon et al. (2003) found a random distribution of Fe in samples with high Fe content by means of EXAFS and IR spectroscopies. Fourier transformed infrared (FTIR) and ^{27}Al NMR spectroscopic studies and Reverse Monte Carlo (RMC) simulations on illite-smectite samples showed a short-range ordering in the octahedral cations with a tendency to be segregated for Fe^{3+} cations and to be dispersed for Mg^{2+} cations (Cuadros et al. 1999; Sainz-Díaz et al. 2001a). DFT calculations on unit cells of a spread series of dioctahedral 2:1 phyllosilicates with tetrahedral and octahedral substitutions in different configurations showed that the most stable configuration has two Fe^{3+} together in the unit cell, while Mg^{2+} are found separate (Sainz-Díaz et al. 2002, Hernández-Laguna et al. 2006 and Escamilla-Roa, 2005). Therefore, these different results make it difficult to extract a definitive conclusion from experimental and computational works.

Some modeling applying empirical interatomic potentials of layered phyllosilicates has been reported, describing reasonably well the experimental crystal lattice structure of clays (Bosenick et al. 2001; Teppen et al. 1997, Sainz-Díaz et al. 2001b). However, some geometrical features, like the interlayer spacing, are not quite well reproduced. Hydrogen bonding and other weak interactions in the interlayer space require the most sophisticated and exact methods provided by quantum mechanical calculations. First-principles DFT methods with periodic boundary conditions and norm-conserving pseudopotentials have been used for the study of crystallographic and vibrational properties of clay minerals (Hobbs et al. 1997, Stixrude and Peacor 2002, Botella et al 2004, Sainz-Díaz et al 2002, 2005, Escamilla Roa 2005, and Hernández-Laguna et al. 2006). These last references are based on single crystallographic cells and with integer charge on the layers, due to the nature of DFT methodology, number of atoms, and computational facilities. However, in the spread series of dioctahedral 2:1 phyllosilicates, there are many low charge members, which cannot be obtained by an integer substitution on a single unit cell. Therefore, one of the aims of this work is to study low charge dioctahedral 2:1 phyllosilicates at nanometric scale with $2 \times 2 \times 1$ supercells.

DFT methods used in this paper are performed with LCAO basis sets, but these basis sets are not complete, such cut-off in the basis set could be followed of a lost of accuracy in the results (Sánchez-Portal *et al.*, 1996). Besides, in these solids different sort of bonds occur (ionic, covalent, coordination, hydrogen bond, van der Waals). Therefore, another aim of this work is to find a suitable set of parameters of the LCAO basis sets and norm conserving pseudopotentials for atoms forming dioctahedral 2:1 phyllosilicates, which reproduce experimental crystallographic values and vibrational properties, especially for pyrophyllite and beidellites, clay minerals with low interlayer charge. With a theoretical suitable methodology we will be able to obtain results which reasonably agree with known experimental data, and can account for trends between structural features and chemical compositions and to extend the range of calculations beyond the systems for which there are experimental data, in order to predict the crystal structures of similar minerals for which experimental structural data are difficult to obtain.

METHODS

Crystal lattice models

Different models of dioctahedral 2:1 phyllosilicates with varying compositions are studied in this work, including pyrophyllite, beidellites and smectites (table 1). Different cation substitutions of Si^{4+} by Al^{3+} in the tetrahedral sheet, and Al^{3+} by Mg^{2+} and Fe^{3+} in the octahedra are included. In this series, there are samples without charge at all (pyrophyllite), samples with only tetrahedral charge (end members of beidellite as HC1 HC2, and HC3), and samples with only octahedral charge HC4. Low charge samples are obtained by integer substitutions on $2 \times 2 \times 1$ supercells, such as $\text{Al}_4(\text{Si}_{7-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_x$, with $x = 0.25$ (LC1), 0.50 (LC2), and 0.75 (LC3). In sample HC4, there are two cation substitutions in octahedral sheet per unit cell and the Mg and Fe are in the most stable configuration (both cations separated by one Al). The samples with Fe^{3+} are studied like diamagnetic crystals. Two kind of interlayer cation (IC) were chosen Na^+ and K^+ . All samples are completely dry and no water is included in the models.

The pyrophyllite structure is taken from experimental data obtained by means of XRD studies (Lee and Guggenheim 1981, Wardle and Brindley 1972). In the smectite and beidellite samples, experimental atomic co-ordinate data are not available. Nevertheless, the initial geometries are taken from the models proposed by Tsipursky and Drits (1984) based on oblique-texture electron diffraction studies of dioctahedral smectites. The experimental hydrogen positions of pyrophyllite, smectite, and beidellites are taken from the Giese (1979) studies on pyrophyllite, these positions were previously optimised by us (Sainz-Díaz *et al.* 2001b).

Theoretical methods

Total energy calculations based on DFT and pseudopotentials were performed using the numerical atomic orbital (NAO) methodology implemented in the SIESTA program (Artacho *et al.* 1999, Soler *et al.* 2002). Generalized gradient approximation (GGA) and the Perdew-Burke-Ernzerhof parameterization (Perdew *et al.* 1996) of the exchange-correlation functional are employed. A uniform mesh with certain plane-wave cutoff energy is used to represent the electron density, the local part of the pseudopotential, and the Hartree and exchange-correlation potentials. In all structures, all atoms and all cell parameters are relaxed by means of conjugated gradient minimization.

