



UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS



**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS**

**ESTACIÓN EXPERIMENTAL DEL ZAIDÍN
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA
GRUPO DE QUÍMICA TEÓRICA Y
MODELIZACIÓN MOLECULAR**



**"INVESTIGACIÓN MECANO-CUÁNTICA DE LAS
ESTRUCTURAS CRISTALINAS, PROPIEDADES
ESPECTROSCÓPICAS Y REACTIVIDAD DE FILOSILICATOS
2:1 DIOCTAÉDRICOS"**

*Memoria presentada para optar
al grado de Doctor en el programa
de Doctorado de
Química Teórica y Computacional por
Elizabeth Escamilla Roa*

DIRECTORES:

Dr. ALFONSO HERNÁNDEZ LAGUNA

Dr. CLARO IGNACIO SAINZ DÍAZ

TUTOR:

DR. JOSÉ ANTONIO DOBADO JIMÉNEZ

Granada Noviembre 2005

**INVESTIGACIÓN MECANO-CUÁNTICA DE LAS
ESTRUCTURAS CRISTALINAS, PROPIEDADES
ESPECTROSCÓPICAS Y REACTIVIDAD DE
FILOSILICATOS 2:1 DIOCTAÉDRICOS**

*Memoria presentada para optar
al grado de Doctor en el programa de Doctorado de
Química Teórica y Computacional*

Fdo: Elizabeth Escamilla Roa

DIRECTORES:

Fdo: Dr. ALFONSO HERNÁNDEZ LAGUNA
Investigador Científico del CSIC

Fdo: Dr. CLARO IGNACIO SAINZ DÍAZ
Científico Titular del CSIC

TUTOR:

Fdo: DR. JOSÉ ANTONIO DOBADO JIMÉNEZ
Profesor Titular de la Universidad de Granada

A mi madre por su apoyo incondicional,
cariño y comprensión, a mis hermanos por su cariño y
confianza.

A mi tesoro Elisa Guadalupe.

Agradecimientos

La tesis doctoral se llevó a cabo en el grupo de Química Teórica y Modelización Molecular del Departamento de Ciencias de la Tierra y Química Ambiental de la Estación Experimental del Zaidín perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Los siguientes párrafos están dedicados a agradecer de manera sencilla pero muy sincera el apoyo, cariño y comprensión de las personas que han estado conmigo en todo este largo tiempo.

A mi mamá y mis hermanos que confían en los proyectos que emprendo y me brindan lo mejor, su cariño y apoyo.

Al Dr. Alfonso Hernández Laguna mi director de tesis y amigo, gracias por enseñarme, por tenerme paciencia y sobre todo por confiar en mí y apoyarme.

Al Dr. Claro Ignacio Sainz Díaz también director de esta tesis, por su apoyo y enseñanza.

Al Dr. José Antonio Dobaño por orientarme y ayudarme en los trámites del programa de "Química Teórica y Computacional".

A la Dra. Dolores Portal Olea por su orientación y ayuda en los trámites requeridos en la Universidad de Granada.

A Ma. Dolores gracias por brindarme algo que sólo ustedes me podían dar, calor de hogar comprensión y cariño.

A Rafa e Isabel, gracias por su cariño y cuidados en momentos tan difíciles.

A mis compañeritos del grupo por estar conmigo y ayudarme, en particular a Noemí y Joaquín.

A las instituciones y proyectos por el apoyo económico:

- A la EEZ por brindarme toda la infraestructura.
- A la Agencia de Cooperación Internacional del Ministerio de Asuntos Exteriores por otorgarme la beca MUTIS para realizar el doctorado.

- A la Secretaría de Educación Pública (México) por otorgarme la beca complemento para realizar mis estudios de doctorado.
- Al proyecto PPO2001-2932 por brindarme una beca de apoyo para finalizar la tesis
- Al proyecto BTE2000-1146-CO2-01 y a la Universidad de Granada por otorgarme el apoyo para financiar el 4º año del doctorado a través del programa "Apoyo a becarios MUTIS".
- Al proyecto BTE2002-03838 que soporta los gastos generados por la impresión de tesis.

Índice

| | |
|--|----|
| Capítulo 1 Introducción | 1 |
| 1.- Introducción | 2 |
| 1.1.- Antecedentes de la mineralogía computacional | 7 |
| Bibliografía | 9 |
| | |
| Capítulo 2 Estructura de las arcillas | 11 |
| 2.- Estructura de las arcillas | 13 |
| 2.1.- Clasificación de los minerales de la arcilla | 17 |
| 2.2.- Fenómenos de distorsión | 19 |
| 2.3.- Ejemplos de minerales de la arcilla | 21 |
| 2.3.1.- La pirofilita | 21 |
| 2.3.1.- Las esmectitas | 22 |
| 2.3.3.- Las micas | 25 |
| 2.3.4.- La illita | 27 |
| 2.4.- Los grupos hidroxilo en las arcillas | 30 |
| 2.5.- Orden/Desorden de cationes en las capas tetraédricas y octaédricas en los filosilicatos 2:1 dioctaédricos | 32 |
| Bibliografía | 38 |
| | |
| Capítulo 3 Métodos de estructura electrónica | 41 |
| 3.- Métodos de cálculo de estructura electrónica | 43 |
| 3.1.- Métodos Ab-initio | 45 |
| 3.1.1.- La aproximación de Hartree-Fock | 46 |
| 3.2.- Teoría del funcional de la densidad | 49 |
| 3.2.1.- Funciones densidad | 50 |
| 3.2.2.- Teorema de Hohenberg y Kohn | 51 |

| | |
|--|----|
| 3.2.2.1- Primer teorema | 51 |
| 3.2.2.2- Segundo teorema | 53 |
| 3.2.3.- Ecuaciones de Kohn y Sham | 54 |
| 3.2.4.- La aproximación LDA | 59 |
| 3.2.5.- La aproximación GGA | 62 |
| 3.2.6.- El funcional PBE | 65 |
| 3.2.6.1- PBE de intercambio | 65 |
| 3.2.6.2- PBE de correlación | 66 |
| 3.3.- Teoría del pseudopotencial | 68 |
| 3.3.1.- Generación de pseudopotenciales | 72 |
| 3.3.2.- La corrección del core parcial (pseudopotenciales) | 73 |
| 3.4.- Orbitales atómicos numéricos | 74 |
| Bibliografía | 77 |
| | |
| Capítulo 4 Metodología Computacional | 81 |
| 4.- Metodología computacional | 83 |
| 4.1- Modelos en el estado sólido | 84 |
| 4.1.1.- El modelo finito | 84 |
| 4.1.2.- El modelo periódico | 85 |
| 4.2.- El programa Siesta | 85 |
| 4.3.- El programa Vibra | 87 |
| 4.4.- Otros programas utilizados para el estudio de sólidos | 88 |
| 4.5.- Programas de análisis | 88 |
| 4.5.1.- Programas para el análisis de la estructura cristalina | 89 |
| 4.5.2.- Programas para analizar las interacciones puente de hidrógeno | 89 |
| 4.5.3.- Programas para el análisis de las frecuencias de los grupos OH | 90 |
| Bibliografía | 90 |

| | |
|--|-----|
| Capítulo 5 Resultados y Discusión | 93 |
| 5.1.- Condiciones del Cálculo DFT en el programa Siesta y Composición de los Cristales | 95 |
| 5.1.1.- Condiciones del Cálculo DFT en el programa Siesta | 95 |
| 5.1.2.- Composición de los Cristales | 98 |
| 5.2.- Estructura Cristalina de la Pirofilita | 103 |
| 5.3.- Análisis Estructural de la distribución de cationes en modelos de filosilicatos laminares 2:1 dioctaédricos substituidos | 105 |
| 5.3.1.- Generalidades Estructurales de los Polimorfos "vacante en <i>cis</i> " y "vacante en <i>trans</i> " | 108 |
| 5.3.1.1- Polimorfos "vacante en <i>cis</i> " | 108 |
| 5.3.1.2- Polimorfos "vacante en <i>trans</i> " | 111 |
| 5.3.2.- Estructuras Monosubstituidas en la capa tetraédrica (grupo I) | 113 |
| 5.3.2.1.- Polimorfos "vacante en <i>cis/trans</i> " | 117 |
| 5.3.3.- Estructuras Monosubstituidas en la capa octaédrica (grupo II) | 118 |
| 5.3.3.1.- Polimorfos "vacante <i>cis/trans</i> " | 124 |
| 5.3.4.- Estructuras Disubstituidas en la capa tetraédrica y octaédrica con carga tetraédrica (grupo III) | 127 |
| 5.3.4.1.- Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>trans</i> " | 127 |
| 5.3.4.2.- Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>cis</i> " | 130 |
| 5.3.4.3.- Polimorfos "vacante <i>cis/trans</i> " | 132 |
| 5.3.5.- Estructuras Disubstituidas en la capa tetraédrica y octaédrica (grupo IV) | 134 |
| 5.3.5.1.- Grupo IV a con catión interlaminaar divalente | 134 |
| 5.3.5.1.1.- Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>trans</i> " | 134 |

| | |
|--|-----|
| 5.3.5.1.2.- Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>cis</i> " | 140 |
| 5.3.5.1.3.- Polimorfos "vacante <i>cis/trans</i> " | 144 |
| 5.3.5.2.- Grupo IV b con catión interlaminar monovalente | 146 |
| 5.3.5.2.1.- Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>trans</i> " | 146 |
| 5.3.5.2.2.- Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>cis</i> " | 153 |
| 5.3.5.2.3.- Polimorfos "vacante en <i>cis/trans</i> " | 159 |
| 5.3.6.- Estructuras Disubstituidas en la capa octaédrica | 160 |
| 5.3.6.1.- Grupo V a (Cación Interlaminar Monovalente) | 160 |
| 5.3.6.1.1.- Configuraciones Catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>trans</i> " | 161 |
| 5.3.6.1.2.- Distribuciones Catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>cis</i> " | 165 |
| 5.3.6.2.- Grupo Vb (Cación Interlaminar Divalente) | 169 |
| 5.3.6.2.1.- Configuraciones Catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>trans</i> " | 169 |
| 5.3.6.2.2.- Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>cis</i> " | 177 |
| 5.3.6.3.- Configuraciones <i>cis/trans</i> (Va/Vb) | 183 |
| 5.3.7.- Estructuras Disubstituidas en la capa octaédrica (grupo VI) | 184 |
| 5.3.7.1.- Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>trans</i> " | 184 |
| 5.3.7.2.- Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>cis</i> " | 188 |
| 5.3.7.3.- Polimorfos "vacante <i>cis/trans</i> " | 192 |
| 5.3.8.- Estructuras trisubstituidas en la capa tetraédrica y octaédrica (grupo VII) | 193 |

| | |
|---|-----|
| 5.3.8.1.- Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>trans</i> " | 194 |
| 5.3.8.2.- Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en <i>cis</i> " | 197 |
| 5.3.8.3.- Polimorfos con vacante <i>cis/trans</i> | 201 |
| 5.4.- Resumen del Efecto de la Substitución Isomórfica sobre la Estructura Cristalina de filosilicatos 2:1 dioctaédricos | 202 |
| 5.4.1.- Geometría Cristalina de Estructuras con vacante en <i>trans</i> | 202 |
| 5.4.1.1.- Estructuras Cristalina de las Muestras Monosustituidas | 202 |
| 5.4.1.2.- Estructuras Cristalinas de las Configuraciones Catiónicas Octaédricas Disustituidas | 202 |
| 5.4.2.- Estructuras con vacante en <i>cis</i> | 211 |
| 5.4.2.1.- Estructuras cristalina de las muestras monosustituidas | 211 |
| 5.4.2.2.- Estructura Cristalina de las Configuraciones Catiónicas Octaédricas Disustituidas | 215 |
| 5.4.3.- Comparación de la Estructura Cristalina de los Polimorfos "vacante en <i>trans</i> /vacante en <i>cis</i> " | 219 |
| 5.4.4.- Análisis de los Parámetros Cristalinos de la "vacante en <i>cis</i> y <i>trans</i> " | 225 |
| 5.4.4.1.- Análisis de Regresión Lineal | 225 |
| 5.4.4.2.- Análisis de Factores por el Método de Componentes Principales | 230 |
| 5.5.- Estructura de los Grupos OH y Puentes de Hidrógeno | 244 |
| 5.5.1.- Análisis de los grupos OH en los polimorfos "vacante en <i>trans</i> " | 247 |
| 5.5.1.1.- Relaciones de los parámetros geométricos de los grupos OH en los distintos entornos de las estructuras con vacante en <i>trans</i> | 258 |
| 5.5.2.- Análisis de los grupos OH en las estructuras con vacante en <i>cis</i> | 266 |

| | |
|--|-----|
| 5.5.2.1.- Relaciones de los parámetros geométricos de los grupos OH en los distintos entornos de las estructuras con vacante en <i>cis</i> | 274 |
| 5.5.3.- Diferencias de los grupos OH en los polimorfos "vacante en <i>cis</i> y en <i>trans</i> " | 281 |
| 5.6.- Propiedades Vibracionales de Filosilicatos Dioctaédricos 2:1 | 283 |
| 5.6.1.- Frecuencias OH en las Configuraciones "vacante en <i>trans</i> " | 284 |
| 5.6.1.1.- Frecuencias $\nu(\text{OH})$ y Parámetros Geométricos | 290 |
| 5.6.1.2.- Frecuencias de deformación en el plano, $\delta(\text{OH})$ y fuera del plano, $\gamma(\text{OH})$ | 296 |
| 5.6.2.- Frecuencias OH en las Configuraciones "vacante en <i>cis</i> " | 305 |
| 5.6.2.1.- Frecuencias $\nu(\text{OH})$ y Parámetros Geométricos | 310 |
| 5.6.2.2.- Frecuencias de deformación en el plano, $\delta(\text{OH})$ y fuera del plano, $\gamma(\text{OH})$ | 312 |
| 5.6.2.3.- Frecuencias $\delta(\text{OH})$ y $\gamma(\text{OH})$ y los parámetros geométricos | 319 |
| 5.6.3.- Efecto de la Substitución Isomórfica sobre las Frecuencias Vibracionales de las Estructuras <i>cis/trans</i> | 321 |
| 5.7.- Proceso de Deshidroxilación de la Pirofilita | 335 |
| 5.7.1- Frecuencias Vibracionales | 348 |
| 5.7.2- Reacción de Deshidroxilación | 351 |
| Bibliografía | 361 |
| Capítulo VI Conclusiones | 365 |
| Apéndice I Programas F77/F90 | |
| Apéndice II Publicaciones | |

Capítulo 1

Introducción

1.-INTRODUCCIÓN

El hombre ha utilizado las arcillas desde tiempos muy remotos, ya que es un material básico en la construcción de viviendas y en la cerámica. En la actualidad su uso es muy diverso, como es el caso de la industria del cemento, de aislantes en la industria electrónica, de catalizadores en la industria del petróleo, y en la industria de cosméticos. Otra de las aplicaciones de gran importancia es la utilización de la arcilla en problemas de medioambiente, ya que es un potente regenerador de suelos (adsorción de pesticidas y productos orgánicos) y también sirve en el tratamiento de aguas residuales industriales y en el desarrollo de tecnologías limpias.

La arcilla es un mineral de composición química variable que contiene: H, O, Al, Si, Fe, elementos alcalinos y alcalinotérreos, y que se presenta en general en partículas menores a dos micrómetros. Los filosilicatos forman estructuras de tipo laminar, las cuales se han construido en procesos de edafización o formación de suelos, y provienen de depósitos sedimentarios, meteorización de las rocas, procesos hidrotermales o también pueden ser sintetizadas. Ejemplos de estos minerales son los siguientes: montmorillonitas, esmectitas, bentonitas, pirofilitas, talcos, caolinitas, illitas, cloritas, micas, etc.

Anteriormente se pensaba que el mineral de la arcilla era amorfo, pero gracias a los rayos X, Debye y Scherrer descubrieron el carácter cristalino de estas estructuras. Tanto los cristalógrafos como los mineralogos pudieron mostrar que las pequeñas fracciones de rocas arcillosas estaban formadas por unos macrocristales constituidos a su vez por especies cristalinas, la mayor parte desconocidas, que eran las integrantes de los minerales específicos de esta fracción de roca.^{1, 2} Se definió al conjunto como arcillas o quizás de una forma más correcta como minerales de la arcilla, lo cual quiere decir que este tipo de minerales prácticamente nunca se encuentra en estado puro, sino que aparecen mezclados en diferentes proporciones entre ellos. Los rasgos generales de su estructura fueron descubiertos y catalogados entre los años 1920/30 con métodos de difracción de Rayos-X para el análisis de estructuras cristalinas. Los primeros trabajos fueron realizados por Charles Mauguin^{3,4} W. L. Bragg⁵ y Linus C. Pauling,⁶ sobre micas y cloritas. Estos análisis permitieron explicar por ejemplo las propiedades de

absorción de las arcillas. La clasificación y nomenclatura de los minerales de la arcilla es difícil debido a la complejidad de su estructura. Ejemplos de ello son las diferentes sustituciones catiónicas en las capas tetraédricas y octaédricas que dan lugar a una amplia variedad de minerales semejantes con diferentes propiedades físico-químicas.

Las esmectitas son de gran importancia en el tratamiento de problemas ambientales y se utilizan, por ejemplo, como sellante en los depósitos de desechos radiactivos. La utilización de la energía nuclear tiene el problema del manejo de los desechos radiactivos, ya que, una vez que baja el rendimiento energético del material, éste se convierte en una fuente de contaminación ambiental.⁷ Para evitar esta contaminación, los desechos del material radiactivo deben quedar aislados durante un tiempo que puede variar entre 10^2 y 10^6 años, en función de la actividad del material. Uno de los requisitos fundamentales en el manejo de estos materiales es que no deben estar en contacto con el agua, ya que éste es el principal agente químico-físico que transporta el radionucleótido hacia la biosfera. El aislamiento debe de retener el transporte. Una forma de aislar el material es enterrarlo a una gran profundidad (500 m.) y lejos de las aguas superficiales. Además el aislamiento debe tener varias barreras que separan el material de la biosfera.

La arcilla (en general esmectita) se utiliza como un sellante en el tratamiento de desechos, gracias a que reúne las siguientes propiedades:

- Absorbe y adsorbe agua y otros compuestos, impidiendo el flujo de agua desde o hacia el depósito y el consecuente ataque químico, ayudando así a la retención de radionucleótidos que comienzan a ser transportados por el agua cuando se produce el ataque químico al contenedor.
- Proporciona un medio plástico capaz de absorber tensiones producidas por la roca que son ocasionadas por perforaciones o movimientos tectónicos.
- Sirve como medio transmisor de calor, ya que la desintegración radiactiva genera calor que debe disiparse para mantener la estabilidad del depósito.

Como hemos visto la arcilla tiene diversas aplicaciones, sin embargo existen algunos fenómenos que aun no han sido explicados a nivel experimental, como es la transformación de esmectita a ilita, que se atribuye a cambios en las presiones y temperaturas que se van dando con el tiempo. Las ilitas tienen la misma estructura que las esmectitas, pero con diferentes sustituciones en la capa tetraédrica, y además tienen K^+ en la interlámina lo que les confiere propiedades distintas, como son la pérdida de la capacidad de hinchamiento, propiedades de hidratación y de intercambio de cationes y un menor volumen. Es por esto que la transformación de esmectita a ilita produce alteraciones en la plasticidad y volumen del componente arcilloso en el sistema de almacenamiento y aumenta el riesgo de grietas y fugas del material radiactivo. El estudio de esta transformación es un tema de gran importancia en el campo de la geoquímica. Existen discrepancias en el mecanismo de reacción: se proponen dos mecanismos, uno de los cuales se basa en la disolución/reprecipitación, mientras que el otro involucra una reacción en fase sólida cuyo mecanismo se desconoce.

Los filosilicatos que serán estudiados son del tipo 2:1 dioctaédricos, esto es, son estructuras tipo sandwich que tienen dos capas tetraédricas y en el centro una capa octaédrica. Estas capas se apilan según el eje c del cristal. En los filosilicatos dioctaédricos, una de cada tres posiciones octaédricas no se encuentra ocupada por cationes, formando un sitio vacante.

Existe una gran diversidad de este tipo de silicatos debida a las sustituciones isomórficas de cationes, las cuales incluyen Al^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{3+} y Fe^{2+} en la capa octaédrica, y Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica. Los de carga menor que tres y como resultado una carga negativa en la lámina, la cual debe ser compensada con cationes adicionales en el espacio interlaminar. En la interlámina los cationes se intercambian fácilmente. También en este espacio puede haber moléculas de agua y moléculas orgánicas, lo cual trae como consecuencia un incremento en el volumen. A este fenómeno se le conoce como hinchamiento de la arcilla. La sustitución isomórfica de cationes en la lámina tetraédrica y octaédrica produce un desorden en la estructura del mineral lo cual, junto con el tamaño pequeño del cristal, dificulta la obtención de buenos datos estructurales a nivel experimental. Para ello se utilizan las técnicas de rayos-X, difracción de neutrones y difracción de electrones. La aplicación de estudios

teóricos puede ser de gran ayuda para entender y abordar problemas que con las sofisticadas técnicas experimentales no se han podido explicar hasta el momento.

La sustitución isomórfica de cationes y su distribución juega un papel muy importante, ya que afecta a las propiedades de la intralámina de la arcilla, concretamente la de los grupos OH, como son los espectros de vibración y las reacciones de deshidroxilación. La estabilidad térmica de las arcillas depende de la reactividad de los grupos OH, la cual a su vez depende de la naturaleza de los cationes a los que están unidos.

Los grupos OH en las muestras de los filosilicatos dioctaédricos tienen una gran importancia ya que determinan el tipo de vacante que se genera en la capa octaédrica. Dependiendo de la posición de los grupos OH respecto al sitio vacante, se definen dos tipos de polimorfos: “vacante en *cis*”, cuando los grupos OH están del mismo lado de la vacante, y “vacante en *trans*”, cuando los grupos OH están en sitios opuestos en la vacante. La configuración *trans* tiene un centro de simetría, mientras que la *cis* no lo tiene ⁸. Las esmectitas tienden a tener una configuración con vacante en *cis*, mientras que las illitas tienen tendencia a tener la “vacante en *trans*” ^{8, 9}. En las muestras de illita/esmectita se encuentran diferentes proporciones de las configuraciones con vacante en *cis* y con vacante en *trans*, las técnicas experimentales para determinarlas son: difracción de rayos-X y análisis térmico. En los procesos de deshidroxilación, las estructuras con vacante en *cis* se deshidratan a mayores temperaturas que las de “vacantes en *trans*”. Sin embargo, no está claro si la estructura con “vacante en *trans*” es más estable que la de vacante en *cis* para la deshidroxilación. Otro aspecto importante es la reactividad de los grupos OH, la cual depende de la naturaleza de los cationes a los que están unidos, por lo que la distribución de los cationes en la lámina octaédrica es importante en los procesos de deshidroxilación.

