

# INFLUENCIA DE LA SUSTITUCIÓN CATIÓNICA OCTAÉDRICA SOBRE LOS ESPECTROS DE LOS GRUPOS HIDROXILO EN LOS FILOSILICATOS 2:1 DIOCTAÉDRICOS POR MÉTODOS COMPUTACIONALES

N. HERNÁNDEZ-HARO <sup>(1)</sup>, M. PRUNEDA <sup>(2)</sup>, A. HERNÁNDEZ-LAGUNA <sup>(1)</sup> Y C.I. SAINZ-DÍAZ <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Estación Experimental del Zaidín, CSIC, C/Profesor Albareda,1. E-18008 Granada (Spain) nhharo@eez.csic.es

<sup>(2)</sup> Department of Earth Science, University of Cambridge, Downing Street CB23EQ, Cambridge (UK)

<sup>(3)</sup> Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada, Av. Fuentenueva s/n E-18002 Granada (Spain).

Los filosilicatos 2:1 dioctaédricos presentan una estructura muy compleja con diversos tipos de enlace, defectos estructurales, sustituciones catiónicas isomórficas en las capas octaédrica y tetraédrica, fenómenos de orden/desorden y distintos cationes interlaminares. A pesar de haber sido muy estudiados, estos problemas no se han resuelto totalmente por los métodos experimentales, debido, entre otros factores, a la dificultad de obtener monocristales. Por tanto, los métodos teóricos pueden jugar un papel fundamental en el estudio de estos minerales.

Los espectros de infrarrojos de estos compuestos ofrecen información estructural importante; en particular, las vibraciones de los grupos hidroxilo estructurales dependen de su posición en el cristal y de los cationes octaédricos de sustitución que los rodean. En trabajos anteriores (Sainz Díaz *et al.*, 2000) mediante análisis cuantitativo de proporciones de parejas de cationes a partir de las intensidades relativas de las bandas de estos grupos por el método de Monte Carlo inverso, se pudo estudiar la distribución relativa de los cationes a lo largo de la capa octaédrica, encontrando una máxima dispersión de los cationes  $Mg^{2+}$  en la capa octaédrica y la no existencia de parejas  $MgOHMg$ . Sin embargo, para el estudio de las bandas OH rodeadas por diferentes cationes (XOHY), los métodos experimentales no presentan buena resolución y recurren a procesos de deconvolución para obtener las distintas bandas, y las concentraciones de las especies XOHY se obtienen a partir de las intensidades, presuponiendo el mismo coeficiente de absorción a igualdad de concentración. Sin embargo, Filiaps *et al.*, (2000) sugirieron que los cationes  $X^{m+}$  e  $Y^{n+}$  pueden influir diferentemente en la intensidad de las bandas OH.

En este trabajo se aplican métodos computacionales mecano-cuánticos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad, en especial el programa SIESTA, para el cálculo de energía total y la optimización de la estructura cristalina, sobre la cual se calculan los modos normales de vibración de los grupos OH de tensión  $n(OH)$ , de deformación en el plano  $d(OH)$  y de deformación fuera del plano  $g(OH)$  y sus frecuencias reproduciendo los valores experimentales. Las intensidades de dichas bandas se han calculado a partir de la variación de la polarización en el cristal durante la vibración. Se estudian modelos de filosilicatos 2:1 dioctaédricos de composición  $(Al_3Mg)Si_8O_{20}(OH)_4$  y  $(Al_2Mg_2)Si_8O_{20}(OH)_4$ , en diferentes configuraciones catiónicas, encontrando distintas intensidades de  $n(OH)$  y  $d(OH)$  para las distintas especies XOHY ( $X$  e  $Y = Al^{3+}$  y/o  $Mg^{2+}$ ). En particular, la intensidad de los grupos  $MgOHMg$  es significativamente menor que la de los grupos  $AlOHAl$ , con lo cual, el coeficiente de absorción de las bandas OH depende claramente de los cationes que rodean a los grupos OH. Esto nos indica que en los estudios previos experimentales cuantitativos de proporción relativa de parejas de cationes en la capa octaédrica a partir de intensidades de bandas OH, se han podido subestimar la proporción de los grupos  $MgOHMg$ .

## REFERENCIAS:

- Filiaps, C.I. Bougeard, D. Smirnov K. S., y Geidel, E. (2000). J. Chem. Phys. 104, 9210.  
Sainz-Díaz, C. I. Cuadros, J. y Hernández-Laguna, A. (2000). Phys. Chem. Miner. 28, 445.