The pseudopotential simulates the interactions between the valence electrons and

the cores. These pseudopotentials must be as transferable as would be possible to different chemical environment. With this approximation the valence wave functions are substituted by pseudowave functions, that do not present strong oscillations in the core region, but, in addition, the pseudopotential must have a series of conditions, such as, *i)* for each angular momentum quantum number l , the normalized all-electron valence wave function, and the normalized pseudowave-function must be equal from a certain cut-off radius, *ii.)* the total charge into the cut-off radius sphere must be equal for both all-electron and pseudo wavefunctions *iii.)* For each angular moment l the eigenvalue of the pseudo valence wavefunction must be equal to the corresponding all-electron wave function.. Previous investigations with this methodology have reproduced experimental crystallographic properties of dioctahedral 2:1 phyllosilicates (Sainz-Díaz et al. 2002, 2005). However, we tested the pseudopotentials used in our preliminary study, and we found the presence of some humps near the origin of the core. We present the s orbital oxygen standard pseudopotential as an example (Figure 1). These humps can indicate a lose of the transferability and efficiency of these pseudopotentials (Fuchs and Scheffler 1999). Besides, it is difficult to reproduce the interlayer space in the clays with low interlayer charge with these previous pseudopotentials, especially when supercells have to be used. For that, in this work we optimize the Troullier-Martins norm-conserving pseudopotential (Troullier and Martins 1991) factorized in the Kleinman-Bylander form (Kleinman and Bylander 1982), including scalar-relativistic effects (Bachelet and Schluter 1982) and nonlinear partial-core corrections (Louie et al. 1982) for the O, Si, Al, Mg, and Na atoms. In our calculations the K and Fe pseudopotentials were taken from those previously optimized and reported by Sainz et al. (2002) with nonlinear partial-core corrections and scalar-relativistic effects. We have generated pseudopotentials that reproduce more correctly the experimental result in 2:1 phyllosilicates, and the vibration frequencies of hydroxyl groups as well. The pseudopotential generation was performed with the ATOM program included in the SIESTA package (Artacho et al. 1999) testing different cut-off radii (r_{cl}), being the best r_{cl} values those described in Table 2. After the optimization of pseudopotentials, the hump in the pseudopotential of Oxygen disappears (figure 1).

The basis sets used in this work are double- ζ polarized (DZP), following the perturbative polarization scheme (Artacho et al. 1999) and made of strictly localized numerical atomic orbitals (NAOs) (Ordejon et al. 1996). The strictly localization means that the tail of every basis function strictly vanishes beyond a certain cutoff radius, which depends on the specific orbitals and chemical species. We optimize the cutoff radii of the atomic basis sets, applying the variational principle over the electronic energy of a certain molecular model with the same atoms, and main structural features as the solid but much smaller than the crystal lattice of the solid (Anglada et al. 2002). However, this method applied in this single form is prone to give long cutoff radii. We overcome this problem introducing the cutoff radii explicitly in the variational principle by means of a volume. The volume units must change to energy units, for which the volume must be multiplied by a fictitious pressure, and in consequence the minimization magnitud is “enthalpy” (Anglada et al. 2002). We use the downhill-simplex method to minimize this enthalpy (Press et al. 1992).

One of the aims of this work is to obtain an improved basis set for the atoms forming part of our solid, but especially for the oxygen basis set, because the oxygen is the most predominant atom in our structure (24 atoms in a unit cell and 96 atoms in a supercell). Thus, we have created a small cluster (Figure 3) that represents our system for obtaining the best cutoff radii for H, O, Si, Al, Na basis sets. This cluster was prepared by

cutting a piece of the crystal structure of smectite that includes two tetrahedra joined to one octahedron and a Na^+ cation. One of the tetrahedra has a ${}^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$ in order to reproduce the interlayer charge to be compensated by the presence of Na^+ . All the dangling bonds are saturated with H atoms. This cluster was included in a periodic box of $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ and optimized with SIESTA. The total energy of the optimized cluster was minimized varying the cutoff radii of the basis sets by the simplex method.

These calculations are performed with two k -points in the Brillouin zone, except for the pyrophyllite that is performed with four k -points. All calculations were also accomplished with 150 Ry of mesh cutoff. The VIBRA program, include in SIESTA package, is used to obtain the vibrational frequencies.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to validate the new set of pseudopotentials and the new basis sets used in our calculations, some representative members of dioctahedral 2:1 phyllosilicates have been chosen (table 1) including the pyrophyllite and the *cis*-vacant and *trans*-vacant polymorphs, whose previous studies were reported elsewhere (Sainz-Díaz et al. 2005 and references therein).

In Table 3, the crystallographic parameters of our calculations on pyrophyllite are compared with previous calculations and experimental data. Using the new parameterized pseudopotentials and cutoff radii of the basis sets we describe the interlayer space much closer to the experimental values than the previous results, especially the c , α , β , $d(001)$, and γ . Besides, the new set of calculations yields a Si-O bond length closer to experimental (1.63 Å) than in previous calculations (1.67 Å).