1.1.- ANTECEDENTES DE LA MINERALOGÍA COMPUTACIONAL

Existen dificultades en el estudio de los silicatos laminares, entre las cuales se pueden mencionar las siguientes: tienen una estructura muy compleja pues presentan diversos tipos de enlaces (iónicos, covalentes, puentes de hidrógeno etc.), además de la existencia de defectos, sustituciones y fenómenos de orden/desorden. Estos problemas no se han resuelto del todo con los métodos experimentales, por lo que en los últimos años, el estudio de los minerales se aborda también con métodos teóricos computacionales, como la simulación de la hidratación de arcillas con Mecánica Molecular, Dinámica Molecular ¹⁰ y simulación del tipo Monte Carlo ¹¹. Los resultados teóricos reproducen el valor experimental de la distancia interlaminar. También se han realizado estudios teóricos de la estructura cristalina en algunas muestras de esmectita e illita ^{12, 13} estudiando la estructura cristalina de arcillas dioctaédricas con vacante en *cis* y vacante en *trans*, ¹³ con ayuda de potenciales empíricos. Los resultados obtenidos con el método de los potenciales empíricos describen correctamente la estructura cristalina de algunas muestras de esmectita/illita, sin embargo, no son suficientes para describir la transformación de la configuración *cis* a *trans*, o procesos que ocurren en la naturaleza al transformarse de esmectitas a illitas.

Recientemente se ha optimizado la estructura cristalina de caolinita por métodos mecano-cuánticos, obteniéndose resultados que concuerdan con los resultados experimentales obtenidos por difracción de neutrones ¹⁴ y con espectros IR de este mineral. ¹⁵ También se obtuvieron buenos resultados utilizando modelos de cluster moleculares y de sólidos periódicos para estudiar la estructura cristalina de algunas arcillas. ^{16, 17} Además se ha estudiado la interacción de compuestos orgánicos en la interlámina de las esmectitas, ^{18, 19} mediante métodos mecano-cuánticos .

Un aspecto importante en este tipo de estructuras es el ordenamiento de los cationes en las láminas. A pesar del gran avance en las técnicas analíticas instrumentales como la resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de transmisión directa (TEM), etc. es difícil diferenciar los iones de Al y Si por difracción de rayos-X, debido a

su semejanza en el número de electrones. En los últimos años se está abordando este problema con métodos teóricos computacionales. Se han aplicado cálculos de Mecánica Molecular y de Monte Carlo en la capa tetraédrica de micas^{20, 21, 22} encontrándose una buena concordancia con el valor de RMN de Si.^{23, 24} Del mismo modo, con ayuda del Monte Carlo inverso, se llegan a encontrar las distribuciones catiónicas identificadas a partir de FT-IR y RMN de Al.^{25, 26}

En este trabajo se han utilizado métodos mecano-cuánticos para estudiar algunos rasgos estructurales de los minerales de la arcilla, en particular algunos filosilicatos 2:1 dioctaédricos, encontrándose diferentes configuraciones que dependen de las sustituciones en las capas tetraédricas (Al^{3+} por Si^{4+}) y octaédricas (Mg^{2+} , Fe^{3+} por Al^{3+}) y de los cationes interlaminares (Na^{1+} , K^{1+} , 2Na^{1+} , 2K^{1+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Los parámetros cristalinos y las energías de las estructuras optimizadas que se obtienen corresponden a los dos tipos de configuraciones que produce la posición de los grupos OH en la capa octaédrica, que son configuraciones con la vacante en *cis* y con la vacante en *trans*. El programa utilizado para el análisis de estas estructuras es el **SIESTA**, que se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad y utiliza orbitales atómicos numéricos.

Los principales *objetivos* del presente trabajo son:

- Poner a punto la metodología mecano-cuántica que permita describir adecuadamente la estructura cristalina y propiedades de las arcillas.
- Conocer el efecto de la sustitución catiónica en las capas octaédricas, tetraédricas y en el espacio interlaminar sobre la estructura cristalina y propiedades de las arcillas.
- Conocer el efecto de la distribución relativa de dichas sustituciones sobre la estabilidad y propiedades de estos minerales.
- Conocer el polimorfismo “ vacante en *cis*”/”vacante en *trans*” de estos minerales.

Como el tema de estudio es la arcilla, iniciaremos la presente memoria con una breve descripción de la estructura cristalina de la arcilla y mencionaremos algunos criterios utilizados para clasificar estos minerales, se expone a continuación un breve resumen de los fundamentos de la metodología mecano-cuántica utilizada, continuando con una descripción de los modelos y métodos teóricos utilizados y finalmente se describen y discuten los resultados obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Bennett, R. H., Hulbert, M. H." Clay Microstructure". Published by D. Reidel Publishing Company. (1986).
- ² Grim. R.E., "Clay Mineralogy". McGraw Hill (1968).
- ³ Mauguin, C., *Bull. Soc. Fr. Min.*, **53**, 285 (1928).
- ⁴ Mauguin, C., *Bull. Soc. Fr. Min.*, **55**, 279 (1930).
- ⁵ Bragg, W. L., *Z. Kristallogr*, **74**, 237 (1930).
- ⁶ Pauling, L., *Proceedings National Acad. Soc.*, Washington, **16**, 123 (1930).
- ⁷ K.B. Krauskopf, "Radioactive Waste Disposal and Geology", Chapman and Hall (1991).
- ⁸ Tshipursky, S.I., Drits, V.A., *Clay Minerals*, **19**, 177 (1984).
- ⁹ Drits, V. A., Lindgreen, H., Salyn, A. L., Ylagan, R., McCarty, D. K., *Am. Mineral.*, **83**, 1188 (1998).
- ¹⁰ Karaborni S., Smit B., Heidug W., Urai J., van Oort E., *Science* **271**, 1102 (1996).
- ¹¹ Skipper, N.T., Refson, K. and McConnell, J.D.C., "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, p 40 (1993).
- ¹² Sainz-Díaz C. I., Hernández-Laguna A. y Dove M.T., *Phys. Chem. Minerals*, **28**, 130 (2001).
- ¹³ Sainz-Díaz C.I., Hernández Laguna A. y Dove M.T., *Phys Chem. Minerals* **28**, 322 (2001).

- ¹⁴ Hobbs, J.D., Cygan, R.T., Nagy, K.L., Schultz, P.A. and Sears, M.P., *Am. Mineral.*, **86**, 657 (1997).
- ¹⁵ Balan E., Saitta A. M., Mauri F. and Calas G., *Am. Mineral.*, **86**, 1321 (2001).
- ¹⁶ Sainz-Díaz, C.I., Timón V. Botella V. Hernández-Laguna A., *Am. Mineral.*, **85**, 1038 (2000).
- ¹⁷ Sainz-Díaz C. I., Timón V., Botella V., Artacho E., y Hernández-Laguna A., *Am. Mineral.* **87**, 1 (2002).
- ¹⁸ Dios Cancela G., Romero Taboada E., Huertas Puerta F. J., Hernández Laguna A., Sanchez Rasero F., *Clays Clay Miner.*, **44**, 170 (1996).
- ¹⁹ Dios Cancela G., Alfonso Méndez L., Huertas Puerta F. J., Romero Taboada E., Sainz Díaz C. I. and Hernández-Laguna. A., *J. Colloid Interface Science*, **222**, 125 (2000).
- ²⁰ Palin, E.J., Dove, M.T., Redfern, S.A.T., Bosenick A., Sainz-Díaz, C.I. y Warren, M.C., *Phys. Chem. Miner.*, **28**, 534 (2001).
- ²¹ Bosenick A., Dove, M.T., Myers, E.R., Palin, E.J., Sainz-Díaz, C.I., Guiton, B.S., Warren, M.C., Craig, M.S., y Redfern, S.A.T., *Mineral. Mag.*, **65**, 193 (2001).
- ²² Warren, M.C., Dove, M.T., Myers, E.R., Bosenick, A., Palin, E.J., Sainz-Díaz, C.I., Guiton, B.S. y Redfern, S.A.T., *Mineral. Mag.* **65**, 221 (2001).
- ²³ Madejová, J., Komadel, P., Cicel, B., *Clay Miner.*, **29**, 319 (1994).
- ²⁴ Herrero, C.P., “Monte Carlo simulations and calculation of electrostatic energies in the analysis of Si-Al distribution in micas”, *Proc. Int. Clay Conference*, p 24 (1985).
- ²⁵ Cuadros, J, Sainz-Díaz C. I., Ramírez R. y Hernández-Laguna A., *Am. J. Sci.* **299**, 289 (1999).
- ²⁶ Sainz-Díaz C. I., Cuadros y Hernández-Laguna A., *Phys. Chem. Minerals*, **28**, 445 (2001).

Capítulo 2

Estructura de las

Arcillas

2.-ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS

Los minerales de la arcillas forman estructuras laminares, también conocidas como filosilicatos. Estas láminas están formadas por capas cuya geometría depende del catión de coordinación. La capa tetraédrica está formada por tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (Figura 2.1), de ahí su denominación como silicatos, que se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos (oxígenos *basales*) y formando capas periódicas de hexágonos de tetraedros. En la capa tetraédrica, el catión de Si^{4+} puede ser reemplazado por Al^{3+} fundamentalmente. La otra capa es conocida como capa octaédrica, y está formada por octaedros de oxihidróxido de aluminio (Figura 2.2), similar a la estructura de la Gibbsita, donde el Al^{3+} puede ser reemplazado por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y ocasionalmente por Li^+ , V^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .

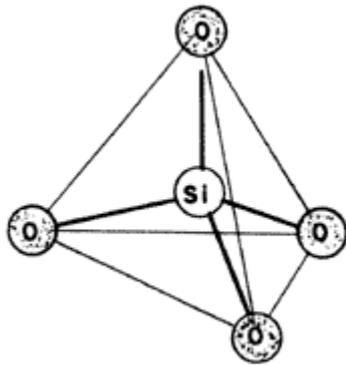


Figura 2.1 Tetraedro de silicato ($(\text{SiO}_4)^{4-}$) constituyente de las arcillas.

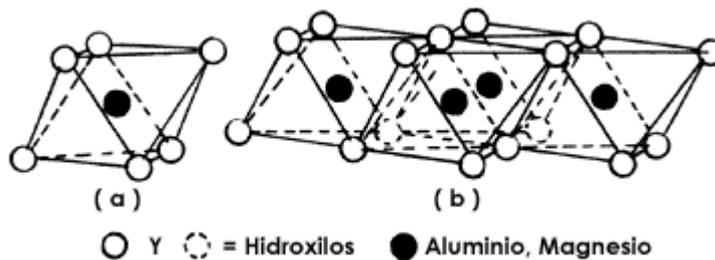


Figura 2.2 Octaedro de óxidos metálicos constituyente de las arcillas.

Para construir la estructura laminar, estas capas se unen entre sí de forma que tienen un plano común formado por los oxígenos de los tetraedros. Los oxígenos de los tetraedros que son compartidos con los octaedros se llaman oxígenos *apicales*, y los oxígenos que unen los tetraedros entre sí y forman la superficie externo se llaman oxígenos basales. Aquellos oxígenos de los octaedros que no corresponden a oxígenos apicales, están como grupos hidroxilo (OH) para conservar la electro-neutralidad.

Dependiendo de la combinación entre capas tetraédricas y octaédricas podemos diferenciar dos tipos de filosilicatos:

- Filosilicatos 1:1, donde una capa tetraédrica se une a una sola capa octaédrica, figura 2.3:

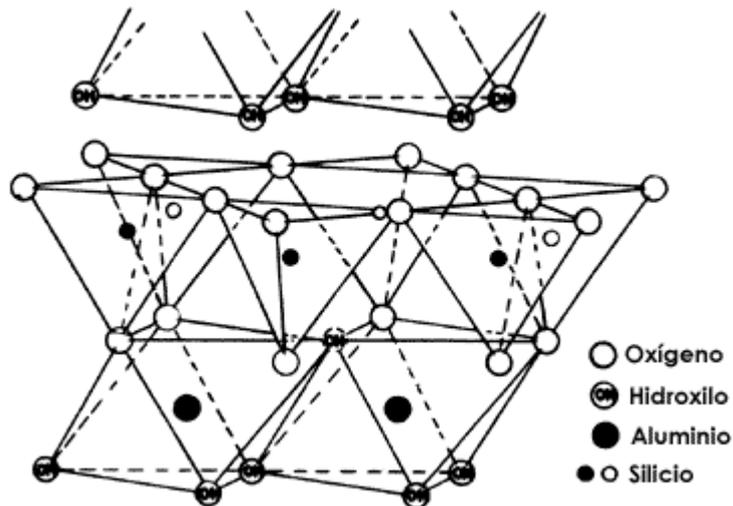


Figura 2.3 Estructura de filosilicato tipo 1:1.

y los

- Filosilicatos 2:1, donde una capa octaédrica se une a dos capas tetraédricas, una a cada lado, Figura 2.4:

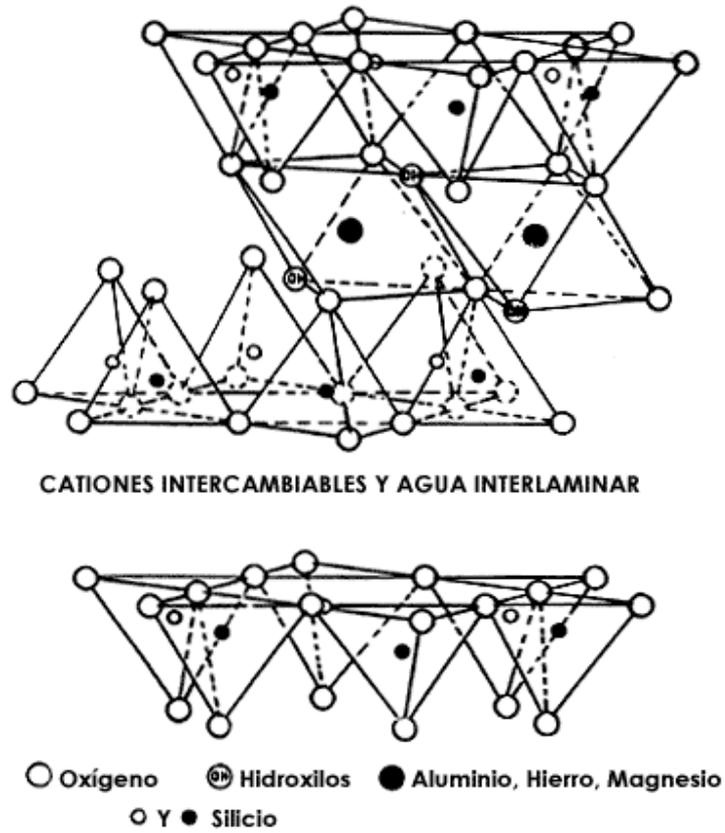


Figura 2.4 Estructura de filossilicato tipo 2:1.

A su vez, atendiendo al grado de ocupación de la capa octaédrica, las arcillas se pueden clasificar en dos tipos: dioctaédricas y trioctaédricas. Las arcillas dioctaédricas son aquellas en cuya capa octaédrica no todos los huecos octaédricos están ocupados. Solamente están ocupados 2/3 del total por cationes, que son fundamentalmente de tipo trivalente, como Al^{3+} , Fe^{3+} , o divalente, como Mg^{2+} y Fe^{2+} (Figura 2.5).

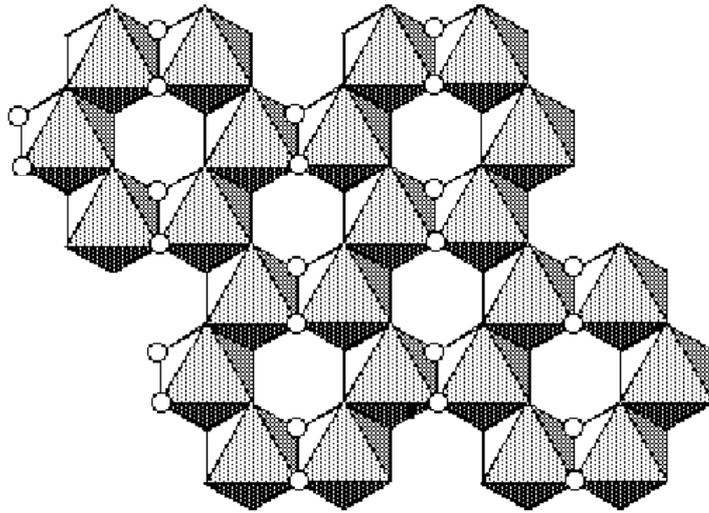


Figura 2.5 Esquema de la capa octaédrica de una arcilla de tipo dioctaédrico. Los círculos blancos representan grupos OH.

Las arcillas trioctaédricas son aquellas en cuya capa octaédrica todos los huecos están ocupados. Los cationes más predominantes son de tipo divalente, como Mg^{2+} , Fe^{2+} , aunque también pueden aparecer cationes trivalentes como el Fe^{3+} , Al^{3+} y monovalentes como Li^+ , formando estructuras como las mostradas en la Figura 2.6.

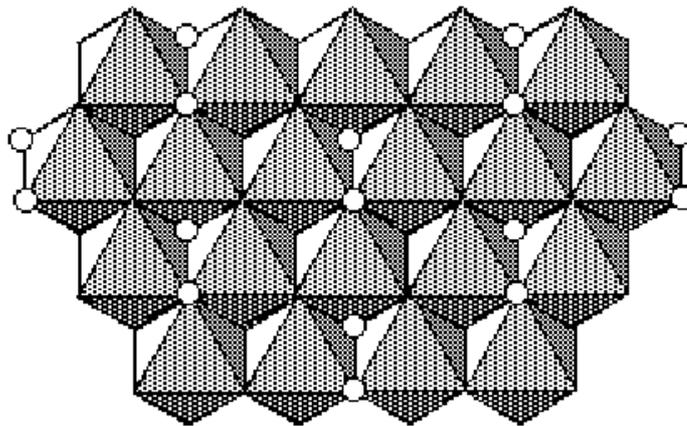


Figura 2.6 Esquema de la capa octaédrica de una arcilla de tipo trioctaédrico. Los círculos blancos representan grupos OH.

2.1.-CLASIFICACIÓN DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA

Existen varias clasificaciones de los minerales de la arcilla que se basan en aspectos de tipo estructural, como pueden ser:

- a) La carga interlaminar
- b) El tipo de lámina (2:1 o 1:1) y ocupación (dioctaédricas o trioctaédricas)
- c) La naturaleza del catión octaédrico y tetraédrico.

En la Figura 2.7, se muestra una clasificación basada en los principales criterios estructurales.

Teniendo en cuenta que la celda unidad de estos minerales está formada por dos capas tetraédricas con un total de ocho tetraedros y por una capa octaédrica formada por cuatro octaedros, estos minerales se pueden subdividir, según la figura 2.7, atendiendo al grado de sustitución en ambas capas:

- a) Sustitución tetraédrica, que viene indicada por el símbolo "Te". Dado que en principio, por celda unidad existen ocho tetraedros ocupados por Si^{4+} , el valor de $\text{Te} < 8$ indica sustitución tetraédrica de Si^{4+} por Al^{3+} en alguno de los tetraedros.
- b) Sustitución octaédrica, que viene indicada por el término "Oc". La clasificación está dada en función de la carga positiva en dicha capa, que puede ser igual, mayor o menor a 12/12. Puesto que existen por celda unidad cuatro posiciones octaédricas que en principio están ocupadas por Al^{3+} , la carga positiva total sería de $4 * 3 = 12$, que es lo que señala el valor 12/12. Si hay sustitución, la carga es diferente de 12/12.

Los valores reflejados por la línea inferior de la figura 2.7, denominada "incremento de carga interlaminar", indican el promedio de carga en la interlámina. Esto se debe a que, al no existir la misma sustitución catiónica en todas las celdas del mineral, la carga en la interlámina es un valor promedio y no es un valor entero. Así, dependiendo de la carga

interlamina, es posible establecer unos límites para clasificar las arcillas, aunque a veces estos límites son un poco difusos y aparecen discrepancias a la hora de clasificar alguno de estos minerales (Tabla 2.1).

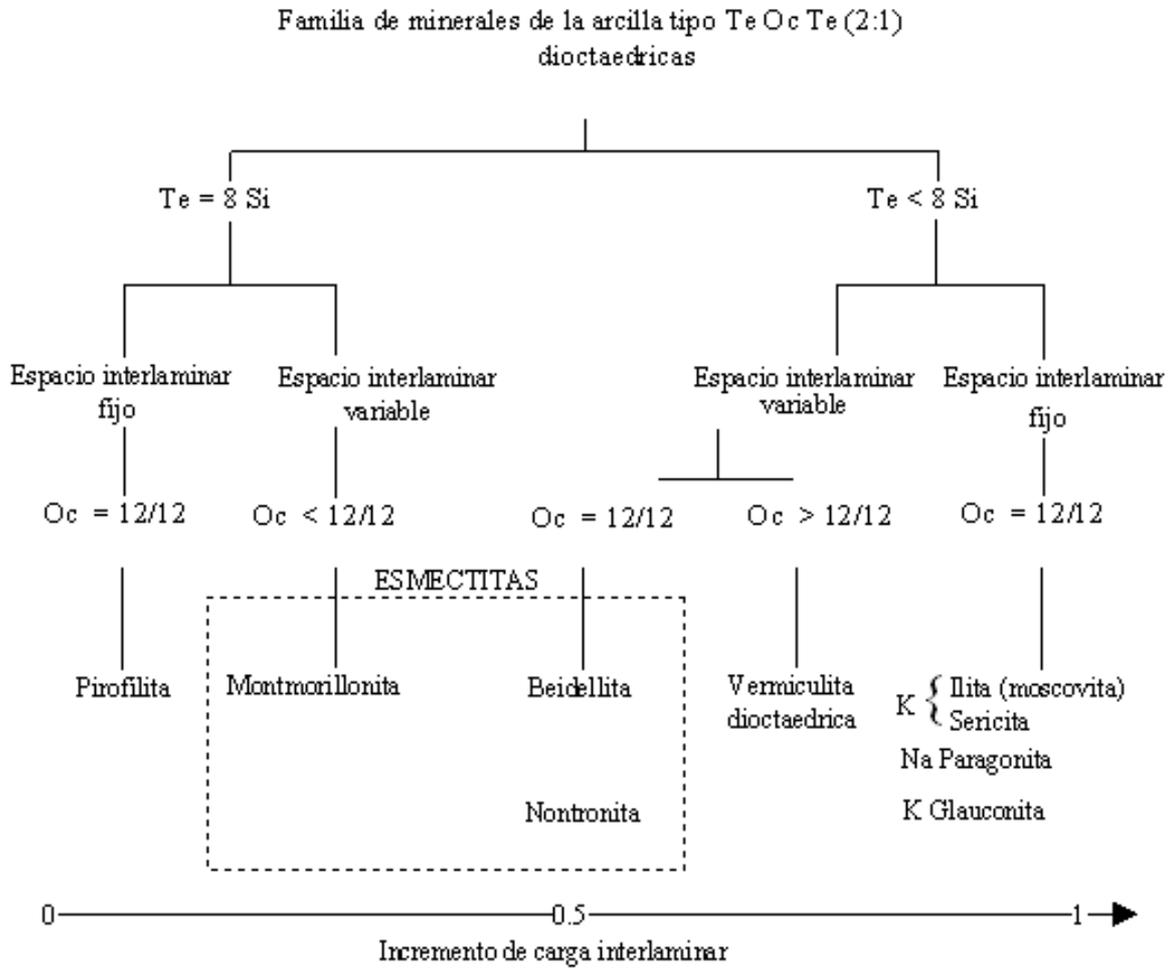


Figura 2.7 Clasificación de minerales de la arcilla tipo 2:1 dioctaédricos (Te=tetraédrica, Oc=octaédrica).

Tabla 2.1 Clasificación de minerales de la arcilla tipo 2:1 dioctaédricos, en función de la carga.

| Minerales | Déficit de carga* |
|---------------------|-------------------|
| Pirofilita..... | 0 |
| Esmectitas..... | 0.2 - 0.6 |
| Vermiculitas..... | 0.6 - 0.9 |
| Micas (Ilitas)..... | 1 |

* Por fórmula estructural $Al_{2-y-z} M_y N_z (Si_{4-x} T_x) O_{10}(OH)_2 Cl_{x+y}$. T: T catión tetraédrico, x: número de cationes en la capa tetraédrica; M y/o N catión octaédrico, y/z: número de cationes en la capa octaédrica)

2.2. -FENÓMENOS DE DISTORSIÓN

Como consecuencia de las diferentes composiciones, sustituciones isomórficas, vacantes, etc., que presentan los minerales de la arcilla en estado natural, la estructura de las capas hexagonales tetraédricas y octaédricas de la red cristalina (Figura 2.8), al acoplarse entre sí, sufren una desviación respecto al caso ideal, caracterizada por los parámetros de distorsión: ΔZ y τ , definidos de la manera siguiente:

- ΔZ : que mide el efecto de corrugación de las superficies basales de los tetraedros, o sea, la diferencia de altura entre los oxígenos basales de los tetraedros como consecuencia de no estar situados en el mismo plano,
- τ : que es el ángulo de enlace $O_{\text{basal}} - T - O_{\text{apical}}$ (T catión tetraédrico) de los tetraedros.

Estos parámetros dependen de las sustituciones isomórficas de cationes tanto en la capa tetraédrica como octaédrica, donde las diferencias en los radios iónicos pueden ser significativas.

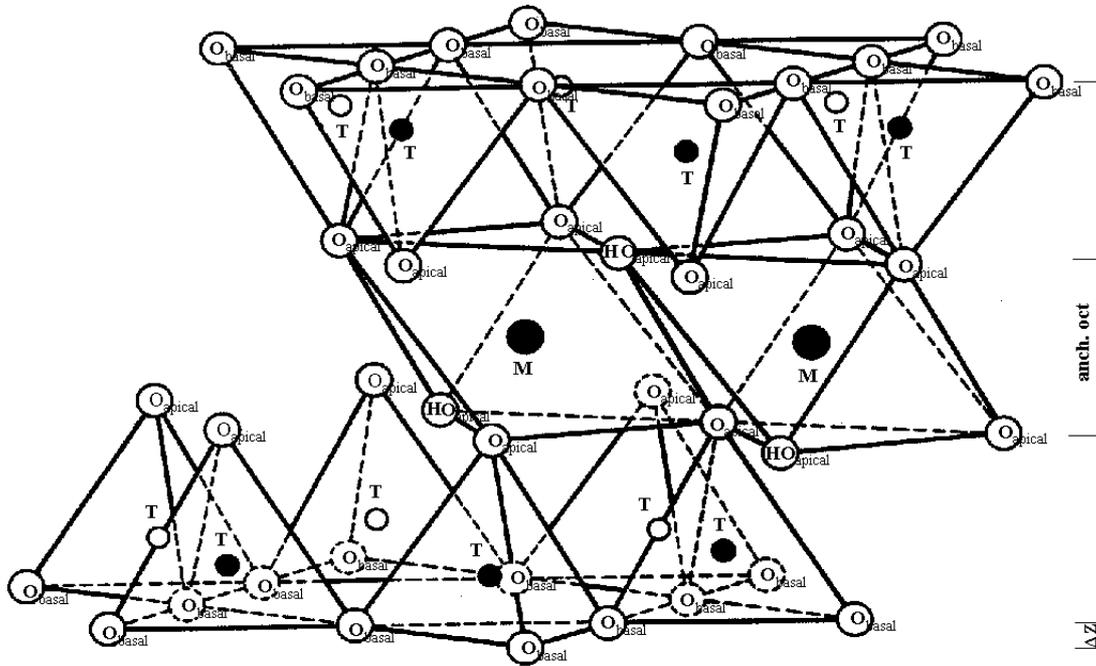


Figura 2.8 Descripción de una lámina de arcilla 2:1. T y M son los cationes tetraédricos y octaédricos, respectivamente.

2.3.-EJEMPLOS DE MINERALES DE LA ARCILLA

2.3.1.-La pirofilita

La pirofilita, cuyo nombre deriva de tres palabras griegas: $\piυρο$ (fuego), $φύλλο$ (hoja) y $ύλη$ (materia, piedra), es un filosilicato del tipo 2:1 que forma estructuras tipo sandwich de carácter dioctaédrico. Los cationes de la capa octaédrica son Al^{3+} y los de las capas tetraédricas son Si^{4+} , sin darse sustituciones catiónicas significativas en ninguna de las capas (Figura 2.9). Dado que el balance de carga entre las dos capas tetraédricas y la octaédrica es neutro, la interlámina no posee carga, siendo las fuerzas interlaminares de muy baja intensidad, tipo Van der Waals.

La celda unidad está constituida por 40 átomos con la composición ¹:



No obstante en la naturaleza se presenta con una pequeña desviación respecto a esta fórmula ideal y se dan algunas sustituciones de Si^{4+} tetraédrico por Al^{3+} , y de Al^{3+} octaédrico por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{2+} e incluso en menor cantidad de Ca^{2+} , Na^+ y K^+ . También en un pequeño porcentaje se encuentran sustituciones de OH^- por F^- .

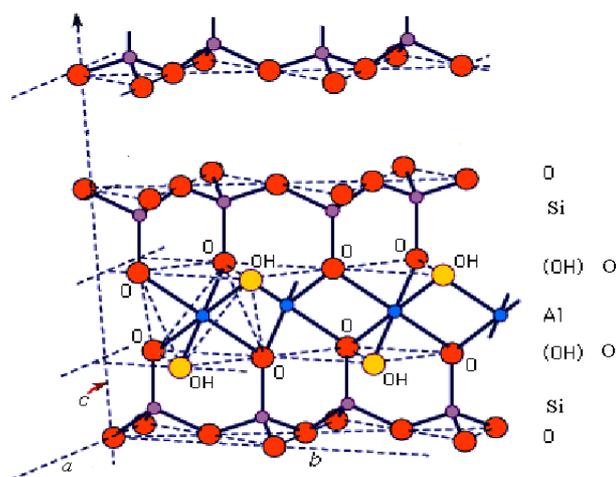
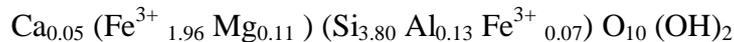


Figura 2.9 Estructura de pirofilita.

Aunque puede cristalizar tanto en estructuras monoclinicas como triclinicas, generalmente lo hace en configuraciones pertenecientes al sistema monoclinico (2/m, grupo espacial $C_{2/c}$). La pirofilita es de los pocos minerales de la arcilla cuya estructura cristalina se ha podido estudiar más profundamente, debido a su ordenamiento, ausencia de sustituciones catiónicas y a un mayor tamaño del cristal. Lee y Guggenheim ² y Wardle y Brindley ³ determinaron las posiciones de los átomos de la pirofilita a excepción de los hidrógenos. Esta estructura ha sido utilizada posteriormente como modelo de estructura de arcillas, siendo sus parámetros de red:

$$a \cong 5.16 \text{ \AA} \quad b \cong 8.97 \text{ \AA} \quad c \cong 9.35 \text{ \AA} \quad \alpha \cong 91.18^\circ \quad \beta \cong 100.46^\circ \quad \gamma \cong 89.64^\circ$$

Existe un mineral de pirofilita con gran contenido en hierro denominado ferropirofilita que ha sido identificado en depósitos hidrotermales de baja temperatura en Strassenschacht en Alemania, siendo Coey et al. (1984) ⁴ quienes determinaron su formula estructural como:



2.3.2.-Las esmectitas

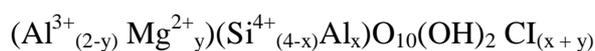
Derivado de la palabra griega smectos, $\sigma\mu\zeta\gamma\mu\alpha$, que significa jabón, la esmectita es uno de los minerales más abundantes dentro del grupo de los minerales de arcilla y su diversidad en composición hace que forme por sí misma el llamado grupo de las esmectitas. Son filosilicatos de tipo 2:1 donde los cationes Al^{3+} de la capa octaédrica están principalmente sustituidos por Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} y Mn^{2+} , y los Si^{4+} de las capas tetraédricas pueden estar sustituidos por Al^{3+} . Se subdividen en esmectitas trioctaédricas (como la Saponita) y en esmectitas dioctaédricas (como la Montmorillonita), ver Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Clasificación de las Esmectitas más importantes

| <u>Grupo</u> | <u>Subgrupo</u> | <u>Especie</u> | <u>Fórmula estructural*</u> | <u>Carga</u> <u>VI / IV</u> |
|--------------|-----------------|-----------------|--|--------------------------------|
| Esmectita | Trioctaédricas | Hectorita | $X^{+0.33}(\text{Mg}_{2.67}, \text{Li}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | VI=-0.33 IV=0 |
| " | " | Saponita | $X^{+0.33}(\text{Mg}_{2.67}, X^{3+}_{0.33})(\text{Si}_{3.34}, \text{Al}_{0.66})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | VI=+0.33 IV=-.66 |
| " | " | Sauconita | $\text{Na}_{0.3}\text{Zn}_3\text{Si}_{3.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | VI=-0.3 IV=0 |
| " | Dioctaédricas | Montmorillonita | $X^{+0.33}(\text{Al}_{1.67}, \text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | VI=-0.33 IV=0 |
| " | " | Nontronita | $X^{+0.33}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}_{3.67}, \text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | VI=0. IV=-0.33 |
| " | " | Beidellita | $X_{0.33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.67}, \text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | VI=0 IV=-0.33 |

Las esmectitas se han formado principalmente por la interacción química que sufre la ceniza proveniente de la acción volcánica cuando se disuelve en agua de mar o de lluvia. Se caracterizan por tener una estructura expansible con agua y otras sustancias. Este fenómeno es el responsable de varias características particulares, como son la existencia de un área superficial químicamente activa muy grande, una alta capacidad de intercambio catiónico y la capacidad de adsorber complejos orgánicos e inorgánicos en la interlámina.

En el caso de esmectitas dioctaédricas tenemos la serie de la montmorillonita cuya fórmula estructural puede expresarse como:



donde CI es un catión interlaminar intercambiable, expresado como un catión monovalente, y donde x e y son las cantidades de sustituciones tetraédricas y octaédricas respectivamente (siendo en general, $(x + y) = 0.2 - 0.6$). Las esmectitas con $y > x$ son montmorillonitas mientras que a aquellas con $x > y$ se las conoce como beidellitas (Tabla 2.2, Figura 2.10).

Un tipo de esmectitas son aquellas en las que el ión férrico es el catión dominante en la capa octaédrica en lugar del aluminio y el magnesio, como es el caso de la nontronita.

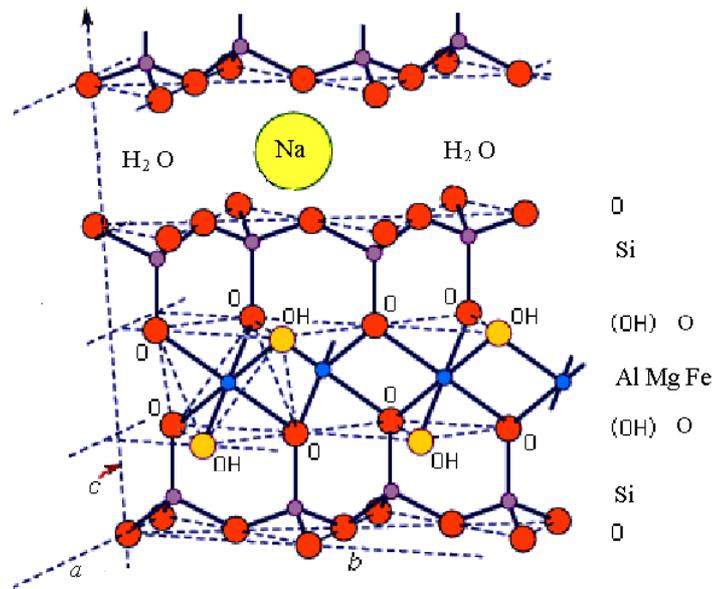


Figura 2.10 Estructura de una esmectita dioctaédrica.

El pequeño tamaño de los cristales, el alto grado de desorden en el apilamiento de las láminas, la gran diversidad de sustituciones catiónicas y el grado de desorden de dichas sustituciones han hecho difícil el estudio cristalográfico de estos minerales. Todavía no se han determinado las posiciones atómicas de la estructura cristalina de las esmectitas. Es difícil determinar datos estructurales parciales como distancias de enlace, ángulos de distorsión, espesor de las capas, etc. En algunos casos se ha conseguido un cierto grado de orden utilizando ciclos de hinchamiento y de secado y así se ha podido determinar que el grupo espacial es el C2/m, que pertenece al sistema monoclinico, cuyos parámetros de red son (Figura 2.10) ⁵:

$$a \cong 5.20 \text{ \AA} \quad b \cong 9.15 \text{ \AA} \quad c \cong 10.15 \text{ \AA} \quad \beta \cong 100.5$$

2.3.3.-Las micas

El nombre de mica proviene del latín *mica* que significa resplandeciente, brillante, luminoso. Las Micas son minerales de la arcilla del tipo 2:1, con elevada carga interlaminar que proviene predominantemente de las capas tetraédricas. Cristaliza principalmente en el sistema monoclinico y algunas veces en el triclinico, formando láminas de contorno pseudo hexagonal o irregular, ligeras y elásticas. Las micas forman un conjunto muy importante de los minerales de la arcilla, constituido por un total de alrededor de 30 especies ⁶.

Además de diferenciarse en trioctaédricas y dioctaédricas, las micas se pueden clasificar atendiendo a la carga interlaminar (x) por fórmula estructural, lo que da lugar a la aparición de dos subgrupos principales: el grupo con $x = -1.0$ engloba a las llamadas *micas verdaderas* (flexibles), las cuales contienen cationes interlaminares monovalentes, K^+ o Na^+ principalmente; y el grupo de $x = -2.0$ corresponde a las *micas frágiles*, con cationes interlaminares divalentes: Ca^{2+} y Ba^{2+} ¹ principalmente. En la Tabla 2.3 se muestra esta clasificación junto a la fórmula estructural de alguna de las micas más importantes:

Tabla 2.3 Clasificación de las Micas.

| Carga interlaminar por formula estructural | Subgrupo | Especie | Fórmula estructural** |
|--|---------------|------------|--|
| Micas Verdaderas | | | |
| x = - 1.0 | Trioctaédrica | Biotita | $K(Mg, Fe^{2+}, Rx^{3+})_3(Si_{3-x}R_{1+x}^{3+})O_{10}(OH, F)_2$ |
| " | " | Annita | $K(Fe^{2+}, Rx^{3+})_3(Si_{3-x}R_{1+x}^{3+})O_{10}(OH, F)_2$ |
| " | Dioctaédrica | Moscovita | $K(Al, Fe^{3+})_{2-x}(Mg, Fe^{2+})_x(Si_{3+x}Al_{1-x})O_{10}(OH)_2$ |
| " | " | Ilita | $(Ca_{0.05}, Na_{0.03}, K_{0.61})(Al_{1.53}, Fe_{0.03}^{2+}, Fe_{0.22}^{3+}, Mg_{0.28})(Si_{3.4}, Al_{0.6})O_{10}(OH)_2$ |
| " | " | Glauconita | $(K_{0.08}, R^{III}_{1.33}, R^{II}_{0.67})(Al_{0.13}, Si_{3.87})O_{10}(OH)_2$ |
| Micas Frágiles | | | |
| x = - 2.0 | Trioctaédrica | Bityita | $CaLiAl_2(AlBeSi_2)O_{10}(OH)_2$ |
| " | " | Clintonita | $Ca(Mg, Al)_3(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$ |
| " | " | Anandita | $(X)(Fe^{2+}_3)(Fe^{3+}_3Si_3)O_{10}S(OH)$ X= Ba, K, Na |
| " | Dioctaédrica | Margarita | $(Ca_{0.81}Na_{0.19}K_{0.01})(Al_{1.99}Fe_{0.01}^{2+}Mg_{0.03})(Si_{2.11}Al_{1.89})O_{10}(OH)_2$ |

El grado de sustitución catiónica en las micas, hace que la carga residual sea muy alta. Esta carga tetraédrica situada en la superficie misma de las láminas, origina un fuerte anclaje de los cationes interlaminares con las láminas, lo que da lugar a que éstas se fijen unas a otras haciendo que su estructura no sea ni expansible, ni sus cationes interlaminares intercambiables, ni pueda adsorber agua u otras moléculas. Las estructuras que forman son del tipo mostrado por la Figura 2.11.

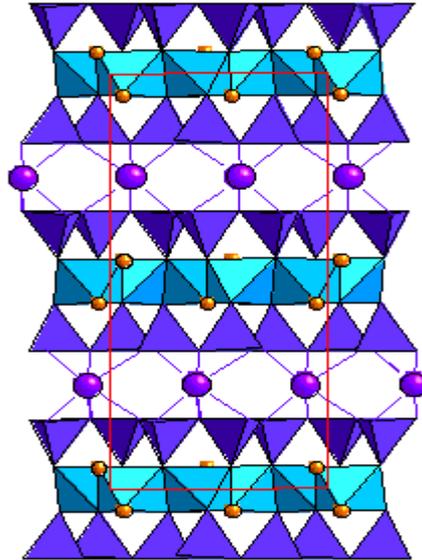


Figura 2.11 Estructura de una mica.

Dado que uno de los minerales objeto de estudio en el presente trabajo dentro del grupo de las micas ha sido la illita, a continuación se describirán sus principales características.

2.3.4. -La illita

El término illita fue introducido por Grim y colaboradores en 1937 ⁷ como consecuencia de su hallazgo en el estado de Illinois (de ahí su nombre en inglés "Illite") cuando estaban llevando a cabo un estudio sobre sedimentos arcillosos. La illita ⁸ es un filosilicato del tipo 2:1 que algunos autores lo engloban dentro del grupo de las micas verdaderas. Forma estructuras de carácter dioctaédrico en cuya interlámina aparecen fundamentalmente iones potasio, y posee muy poca capacidad de expansión ya que el potasio alojado en la interlámina fija la estructura impidiendo el hinchamiento de la misma. Cristaliza en el sistema monoclinico, siendo su grupo espacial el C 2/m. La fórmula estructural de la celda unidad general para las illitas puede ser expresada como:



donde "y" es menor o igual que 1, normalmente suele estar próximo a 0.75. En las ilitas podemos encontrar algunos cationes de Ca^{2+} y Na^{+} reemplazando al K^{+} interlaminar así como cationes de Mg^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} reemplazando a alguno de los Al^{3+} octaédricos como se muestra en la Figura 2.12.

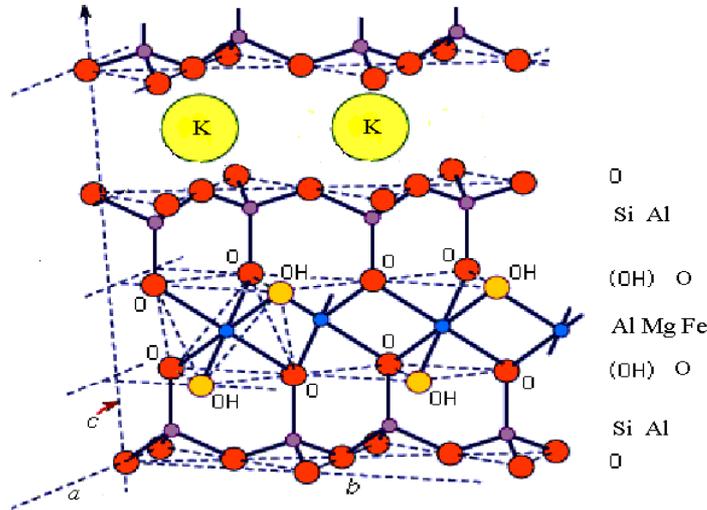


Figura 2.12 Estructura de la ilita.