The calculated crystallographic parameters are compared with experimental values and previous calculation results in Table 4. New crystallographic parameters show similar deviations with respect to experimental data that previous calculated values, although the new ones are slightly closer to experiment than the previous ones. It is possible to emphasize a general improvement with respect to the internal atomic geometry, especially the T-O and M-O bond lengths that are very close to experimental values. In these compositions, the *cis*-vacant polymorphs shows the lattice axis and β angles shorter than the *trans*-vacant ones, being the β angle the most relevant geometric feature of the differences between *cis*-vacant and *trans*-vacant polymorphs, that agrees with experimental data and previous calculations (Escamilla-Roa, 2005, Sainz-Díaz et al. 2005). Nevertheless considering d -spacing (001) ($c \sin \beta$) the differences between *cis*/*trans* forms are smaller and negligible in some cases. The change of Na^+ by K^+ as IC (HC1 and HC2) shows a slight increase of lattice parameters, being especially significantly in the interlayer d -spacing (001). This effect is observed in both *cis*/*trans* polymorphs, although in *cis*-vacant form the variation in the interlayer d -spacing (001) is higher than in *trans*-vacant. Similar differences were observed in previous calculations (Hernández-Laguna et al 2006). This variation is due to the higher ionic radius of K^+ than Na^+ . However, the difference in ionic radius is larger (0.36 Å) than the variation in the d -spacing (0.13 Å in *trans*-vacant and 0.19 Å in *cis*-vacant). This indicates that the K^+ tends to penetrate into the tetrahedral hole more than the Na^+ cation. This additional penetration produces a distortion of the tetrahedra and octahedra increasing the T-O and M-O bond lengths.

On the other hand the presence of Fe^{3+} in the octahedral sheet (HC3) produces a slight decrease of the lattice parameters with respect to HC2, This can be explained by a

higher overlapping between the d -electrons of Fe^{3+} and O atoms producing a slightly shorter M-O bond length according to previous work (Sherman 1985). As a consequence of this interaction, the O-H bond length increases. This is consistent with experimental spectroscopic studies where the stretching vibration frequency of FeOHFe group is lower than that of AlOHAl group in clays (Drits et al 1997).

Besides, we can observe that, in these samples, *trans-vacant* polymorphs are slightly more stable than the *cis-vacant* polymorphs, between 2.9 and 1.6 kcal/mol. These samples have high enough charge in the interlayer space that can be considered as illitic clays that experimentally are found being mainly in the *trans-vacant* crystal form (Cuadros et al 1999).

An additional test can be the vibrational analysis of the hydroxy groups for these structures, because they prove to be very sensitive to the local atomic environmental effects. Previous calculations (Botella et al 2004) reproduced the effect of the cation substitutions on the $\nu(\text{OH})$ frequencies observed experimentally, and showed that these hydroxy groups can have different environments and hence different frequencies. Some recent experimental works support qualitatively this fact (Pelletier et al 2003, Filiaps *et al.* 2002, Vantelon et al 2003), although it is difficult to distinguish these different environments experimentally. Many experimental frequencies are obtained by a deconvolution method considering that each MOHM' specie has only one or two frequencies value, whereas our theoretical calculations show that four values can be detected in a range of 76 and 80 cm^{-1} (Table 5). The cation substitutions make that these OH are not equivalent because there are hexagonal tetrahedral cavities with or without IC and the tetrahedral $^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$ can be closed up or far away to the OH groups. Therefore, some OH groups will be oriented towards the tetrahedral sheet with the $^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$ substitution $[(\text{OH})_{\text{x,Al}}]$ or towards the tetrahedral sheet without $^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$ substitution $[(\text{OH})_{\text{x},\emptyset}]$. Besides, some OH groups will be oriented towards the tetrahedral cavity with IC or without IC. Hence the combination of both situations produces four possible environments for the OH groups: $\text{OH}_{\text{IC,Al}}$; $\text{OH}_{\text{IC},\emptyset}$; $\text{OH}_{\emptyset,\text{Al}}$; and $\text{OH}_{\emptyset,\emptyset}$. More details are described elsewhere (Botella et al 2004).

Average frequencies of the $\nu(\text{OH})$ vibrations are lower than the experimental values probably due to that the tetrahedral charge of our models is higher than that of natural samples and the hydrogen bridges and electrostatic interactions between the H atoms of OH groups and the surrounding O atoms are higher and hence the frequencies $\nu(\text{OH})$ will be lower than experimental samples. Our results obtained with the new calculation set are closer to experimental values than previous calculations (Botella et al 2004). In HC1, and HC2 samples only AlOHAl groups exist, however different frequencies are found. Analysing the normal coordinates of the $\nu(\text{OH})$ vibration modes of these structures, we observe that only the displacements of the atoms forming the OH groups contribute to the $\nu(\text{OH})$ vibration modes without any participation of the rest of atoms in the crystal structure. However, the $\nu(\text{OH})$ vibration mode of an specific OH group has a small contribution of the atomic displacements of other OH groups. This small contribution is generally about 10% and those cases, where this contribution was higher, will be explained below.