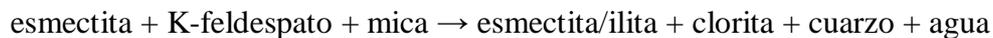
Al igual que las esmectitas, la determinación de la estructura cristalina de la ilita es bastante difícil. Por ello, ésta ha sido estudiada mediante la combinación de difracción de rayos-x y análisis térmico diferencial (DTA), obteniéndose como parámetros más importantes:

$$a \cong 5.21 \text{ \AA} \quad b \cong 9.00 \text{ \AA} \quad c \cong 10.27 \text{ \AA} \quad \beta \cong 101.6^\circ \quad Z = 1$$

No obstante, la ilita presenta diversas estructuras que según la notación de Ramsdell son del tipo $1\bar{M}$ (de una lámina por celda unidad en el sistema monoclinico) y $2\bar{M}_1$ (de dos láminas por celda unidad en el sistema monoclinico que se repiten periódicamente a lo largo del eje a) que dan lugar a politipismos, o capacidad para generar, con la misma fórmula química, estructuras pertenecientes a un mismo sistema cristalino pero que se diferencian en una dirección; esto es, que las sustituciones de cationes no siempre se circunscriben, por celda unidad, a los mismos tetraedros u octaedros constitutivos.

Sin embargo sucede que en la naturaleza, como se ha venido apuntando a lo largo del presente capítulo, la mayoría de los minerales de este tipo no se encuentran en estado puro y por lo tanto ni sus estructuras ni sus composiciones son un 100% ideales y de un solo tipo, sino que se constituyen mayoritariamente con unos de un tipo que a su vez están asociados con otros minerales semejantes; a la ilita le sucede esto con la esmectita y así intercaladas con láminas de ilita se encuentran igualmente láminas de esmectita (montmorillonita, beidellita, etc.), las cuales pueden estar estratificadas de forma aleatoria o regular, constituyendo los agregados de ilita/esmectita (I/S) que son uno de los minerales más abundantes en las rocas sedimentarias.

Mediante la diagénesis o proceso de edafización en el que intervienen la temperatura, la presión, y transformaciones químicas (transformación de un sedimento blando en roca sedimentaria (dura), también llamado proceso metamórfico de bajo rango, por su lentitud temporal),⁹ la esmectita dioctaédrica se transforma lentamente en ilita. Este cambio de esmectita en ilita se efectúa a través del paso por una estructura laminar intermedia mixta de esmectita/ilita, según la reacción descrita por Hower y col^{10, 11}.



en la siguiente secuencia de pasos: 1) ganancia de potasio interlaminar, 2) incremento de aluminio a costa del silicio en la capa tetraédrica, 3) reducción del hierro octaédrico de ión férrico a ferroso y, por último, 4) liberación de cationes de Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Si^{4+} y agua.

2.4.-LOS GRUPOS HIDROXILOS EN LAS ARCILLAS (configuraciones "vacante en *cis*" y "vacante en *trans*")

Uno de los grupos funcionales más interesantes de estas estructuras, y que se encuentra dentro de la capa octaédrica, es el grupo hidroxilo (OH). Los cationes de esta capa están coordinados con seis oxígenos (Figura 2.13). Cuatro de ellos corresponden a oxígenos apicales de las capas tetraédricas vecinas y los otros dos oxígenos restantes están como grupos hidroxilo, ya que estos oxígenos no pueden coordinarse con cationes tetraédricos uniéndose a un hidrógeno para completar su coordinación.

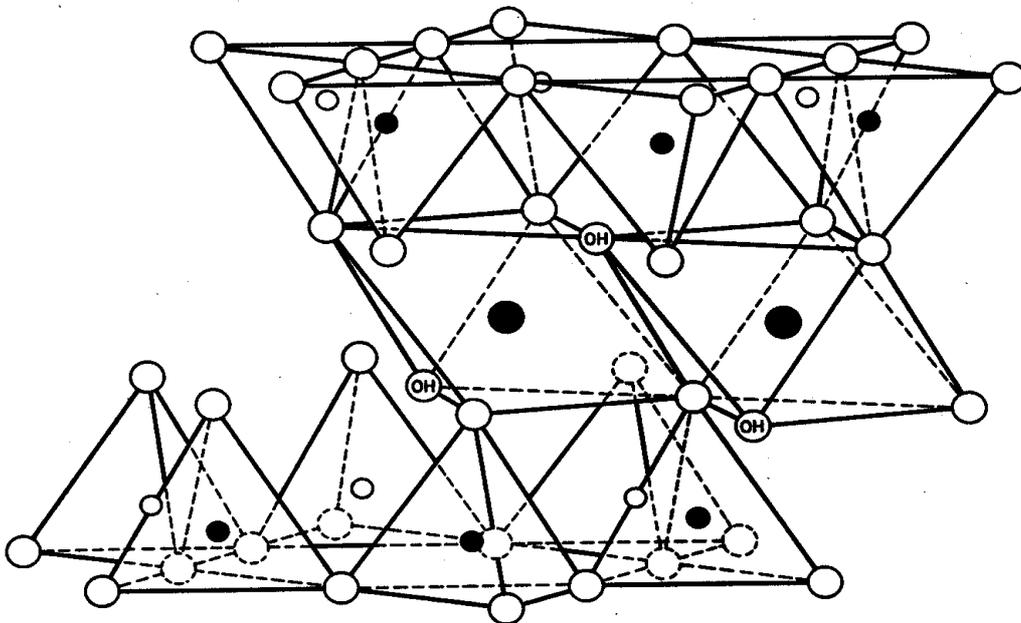


Figura 2.13 Hexacoordinación del catione de la capa octaédrica en la estructura de una arcilla.

Si bien la estructura de estos minerales ha sido estudiada mediante difracción de Rayos-X, este estudio por si solo no facilita toda la información necesaria para muchas de las aplicaciones prácticas de estos sólidos. En la mayoría de estos estudios se han caracterizado las estructuras pero no se ha determinado la posición de los protones de los grupos hidroxilo. Estudios infrarrojos en micas ¹² y cálculos electrostáticos realizados por Giese ¹³ han sugerido que la orientación de los grupos hidroxilo es

sensible a la estructura de la capa octaédrica, de las capas tetraédricas y de los cationes interlaminares.

En filosilicatos 2:1 dioctaédricos, como es el caso de la illita y la esmectita, una de las tres posiciones octaédricas simétricamente independientes no está ocupada por cationes, esa posición se denomina *vacante* (en la Figura 2.14, las posiciones octaédricas nombradas con la letra v). La disposición de los grupos hidroxilos en la capa octaédrica con respecto a esta vacante define dos clases de configuraciones polimórficas: “vacante en *cis*”, cuando los grupos OH se sitúan sobre la misma cara de la vacante, y “vacante en *trans*” cuando los grupos OH ocupan caras opuestas (Figuras 2.14, a y b). Así en estructuras tipo 2:1 las configuraciones tipo “vacante en *trans*” presentan un centro de simetría, mientras que las de tipo “vacante en *cis*” no lo tienen. En general las estructuras con la configuración de “vacante en *trans*” son las más comunes entre los silicatos tipo 2:1.¹⁴

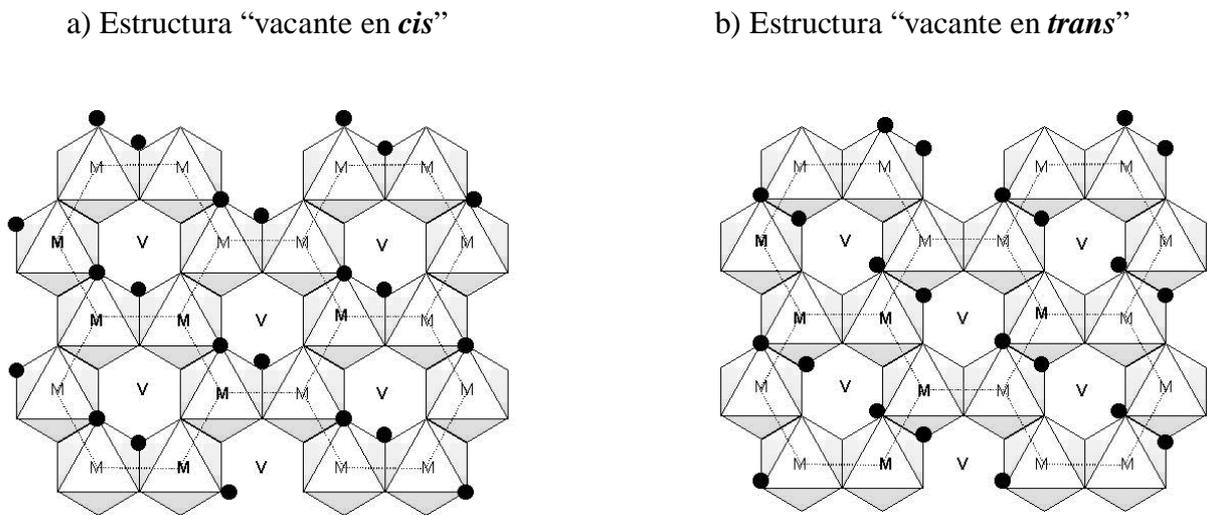


Figura 2.14 Proyecciones de la lámina octaédrica en silicatos laminares tipo 2:1, dioctaédricos.

Los primeros en sugerir un modelo para esmectitas (montmorillonitas) fueron Zvyagin y Pinsker (1949).¹⁵ En éste, la posición *trans*-octaédrica se encuentra vacante, mientras que ambas posiciones *cis* están ocupadas por un catión. Alternativamente, Mering y Oberlin¹⁶ describieron un modelo de silicato laminar tipo 2:1, donde la

posición *trans*-octaédrica y una de las *cis*-octaédricas estaban ocupadas por cationes. Así en la esmectita, la capa octaédrica tiende a formar estructuras tipo vacante en *cis*, mientras en la illita son estructuras principalmente en disposición vacante en *trans* ¹⁷. Sin embargo, esto es muy dependiente de la génesis del mineral, ya que minerales de similares composiciones químicas pueden presentar proporciones “vacante en *cis*/vacante en *trans*” opuestas ¹⁸.

La proporción de vacante en *cis*/vacante en *trans* puede ser determinada semicualitativamente en una muestra de illita/esmectita (I/S) mediante difracción de Rayos-X y análisis térmico. ¹⁷

2.5.-ORDEN/DESORDEN DE CATIONES EN LAS CAPAS TETRAÉDRICAS Y OCTÉDRICAS EN LOS FIOSILICATOS 2:1 DIOCTAÉDRICOS

En muchos minerales de aluminosilicatos con estructuras cristalinas que contienen capas tetraédricas de AlO_4 y SiO_4 , pueden existir dos estados estructurales diferentes: estados ordenados donde los cationes de Al y Si se alojan en posiciones tetraédricas definidas, es la llamada fase de baja temperatura y estados desordenados donde el alojamiento de cationes en las posiciones tetraédricas es aleatorio, formando la fase de alta temperatura, ¹⁹ fenómeno que es de crucial importancia en geología ya que, por ejemplo, el grado de orden Al/Si en silicatos puede considerarse la huella dactilar de la historia geotérmica de la roca. En principio, todos los aluminosilicatos tienen fases ordenadas y desordenadas, un ejemplo de ello son los *feldespatos* y las *plagioclasas* en las que de forma natural existen los dos tipos de fases: ordenada y desordenada.

Los ordenamientos dependen de las interacciones que existen en la estructura, con lo cual hay ordenamientos de corto y de largo alcance. En general, el orden a largo alcance comienza en puntos determinados de temperatura y en la simulación computacional en puntos fijos del parámetro tiempo o temperatura que se usa, el orden a largo alcance a partir de ese punto varía de forma continua. Sin embargo, en algunas

fases desordenadas aparecen dominios locales de orden a corto alcance, de tal forma que, en algunos casos, estos dominios locales de orden a corto alcance pueden ser el comienzo de el orden total.²⁰ Por ejemplo, en el caso de la cordierita, los datos experimentales muestran ordenamientos de largo alcance a puntos fijos de temperatura, estos ordenamientos cambian continuamente con la temperatura, estos datos se han obtenido mediante RMN,^{19, 21} y se observa que antes de iniciar un ordenamiento de largo alcance hay un desarrollo no aleatorio de ordenamientos locales. El ordenamiento de corto alcance viene principalmente condicionado por la tendencia que tiene el Al^{3+} de evitar posiciones contiguas en la estructura, siguiendo la regla de Löwestein.

Las transiciones de fase ocurren cuando hay una singularidad en la energía libre, estas transiciones se manifiestan en el cambio que sufren las propiedades del sistema, ejemplos de transiciones de fase son: la transición de líquido a gas, de un conductor a un superconductor, del paramagnetismo al ferromagnetismo.²²

Los filosilicatos del tipo 2:1 estudiados en este trabajo son minerales que pueden presentar la substitución isomórfica en la capa tetraédrica, octaédrica o en ambas, generando una gran diversidad de composiciones, además de crear fenómenos de orden/desorden en la estructura cristalina. La similitud geométrica de las estructuras de los silicatos laminares, facilita la formación de estructuras que tienen diferentes tipos de láminas y diferentes secuencias de orden desorden de la lámina. El desorden que se crea en este tipo de minerales y el pequeño tamaño del cristal de la arcilla, dificulta la obtención por métodos experimentales (Rayos-X, difracción de neutrones ó electrones, RMN) que muestren datos estructurales de detalle, especialmente en esmectitas e ilitas.

La distribución de los cationes dentro de la lámina es un problema complejo, sin embargo, el estudio del orden/desorden de Al/Si en la capa tetraédrica es el proceso más estudiado en estos minerales.²³ En la capa octaédrica el estudio de los procesos de orden/desorden se complica aún más, ya que el Al^{3+} octaédrico puede ser substituido por Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+} los cuales generan distintas configuraciones dentro de los huecos octaédricos. El estudio de la distribución catiónica tiene efectos sobre los parámetros geométricos y la estabilidad de la red cristalina, y puede presentar transiciones desde la fase desordenada a la ordenada.

Los estudios de resonancia magnética nuclear del ángulo mágico de espín del Al (MAS-NMR) y espectroscopia Mössbauer muestran cierto ordenamiento en muchos casos estudiados. En el caso de la caolinita, ²⁴ los estudios realizados con MAS-NMR encontraron que el Fe³⁺ no se localiza aleatoriamente en la lámina octaédrica pero se segrega del Al³⁺ formando agregados, en alguna de las muestras. Las micas dioctaédricas ²⁵ estudiadas por métodos de IR, muestran que los cationes divalentes y trivalentes se alternaban en la lámina dioctaédrica de la celadonita; en estas mismas muestras se realizó un estudio estadístico ²⁶ con los datos obtenidos de IR, los resultados mostraron que los cationes octaédricos nunca se ordenan aleatoriamente y que el ordenamiento fue máximo cuando el Al³⁺ dominaba en la lámina octaédrica, también encontraron una tendencia a la segregación del Al³⁺ y el Fe³⁺. Las esmectitas sintetizadas con diferentes proporciones de Al³⁺, Mg²⁺ y Fe³⁺, ²⁷ muestran mediante métodos de IR el ordenamiento catiónico en la capa octaédrica. También la distribución isomórfica se estudia en las celdonitas, glauconitas e ilitas férricas con diversos métodos: IR, Mössbauer, espectroscopia EXAFS y por simulación con métodos de Monte Carlo Inverso, ²⁸ encontraron cierto ordenamiento de corto alcance.

Mediante el método de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) las vibraciones de los grupos OH de la capa octaédrica de los filosilicatos tipo 2:1, ^{26, 29} están relacionadas con la naturaleza de los cationes localizados sobre los octaedros que los OH coordinan.

Si se conoce el contenido de Fe³⁺ y Al³⁺ en la lámina octaédrica, y la señal de la intensidad de Al³⁺ de la RMN se puede evaluar la distribución de Fe³⁺ en la capa octaédrica de los filosilicatos. ³⁰ Mediante la espectroscopia de ²⁷Al MAS-RMN se puede medir la intensidad del Al³⁺ octaédrico. Sin embargo, el carácter paramagnético del Fe³⁺ causa una interacción con el campo magnético aplicado y crea una inhomogeneidad que hace más ancha la señal RMN y causa pérdida de la señal del ²⁷Al MAS-RMN. La interacción del campo magnético del Fe³⁺ ocurre solamente a radios cortos alrededor del átomo del Fe³⁺ donde la señal de RMN del Al³⁺ se pierde. La intensidad de la señal de Al RMN dependen del radio de la esfera efectiva, que algunos autores creen que se encuentra entre 6 y 10 Å, ²⁴ otros manejan el intervalo de 6 - 8.5 Å ³¹. Estos análisis muestran que la señal del Al³⁺ octaédrico en la RMN depende de la

cantidad de Fe^{3+} en la lámina, con lo cual el incremento de los Fe^{3+} segregados del Al^{3+} causan que se eleve la intensidad de la señal del Al^{3+} en la RMN, esto es debido a que menos Al^{3+} se encuentran cerca de los átomos de Fe^{3+} .

Como hemos visto, el ordenamiento catiónico ha sido estudiado experimentalmente por diversos autores y los resultados obtenidos muestran que es un problema complejo, ya que por métodos experimentales es difícil obtener una descripción aproximada de la distribución catiónica. Sin embargo, la simulación computacional tiene una gran utilidad para este tipo de estudios. Simulaciones Monte Carlo (MC) han demostrado ser una potente herramienta para estudiar la distribución catiónica y el ordenamiento en los minerales.^{32, 33, 34, 35, 36} En micas, los estudios de la distribución de Al y Si en la capa tetraédrica, muestran que no existen parejas Al-Al y que el número de grupos Al-Si-Al posiblemente es pequeño y no se encuentran ordenamientos de largo alcance.^{23, 37, 38} El estudio a nivel teórico de la distribución catiónica de la capa octaédrica de los filosilicatos tipo 2:1 ha sido menos abordado que los estudios de la capa tetraédrica, debido a que existe una gran variedad de sustituciones isomórficas que incrementan la complejidad del estudio. Algunos de los estudios realizados con la simulación MC de las distribuciones de la capa octaédrica han sido analizados por diferentes autores como es el caso de la distribución simultánea de los cationes Fe^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} ³¹ en la serie de mezclas de illita/esmectita. Los datos que utilizan para la simulación de MC inverso son los obtenidos por la espectroscopia FT-IR. El resultado de dicha simulación contrasta con el resultado experimental (Al MAS RMN) llegando a la conclusión de que el Fe^{3+} se segrega en un ordenamiento de corto rango. Posteriormente, ambos experimentos se incluyen en el MC inverso, que suministran información detallada de la distribución de cationes en la lámina octaédrica.^{31, 39} La distribución catiónica octaédrica viene dada por tres tipos de cationes Al^{3+} , Mg^{2+} y Fe^{3+} . Estudios de RMN y FT-IR de los grupos OH en capas octaédricas de minerales mezcla illita/esmectita demuestran que apenas existen parejas Mg-Mg. El Fe^{3+} se caracteriza por presentar una cierta segregación en la capa octaédrica³¹. El orden de los cationes octaédricos, da lugar a variaciones estructurales en dicha capa en función de la ocupación de las posiciones octaédricas por un catión fijo. Sin embargo, hasta ahora no se ha encontrado un método experimental que determine claramente este grado de orden.

Además de los estudios que combinan diversas técnicas experimentales y teóricas (MC inverso), el ordenamiento catiónico también se estudia por métodos totalmente teóricos, los cuales se basan en modelos atomísticos (potenciales interatómicos empíricos) aplicando posteriormente el Monte Carlo. En estos estudios se encuentran distintos tipos de ordenamientos, que muestran la transición de fase ordenada/desordenada de los cationes distribuidos en la capa octaédrica. Estos estudios se realizan en sistemas en los cuales se analizan las interacciones a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos, ya que dependiendo de estas interacciones proporcionan ordenamientos de largo y corto rango. Por otro lado se encuentra que el ordenamiento de los cationes octaédricos es altamente dependiente de la composición catiónica.

El ordenamiento de los cationes Fe^{3+} , Mg^{2+} y Al^{3+} en la capa octaédrica, se analiza mediante las distribuciones binarias de $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ y $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ en ilitas y esmectitas ⁴⁰. En estos se calculan los potenciales de intercambio, J_i , a primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos. Estos potenciales se calculan por medio de campos de fuerza con potenciales empíricos. Los valores de J dependen del tipo de pareja, así, valores altos de J indican una fuerte tendencia para formar parejas heterocatónicas Al-Mg en los sistemas $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$. En los sistemas $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ los valores de J son pequeños, esto indica que no hay tanta preferencia para las mezclas $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$. Los resultados que se obtienen al aplicar el método de simulación MC para el ordenamiento catiónico, en los sistemas $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ muestran donde las transiciones de fase de orden/desorden de todas las distribuciones ordenadas no muestran parejas Mg-Mg. Este resultado concuerda con los estudios experimentales. Por otro lado, en los sistemas $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ las transiciones de fase de orden/desorden se detectan a muy baja temperatura para ilitas y esmectitas y se observa que Al^{3+} y Fe^{3+} se mezclan completamente. Esta mezcla se localiza en la distribución ordenada más estable. Este resultado también es consistente con algunos de los resultados experimentales de esmectitas sintéticas de $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$.

En otros estudios se amplió el anterior modelo de las distribuciones en la capa octaédrica de: $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ a la nueva mezcla binaria $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ^{41, 42}, basándose también en potenciales interatómicos empíricos y posteriormente en la simulación MC. Para el Fe^{3+} , los resultados mostraron que en la mayoría de los sistemas el ordenamiento es a corto alcance y a bajas temperaturas. Estos resultados corresponden a

composiciones de esmectitas, ilitas naturales y sintéticas, reproduciendo los resultados experimentales.

Además del orden/desorden que producen los cationes substituidos en la capa octaédrica, se ha analizado el efecto que puede ocasionar la substitución de la capa tetraédrica, ⁴³ con la misma metodología anterior y en sistemas de tres especies: Al/Fe/Mg. Estos modelos reproducen una amplia variedad de minerales tipo esmectita e ilita, siendo modelos más realistas que los modelos binarios. En la mayoría de los casos no hay transiciones de fase netas en ordenamientos de largo alcance, dependiendo, como en las anteriores de la composición. Las variaciones de la carga tetraédrica producen ligeras diferencias en la distribución catiónica octaédrica en el ordenamiento de corto y largo alcance. En cuanto a la formación de agrupamientos de Fe³⁺, en este caso ya se encontraron potenciales J_{FeFe}^1 negativos, que son los que indican agrupaciones de Fe³⁺. Se calcularon valores de J distintos y más adecuados para los minerales de ilita y esmectita, encontrando agrupamientos de Fe³⁺ más acordes con los resultados experimentales. Lo fundamental que parece derivarse de los estudios, es que las muestras ternarias son fundamentales para las agrupaciones. La presencia de ^{IV}Mg²⁺ incrementa la temperatura de transición de fase ó temperatura de cambio anómala, de tal manera que los minerales ricos en ^{IV}Mg²⁺ presentan altas temperaturas de cambio de la fase de orden/desorden.

La aplicación de métodos teóricos para el estudio de los fenómenos de orden/desorden y especialmente para el estudio detallado de las distintas configuraciones catiónicas de la capa octaédrica puede ser muy útil para poder entender el hecho experimental.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., “Rock-Forming Minerals”, Vol. 3, “Sheet Silicates”. Wiley New York (1962).
- ² Lee, H. J., Guggenheim, S., *Am. Mineral.*, **66**, 350 (1981).
- ³ Wardle, R., Brindley, G.W., *Am. Mineral.*, **57**, 732 (1972).
- ⁴ Coey, J. M. D., Chukhrov, F.V., Zvyagin, B. B., *Clays Clay Minerals*, **32**,198 (1984).
- ⁵ Tsipursky, S.I., Drits, V.A., *Clay Minerals*, **19**, 177 (1984).
- ⁶ Mottana A; Sassi F. P; Thompson J. B; Guggenheim S. J, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **46**, In ' Micas', Ribbe P. H. Ed., U.S.A. (2002).
- ⁷ Grim, R. E., Bray R. H., Bradley, W. F., *Am. Mineral.*, **22**, 813 (1937).
- ⁸ Srodon, J., Eberl, D. D., In ' Micas', Bailey, S. W. Ed., *Reviews in Mineralogy*, **13**, 495 (1984).
- ⁹ Kirsimäe, K., Jørgensen, P., Kalm, V., *Clay Minerals*, **34**, 151 (1999).
- ¹⁰ Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E., Perry, E. A., *Geol. Soc. Am. Bull.*, **87**, 725 (1976).
- ¹¹ Hower, J., en “Clays and the Resource Geologist.”, Longstaffe, F.J. (Ed.), Short Course Handbook, Mineral. Assoc. Can., p 39 (1981).
- ¹² Vedder, W. *Am. Mineral.*, **49**, 736 (1964).
- ¹³ Giese, R.F. *Clays Clay Minerals*, **27**, 213 (1979).
- ¹⁴ G. Dainyak, L., Drits V. A., Heifits, L. M., *Clays Clay Minerals*, **40**, 470 (1992).
- ¹⁵ Zvyagin, B.B., Pinsker, Z.G. *Dokl. Acad. Nauka SSR*, **68**, (1949).
- ¹⁶ Mering, J., Oberlin, A., “The Smectites. The Electron-Optical Investigations of Clays Minerals”, J. A. Gard Ed., *Mineral.Soc.Monogr.* **3**, 193 (1971).

- ¹⁷ Drits, V. A., Lindgreen, H., Salyn, A. L., Ylagan, R., McCarty, D. K., *Am. Mineral.*, **83**, 1188 (1998).
- ¹⁸ Drits V. A; *Clay Minerals*, **38**, 403 (2003).
- ¹⁹ Putnis, A., “Introduction to Mineral Sciences”, Cambridge University Press, (1993).
- ²⁰ Dove, M. T; “Microscopic Properties and Processes in Minerals”. K. Wright and R. Catlow, Netherlands (1999).
- ²¹ Putnis, A; Salje, E; Redfern, S; Fyfe, C. A; Strobl, H; *Phys. Chem. Minerals* **14**, 446 (1987).
- ²² Yeomans, J. M; “Statistical Mechanics of Phase Transitions”. Oxford Science Publications. New York (1992).
- ²³ Herrero, C. P; Sanz J; *Phys. Chem. Solids* **52**, 1129 (1991).
- ²⁴ Schroeder P. A; Pruett R. J; *American Mineralogist*, **81** 26 (1996).
- ²⁵ Slonimskaya, M.V; Besson, G; Dainyak L.G; Tchoubar, C; Drits. V.A; *Clay Minerals*, **21**, 377 (1986).
- ²⁶ Besson G; Drits V.A; Daynyak L. G; Smoliar B. B; *Clay Minerals*; **22** 465 (1987).
- ²⁷ Grauby, O; Petit, S; Decarreau A; Euroclay Conference 7th, proceedings; 441 (1991).
- ²⁸ Drits, V. A; Dainyak G; Muller, F; Besson, G; Manceau, A; *Clay Minerals*; **32**, 153 (1997).
- ²⁹ Sainz-Díaz C.I; Timon, V; Botella, V; Hernández-Laguna, A; *Am. Miner.* **85**, 1038 (2000).
- ³⁰ Schroeder P.A; *Clays Clay Miner*; **41**, 668 (1993).
- ³¹ Cuadros, J; Sainz-Díaz, C. I; Ramírez, R; Hernández-Laguna, A; *Am. J. Sci*, **299**, 289 (1999).
- ³² Herrero, C. P; Ramírez, R; J; *Phys. Chem.* **96**; 2246 (1992).

- ³³ Herrero, C. P; *J. Phys. Chem.* **97** 3338 (1993).
- ³⁴ Dove, M. T; *Geoderma*, **80**, 353 (1997).
- ³⁵ Dove, M. T; Heine, V; *Am. Miner.* **81**, 39 (1996).
- ³⁶ Dove, M. T; Thayaparam, S; Heine, V; Hammonds, K.D; *Am. Miner.* **81**, 349 (1996).
- ³⁷ Herrero, C. P; Gregorkiewitz, M; Sanz J; Serratos, J.M; *Phys. Chem. Miner.* **15**, 84 (1987).
- ³⁸ Vinograd, V. L; *Phys. Chem. Miner.* **22**, 87 (1995).
- ³⁹ Sainz-Díaz C. I; Cuadros, J; Hernández-Laguna, A; *Phys. Chem. Minerals*, **28**, 445 (2001).
- ⁴⁰ Sainz-Díaz C. I; Palin, E. J; Hernández-Laguna, A; Dove, M. T; *Phys. Chem. Minerals*, **30**, 382 (2003).
- ⁴¹ Sainz-Díaz C. I; Palin, E. J; Dove, M. T; Hernández-Laguna, A; *Am. Miner.* **88**, 1033 (2003).
- ⁴² Palin, E. J; Dove, M. T; Hernández-Laguna, A; Sainz-Díaz C. I; *Am. Miner.* **89**, 164 (2004).
- ⁴³ Sainz-Díaz C. I; Palin, E. J; Hernández-Laguna, A; Dove, M. T; *Clays Clay Minerals*; **52**, 357 (2004).

Capítulo 3

Métodos de

Estructura Electrónica

3.-MÉTODOS DE CÁLCULO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

La modelización de minerales y materiales de sílice, representa un desafío para la física del estado sólido, química cuántica y la dinámica molecular, debido a la amplia variedad de elementos, que incluyen átomos pesados, distintos tipos de enlace y presentan composición fija. Igualmente existe variedad de politipos. Estos politipos tienen energías y propiedades termodinámicas muy similares, esto explica la complejidad en el estudio de estos materiales.

La modelización de silicatos y minerales tiene un amplio campo de aplicación en el desarrollo de tecnología en física del estado sólido. Utilizando las diferentes técnicas de modelización se han estudiado los procesos catalíticos en superficies y en zeolitas, que dan como resultado aplicaciones en la ingeniería química y sobre todo en la industria de los aceites, otra de las aplicaciones es el diseño de materiales cerámicos. El estudio teórico de la estructura electrónica nos permite conocer propiedades físicas y químicas como es el caso de los mecanismos de las transiciones de fase, la estimación de propiedades termodinámicas bajo condiciones extremas de presión y temperatura, entre otras. En muchos casos los resultados que se obtienen de los cálculos de modelización son tan buenos como los valores de los resultados experimentales, con la ventaja de que son más factibles técnica y económicamente.

Las herramientas para la modelización del estado sólido y líquido se basa en tres teorías:

- La Mecánica molecular, la cual se basa en potenciales interatómicos empíricos, para estudiar defectos de deformación, dinámica de la red y para estimar propiedades mecánicas y termodinámicas. Este tipo de herramientas es de fácil implementación y se ha utilizado desde hace varios años para tratar sistemas de gran tamaño.

- La Dinámica Molecular y la simulación Monte Carlo, también utiliza potenciales interatómicos empíricos y se basa en los fundamentos de la mecánica estadística, la cual sigue explícitamente los cambios de presión y temperatura, el precio que se paga por incluir la temperatura, es que la muestra debe ser estadísticamente

significativa, la cual requiere un elevado número de pasos y, por tanto, estados que hay que calcular.

- Los cálculos de Mecánica Cuántica, en la cual la energía se calcula a partir del Hamiltoniano exacto, lo cual hace posible estudiar las superficies de energía Born-Oppenheimer y es utilizada para hacer dinámicas cristalinas o estudios de caminos de reacción. Este nivel de teoría requiere un elevado consumo computacional que limita sus aplicaciones. Recientemente se están combinando los métodos de la Mecánica Cuántica con la Dinámica Molecular, siguiendo un método desarrollado por Car y M. Parrinello.¹

Los primeros cálculos que se hicieron en geoquímica fueron semi-empíricos, es decir, una parte utiliza Mecánica Cuántica y otra potenciales empíricos, con modelos de moléculas prototipo derivadas de fragmentos minerales² (1950). Con el desarrollo de la mecánica cuántica, se mejoraron los cálculos y los modelos de molécula prototipo que daban resultados más significativos pero seguía siendo un modelo limitado, puesto que la periodicidad no se tomaba en cuenta. En estos métodos los enlaces que pueden ser el borde del modelo del sólido, son saturados por hidrógenos que son utilizados para neutralizar el sistema. Recientemente estos métodos están siendo remplazados por métodos que toman en cuenta la periodicidad, basándose en la teoría Hartree-Fock y la teoría del Funcional de la Densidad. En ambos casos los pseudopotenciales de core son muy usados para representar átomos pesados.

A pesar del incremento y desarrollo computacional, los cálculos de sistemas periódicos son extremadamente intensivos en tiempos de CPU, esto limita el estudio de celdas de gran tamaño y baja simetría.^{3, 4}

3.1.- MÉTODOS AB-INITIO

Métodos ab-initio, palabra del latín que significa "primeros principios", definen una serie de modelos y aproximaciones comúnmente usados para encontrar una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger. Son, por lo tanto, métodos de cálculo de estructura electrónica, que se basan principalmente en las leyes de la mecánica cuántica. Estos métodos se construyen mediante la utilización de un conjunto de aproximaciones matemáticas consideradas válidas bajo una serie de condiciones. Los rasgos más destacados que hace uso la metodología ab-initio siguen la siguiente secuencia:

- Aproximación de Born-Oppenheimer.
- Aproximación Orbital.
- Descripción de la función de onda antisimétrica: el determinante de Slater.
- La aproximación de Hartree-Fock. Resolución de la ecuación de onda electrónica.
- El principio variacional
- Ecuaciones de Roothan-Hall.
- Modelos restringido y no restringido de Hartree-Fock. (RHF y UHF).
- Cálculos post Hartree-Fock.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no relativista se formula como:

$$H\psi = E\psi \quad 3.1.1$$

donde H es el operador hamiltoniano, cuya expresión en unidades atómicas es:

$$H = -\sum_{i=1}^{N_{el}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^{N_{at}} \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{A=1}^{N_{at}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{N_{el}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{N_{at}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 3.1.2$$

para un sistema constituido por N_{el} electrones y N_{at} núcleos, donde las magnitudes están medidas en unidades atómicas, siendo: M_A la masa nuclear del núcleo A, Z_A la carga del núcleo A, r_{iA} la distancia del electrón i al núcleo A, r_{ij} la distancia entre los electrones i, j, y R_{AB} la distancia entre los núcleos A y B.

El problema que se presenta en esta etapa es que la resolución matemática de la ecuación de forma exacta es imposible a excepción de los sistemas monoeléctricos, por lo que se hace necesario reducir la complejidad de la ecuación 3.1.2, lo cual se logra en primer lugar haciendo uso de la aproximación de Born-Oppenheimer.⁵

3.1.1.-La aproximación de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock, es crucial en química cuántica, no sólo porque proporciona una descripción simple, muy asumida por los químicos, de electrones ocupando orbitales, sino porque constituye un punto de partida para cualquier tratamiento post Hartree-Fock de la correlación electrónica: Interacción de Configuraciones, Teoría de Perturbaciones o Coupled Cluster.

La aproximación de este método consiste en truncar la expansión de la función de onda como combinación lineal de determinantes a un solo término y posteriormente hacer uso del principio variacional para encontrar la más baja energía. La única flexibilidad que adopta el determinante de Slater está en los espín orbitales ψ_i , los espín orbitales $\{\psi_i\}$ variados bajo ciertas restricciones resulten ortonormales tal que la energía obtenida del correspondiente determinante de Slater sea mínima. Por lo tanto, se trata de encontrar un grupo de espín orbitales

$$\psi(1,2,\dots,N) = |\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)| \quad 3.1.3$$

tales que el determinante formado por ese grupo de espín orbitales sea la mejor aproximación posible al estado fundamental de un sistema de N_{el} electrones mediante el hamiltoniano electrónico H_{el} . Esto es

$$E_{HF} = \min_{\psi \rightarrow N} E[\psi] \quad 3.1.4$$

El valor esperado del hamiltoniano sobre un determinante de Slater puede ser obtenido mediante el desarrollo del determinante y construcción de términos

individuales con respecto a las partes del hamiltoniano. La energía E (de Hartree-Fock) viene dada por ⁶:

$$E_{HF} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i^N \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle \quad 3.1.5$$

donde

$$\langle i | h | i \rangle = \int \psi_i^*(r_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \psi_i(r_1) d r_1 \quad 3.1.6$$

define la contribución debido a la energía cinética y las atracciones electrón-núcleo y

donde

$$\langle ii | jj \rangle = \iint \left| \psi_i(r_1) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} \left| \psi_j(r_2) \right|^2 d r_1 d r_2 \quad 3.1.7$$

$$\langle ij | ji \rangle = \iint \psi_i(r_1) \psi_j^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(r_2) \psi_i^*(r_2) d r_1 d r_2 \quad 3.1.8$$

son las llamadas integrales de Coulomb e intercambio, respectivamente, las cuales representan la interacción entre dos electrones.

La energía de la ecuación 3.1.5 es obviamente un funcional de los espín orbitales, esto es $E_{HF} = E[\Psi_i]$. Así la libertad variacional en esta expresión está en la elección de los espín orbitales. En suma, las condiciones de que los espín orbitales $\{\Psi_i\}$ resulten ortonormales deben ser satisfechas a través de la minimización, la cual introduce los multiplicadores de Lagrange ε_i en las ecuaciones resultantes, quedando ⁶:

$$F \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, i = 1, 2, \dots, N \quad 3.1.9$$

Estas N ecuaciones, son las conocidas como ecuaciones de Hartree-Fock donde los multiplicadores de Lagrange ε_i son los valores propios del operador F , siendo los

valores propios ϵ_i asignables a las energías de los orbitales, y el operador F llamado operador de Fock es un operador efectivo de un electrón que se formula

$$F_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF} \quad 3.1.10$$

En la fórmula, los dos primeros términos son la energía cinética y potencial debido a la atracción nucleo-electrón. V_{HF} es el potencial de Hartree-Fock, que es el potencial repulsivo medio experimentado por el i -ésimo electrón con los $N-1$ electrones restantes. Así el operador de repulsión bielectrónico $1/r_{ij}$ en el hamiltoniano es reemplazado por el operador monoeléctrico V_{HF} donde la repulsión electrón-electrón se toma en cuenta solamente de forma promedio. Explícitamente V_{HF} tiene dos componentes:

$$V_{HF}(r_1) = \sum_j^N (J_j(r_1) - K_j(r_1)) \quad 3.1.11$$

El operador de Coulomb J se define como

$$J_j(r_1) = \int |\psi_j(r_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dr_2 \quad 3.1.12$$

y representa el potencial que experimenta un electrón debido a la distribución de carga media de otro electrón definido por el espín orbital ψ_j .

El segundo término de la ecuación 3.1.11 es la contribución de intercambio al potencial de Hartree-Fock. El operador de intercambio, no tiene interpretación clásica y puede únicamente ser descrito a través de su efecto cuando actúa sobre un espín orbital:

$$K_j(r_1)\psi_i(r_1) = \int \psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_2) dr_2 \psi_j(r_1) \quad 3.1.13$$

el cual es puramente una manifestación de la antisimetría de la función de onda, por lo que no tiene una correspondencia clásica. Sin embargo de la fórmula 3.1.13, $K_i(r_1)$ se refiere a un intercambio de las variables en los dos espín orbitales.

3.2.- TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT) ⁷ representa una forma alternativa a la de los métodos *ab-initio* convencionales ya que introduce los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. En la teoría DFT, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica y la base fundamental de la DFT es el uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía. Por desgracia, la fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no se conoce y es necesario recurrir a expresiones aproximadas. Los resultados obtenidos son sorprendentemente buenos si uno considera las aproximaciones en las que éstas se basan. Sin embargo, cuando la DFT da resultados erróneos no hay una forma sistemática de mejorarlos.

En los últimos años los métodos basados en la DFT se han popularizado ya que son una potente herramienta en sistemas de gran tamaño, complejos de metales de transición, estados estacionarios, obtención de datos termodinámicos, geométricos y espectros moleculares entre otros. Estos métodos ofrecen ventajas sobre los métodos clásicos de Hartree-Fock, ya que incrementan la velocidad de cálculo, otra ventaja de gran importancia es que los valores obtenidos se aproximan más a los experimentales.

3.2.1.-Funciones densidad

Consideremos un sistema de N electrones descritos por una función de onda $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ el producto de las funciones.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1, dx_2, \dots, dx_N \quad 3.2.1$$

nos da la probabilidad de encontrar el electrón 1 entre x_1 y $x_1 + dx_1$, el 2 entre x_2 y $x_2 + dx_2$, y el N entre x_N y $x_N + dx_N$.

La probabilidad de encontrar el electrón 1 entre x_1 y $x_1 + dx_1$, independientemente de donde se encuentre el resto vendrá dada por

$$d\bar{x}_1 \int \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) \Psi^*(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) d\bar{x}_2, \dots, d\bar{x}_N \quad 3.2.2$$

y dado que los electrones son indistinguibles:

$$\rho(\bar{x}_1) d\bar{x}_1 = N d\bar{x}_1 \int \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) \Psi^*(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) d\bar{x}_2, \dots, d\bar{x}_N \quad 3.2.3$$

nos da la probabilidad de encontrar un electrón entre x_1 y $x_1 + dx_1$, independientemente de donde se encuentre el resto. $\rho(x)$ es la denominada función densidad, integrando respecto a la coordenada del espín se obtiene la densidad electrónica, $\rho(r)$, que también puede determinarse experimentalmente mediante la técnica de rayos X.

$$\rho(\bar{r}_1) = \int \rho(\bar{x}_1) ds_1 = N \int \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) \Psi^*(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) ds_1 d\bar{x}_2, \dots, d\bar{x}_N \quad 3.2.4$$

Dado que Ψ está normalizado

$$\int \rho(\bar{r}) d\bar{r} = N \quad 3.2.5$$

3.2.2.-Teoremas de Hohenberg y Kohn

3.2.2.1.- Primer Teorema

El primer teorema de *Hohenberg y Kohn*⁸ que supone el nacimiento de la teoría del funcional de la densidad se enuncia como: Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.

Para demostrar este teorema se demuestra en primer lugar que dada una densidad $\rho(\mathbf{r})$, el potencial externo queda determinado excepto en una constante aditiva. La demostración se hace por reducción al absurdo.

Vamos a considerar que tenemos la densidad exacta de un estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$. Supongamos también que se trata de un estado no degenerado (hay una sola función de onda que describe este estado). Asumimos que la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ puede obtenerse partiendo de dos potenciales externos (electrón-núcleo) diferentes ($v_1(\mathbf{r})$ y $v_2(\mathbf{r})$) que lógicamente generan dos hamiltonianos diferentes \hat{H}_1 y \hat{H}_2 . Estos hamiltonianos producen dos funciones de onda diferentes para el estado fundamental ψ_1 y ψ_2 , que corresponden, a su vez, a dos energías distintas $E_1 = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle$ y $E_2 = \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle$. En estas condiciones calculamos el valor esperado de la energía del hamiltoniano \hat{H}_1 con la función ψ_2 y, basándonos en el principio variacional, tenemos:

$$E_1 \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle = E_2 + \int \rho(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d\vec{r} \quad 3.2.6$$

El valor esperado del hamiltoniano \hat{H}_2 usando la función de onda ψ_1 y basándonos en el principio variacional obtenemos:

$$E_2 \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int \rho(\vec{r}) [v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})] d\vec{r} \quad 3.2.7$$

Sumando las ecuaciones 3.2.6 y 3.2.7 se obtiene la siguiente desigualdad:

$$E_1 + E_2 \langle E_2 + E_1 \rangle \quad 3.2.8$$

lo cual es absurdo y demuestra que el potencial externo queda totalmente determinado por la densidad (excepto en una constante aditiva dado que la suma de una constante al operador \hat{H}_1 deja inalteradas las funciones propias y por tanto la densidad).

Dado que $\rho(\mathbf{r})$ determina el número total de electrones del sistema a partir de 3.2.5 y también fija $\hat{v}(\vec{r})$ según el primer teorema de Hohenberg-Kohn, se concluye que $\rho(\mathbf{r})$ determina el hamiltoniano (excepto en una constante aditiva) y la función de onda del estado fundamental y por extensión todas las propiedades observables del estado fundamental, incluyendo las energías cinéticas de los electrones, la repulsión coulombica etc. Con lo cual hay una relación directa entre la densidad y la función de onda a través del potencial externo:

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow v(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \psi \quad 3.2.9$$

$$\rho(\vec{r}) \Leftrightarrow \psi \quad 3.2.10$$

Esta demostración es válida para estados no degenerados y siempre y cuando $\rho(\mathbf{r})$ sea N-representable y v-representable. Cuando es N-representable significa que $\rho(\mathbf{r})$ debe ser una función definida positiva en todo el espacio y que su integral debe ser igual al número total de electrones del sistema:

$$\rho(\vec{r}) \geq 0 \text{ y } \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad 3.2.11$$

Que sea v-representable significa que existe un potencial externo a partir del cual puede derivarse la densidad $\rho(\mathbf{r})$. Esta condición es más difícil de comprobar ya que se ha

demostrado que existen densidades de prueba razonables que no pueden derivarse de ningún potencial externo.