The low frequency value of the $\text{OH}_{\emptyset,\text{Al}}$ group in HC1 is due to the presence of the tetrahedral Al in the same tetrahedral cage towards where the OH bond is oriented. This tetrahedral substitution gives an extra negative charge to the surrounding O atoms that increases the electrostatic interaction of the H atom with these oxygens, decreasing the

$\nu(\text{OH})$ frequency. The presence of an interlayer cation above to the H atom in the $\text{OH}_{\text{Cl,Al}}$ group produces a repulsive interaction that weakens the Al substitution effect, yielding a higher frequency in $\nu(\text{OH})$. In the $\text{OH}_{\emptyset,\emptyset}$ group the $\nu(\text{OH})$ frequency is lower than in pyrophyllite because the tetrahedral oxygens have higher charge than in pyrophyllite due to the diffuse interlayer charge from the tetrahedral Al substitution. This effect is again weakened by the presence of the IC increasing the frequency to the $\text{OH}_{\text{IC},\emptyset}$ group. In HC2 (IC = K^+), the $\nu(\text{OH})$ frequencies are slightly higher than in HC1 due possibly to the greater penetration of the K^+ in the ditrigonal hole. In HC2 $\text{OH}_{\text{IC},x}$ frequencies are lower than the $\text{OH}_{\emptyset,x}$ one, although we cannot distinguish the effect of the nature of IC on the $\nu(\text{OH})$ frequency because the main differences are in those OH groups without IC, $\text{OH}_{\emptyset,\emptyset}$ and $\text{OH}_{\emptyset,\text{Al}}$. These differences are mainly due to the contribution of other OH groups to the $\nu(\text{OH})$ vibration mode, being especially significant in $\text{OH}_{\emptyset,\text{Al}}$.

In the sample with Fe^{3+} in the octahedral sheet, HC3, the $\nu(\text{OH})$ frequency of the AlOHFe groups is lower than those of the AlOHAl groups. The presence of Fe produces an increase of the OH bond length due to the interactions with *d*-orbitals of the Fe atom (Botella et al 2004). Nevertheless, the $\nu(\text{OH})$ frequency of the AlOHAl groups in HC3 is also lower than those in HC2. Besides, the $\nu(\text{OH})$ normal vibration modes in ditrigonal holes with IC are symmetrically or antisymmetrically coupled each other in HC3.

Low charge dioctahedral 2:1 phyllosilicates

A model of low charge dioctahedral 2:1 phyllosilicate with a composition of $\text{Al}_4(\text{Si}_{7-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_x$, with $x = 0.25$ (LC1), 0.50 (LC2), and 0.75 (LC3) was taken in order to reproduce natural samples of clays with low charge in their unit cells, especially beidellites with only tetrahedral charge. For reproducing this composition, a $2 \times 2 \times 1$ supercell (161 - 163 atoms) was generated. Taking into account the relative positions of the $^{\text{IV}}\text{Al}$ and the interlayer cation (Na^+), an order-disorder polymorphism can exist and several crystal forms with different cation distribution can be also considered. Two configurations were chosen with a locally concentrated charge: LC2a, where both interlayer cations and the tetrahedral Al are very close each other and all $^{\text{IV}}\text{Al}$ are in the same tetrahedral sheet, and LC2b that is similar to LC2a with the tetrahedral Al in different tetrahedral sheet (figures 4a and 4b). Additional two configurations were chosen with the interlayer cations maximally dispersed along the interlayer space: LC2c, where the tetrahedral Al are like in LC2a, but with one interlayer cation in a tetrahedral hole without substitution (figures 4c), and LC2d with the $^{\text{IV}}\text{Al}$ in different tetrahedral sheets and highly disperse along the tetrahedral sheet within our simulation supercell and with the vicinal supercells along the periodical crystal lattice, being the interlayer cations in the substituted tetrahedral holes (figure 4d). The configuration LC2b can represent an homogeneously distributed tetrahedral cation substitution along the axis *c*, whereas the configurations LC2a, LC2c, and LC2d can simulate an interstratificate of illite/smectite alternating highly charged with not charged tetrahedral sheets. The sample LC1 has only one $^{\text{IV}}\text{Al}$ per supercell and the IC is in the same tetrahedral hole of the tetrahedral substitution (figure 5a). The sample LC3 have three $^{\text{IV}}\text{Al}$ per supercell, two in the same sites than in LC2a and the third in a different tetrahedral hole (figure 5b), all IC being in the same tetrahedral holes of the tetrahedral substitution like in LC2a. All these configurations were optimized in the Γ point of the Brillouin zone and using 200 Ry of mesh cut-off energy.

Preliminary runs with previous calculation sets (Sainz-Díaz et al 2002, 2005) were useless due to convergence problems with these low charged supercells. However by

means of our new optimized pseudopotentials and basis sets, we fully optimized atomic positions and lattice cell parameters of these samples. The lattice parameters and energies of the optimized structures are described in Table 6. The lattice parameters of all low-charge samples are similar and close to the experimental values. The crystallographic parameters are not affected by the different configurations LC2a-d.

The lowest energy configuration for the LC2 composition is LC2b. The energy of the rest of configurations follows the sequence: LC2b < LC2d < LC2a < LC2c. The energy difference between the configurations LC2b, and LC2d is small (3.07 kcal/mol) and we can consider both of them as favourable to be present in nature. On the contrary, the configurations LC2a and LC2c are similar in cation composition but they are more unstable than former ones, due to two main effects: *i*) The distribution of the tetrahedral Al cations along the tetrahedral sheet where the ^{IV}Al cation is in the same tetrahedral sheet and very close each other in the same tetrahedral hexagon; and *ii*) The relative position of the IC with respect to the tetrahedral Al, where the high energy value of LC2c is also due to that one IC is far away from the negative charge created by the tetrahedral substitution of Al. Hence, the IC tends to be either in the same tetrahedral hole of the ^{IV}Al as in LC2a, LC2b, and LC2d or, at least, as close as possible. This can seem obvious however this result can be used to evaluate the energy and hence the probability of the possible defect formations in the IC positions.

In LC2a, the tetrahedral charge deficiency is disposed asymmetrically along the interlayer space allowing for only partial local balance of the interlayer charge, whereas in LC2b this stress disappears and the excess charge of the interlayer cation is balanced locally by charge-deficient tetrahedral sheet in both sides and the energy is 12.1 kcal/mol lower than in LC2a. This result is consistent with recent calculations on similar models with potassium as interlayer cation. This could indicate us that the sodium beidellite does not tend to form mixed-layer clay minerals, according with Meunier and Velde (1989) that concluded that no beidellite component could exist in many natural illite/smectite mixed-layer minerals. This can have important implications for the thermodynamic properties of illite-smectite clays and the fundamental particle definition and for determining the combination of tetrahedral charges in the stacking of stratificates (Stixrude and Peacor 2002).

Besides, our results indicate that with Na⁺ as IC the homogeneous tetrahedral charge distribution along the *c* direction is more stable than the mixed illite-smectite distribution with a sequence of tetrahedral sheet like the ISISIS... pattern (I = illite, S = smectite). Nevertheless, the crystallization process of these mixed minerals cannot be only controlled thermodynamically but also kinetically. Further calculations are going on with different compositions in order to obtain a better understanding of the mixed-layer formation in clays.

Conclusions

The optimization of pseudopotentials and basis sets is critical for the application of the DFT –NAO methodology in the optimization of low charged supercells of clay minerals. Nevertheless, this previous optimization of pseudopotentials and basis sets is recommendable for obtaining good bond lengths and lattice geometry, although it is not critical for calculations on unit-cells of pyrophyllite or higher charged illites.

Although some crystallographic features are different between the crystal forms cis-

vacant and trans-vacant, the interlayer (001) *d*-spacing is similar for both polymorphs. In general the trans-vacant form is more stable than the cis-vacant one according to that observed experimentally where clays with tetrahedral charge similar to the HC1-HC3 samples tend to be mainly in the trans-vacant form. However, the energy differences is too small to justify this experimental behaviour. This can explain the non-linear relationship of the trans-vacant predominance with the illite content found experimentally. Maybe the tetrahedral charge should be higher, but also the kinetics during the smectite-illite transformation and the geological origin of these clays minerals can be more important than the thermodynamic control.

The calculated vibration frequencies of the OH groups show that different vibration bands exist for a unique homogeneous composition for a clay mineral sample, because the OH groups can have different local environment depending on the cation distribution in the crystal lattice of the mineral. These different environments produces different interactions with the OH group that affect to the energy of the vibration mode and hence to the frequency This fact can be very useful to experimental spectroscopic analysis for the deconvolution process because these OH cannot be distinguished in the spectra and each MOHM' specie can have more than one band. Therefore a close complementary theoretical and experimental work can be very useful for quantitative analysis of FTIR in clay minerals.

Our calculations on low charged dioctahedral 2:1 phyllosilicates confirm that the tetrahedral Al cation substitution tend to be highly dispersed along the tetrahedral sheet of clays according to previous results. The position of the IC is likely to be close to the tetrahedral Al substitution according our calculations because the interlayer charge excess is more concentrated close to the tetrahedral charge origin. Besides, the tetrahedral charge is thermodynamically more likely to be spread between both tetrahedral sheets along the direction of the *c* axis than to be asymmetrically distributed combining one highly charged sheet with another almost without charge within the same interlayer space. This fact can indicate us that, at least thermodynamically, some additional octahedral charge should be necessary to form illite/smectite interstratificates with a ...ISISIS... distribution of the tetrahedral sheets along the *c* axis direction, whereas this interstratificate distribution is not energetically favourable with only low tetrahedral charge as in beiddellites.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Spanish MEC and European FEDER funds within the CGL2005-02681, CTQ2004-04648 and BTE2002-03838 projects. Authors are grateful to E. Artacho, M. V. Fernández-Serra, and M. Pruneda for their fruitful discussions and help with SIESTA, and to the “Centro de Cálculo de la Universidad de Granada”, “Centro de Cálculo del CIEMAT-Madrid”, “Centro de Computación de Galicia (CESGA)”, and the Centro Técnico de Informática of CSIC, for allowing the use of their computational facilities, and to CSIC (N. H-H.) and MEC (J.O-C.) for Ph.D. scholarship financial support.

REFERENCES CITED

Anglada, E., Soler, J.M., Junquera, J. and Artacho E. (2002). Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations. *Physics Reviews B*, 66, 205101.

Artacho, E., Sánchez-Portal, D., Ordejón, P., García, A., and Soler, J.M. (1999). Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Physica Status Solidi*, 215, 809-817.

Bachelet, G.B., and Schluter, M. (1982) Relativistic norm-conserving pseudopotentials. *Physics Reviews B*, 25, 2103-2108.

Besson, G., and Drits, V.A. (1997) Refined relationship between chemical composition of dioctahedral fine-grained micaceous minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. *Clays and Clay Minerals*, 45, 170-183.

Besson G., Drits V.A., Dainyak L.G. and Smoliar, B.B. (1987) analysis of cation distribution in dioctahedral micaceous minerals on the basis of IR spectroscopy data. *Clay Minerals*, 22, 465-478.