Para los casos en los que se cumple este primer teorema tenemos que:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad 3.2.12$$

$T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ son funcionales universales para sistemas isoelectrónicos, dado que no dependen del potencial externo, habitualmente se engloban dentro del funcional $F_{HK}[\rho]$ con lo que:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad 3.2.13$$

Donde $E_v[\rho]$ indica que para un potencial externo $v(r)$ determinado, la energía es un funcional de la densidad.

3.2.2.2.- Segundo Teorema

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn proporciona el principio variacional para $E[\rho]$. Se enuncia de la siguiente forma: La densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

Lo que es lo mismo, para una densidad de prueba, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, que sea v-representable y N-representable se cumple que:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad 3.2.14$$

Para demostrar 3.2.14 aplicamos el primer teorema Hohenberg y Kohn a la densidad de prueba y a la densidad exacta. Según éste, cada una de las dos densidades definen un

hamiltoniano diferente y por tanto una función de onda correspondiente a este hamiltoniano:

$$\text{densidad de prueba: } \tilde{\rho}(\vec{r}) \rightarrow \tilde{v}_n(\vec{r}) \rightarrow \tilde{H} \rightarrow \tilde{\psi} \quad 3.2.15$$

$$\text{densidad exacta: } \rho(\vec{r}) \rightarrow v_n(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \psi \quad 3.2.16$$

Si calculamos la energía para la densidad de prueba con el hamiltoniano exacto queda:

$$E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle \geq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_0 \quad 3.2.17$$

Donde E_0 es la energía exacta del estado fundamental considerado y la desigualdad que aparece en 3.2.17 es una consecuencia del principio variacional. Con lo cual hemos demostrado 3.2.14 y se obtiene un principio variacional para la energía en el marco de la DFT, este principio asegura que cualquier densidad de prueba da una energía superior o igual a la energía exacta del estado fundamental, tendremos que encontrar la densidad que minimiza la energía:

$$\left[\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad 3.2.18$$

3.2.3.-Ecuaciones de Kohn y Sham

Las ecuaciones descritas anteriormente nos dan la fórmula para minimizar la energía y mediante esto determinar la densidad del estado fundamental. Sin embargo, existe el problema de no conocer con exactitud la expresión que relaciona F_{HK} con la densidad. En particular no se conoce con precisión la forma exacta $T[\rho]$, ya que la energía cinética se calcula fácilmente si se conoce la ψ . Basándose en la expresión de $T[\psi]$ para una función monodeterminantal, Kohn y Sham ⁹ propusieron un método para

calcular la energía a partir de la densidad electrónica. Para ello utilizaron como sistema de referencia un sistema de N electrones que no interaccionan entre ellos moviéndose bajo un potencial externo $v_s(r)$. Este potencial posee la propiedad de que aplicado al sistema genera una función de onda, ψ_s , que tiene la misma densidad que la del sistema real. En este sistema los electrones no interaccionan entre ellos aunque si presentan interacciones coulómbicas con los núcleos. Para este sistema ideal, el método HF es exacto dado que al no haber interacciones electrón-electrón, la aproximación orbital que conduce a las ecuaciones HF proporciona el resultado exacto, el hamiltoniano de este sistema sólo contiene los términos monoeléctronicos:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla^2(i) + \sum_{i=1}^N \hat{v}_s(i) \quad 3.2.19$$

La función de onda exacta es el determinante de Slater:

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} |X_1(1)X_2(2)X_3 \dots X_N(N)| \quad 3.2.20$$

Los orbitales moleculares de este determinante se obtienen por resolución de las ecuaciones de HF:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] X_i = \epsilon_i X_i \quad ; \quad \langle X_i | X_j \rangle = \delta_{ij} \quad 3.2.21$$

La densidad exacta y la energía cinética exacta para este sistema son:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |X_i(\vec{r})|^2 \quad 3.2.22$$

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{oc}} \left\langle X_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| X_i \right\rangle \quad 3.2.23$$

Aplicando la ecuación fundamental de la DFT, que en caso de resolverla daría como solución la densidad (3.2.22):

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = \mu \quad 3.2.24$$

En el sistema real en el que los N electrones interaccionan, la ecuación de la energía tiene la forma:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_n(\vec{r}) d\vec{r} + V_{ee}[\rho] \quad 3.2.25$$

La energía cinética exacta para el sistema real $T[\rho]$ y la correspondiente al sistema de referencia $T_s[\rho]$ son diferentes. La energía cinética exacta se reduce a la ecuación 3.2.23 únicamente en el caso en el que la solución HF sea exacta. De la ecuación 3.2.12 se obtiene la energía:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_n(\vec{r}) d\vec{r} + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad 3.2.26$$

En esta ecuación, $T_s[\rho]$ es la energía cinética de los electrones en un sistema que tiene la misma densidad que la del sistema real, pero en el que las interacciones electrón-electrón están desactivadas. $J[\rho]$ es la energía de repulsión colulómbica y viene dada por:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad 3.2.27$$

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + W_{xc}[\rho] \quad 3.2.28$$

El término $T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$ es la diferencia entre la energía cinética del sistema real y la densidad de referencia y recibe el nombre de energía cinética de correlación, el término $W_{xc}[\rho] = V_{ee}[\rho] - J[\rho]$, es la energía de correlación-intercambio de la parte

electrónica. Estas dos últimas contribuciones, se agrupan en un sólo término que es $E_{xc}[\rho]$ denominada energía de correlación-intercambio total.

En $E_{xc}[\rho]$ están contenidas todas las contribuciones a la energía para las que no tenemos una expresión sencilla en función de la densidad electrónica. En $E_{xc}[\rho]$ encontramos la energía de intercambio, la energía de correlación, la energía cinética necesaria para corregir $T_s[\rho]$ y la corrección a la auto-interacción introducida al calcular la repulsión electrónica a partir de la expresión 3.2.27. $E_{xc}[\rho]$ también puede expresarse como:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} \quad 3.2.29$$

Con lo cual la ecuación de energía de la ecuación 3.2.26 puede expresarse como:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad 3.2.30$$

Aplicando la ecuación fundamental de la DFT queda:

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_n(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \quad 3.2.31$$

Definiendo el potencial de Coulomb:

$$v_n(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 = \phi(\vec{r}) \quad 3.2.32$$

y el potencial de correlación-intercambio:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad 3.2.33$$

llegamos a:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + (\phi(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})) = \mu \quad 3.2.34$$

o bien:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}) = \mu \quad 3.2.35$$

La ecuación a resolver para un sistema de electrones con interacción es la misma que para un sistema de electrones sin interacción sometidos a un potencial $v_{eff}(r)$. Con lo cual, la solución de la ecuación 3.2.24 y 3.2.35 es la misma, cambiando $v_s(r)$ por $v_{eff}(r)$. Las ecuaciones a resolver con:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_n(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}) \quad 3.2.36$$

son:

$$\hat{h}_{ks} \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad 3.2.37$$

$$\hat{h}_{ks} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}); \quad \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad 3.2.38$$

Estas ecuaciones son muy similares a las ecuaciones de HF. Los orbitales que aparecen en la expresión 3.2.37, llamados orbitales Kohn-Sham, permite el cálculo inmediato de la densidad electrónica a partir de:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\chi_i(\vec{r})|^2 \quad 3.2.39$$

Al igual que en el método HF, en el procedimiento de resolución se parte de un conjunto de orbitales moleculares de prueba, $\{\chi_i(\vec{r})\}$, con los que se determina la densidad electrónica utilizando la ecuación 3.2.39. Esta densidad a su vez sirve para poder obtener $v_{eff}(r)$ a partir de la ecuación 3.2.36 y solucionar la ecuación de valores y funciones propias 3.2.37 Este proceso debe repetirse hasta llegar a la convergencia.

Una parte fundamental en la teoría del DFT es la determinación del termino del potencial de intercambio y correlación. La teoría del funcional puede hacer uso de dos aproximaciones al potencial de intercambio-correlación que son la aproximación LDA (Local density approximation) y GGA (Generalized gradient approximation).

3.2.4. -La aproximación LDA

En esta aproximación la energía de intercambio-correlación por partícula $\varepsilon_{xc}[\rho]$, es un funcional que depende exclusivamente de la densidad y ya fue descrita por Kohn y Sham ⁹ cuando formularon su teoría. La aproximación conocida como de densidad local (LDA en el acronismo anglosajón) supone que en cada punto de la molécula o sólido existe una densidad electrónica perfectamente definida asumiendo que un electrón en un punto dado experimenta la misma respuesta por parte de los electrones de los alrededores como si la densidad de los electrones de los alrededores tuviera el mismo valor a través de todo el espacio como en el punto del electrón de referencia.

En la LDA la contribución a la energía de intercambio-correlación de cada volumen infinitesimal en el espacio, dr , se toma como si el espacio se llenase con un gas homogéneo de electrones con la misma densidad, calculándose la energía total de intercambio correlación de una molécula o sólido como la integral de las contribuciones sobre cada elemento de volumen. Con esto la energía de intercambio-correlación en un gas homogéneo de electrones de densidad $\rho(r)$ quedaría:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad 3.2.40$$

El potencial correspondiente de intercambio-correlación $V_{xc}(\mathbf{r})$, entonces tiene la forma:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \left. \frac{d \varepsilon_{xc}(\rho)}{d \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \quad 3.2.41$$

Por lo tanto, lo que se asume es que la energía de intercambio-correlación por electrón en un punto \mathbf{r} de un gas de electrones, $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es igual a la energía de intercambio-correlación por electrón en un gas homogéneo de electrones $\varepsilon_{xc}^{\text{homog}}[\rho(\mathbf{r})]$ que tiene la misma densidad electrónica en el punto \mathbf{r} .

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{xc}^{\text{homog}}[\rho(\mathbf{r})] \quad 3.2.42$$

En esta aproximación, lo que se trata separadamente son las contribuciones a la correlación y al intercambio de la forma:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \quad 3.2.43$$

La parte correspondiente al intercambio, $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$, la cual representa la energía de intercambio de un electrón en un gas de electrones uniforme de una densidad constante, fue propuesta por primera vez por Dirac¹⁰ en el año 1930:

$$E_{x,Dirac}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad 3.2.44$$

donde la constante C_x es:

$$C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad 3.2.45$$

Este funcional fue utilizado junto con el modelo de Thomas-Fermi^{11, 12} en el llamado modelo de Thomas-Fermi-Dirac. Sin embargo, éste no alcanzó mejoras significativas sobre el modelo de Thomas-Fermi original ya que en dicho modelo la

inexactitud es debida a la aproximación del funcional de la energía cinética. Posteriormente Weizsäcker y Slater describieron funcionales LDA aplicadas al modelo de Thomas-Fermi sin lograr mejoras significativas, por lo que hubo que esperar al desarrollo del formalismo del funcional de la densidad en la década de los 60 por parte de Hohenberg, Kohn y Sham, como se ha explicado anteriormente, para llegar a una descripción más correcta de este tipo de funcionales. Sin embargo fue Slater¹³ el que derivó para este modelo la energía de intercambio por partícula, con un $\alpha=2/3$:

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad 3.2.46$$

con lo que:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} dr \quad 3.2.47$$

y:

$$V_x^{LDA}[r] = \frac{\delta(\rho(r)\epsilon_x[\rho])}{\delta\rho(r)} = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad 3.2.48$$

Este método se conoce como el método X_α . Para la energía de correlación por partícula existen varias posibilidades. El método X_α toma $\epsilon_c[\rho]=0$ y $\alpha=2/3$. Existen otras expresiones analíticas más sofisticadas como la obtenida a través de cálculos de Monte-Carlo.¹⁴

Por lo tanto, las correcciones en LDA a la energía de intercambio-correlación debido a las inhomogeneidades en la densidad electrónica de carga en torno a un punto r son ignoradas. Considerando la naturaleza de esta inexactitud puede sorprender el hecho de que los cálculos resulten correctos. Esto puede ser parcialmente debido al hecho de que la LDA da la regla de la suma correcta para el hueco de intercambio-correlación. La cual debe cumplirse por el funcional real y es reproducida en la aproximación LDA.¹⁵

En sentido estricto, la teoría del funcional de la densidad es válida independientemente de la naturaleza del estado fundamental: no magnético o espín polarizado. Sin embargo, esta característica no puede ser explotada. La dependencia del funcional $E[\rho[r]]$ de una densidad escalar da lugar a ecuaciones independientes del espín de Kohn-Sham, donde ninguna información acerca de la densidad de espín puede ser obtenida.

Von Barth y Hedin ¹⁶ ampliaron la teoría funcional de la densidad a sistemas espín polarizados, reemplazando la densidad de la carga $\rho(r)$ por una densidad de carga de espín $\rho_{\sigma}(r)$ $[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)]$ lo que permite, por ejemplo, el estudio de sistemas en presencia de campos magnéticos externos. Así, las ecuaciones de Kohn-Sham spin-polarizadas se pueden deducir de una manera similar como en el caso no polarizado conociéndose a esta aproximación como (LSDA) que substituye al LDA.

El DFT conjuntamente con LDA ha resultado por lo tanto ser una aproximación de gran alcance, por lo que se ha utilizado también en la descripción de sistemas del estado sólido. La LDA deriva del gas homogéneo de electrones y es, en sentido estricto, solamente válida para los sistemas cuyas densidades varían lentamente. Sin embargo, las aplicaciones de LDA han dado buenos resultados más allá de este rango. Hay sin embargo errores sistemáticos en LDA y LSDA. Por ejemplo, tienden a exagerar la fortaleza de los enlaces, sobreestimando la energía de enlace en un 30% aproximadamente. Así, por ejemplo, no son capaces de dar una descripción adecuada de los enlaces metálicos y de predecir, por ejemplo, la estructura correcta del estado fundamental del Fe^{3+} .

3.2.5. -La aproximación GGA

En la aproximación LDA se asume que los efectos de intercambio-correlación son locales y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto. El siguiente paso consiste en introducir gradientes de la densidad en la descripción de los efectos de intercambio-correlación. De esta forma, se tiene en cuenta el valor de la densidad en cada punto y cómo varía esta densidad alrededor de cada punto.

Ya Kohn y Sham propusieron esta forma de mejorar la aproximación al funcional de la densidad LDA, suponiendo que la expresión de energía de intercambio-correlación LDA era el término de orden cero de un desarrollo de Taylor de la densidad electrónica, incluyendo un término adicional al descrito para LDA, (3.2.40), que introduce la información no local de la densidad de carga [GEA (Aproximación en el desarrollo de gradientes)], de forma que la nueva energía de intercambio -correlación quedaba como ⁹:

$$E_{xc}^{GEA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr + \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho^{4/3}(r)} dr \quad 3.2.49$$

Desafortunadamente GEA viola la regla de la conservación de la suma del hueco de intercambio-correlación:

$$\int \rho_{xc}(r, r') d^3r = 1 \quad 3.2.50$$

donde el hueco de intercambio-correlación, $\rho_{xc}(r, r')$, es la probabilidad de encontrar un electrón en r' , si conocemos donde está el otro electrón en r .

Posteriormente basándose en estas ideas se construyó un funcional F_{xc} que sí cumplía con dicha regla y fue lo que se le dio en llamar como aproximación del gradiente generalizado (GGA en el acronismo anglosajón). Esta aproximación es la más comúnmente usada hoy en día y mediante diversas propuestas por algunos autores, tales como: Langreth y Perdew, ¹⁷ Langreth y Mehl, ¹⁸ Perdew y Wang, ¹⁹ Perdew y Becke. ^{20, 21} Una expresión general de esta aproximación puede formularse:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr + \int F_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] dr \quad 3.2.51$$

Perdew y Wang ^{19, 20} proponen un funcional de correlación e intercambio dentro de la aproximación GGA, conocido como Perdew-Wang 86 (PW86). Para calcular el funcional PW86 hay que introducir un “cutoff” o corte en la densidad, por debajo del cual las contribuciones GGA se descartan. Este “cutoff” debe ser determinado de tal

forma que satisfaga la regla de las sumas para los huecos de intercambio y correlación. Para poder solventar esta complicación Perdew y Wang ²² proponen una nueva forma, en el cual no se introduce ningún “cutoff”. ²³ Este nuevo formalismo del GGA es conocido como Perdew-Wang 91 (PW91). Recientemente Perdew, Burke y Ernzerhof ²⁴ propusieron un funcional basado en el anterior pero más general y exacto, conocido por “GGA made simple” ^{25, 26} o PBE, por las siglas de sus autores.

Perdew y Wang ²⁷ construyeron un GGA que satisface la ecuación 3.2.40 junto con otras condiciones exactas con la forma:

$$E_x^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_x^{LDA}(\rho(r)) F(s) dr^3 \quad 3.2.52$$

con $s = |\nabla\rho|/2k_f\rho$ y $k_f = (3\pi^2\rho)^{1/3}$, donde s se conoce con el nombre de gradiente de la densidad reducido.

$$E_c^{GGA}(\rho(r)\alpha, \rho(r)\beta) = \int \rho(r) (\varepsilon_x^{LDA}(\rho(r), \xi(r)) + H(t', \rho(r), \xi(r))) dr^3 \quad 3.2.53$$

con $t = \frac{\nabla\rho}{2\Phi k_s \rho}$ que es el gradiente dimensional; $\phi(\zeta) = \left[(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3} \right] / 2$ que

es el factor de escalado de espín. F y H son determinadas a partir de las condiciones impuestas sobre el hueco de intercambio correlación.

Este funcional llamada PW91 da mejores resultados que el LDA en el estudio del estado fundamental de un sistema. En general con las correcciones GGA se mejoran las geometrías, las frecuencias y las densidades de carga LDA. Se obtienen errores promedio de 6 kcal/mol en tests termoquímicos y funciona razonablemente bien para sistemas con enlaces por puente de hidrógeno, aunque continúa fallando en la descripción de complejos de van der Waals, da volúmenes de equilibrio mejores y energías de cohesión, así como mejora los resultados de las características magnéticas del sistema.

3.2.6.-El funcional PBE

En este trabajo se utiliza la aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) de la densidad, ya que las características que presentan nuestros sólidos hacen necesario incluir el gradiente de la densidad en la funcional de intercambio (X) y correlación (C). Para ello se utiliza una modificación del funcional PW91²⁷; propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)²⁴. En el PBE, como en todos los funcionales de intercambio correlación, el intercambio y la correlación se tratan separadamente:

$$PBE_{XC} = PBE_X + PBE_C \quad 3.2.54$$

3.2.6.1.- PBE de intercambio

El funcional de intercambio depende de la densidad (ρ), de una función de ésta y de una función de cambio propiamente dicha, dependiente del gradiente de la densidad:

$$PBE_X = \int \rho \varepsilon_X^{unif}(\rho) F_X(s) dr^3 \quad 3.2.55$$

Donde s es el gradiente de la densidad reducido, definido en la página 65 .

Esta función PBE de intercambio tiene que cumplir las siguientes condiciones:

- i) $F_X(0) = 1$, en el tiene en cuenta el límite de gas homogéneo.
- ii) $PBE_X(\rho_\alpha \rho_\beta) = (PBE(2\rho_\alpha) + PBE(2\rho_\beta))/2$
- iii) Para pequeñas variaciones de la densidad, cuando $s \rightarrow 0$, la aproximación LDA, da muy buenos resultados, para aproximarnos a los buenos valores de la LDA:

$$F_X(s) = 1 + \mu s^2$$

Donde $\mu = 0,21951$, que es el mismo que aparece en el término de correlación eliminándolo.

iv) $PBE_X(\rho_\alpha, \rho_\beta) \geq PBE_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta)$ se utiliza la siguiente expresión:

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu \frac{s^2}{\kappa}}$$

$\kappa = 0,804$, que cumple con esta y la condición anterior.

3.2.6.2. - PBE de correlación

La expresión para el GGA de correlación es:

$$E_c^{PBE}(\rho) = \int d^3r \rho [\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad 3.2.56$$

Donde r_s es el radio de la esfera, cuyo volumen es el volumen efectivo que ocupa un electrón.

$$\rho = \frac{3}{4\pi r_s^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad 3.2.57$$

La densidad de gradiente adimensional viene dado por²⁷.

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2\phi k_s \rho} \quad 3.2.58$$

El factor para el escalado de espín es²⁸:

$$\phi(\zeta) = \frac{\left[(1+\zeta)^{\frac{2}{3}} + (1-\zeta)^{\frac{2}{3}} \right]}{2} \quad 3.2.59$$

y k_s es el número de onda del apantallamiento de Thomas-Fermi: $k_s = \sqrt{\frac{4k_f}{\pi a_0}}$;

$$a_0 = \hbar^2 / me^2.$$

Las contribuciones al gradiente a la funcional H cumplen tres condiciones:

- i) Cuando $t \rightarrow 0$ H está dada por expansiones al gradiente de segundo orden²⁸.

$$H = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \beta \phi^3 t^2; \beta = 0.066725$$

- ii) Cuando $t \rightarrow \infty$

$$H = -\varepsilon_c^{unif}$$

lo que implica que la funcional (3.2.56) se anule.

- iii) Se escala uniformemente al límite de la densidad alta:

$$\rho(r) \rightarrow \lambda^3 \rho(\lambda r) \text{ y } \lambda \rightarrow \infty, \text{ con lo cual } r_s \rightarrow 0$$

se obtiene que

$$H \rightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln t^2$$

Utilizando como fórmula global

$$H = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}; \gamma = 0.031091 \quad 3.2.60$$

donde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ \frac{-\varepsilon_c^{unif}}{\left(\frac{\gamma \phi^3 e^2}{a_0}\right)} \right\} - 1 \right]^{-1} \quad 3.2.61$$

donde H satisface las tres condiciones anteriores.

La función H inicia desde $t \rightarrow 0$ (i), y crece monótonamente hasta el límite $t \rightarrow \infty$ (ii), tal que $E_c^{PBE} \leq 0$, H aparece en uno de los dos términos de la energía de correlación de PW91, pero con $\gamma = 0.025$. $E_c^{PBE}_{CX}$ suministra valores muy cercanos a los de PW91.

Bajo el escalado uniforme en el límite de densidades elevadas, E_c^{GGA} tiende a

$$-\frac{e^2}{a_0} \int d^3r \rho \gamma \phi^3 \ln \left[1 + \frac{1}{\frac{\chi s^2}{\phi^2} + \left(\frac{\chi s^2}{\phi^2}\right)^2} \right] \quad 3.2.62$$

donde $s = \frac{|\nabla_n|}{2k_f \rho} = \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\phi t}{c}$ que es otro gradiente de la densidad adimensional.