Bosenick, A., Dove, M.T., Myers, E.R., Palin, E., Sainz-Díaz, C.I., Guiton, B., Warren, M.C., Craig, M.S., and Redfern, S.A.T. (2001) Computational methods for the study of energies of cation distributions: applications to cation-ordering phase transitions and solid solutions. *Mineralogical Magazine*, 65, 197-224.

Botella V., Timón V., Hernández-Laguna A., and Sainz-Díaz, C.I. (2004). Hydrogen bonding and vibrational properties of hydroxy groups in the crystal lattice of dioctahedral clay minerals by means of First Principles calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31, 475-486.

Cuadros, J., Sainz-Díaz, C.I., Ramírez, R., and Hernández-Laguna, A. (1999) Analysis of Fe segregation in the octahedral sheet of bentonitic illite-smectite by means of FT-IR, ²⁷Al MAS NMR and reverse Monte Carlo simulations. *American Journal of Science*, 299, 289-308.

Drits V.A., Dainyak L.G., Muller F., Besson G. and Manceau A. (1997) Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopies. *Clay Minerals*, 32, 153-179.

Escamilla-Roa. E. (2005), Ph. D. Doctoral Thesis. Universidad de Granada (Spain)

Filiaps, C.I., Huo, D. Yan, L., Wu, J., Stucki, J. W (2002) Infrared study of reduced and reduced-reoxidized ferruginous smectite. *Clays Clay Minerals*, 50, 455 – 469.

Fuchs, M., and Scheffler, M. (1999) Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computational Physics Communications*, 119, 67-98.

Giese, R.F. Jr. (1979) Hydroxyl orientations in 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 27, 213-223.

Grauby, O., Petit, S., Decarreu, A., (1991) Distribution of Al-Fe-Mg in octahedral sheets of synthetic smectites : study of three binary solid-solutions. *Proc 7th Euroclay Conf. Dresden* 441-446.

Guggenheim, S., Chang, Y.-H., and Koster van Groos, A.F. (1987) Muscovite dehydroxylation, high temperature studies. *American Mineralogist*, 72, 537-550.

Hernández-Laguna, A., Escamilla-Roa, E., Timón, V., Dove, M. T., and Sainz-Díaz, C. I. (2006) DFT study of the cation arrangements in the octahedral and tetrahedral sheets of dioctahedral 2:1 phyllosilicates. *Physics and Chemistry of Minerals*, in press.

Herrero, C.P., and Sanz, J. (1991) Short-range order of the Si, Al distribution in layer silicates. *Journal of Physical Chemistry of Solids*, 52, 1129-1135.

Hobbs, J.D., Cygan, R.T., Nagy, K.L., Schultz, P.A., and Sears, M.P. (1997) All-atom ab initio energy minimization of the kaolinite crystal structure. *American Mineralogist*, 82, 657-662.

Kleinman, L., and Bylander, D.M. (1982) Efficacious form for model pseudopotentials. *Physics Reviews Letters*, 48, 1425-1428.

Lee, J.H., Guggenheim, S. (1981) Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *American Mineralogist*, 66, 350-357.

Louie, S.G., Froyen, S., Cohen, M.L. (1982) Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Physics Reviews B*, 26, 1738-1742.

Meunier, A. (2006) Why are clay minerals small?. *Clay Minerals* 41, 551-566.

Meunier, A., and Velde, B. (1989) Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist* 74, 1106-1112.

Muller F., Besson G., Manceau A., and Drits V.A. (1997) Distribution of isomorphous cations within octahedral sheets in montmorillonite from Camp-Bertaux. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24, 159-166.

Palin, E.J., Dove, M.T., Redfern, S.A.T., Bosenick, A, Sainz-Díaz, C.I., and Warren, M.C. (2001) Computational study of tetrahedral Al-Si ordering in muscovite. *Physics and Chemistry of Minerals* 28, 534-544.

Pelletier M., Michot, L.J., Humbert, B., Barres, O., D'Espinoise de la Caillerie, J-B., Robert, J.-L. (2003) Influence of layer charge on the hydroxyl stretching of trioctahedral clay minerals : A vibrational study of synthetic Na- and K-saponites. *American Mineralogist* 88, 1801-1808.

Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physics Review Letters*, 77, 3865-3868.

Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling W.T. , and Flannery B.P. (1992) *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge.

Sainz-Díaz, C.I., Cuadros, J., and Hernández-Laguna, A. (2001a) Analysis of cation distribution in the octahedral sheet of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by using inverse Monte Carlo methods. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 445-454.

Sainz-Díaz, C.I., Hernández-Laguna, A., and Dove, M.T. (2001b) Modelling of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of transferable empirical potentials. *Physics and Chemistry of Minerals*, **28**, 130-141.

Sainz-Díaz C.I., Tímon V., Botella V., Artacho E. and Hernández-Laguna A. (2002) Quantum mechanical calculations of dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Effect of octahedral cation distribution in pyrophyllite, illite and smectite. *American Mineralogist*, **87**, 958-965.

Sainz-Díaz C.I., Escamilla-Roa E., Hernández-Laguna A. (2005) Quantum mechanical calculations of trans-vacant and cis-vacant polymorphism in dioctahedral 2:1 phyllosilicates. *American Mineralogist* **90**, 1827-1834.

Schroeder P.A. (1993) A chemical, XRD, and ^{27}Al MAS NMR investigation of Miocene Gulf Coast shales with application to understanding illite-smectite crystal-chemistry. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 668-679.