$c \cong 1.2277$, $\chi \cong 0.72161$.

3.3.-LA TEORÍA DEL PSEUDOPOTENCIAL

Al resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema formado por átomos se consideran tres tipos de partículas como constituyentes de los átomos con propiedades bastante distintas entre si: los núcleos, los electrones internos y los electrones de valencia. Los electrones de valencia son los principales responsables del enlace químico y están localizados en las capas más externas del átomo. Por el contrario, los electrones internos se comportan como si fueran inertes, es decir, el estado de estos electrones prácticamente no se ve alterado cuando el átomo aislado es introducido en un sistema diferente, al estar estos localizados en las capas más profundas del átomo. La teoría del pseudopotencial²⁹ hace uso de estas ideas, reemplazar el potencial V que describe el sistema atómico de los electrones de valencia, por un pseudopotencial V_{ps} , el cual es mucho más suave que el potencial original, dentro de la pequeña región de core

alrededor del núcleo mientras que reproduce éste fuera de dicha región, Figura 3.3.1, y no tener en cuenta los electrones de core.

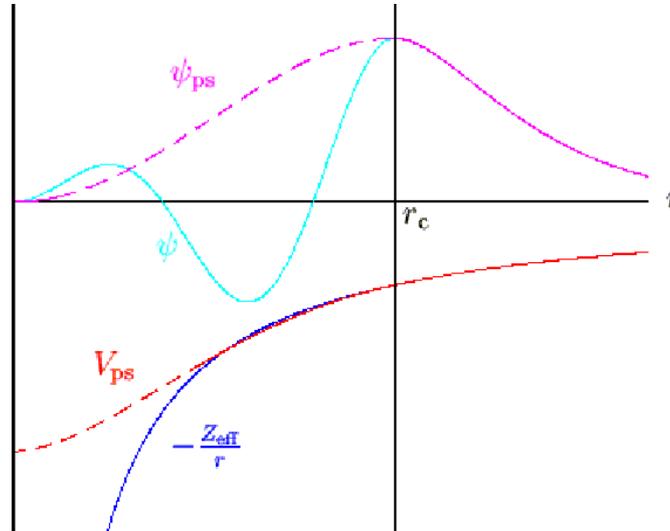


Figura 3.3.1 Función de onda y potencial de un electrón real (línea continua) y pseudofunción y pseudopotencial de un pseudoelectrón (línea discontinua).

Además, los electrones de valencia vienen descritos por pseudofunciones de onda, definidas igualmente con una forma más suave que la función de onda original ψ_{ps} ³⁰ como se muestra en la Figura 3.3.1.

En la Figura 3.3.1 se observa cómo la función de onda de valencia oscila muy rápidamente en la región ocupada por los electrones de core debido a la existencia de un fuerte potencial iónico, lo que provoca que las funciones de onda de valencia oscilen fuertemente en la región ocupada por los electrones de core. Este fenómeno induce que la energía cinética de los mismos en dicha región se contraponga a la energía potencial debida al fuerte potencial coulombiano existente en la región de core, implicación no obstante debida al principio de exclusión de Pauli. Es por eso que los electrones de valencia están mucho más débilmente enlazados que los electrones de core.

El pseudopotencial debe ser construido idealmente, de forma que sus propiedades de scattering y cambios de fase para la pseudofunción de onda sean idénticas a las propiedades de scattering y las funciones de onda de los electrones de

valencia, de forma que la pseudofunción de onda no presente nodos radiales en la región de core. Esta condición debe ser revisada antes de generar el pseudopotencial pues es posible que en el cálculo se introduzcan estados no-físicos, también llamados estados espúreos.

La explicación a todo esto la encontramos en las características que debe cumplir el pseudopotencial. Hamann, Schlüter y Chiang ³¹ en una definición de pseudopotenciales conservadores de la norma, presentan las siguientes características.

- a) Los valores propios de los pseudo-electrones deben ser iguales que los valores propios de los electrones de valencia obtenidos de la función de onda atómica.
- b) La pseudofunción de onda y la real deben ser coincidentes más allá de un cierto valor límite definido como radio de corte r_c .
- c) La carga de los electrones de core calculada con la pseudofunción de onda debe ser la misma que la calculada con la función de onda original. A esta propiedad se la conoce como conservación de la norma.
- d) La derivada logarítmica de la pseudofunción de onda y la función de onda del sistema real así como sus primeras derivadas energéticas deben coincidir para valores $r > r_c$. Lo que implica que las pseudofunciones de onda deben ser continuas dentro de la región entre el valor cero y el radio de corte, así como su primera y segunda derivada. No debiendo oscilar en dicha región.

Las propiedades c) y d) son cruciales para una óptima transferibilidad, es decir, que el pseudopotencial sea válido para los diferentes sólidos en los que se encuentre ese átomo. Se dirá entonces que es transferible.

La propiedad d) garantiza que las características de scattering se reproduzcan con un mínimo error, esto implica que las propiedades de scattering de la pseudofunción de onda sean las mismas que la de la función de onda propiamente dicha con los electrones de core y valencia. En general, esta propiedad es diferente para cada

componente del momento angular de la función de onda de valencia, por lo tanto, el pseudopotencial debe ser dependiente del momento angular. A los pseudopotenciales con dependencia del momento angular se les llama pseudopotenciales no-locales. Existen otros métodos como el de la aproximación de ondas planas ortogonalizadas,³² que son menos utilizados que los pseudopotenciales conservadores de la norma.³¹

Una descripción más detallada de la conservación del scattering la encontramos en la referencia.³³ Un pseudopotencial se define entonces como el potencial que cambia de forma de la pseudofunción de onda radial y hace que no tenga nodos y así, el potencial no tenga estados de core. Siendo el efecto del scattering de este potencial el mismo que el del potencial original.

La naturaleza no local del pseudopotencial se exhibe por la caracterización de diferentes estados de momento angular que son dispersados diferentemente. Un pseudopotencial que utiliza el mismo potencial V_l para todas las componentes del momento angular l se le conoce como de tipo local. Un pseudopotencial local es función de la distancia de los núcleos.

Como se ha comentado brevemente, una condición para que un pseudopotencial sea bueno es que reproduzca la derivada logarítmica de la función de onda y , por lo tanto, el cambio de fase del átomo aislado. Así la variación de esta cantidad con respecto a la energía debe ser la misma en primer orden para el pseudopotencial y para el potencial real, condición c). Esto redundará igualmente en una mayor transferibilidad del mismo.^{34, 35}

La condición b) que implica que la pseudofunción de onda y y la real sean coincidentes más allá del radio de corte r_c se logra generando pseudopotenciales que usan un potencial diferente para cada una de las componentes del momento angular del pseudopotencial. A este tipo de pseudopotenciales se les conoce como pseudopotenciales de tipo no-local que conservan la norma. Siendo los de este tipo, los más transferibles ya que son los que mejor describen las propiedades de scattering de cualquier átomo en una variedad muy diversa de entornos.

Destacar por último que, aunque los pseudopotenciales se utilizan en cálculos moleculares, su mayor y más reciente difusión se encuentra entre los cálculos de estado sólido. Así pues nos referiremos a dichos sistemas en el uso de pseudopotenciales a lo largo del presente trabajo.

3.3.1.-Generación de pseudopotenciales

La generación de pseudopotenciales, dada su gran utilidad, ha sido objeto de numerosos estudios, algunos ejemplos los encontramos en las referencias.^{36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44} En general el método usual para generar un pseudopotencial consiste en determinar primero los valores propios de todos los electrones de un átomo utilizando la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \Psi_{Atot} = \varepsilon_l \Psi_{Atot} \quad 3.3.1$$

donde Ψ_{Atot} es la función de onda para todos los electrones del sistema con componente del momento angular l . Esto es, efectuar un cálculo conocido como “todos los electrones” (en la terminología anglosajona all-electron) sobre el átomo aislado en su estado fundamental y algunos estados excitados.

Con la condición de que es necesario que fuera de la región de core la pseudofunción de onda y la función de onda sean idénticas y que ambas funciones de onda generen idénticas densidades de carga, se deben satisfacer las ecuaciones⁴⁵:

$$\int_0^{r_c} \psi_{AE}^*(r) \psi_{AE}(r) dr = \int_0^{r_c} \psi_{ps}^*(r) \psi_{ps}(r) dr \quad 3.3.2$$

donde $\psi_{AE}(r)$, es la función de onda electrónica y $\psi_{ps}(r)$, la pseudofunción de onda. Así, a través de este cálculo obtenemos los valores propios de los electrones de valencia y las funciones de onda de los mismos del átomo en cuestión. A continuación se ajustan los parámetros para el cálculo del pseudoátomo con el mismo tipo de cálculo que en el caso de todos los electrones “all-electron”. Los valores propios de valencia son

idénticos en la ecuación de Schrödinger pero con una pseudofunción de onda parametrizada de la forma ⁴⁶:

$$\psi_{ps} = r^{l+1} e^{\rho(r)} \quad 3.3.3$$

$$\rho(r) = \sum_{i=0}^{12} \lambda_i r^i \quad \forall i \text{ par} \quad 3.3.4$$

obteniéndose los parámetros λ_i que son los parámetros que se obtienen como consecuencia de que el pseudopotencial cumple las condiciones requeridas anteriormente: esto es sobre todo que las pseudofunciones de onda de valencia y los pseudovalores propios sean iguales a las funciones de onda y valores propios en las regiones por encima del radio de corte r_c .

El pseudopotencial se construye en el caso de que se esté empleando funcionales de la densidad por inversión directa de las ecuaciones de Kohn-Sham con la pseudofunción de onda ψ_{ps} .

3.3.2. -La corrección de core parcial (pseudopotenciales)

Aunque la energía de intercambio correlación E_{xc} es un funcional no lineal de la densidad total de electrones $\rho(r)$, la "linealización" de las contribuciones de core-valencia es normalmente una de las aproximaciones dentro de la teoría del pseudopotencial más adecuadas para cálculos dentro del funcional de la densidad, tanto LDA como GGA. ⁴⁷ No obstante, a veces se requiere una cantidad explícita de no linealidad de core-valencia de la energía de intercambio-correlación E_{xc} , en estudios que involucran a átomos alcalinos y algunos metales de transición. Lo cual viene acompañado por la dependencia de E_{xc} y V_{xc} de la densidad electrónica total, ya que se añade la densidad de core atómica a la densidad de valencia en el argumento del cálculo de la energía de intercambio-correlación E_{xc} . Mejor que emplear toda la densidad de

core atómica, es suficiente con añadir la llamada densidad de core parcial $\rho_o^{pc}(r)$, Louis y col.⁴⁸ proponen abordar este problema bajo el formalismo del funcional de la densidad incluyendo dentro del potencial efectivo un término de corrección de core parcial el cual lleva asociado una densidad parcial, de core ρ_o^{pc} , quedando el potencial efectivo dentro de la teoría del pseudopotenciales con el formalismo del funcional de la densidad "ecuaciones de Kohn-Sham" como:

$$V_{eff,i}(r) = V_i[\rho_o, r] + \int d r' \frac{\rho^v(r')}{|r - r'|} + V_{xc}[\rho_o^{pc} + \rho^v, r] \quad 3.3.5$$

de esta forma ahora la energía de Kohn-Sham cambia para incorporar el pseudopotencial y la densidad de core parcial:

$$E_{tot}^{ps}[\rho] = \sum_i^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d r d r' \frac{\rho^v(r) \rho^v(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho^v + \rho_o^{pc}] - \int d r V_{xc}(\rho^v + \rho_o^{pc}, r) \rho^v(r) \quad 3.3.6$$

3.4.- ORBITALES ATÓMICOS NUMÉRICOS

La descripción de los orbitales moleculares en átomos y moléculas, se hace mediante un conjunto de orbitales de base que pueden ser de tipo: exponencial, gaussiano, polinomial, ondas planas etc. Para escoger un conjunto de base se deben considerar dos condiciones: 1) deben desarrollarse de acuerdo con la física del problema, esta condición sugiere el uso de funciones exponenciales localizadas en los núcleos. 2) escoger funciones que faciliten los cálculos para todas las integrales requeridas. Con lo cual es importante escoger funciones de base localizadas en el núcleo. Por ejemplo las funciones de tipo Gaussiano son computacionalmente más fáciles, sin embargo, no describe bien la estructura electrónica. Cada orbital molecular se expande en términos de funciones de base, convencionalmente llamados orbitales atómicos (LCAO, combinación lineal de orbitales atómicos).⁴⁹

En sistemas de gran tamaño (sólidos o moléculas), el conjunto de bases puede ser obtenido con métodos periódicos que utilizan la DFT con ondas planas o

mediante los métodos ab-initio en los que se utilizan las bases atómicas, algunos programas de cálculo que utilizan orbitales atómicos son CRISTAL o SIESTA.

El incremento del esfuerzo computacional en la simulación a primeros principios de sistemas complejos y de gran tamaño (sólidos y moléculas), lleva al desarrollo de métodos de escalado lineal $O(N)$, ya que el requerimiento computacional se escala linealmente con el número de átomos de la celda simulada. Para el escalado lineal es importante la localización de las bases. Los orbitales atómicos ofrecen un conjunto de bases eficientes con rangos localizados, además, el número de funciones de base necesarias es usualmente muy pequeña, el precio que se paga por esta eficiencia es la falta en la convergencia sistemática, con lo cual el rango de la convergencia depende del incremento de la base.

La máxima eficacia se consigue al escoger orbitales que permitan la convergencia con pequeños rangos de localización y pocos orbitales. Para funciones de onda atómica la optimización se hace sobre la forma radial. Los orbitales tipo Gaussiano se proponen para el escalado lineal,^{50, 51} se necesitan muchas gaussianas o un amplio rango de localización. Los orbitales atómicos numéricos (NAO's) son más flexibles al respecto. Se han propuesto diferentes ideas en el contexto del "tight-binding", especialmente sobre bases mínimas (simple ζ) que se obtienen con autofunciones de átomos aislados confinados dentro de un potencial esférico^{52, 53, 54} o directamente modificando las autofunciones de los átomos.^{55 53} Estos esquemas dan orbitales localizados. Un mejor esquema que se basa en la múltiple ζ fue propuesto basándose en la idea de la valencia desdoblada de la química cuántica,^{56, 57} pero adaptada a la localización NAO's.⁵⁸

El punto de inicio de los orbitales atómicos que conforman el conjunto de bases utilizado en los NAO's es la solución del hamiltoniano Kohn-Sham para pseudo-átomos aislados, resolviéndolo en una malla radial con la misma aproximación para sólidos o moléculas. Los rasgos principales de un conjunto de base de orbitales atómicos son: **el tamaño** (número de orbitales por átomo), **el rango** (el radio de corte de los orbitales) y **la forma radial**.

Con respecto al número de orbitales por átomo, para la estricta localización de NAO's se utiliza la extensión de valencia desdoblada⁵⁸ que se emplea

con éxito en una gran variedad de sistemas. El método consiste en completar cada orbital de base con una nueva función de base que reproduzca exactamente el extremo del orbital original a partir de un radio dado hacia fuera r_m . La parte interna se suaviza hacia el origen como $r^l(a - br^2)$, donde a y b se escogen para asegurar la continuidad de la función y de la derivada de r_m . La flexibilidad angular se obtiene adicionando capas de elevado momento angular, esto proceso se conoce polarización de orbitales, este proceso ha sido descrito anteriormente para Gaussian^{56,57} y NAO's.⁵⁸

Con respecto al radio de corte de los orbitales, estrictamente los orbitales localizados (cero a partir de un radio de corte) son usados con el fin de obtener el hamiltoniano y la matriz de solapamiento con pocos electrones para el escalado lineal. La alternativa tradicional se basa en despreciar las interacciones cuando van más allá de un cierto umbral o cuando los átomos están muy alejados. Para rangos largos o bajo umbral ambos esquemas son esencialmente equivalentes, la diferencia en el desarrollo a cortos rangos es cuando la aproximación de localización tiene la ventaja de permanecer en el espacio de Hilbert del desarrollo de la base, sigue siendo variacional, sin importar como de corto sea el rango. Para hacer bases de orbitales estrictamente localizados, el problema es encontrar un balance y un camino sistemático para definir todos los radios de corte, ya que la exactitud y la eficiencia computacional depende de estos.

La forma: Dentro de la aproximación de los pseudopotenciales es importante cuidar la consistencia entre el pseudopotencial y la forma de los orbitales pseudoatomicos en la región del core, este es un requisito importante para que sean usados como orbitales de base, las soluciones del mismo pseudopotencial es el átomo libre. La forma de los orbitales depende del extremo del radio de corte, imponiendo la localización.⁵²

Otro problema se relaciona con la definición de las bases considerando los átomos libres, ya que los átomos libres presentan orbitales extremadamente extendidos esta problemática se refleja en la ineficiencia en los cálculos de materia condensada. Estos dos problemas pueden ser solucionados simultáneamente, adicionando un potencial de confinamiento suave para el Hamiltoniano atómico usado para generar los orbitales de base.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Car R; Parrinello M; *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- ² Kubicki J. D. Bleam W.F; “cms Workshop lectures”, vol 12,14 (2003).
- ³ Silvi B; D' Arco P., “Modelling of Minerals on Silicated Materials”, vol. 15, Kluwer Academic Publishers (1997).
- ⁴ Cygan R. T; Kubicki J. D; *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **42**, 'Molecular Modeling Theory', Rosso J. J & Ribbe P. H. Ed., U.S.A. (2001).
- ⁵ Born, M; Oppenheimer, J.R., *Annal. Physik.*, **84**, 457 (1927).
- ⁶ Szabo, A., Ostlund, N. S., “Modern Quantum Chemistry”. McGraw-Hill, New York, (1982).
- ⁷ Parr, R.G; Yang, W.(1989); “Density Functional Theory of Atoms and Molecules”, Oxford University Press, New York.
- ⁸ Hohenberg, P., Khon, W., *Phys. Rev.*, **136**, 864B (1964).
- ⁹ Khon,W., Sham, L.J., *Phys. Rev.*, **140**, 1133A (1965).
- ¹⁰ Dirac. P. A. M., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **26**, 376 (1930).
- ¹¹ Thomas, L. H., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1926).
- ¹² Fermi, E., *Z. Physik.*, **48**, 73 (1928).
- ¹³ Slater, J. C. Quantum Theory of Molecules and Solids, Volume 4, The Self-consistent field for molecules and solids, McGraw-Hill, New York (1974).
- ¹⁴ Ceperley, D., Alder, B. J., *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 4264 (1980).
- ¹⁵ Jones, R. O., Gunnarsson. O., *Rev. Mod. Phys.*, **61** (3), 689 (1989).
- ¹⁶ Von Barth, U., Hedin, L., *J. Phys. C*, **5**, 1629 (1972).
- ¹⁷ Langreth D.C; Perdew J.P; *Phys. Rev. B*, **21**, 5469 (1980).
- ¹⁸ Langreth D.C; Mehl M. J; *Phys. Rev. B*, **28**, 1809 (1983).
- ¹⁹ Perdew J.P; Wang Y; *Phys. Rev. B*, **33**, 8800 (1986).
- ²⁰ Perdew J.P; *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986).
- ²¹ Becke A.D; *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).
- ²² Perdew J.P; Wang Y; *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992).
- ²³ Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, M.R., Pederson, M.A., Singh, D.J.,

- Fiolhais, C., *Phys. Rev. B*, **46**, 6671 (1992).
- ²⁴ Perdew J.P; Burke K; Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ²⁵ Perdew J.P; Burke K; Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- ²⁶ Perdew J.P; Burke K; Wang Y; *Phys. Rev. B.* **54**, 16533 (1996).
- ²⁷ Perdew J.P; “In Electronic Structure of Solid “; Edit Ziensche P. and Eschring H. (1991).
- ²⁸ Langreth D.C; Perdew J.P; *Phys. Rev. B*, **2**, 5469 (1980).
- ²⁹ Yin,M.T., Cohen, M.L., *Phys. Rev. B* **25**, 7403 (1982).
- ³⁰ Lin, J. S., Qteish, A., Payne, M. C., Heine, V., *Phys. Rev. B*, **47** (1993).
- ³¹ Hamann, D. R., Schlüter, M., Chiang, C., *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1494 (1979).
- ³² Herring, C., *Phys. Rev.*, **57**, 1169 (1940).
- ³³ Schiff, L. I., *Quantum Mechanics*, chap. 5, p. 116 (McGraw-Hill, Singapore, 1968), 3rd edn.
- ³⁴ Teter, M., *Phys. Rev. B*, **48**, 5031 (1993).
- ³⁵ Filippetti, A., Vanderbilt, D., Zhong, W., Cai, Y., Bachelet, G. B., *Phys. Rev. B*, **52**, 11793 (1995).
- ³⁶ Redondo, A., Goddard, W. A., McGill, T. C., *Phys. Rev. B*, **15**, 5038 (1977).
- ³⁷ Hamann, D. R., Schlüter, M., Chiang, C., *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494 (1979).
- ³⁸ Zunger, A., Cohen, M. L., *Phys. Rev. B*, **20**, 4082 (1979).
- ³⁹ Kerker. G. P., *J. Phys. C*, **13**, L189 (1980).
- ⁴⁰ Bachelet, G. B., Hamann, D. R., Schlüter, M., *Phys. Rev. B*, **26**, 4199 (1982).
- ⁴¹ Hamann, D. R., *Phys. Rev. B*, **40**, 2980 (1989).
- ⁴² Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E., Joannopoulos, J. D., *Phys. Rev. B*, **41**, 1227 (1990).
- ⁴³ Troullier, N., Martins, J. L., *Phys. Rev. B*, **43**, 1993 (1991).
- ⁴⁴ Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).
- ⁴⁵ Payne, M. C., Teter, M. P., Allen, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. D., *Rev. Mod. Phys.*, **64**:1045 (1992).
- ⁴⁶ Troullier N; Martins J. L ; *Phys. Rev. B*, **43**, 1993, (1991).