Sherman, D.M. (1985) The electronic structures of Fe^{3+} co-ordination sites in iron oxides. Application to spectra, bonding and magnetism. *Physics and Chemistry of Minerals*, **12**, 161-175.

Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., and Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys. Condens. Mater.*, **14**. 2745-2779.

Stixrude, L., Peacor, D.R. (2002) First-principles study of illite-smectite and implications for clay mineral system. *Nature*, **420**, 165-168.

Teppen, B.J., Rasmussen, K., Bertsch, P.M., Miller, D.M., and Schafer, L. (1997) Molecular dynamics modelling of clay minerals. 1. Gibbsite, Kaolinite, Pyrophyllite, and Beidellite. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 1579-1587.

Tsipursky, S.I., and Drits, V.A. (1984) The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Minerals*, **19**, 177-193.

Troullier, N., and Martins, J.L. (1991) Efficient pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Physics Reviews B*, **43**, 1993-2006.

Vantelon D., Montarges-Pelletier E., Michot L.J., Briois V., Pelletier M., and Thomas F. (2003) Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Physics and Chemistry of Minerals*, **30**, 44-53.

Wardle, R., and Brindley, G.W. (1972) The crystal structures of pyrophyllite-1Tc, and its dehydroxylate. *American Mineralogist*, **57**, 732-750.

Captions of figures

Figure 1.- Oxygen pseudopotentials for *s* (a,c) and *p* (b,d) orbitals used previously (a,b) and optimised and used in this work (c,d).

Figure 2.- Differences in the energy variations between stationary and excited states for all-electron and pseudopotential calculations with pseudopotentials used previously and used in this work (black columns) for several electronic configurations in sodium (a), oxygen (b), silicon (c), aluminium (d), and Magnesium (e).

Figure 3.- Cluster used for optimization of PAO basis set for smectites. The O, Al, Si, and H atoms are represented in red, blue, pink, and white color, respectively.

Figure 4.- Some possible configurations of tetrahedral Al and interlayer cation distributions for $\text{Al}_4(\text{Si}_{7.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.5}$ composition: LC2a (a), LC2b (b), LC2c (c), and LC2d (d). Each one is represented from different views (001, and 100 planes) and the $^{\text{IV}}\text{Al}$ and interlayer cations are represented by balls.

Figure 5.- Some possible configurations of tetrahedral Al and interlayer cation distributions for $\text{Al}_4(\text{Si}_{7.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.25}$ (LC1) (a), and $\text{Al}_4(\text{Si}_{7.25}\text{Al}_{0.75})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.75}$ (LC3) (b) compositions viewed from (001) and (100) planes. The $^{\text{IV}}\text{Al}$ and interlayer cations are represented by balls.

Table 1.- Chemical composition of phyllosilicate samples studied (unit cell formulae, O: octahedral, T: tetrahedral).

Sample	Si ⁴⁺ (T)	Al ³⁺ (T)	Al ³⁺ (O)	Mg ²⁺ (O)	Fe ³⁺ (O)	Interlayer cation
pyro	8		4			
HC1	7	1	4			Na ⁺
HC2	7	1	4			K ⁺
HC3	7	1	3		1	K ⁺
HC4	8		2	1	1	Na ⁺
LC1	7.75	0.25	4			0.25 Na ⁺
LC2	7.5	0.5	4			0.50 Na ⁺
LC3	7.25	0.75	4			0.75Na ⁺

Table 2.- Cut-off Radii (r_c in bohrs) for orbitals (s, p, d, and f) of the pseudopotential chosen. The values used previously (Sainz-Díaz et al 2002) that are different to the new values are in brackets. The relativistic correction is included in all atoms. pcc means partial core correction.

Atom	r_c (s)	r_c (p)	r_c (d)	r_c (f)	r (pcc)
Oxygen	1.15	1.00 (1.15)	1.15	1.15	0.70
Si	1.89	1.89	1.89	1.89	1.20
Na	3.25 (2.95)	4.50 (2.95)	2.95	2.95	0.80
Al	2.15 (2.28)	2.20 (2.28)	2.28	2.28	1.39
Mg	2.59	2.59	2.59	2.59	0.75

Table 3.-. Calculated and experimental structural parameters of pyrophyllite. (lengths in Å and angles in degrees)

Sample	Exp*	Previous work §	This work
<i>a</i>	5.16	5.15	5.19
<i>b</i>	8.97	8.98	9.02
<i>c</i>	9.35	9.21	9.40
<i>d</i> (001)	9.19	9.07	9.25
α	91.2	89.0	91.0
β	100.5	99.8	100.0
γ	89.6	90.0	89.7
O-H ‡	-	0.977	0.972
T-O ‡	1.62	1.67	1.63
M-O ‡	1.91-1.94	1.94	1.93
M-OH ‡	1.89	1.90	1.90

* Experimental data of $(Si_{3.98}Al_{0.02})(Al_{2.97}Fe_{0.03}^{3+})O_{10}(OH)_2$ (Lee and Guggenheim 1981; Wardle and Brindley 1972). § Sainz-Díaz et al 2002. ‡ Mean bond lengths, T and M represent the tetrahedral and octahedral cation, respectively.

Table 4.- Calculated and experimental structural parameters of phyllosilicates 2:1 dioctahedral (lengths in Å and angles in degrees). Values in brackets correspond to previous calculations (Hernández-Laguna et al 2006, Sainz-Díaz et al 2005).

Sample*	Exp*	HC1 _{tv}	HC1 _{cv}	HC2 _{tv}	HC2 _{cv}	HC3 _{tv}	HC3 _{cv}	HC4 _{tv}
<i>a</i>	5.18	5.23 (5.26)	5.18 (5.25)	5.27 (5.28)	5.20 (5.26)	5.24 (5.25)	5.20	5.20 (5.26)
<i>b</i>	8.97-9.01	8.97 (9.07)	8.94 (9.08)	9.04 (9.12)	8.99 (9.11)	8.99 (9.05)	8.99	8.97 (9.08)
<i>c</i>	10.05-10.2	9.97 (10.06)	9.83 (9.99)	10.09 (10.12)	10.01 (10.10)	10.04 (10.06)	9.95	9.77(10.05)
d(001)	9.85-9.91	9.75 (9.84)	9.69 (9.87)	9.88 (9.90)	9.88 (9.98)	9.82 (9.82)	9.83	9.62 (9.77)
α	89-91	90.0 (89.9)	90.3 (91.4)	90.0 (89.6)	89.7 (91.1)	90.1	90.8	90.0
β	99.5-101.4	102.1 (101.9)	99.6 (98.9)	101.7 (102.1)	99.3 (98.7)	102.1 (102.9)	98.8	100.0 (102.6)
Γ	89-91	89.8 (90.0)	90.3 (90.4)	89.8 (90.0)	90.2 (90.4)	90.1	90.5	90.0
O-H §	0.95†	0.973 (0.979)	0.973 (0.981)	0.973 (0.979)	0.974 (0.981)	0.976 (0.984)	0.978	0.976 (0.986)
T-O §	1.64†	1.633 (1.680)	1.640 (1.679)	1.656 (1.677)	1.642 (1.677)	1.670 (1.67)	1.639	1.640 (1.65)
M-O §	1.94†	1.939 (1.955)	1.934 (1.955)	1.947 (1.960)	1.935 (1.957)	1.940 (1.95)	1.935	1.975 (2.01)
M-OH §		1.910 (1.927)	1.918 (1.931)	1.918 (1.934)	1.916 (1.933)	1.916 (1.92)	1.916	1.932 (1.96)
E (eV)‡		0.0	0.125	0.0	0.112	0.0	0.071	

* tv = trans-vacant, cv = cis- vacant. Experimental values for illite/smectite (Tsipursky and Drits 1984). § T = tetrahedral cation, M = octahedral cation, the bond lengths are averaged values. † Experimental values for muscovite (Guggenheim et al 1987). ‡ Relative value with respect to the polymorph most stable for each composition.

Table 5.-. Vibration frequencies (in cm^{-1}) of the hydroxy group in the octahedral sheet of phyllosilicates 2:1 dioctahedral in trans-vacant form comparing with previous calculations (in brackets, Botella et al 2004) and experimental results.

Sample *	HC1	HC2	HC3
$\nu(\text{OH})$ exp†	3618 - 3658	3618 - 3658	3618 – 3658 3573–3593 §
$\nu(\text{OH})$	3581 (\emptyset, Al) 3609 (IC, Al) 3628 (\emptyset, \emptyset) 3657 (IC, \emptyset)	3611 (IC, Al) 3640 (\emptyset, \emptyset) 3671 (IC, \emptyset) 3691 (\emptyset, Al)#	3534 _{FeAl} (\emptyset, Al) 3576 _{FeAl} (\emptyset, \emptyset) 3593 _{AlAl} (IC, Al + IC, \emptyset) _a ‡ 3611 _{AlAl} (IC, Al + IC, \emptyset) _s ‡
$\Delta\nu(\text{OH})$	76	80	77
average	3619 (3672)	3653 (3672)	3578 (3611)

* The type of OH is defined by its local environment as (\emptyset, Al), (\emptyset, \emptyset), (IC, Al), or (IC, \emptyset). The $\Delta\nu(\text{OH})$ is the frequency range of all OH groups in the crystal lattice. † Experimental values of AlOHAl groups in smectites (Besson and Drits 1997; Majedová et al 1994). § Experimental values of the AlOHFe groups (Besson and Drits 1997; Majedová et al 1994). ‡ Symmetric (s) and antisymmetric (a) coupling of the $\nu(\text{OH})$ modes of both types of OH groups. # Participation of the $\nu(\text{OH})$ atomic displacements (25-35 %) of the vicinal (IC, \emptyset) and (\emptyset, \emptyset) OH groups.

Table 6.- Total energy and lattice parameters of the configurations for the composition $Al_4(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4Na_x$, $x = 0.25$ (LC1), 0.50 (LC2), and 0.75 (LC3) of dioctahedral 2:1 phyllosilicates.

conf.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	ΔE (kcal/mol)
LC2a	5.24	9.00	9.98	90.3	102.0	89.9	12.10
LC2b	5.24	8.99	9.98	90.0	101.9	90.0	0.00
LC2c	5.22	8.99	9.98	90.0	101.8	90.0	25.38
LC2d	5.23	9.00	9.97	90.0	101.8	90.0	3.07
LC1	5.24	9.00	9.88	90.0	101.4	90.0	
LC3	5.19	8.97	9.95	89.6	102.2	90.1	
Exp*	5.18	8.98	10.05	90.0	101.4	90.0	

* Experimental values for illite/smectite (Tsipursky and Drits 1984).