- ⁴⁷ Fuchs, M., Bockstedte, M., Phelke, E., Scheffler, M., Phys. Rev. B, **57**, 2134 (1998).
- ⁴⁸ Louie, S. G., Froyen, S., Cohen, M. L., Phys. Rev. B, **26**,1738 (1982).
- ⁴⁹ Jensen F., “Introduction to Computational Chemistry”; Wiley; England (1999).
- ⁵⁰ White C.; Johnson B.; Gill P.; Head-Gordon M.; Chem. Phys. Lett. **230**, 8, (1994).
- ⁵¹ Lippert G.; Hutter J.; Parrinelo M.; Mol. Phys. **92**, 477 (1997).
- ⁵² Sankey F. O.; Niklewski D. J.; Phys. Rev. B **40**, 3979 (1989).
- ⁵³ Porezag D.; Frauenheim Th.; Köhler Th.; Seifert G.; Kaschner R.; Phys. Rev. B **51**, 12 947 (1995).
- ⁵⁴ Horsfield A.P.; Phys. Rev. B **56**,6594 (1997).
- ⁵⁵ Kenny S. D.; Horsfield A. P.; Fujitani H.; Phys. Rev. B **62**, 4899 (2000).
- ⁵⁶ Huzinaga S.; Comput. Phys. Rep. **2**, 279 (1985).
- ⁵⁷ Poirier R.; Kari R.; Csizmadia R.; Handbook of Gaussian Basis Sets; Elsevier Science; Amsterdam; 1985.
- ⁵⁸ Artacho E.; Sánchez-Portal D., Ordejon P.; García A.; Soler J. M.; Phys. Status Solidi B **215**, 809 (1999).

Capítulo 4

Metodología

Computacional

4.-METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

El estudio a nivel teórico de los minerales de la arcilla puede realizarse utilizando dos tipos de modelos: el modelo molecular (cluster) o el modelo periódico, los cuales serán descritos posteriormente. El modelo molecular tiene limitaciones respecto al modelo periódico ya que se basa en modelos localizados. Existen estudios previos en los cuales se utiliza ambos tipos de modelos.^{1, 2} Sin embargo, en este trabajo se recurre al modelo periódico ya que describe adecuadamente la estructura cristalina mediante el uso de las condiciones periódicas de contorno, que hacen que la estructura mínima ya sea celda primitiva, celda unidad o supercelda se repita periódicamente en el espacio tridimensional teniendo en cuenta los parámetros de la red cristalina. La representación de los sistemas cristalinos tienen como base la celda unidad.

Como ya mencionamos a lo largo de los anteriores capítulos los minerales que se estudian se encuentran en la clasificación de filosilicatos 2:1 dioctaédricos, con diferentes substituciones isomórficas de cationes, además, se estudian con los dos tipos de configuraciones (vacantes en *cis* y *trans*). Se han optimizado las estructuras partiendo de datos cristalográficos experimentales de la pirofilita^{3,4} y donde no existen datos experimentales a partir de las coordenadas atómicas, cuyas geometrías se obtuvieron de los modelos propuestos por Tsipursky y Drits,⁵ basados en análisis de difracción de electrones sobre esmectitas dioctaédricas. Las posiciones experimentales de los hidrógenos octaédricos de las diferentes estructuras (esmectita, ilita y pirofilita) fueron tomadas de los trabajos de Giese.⁶ No obstante, a partir de estas estructuras base, se realizó un proceso de optimización de la geometría cristalina, en el que varias distancias, ángulos de enlace y parámetros cristalinos.

Para la optimización de dichas estructuras se utilizó el programa **SIESTA** (versión 1.1); para el estudio de las frecuencias de vibración de los grupos OH se utilizó el programa implementado en el **SIESTA** conocido como **VIBRA**. Posteriormente, se detallarán algunos aspectos del programa **SIESTA** y **VIBRA**. La visualización de las estructuras se hizo con el paquete de visualización conocido como **CERIUS2**. Para la visualización de las frecuencias de los grupos OH se recurrió al programa **MOLDEN**.

Debido a la complejidad de la celda unidad y a la cantidad de estructuras vacante en *cis* y *trans*, para el análisis de los parámetros cristalográficos (distancias de enlace, grosores de cada una de las capas, corrugación, etc), las interacciones puente de hidrógeno y el análisis de los modos normales, fue necesario hacer programas en lenguaje *Fortran 77/90*^{7,8} que permitieran agilizar y disminuir los errores al momento de visualizar y medir cada uno de los parámetros.

4.1.-MODELOS EN EL ESTADO SÓLIDO

La rigidez de la red cristalina de los sólidos y de sus superficies facilita enormemente la construcción de modelos, una aproximación al estudio del sólido consiste en reducir el sólido a un pequeño número de átomos, que representen de un modo más o menos adecuado la región del sólido que uno quiere estudiar. Esta es la base de los modelos finitos o modelos de *cluster*. Los modelos finitos explotan la rigidez del sólido y no su orden a largo alcance, con lo cual podemos aplicarlos a sólidos, superficies regulares y sistemas amorfos. La existencia de orden a largo alcance conlleva una determinada simetría traslacional, de la cual es posible sacar partido para simplificar la resolución de ecuaciones que definen el sistema electrónico, de manera análoga a la utilizada en los cálculos moleculares. La utilización de la simetría traslacional, o periodicidad, da lugar a los métodos periódicos utilizados en física del estado sólido.

4.1.1.-El modelo finito

Consiste en aislar una serie de átomos del cristal, ignorando, en principio, el resto del sistema. Esta elección tiene ventajas e inconvenientes. Una ventaja indiscutible de los modelos finitos frente a otras opciones propias de la física del estado sólido, es la de permitir utilizar cualquier método de la química cuántica, como son los métodos basados en la función de onda o en la teoría del funcional de la densidad, de manera indistinta, con lo cual se pueden estudiar tanto estados fundamentales como electrónicos excitados, con la restricción de que el carácter físico de estos estados es local, también se pueden estudiar la espectroscopia de niveles de core en todo tipo de materiales, las

transiciones ópticas de tipo d-d y las interacciones magnéticas en sólidos iónicos que contienen metales de transición, todo ello con carácter local. El mayor inconveniente de estos modelos es en sí el carácter finito con los posibles efectos de borde. Con lo cual la máxima dificultad que aparece en la construcción de los modelos finitos es la de minimizar los efectos debidos a los bordes del modelo que interfieren en las conclusiones que se derivan en la utilización del mismo.

4.1.2. -El modelo periódico

Un sólido es un sistema macroscópico que contiene un número infinito de átomos. Se podría considerar un sólido como una molécula muy grande y despreciar los efectos superficiales. Sin embargo, la existencia de periodicidad y su explotación como elemento de simetría permite la consideración de un sólido como tal y estudiar algunas propiedades que no tienen carácter local, sino que se fundamentan en la naturaleza del sistema como entidad macroscópica.⁹

4.2. -EL PROGRAMA SIESTA

El programa *SIESTA* (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) es un programa de cálculo de estructuras electrónicas basado en la metodología ab-initio y DFT. Además este programa nos permite realizar simulaciones de dinámica molecular de moléculas y sólidos, basado en la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) y de escalado lineal. En la parte correspondiente a la DFT utiliza las aproximaciones de la densidad local (LDA) o gradientes generalizados (GGA), que incluye polarización de espín, colineal y no colineal. Se ha elegido la aproximación GGA ya que para cálculos de estados fundamentales donde consigue una mayor exactitud en propiedades tales como volúmenes de equilibrio, energías de cohesión y mejoras en la descripción de otras propiedades.

La implementación de la teoría del funcional de la densidad dentro del teorema de Bloch, permite el estudio de sistemas periódicos, lo cual implica que la función de onda del sistema, descrita a través de ondas planas, cumpla dicho teorema y resulte

válida para dicho propósito. No obstante, la descripción de la función de onda para un sistema periódico es posible darla igualmente mediante el empleo de LCAO, en principio utilizado para el estudio de moléculas a través de la metodología ab-initio. Otro programa que utiliza la aproximación LCAO es el "CRYSTAL",¹⁰ en el cual se pueden construir las funciones de base por medio de gaussianas para describir sistemas periódicos a través del funcional de la densidad. No obstante, el mayor problema en la implementación de esos métodos es que, en general, el coste computacional crece como N^3 [$O(N^3)$], siendo N el número de átomos. Este hecho hace muy difícil el estudio de sistemas grandes (cientos de átomos). De ahí que sea tan importante desarrollar métodos que se escalen linealmente en relación al tamaño del sistema, métodos conocidos por el nombre de orden- N , $O(N)$.^{11, 12} Precisamente el escalado lineal $O(N)$ de un sistema consiste en lograr que el tiempo computacional sea proporcional al número de átomos, parecido a lo que se hace en mecánica clásica con potenciales de alcance finito. Sánchez-Portal y colaboradores¹³ describieron en el año 1997 una aproximación para representar cálculos dentro de la teoría del funcional de la densidad que escalan linealmente con el tamaño del sistema, siendo válida dicha aproximación tanto para el estudio de sistemas moleculares como sólidos periódicos.

Este método permite hacer cálculos ab-initio de sistemas constituidos desde algunos átomos hasta cientos de ellos en pequeñas estaciones de trabajo. Basado en la aproximación LCAO con funciones de base del tipo:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} c_{i\mu} |\phi_{\mu}\rangle \quad 4.1$$

Se emplea la teoría del pseudopotencial que en este caso se utilizan los que conservan la norma tipo Troullier y Martins,¹⁴ los cuales pueden incluir efectos escalares relativistas y correcciones no lineales de core.¹⁵ Como ya mencionamos en el anterior capítulo una de las principales características del pseudopotencial es que deben ser pseudoorbitales atómicos localizados como bases. Para tener un rango finito en los elementos de matriz, utilizar orbitales de base confinados, esto es, orbitales que son cero mas allá de un cierto radio.

4.3.-EL PROGRAMA VIBRA

El programa *SIESTA* incluye una serie de paquetes o programas que nos permiten calcular algunas propiedades del cristal, como es el caso de las frecuencias de vibración de la red cristalina también conocido como cálculo de fonones. El paquete *VIBRA* permite el cálculo de fonones en el punto gamma Γ y en cualquier otro punto de la zona de Brillouin, lo que permite el cálculo de fonones en celdas unidad. Se entiende por zona de Brillouin a la celda primitiva de Wigner-Seitz en la red recíproca y es de gran importancia la primera zona de Brillouin ya que los niveles de energía permitidos dentro de esta zona están directamente relacionados con las propiedades eléctricas del material.

En el cálculo de las vibraciones de la red, a los modos de vibración normal de los átomos en la red cristalina de forma colectiva se denominan fonones, los cuales derivan de un cálculo directo de la matriz de constantes de fuerza. El programa *SIESTA* calcula dicha matriz a través del movimiento de los átomos bajo pequeños desplazamientos finitos desde sus posiciones de equilibrio en cada una de las direcciones del espacio y en cada sentido, un movimiento por paso, para determinar la fuerza resultante sobre cada átomo. Una vez hecho esto las frecuencias de los fonones derivan a través de los valores propios de la matriz dinámica, ecuación 4.2, que es lo que hace el programa *VIBRA* de la forma:

$$(D - \omega^2 I)C = 0 \quad 4.2$$

donde $D_{\alpha\beta} (M_\alpha M_\beta)^{-1/2} = (\partial^2 E / \partial R_\alpha \partial R_\beta)$, donde I es la matriz unidad. La energía E se calcula haciendo uso de un único punto ($k = 0$) en la zona de brillouin y donde las derivadas parciales de la energía E con respecto a las variaciones de las coordenadas nucleares R_α vienen determinadas por diferencias finitas. De esta forma la dinámica reticular es capaz de encontrar los modos normales de vibración de un cristal. O sea, calcular las energías (o frecuencias ω) de los fonones como función de su vector de onda k . A la relación entre ω y k se le llama dispersión fonónica.

4.4.- OTROS PROGRAMAS UTILIZADOS PARA EL ESTUDIO DE SÓLIDOS

La descripción de la estructura electrónica en el cual se basan los programas SIESTA y CRISTAL describen la función de onda que calcula la densidad electrónica mediante orbitales cristalinos (LCAO). En esta teoría se basan varios programas de cálculo empleados en física del estado sólido, dentro de los cuales hacemos mención:

4.5.- PROGRAMAS DE ANÁLISIS

El análisis de la estructura cristalina detallada ampliamente en el capítulo de resultados, implica un arduo trabajo ya que la estructura cristalina (celda unidad) consta de aproximadamente de 41 átomos, la estructura es muy complicada ya que existen distintos tipos de enlaces (Si-O, M-O, OH). En la primera parte de los resultados se analiza a detalle la estructura cristalina, se analizan las distancias Si-O, M-O, M-OH (M=cación octaédrico), OH, además, del ángulo del ángulo O-Si-O. Esto en un sistema pequeño parece fácil sin embargo, en el modelo periódico, el análisis de cada uno de los parámetros se complica ya que existen dentro de un mismo tipo varias distancias y medidas angulares que tienen que ser promediadas para poder obtener un solo valor.

Una forma de hacer este análisis es medir cada uno de los parámetros haciendo uso del visualizador CERIU 2. El inconveniente está en la gran cantidad de distancias, y los valores que se obtienen están expuestos a tener algún error en la medida visualizada. Además la cantidad de muestras estudiadas es extensa ya que incluye muestras cuyos grupos OH se encuentran en posición vacante en *cis* y *trans*. Adicionalmente y debido al orden/desorden que crea la substitución isomórfica se estudian dentro de una misma composición distintas configuraciones como es el caso de las *orto*, *meta* y *para*. Como podemos ver el estudio de los parámetros cristalinos requería de utilizar métodos, sistemáticos que agilizaran el tiempo en las medidas y disminuyeran los errores en la medición. Con lo cual fue necesario hacer uso de la programación en lenguaje *fortran 77/90*, para hacer programas que se adecuaban a cada

una de las necesidades de análisis, que, como ya hemos dicho, la primera parte fue para análisis cristalográfico, posteriormente se hicieron programas para estudiar las interacciones puente de hidrógeno y el análisis de las frecuencias OH. Cada uno de los programas está adaptado a las diferentes estructuras: pirofilita, estructuras con vacante en *cis* y en *trans*. A continuación se describe cada uno de los programas y se muestra el programa fuente (Anexo I). Los programas se dividen en tres secciones.

4.5.1.- Programas para el análisis de la estructura cristalina

En esta sección se muestran nueve programas que calculan: 3 programas para calcular los grosores de las capas tetraédrica, octaédrica y la interlámina, además, de la corrugación. De tal manera que hay un programa para cada tipo de estructura (pirofilita, pirofilita deshidroxilada, estructuras con vacante en *trans/cis*). Para calcular las distancias Si-O, O-H y el ángulo O-Si-O (τ) también hay tres programas para las estructuras mencionadas anteriormente. La distancia M-O y M-OH, se calcula con tres programas, uno para obtener las distancias de la pirofilita y dos para cada una de las vacantes.

4.5.2.- Programas para analizar las interacciones puente de hidrógeno

Hay dos programas para cada una de las configuraciones “vacante en *cis/trans*”. Con estos programas se calculan las distancias no enlazadas O-H...O que describen las interacciones de cada grupo OH con tres de los oxígenos basales y dos de del tipo apical.

4.5.3.- Programas para el análisis de las frecuencias de los grupos OH

Para ejecutar el programa vibrator implementado en el *SIESTA*, es necesario modificar el archivo de entrada ya que debe incluir las masas atómicas de los átomos de la celda unidad, además es necesario describir el tipo de cálculo que se va a realizar, en este caso es un cálculo que lee la matriz de constantes de fuerza y posteriormente con el programa vibrator se obtiene la matriz de autovalores y autovectores. Una vez que se tienen los autovalores otro programa realizado en lenguaje UNIX adapta el fichero de autovalores a otro fichero que permite visualizar las frecuencias de los grupos OH (ν, γ, δ) con el paquete MOLDEN. Estos dos programas son generales y sirven para cualquier sistema.

BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ Sainz-Díaz, C. I., Timón V. Botella V. Hernández-Laguna A., *Am. Mineral.*, **85**, 1038 (2000).
 - ² Botella, V; Timón V; Escamilla-Roa, E; Hernández-Laguna A; Sainz-Díaz, C. I; *Phys. Chem. Mineral.*, **31**, 1 (2004).
 - ³ Lee, H. J., Guggenheim, S., *Am. Mineral.*, **66**, 350 (1981).
 - ⁴ Wardle, R., Brindley, G.W., *Am. Mineral.*, **57**, 732 (1972).
 - ⁵ Tsipursky, S.I., Drits, V.A., *Clay Minerals*, **19**, 177 (1984).
 - ⁶ Giese, R.F. *Clays Clay Minerals*, **27**, 213 (1979).
 - ⁷ Digital Equipment Corporation , "Manual Fortran Language Reference" (1992).
 - ⁸ García Merayo F.; "Fortran 90". Paraninfo, España (1999).
 - ⁹ Andrés Juan; Beltrán Juan., "Química Teórica y Computacional". Universitat Jaume I, Castello de la Plana, (2000).

¹⁰ Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Causà, M., Harrison, N.M., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C.M., *CRYSTAL 98 User's manual*, Università di Torino, Torino, 1998.

¹¹ Ordejón, P., *Comp. Mat. Sci.*, **12** 157 (1998).

¹² Goedecker, S., *Rev. Mod. Phys.*, **71** 1085 (1999).

¹³ Sánchez-Portal, D., Ordejón, P., Artacho, E., Soler, J. M., *Int. J. Quant. Chem.*, **65** 453 (1997).

¹⁴ Troullier, N., Martins, J. L., *Phys. Rev. B*, **43**, 1993 (1991).

¹⁵ Louie, S. G., Froyen, S., Cohen, M. L., *Phys. Rev. B*, **26**, 1738 (1982).

Capítulo 5

Resultados y

Discusión

5.1- CONDICIONES DEL CÁLCULO DFT EN EL PROGRAMA SIESTA Y COMPOSICIÓN DE LOS CRISTALES

Como ya se mencionó en el capítulo III, el estudio de estos minerales se hace a través de la metodología mecano-cuántica, mediante el uso de la Teoría del Funcional de la Densidad. EL programa *SIESTA* nos permite obtener energías, parámetros estructurales y frecuencias de los grupos OH, entre otros. Además, en esta memoria vamos a incidir en la estructura de estos minerales estudiando las dos posibles configuraciones de los grupos OH de la capa octaédrica (“vacante en *cis*“ y en “*trans*”), en la primera parte se estudian las distintas configuraciones de los cationes de sustitución isomórfica en las capa octaédrica y tetraédrica, así, como su efecto sobre los principales parámetros estructurales y la estabilidad energética. Posteriormente, se analizan los parámetros cristalinos de las estructuras más estables y la relación que guardan entre ellos mediante análisis estadístico (análisis de factores). En cuanto a los grupos OH, se analiza la relación que guarda la sustitución isomórfica con algunos de los parámetros estructurales: distancias de enlace OH, ángulos de declinación (ρ), y puentes de hidrógeno (OH...O). Por otro lado, también se estudia el efecto de la sustitución isomórfica sobre las frecuencias de vibración $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})$ y $\gamma(\text{OH})$, todo esto en los dos polimorfos *cis/trans*. El proceso de deshidroxilación de la pirofilita se describe en la parte final de los resultados.

5.1.1- CONDICIONES DEL CÁLCULO DFT EN EL PROGRAMA SIESTA

Para obtener propiedades que describan adecuadamente los sistemas cristalinos, es necesario dar algunas condiciones específicas del cálculo y en algunos casos modificar ciertos parámetros del cálculo. Dentro de las condiciones de gran importancia que tenemos que especificar está el tipo de funcional de intercambio y correlación, para estos sistemas cristalinos se utiliza el funcional tipo GGA de *Perdew-Burke-Ernzerhof* conocido como PBE¹. El ciclo autoconsistente tiene una tolerancia de 10^{-4} en la matriz densidad. Las fuerzas atómicas tienen un umbral de 0.04 eV/Å como valor máximo de las fuerzas.

Las funciones de base son las mismas que las empleadas en la referencia ². Así se ha trabajado con orbitales atómicos con funciones de base doble ζ más polarización (DZP). Las funciones de base que describen los orbitales de valencia son del tipo pseudos-orbitales atómicos de rango finito. ³ La extensión de las funciones de base se determina mediante el rango finito de los orbitales en el espacio, el control de este rango se hace a través del parámetro conocido como “energy shift”, ⁴ en los cálculos no se modificó este parámetro y se empleó el que *SIESTA* tenía por defecto 0.02 Rydberg.

Los cálculos llevados a cabo con esta base reproducían los resultados experimentales mucho mejor que los cálculos con dichas funciones de base sin polarización. Lógicamente, los cálculos con las funciones DZP aumentaban sensiblemente el tiempo de cálculo. Los valores de “cut-off” utilizados fueron 150 Rydberg, el mismo valor que se recomienda en la referencia. ²

La descripción de los electrones de core se hace mediante pseudopotenciales que conservan la norma, ⁵ con lo cual se requiere que todos los pseudoestados y todos los estados del átomo con todos los electrones (all-electron) tengan la misma energía y la misma densidad más allá del radio de corte elegido (cut-off). Se utilizan del tipo Troullier y Martins.

En cuanto a los pseudopotenciales, en este trabajo se emplean los utilizados por Sainz y col. ² en trabajos previos. Sainz y col. sólo modificaron el pseudopotencial del K^+ , ya que el pseudopotencial estándar de Troullier y Martins implementado en el programa *SIESTA* producía desviaciones en el parámetro c , con lo cual no se describía adecuadamente en espacio interlaminar en las muestras en las cuales el catión interlaminar es el K^+ . Ya que el K tiene un electrón de valencia en el orbital 4s unido débilmente al núcleo, este orbital se encuentra muy cerca de los orbitales de core 3s y 3p con lo cual existe el riesgo de que los electrones de core se hibriden con el de valencia. La mejora en la descripción de este pseudopotencial es mediante la corrección parcial de core ⁶ para átomos alcalinos ⁷ en el cual extiende los orbitales de core más allá de su zona de influencia, además se mejora este pseudopotencial con la descripción de los efectos relativistas.

En este trabajo se optimizó el número de puntos k en la zona de Brillouin, la optimización de este parámetro se hizo calculando la energía total de la muestra S1 en geometría experimental,⁸ sin optimización geométrica alguna, en función del número de puntos k en la zona de Brillouin de la estructura. En general, a mayor número de puntos k , menor es la energía total, pero el tiempo de cálculo aumenta drásticamente, por lo que hay que buscar un compromiso óptimo. Se realizaron cálculos con 1, 2, 12, y 36 puntos k (ver Figura 5.1.1). Puede observarse que de Γ a dos puntos k la energía se hace muy estable bruscamente, y a partir de este último número la energía permanece aproximadamente constante. Es por esto, que los cálculos de este trabajo realizaron con número de puntos $k = 2$.

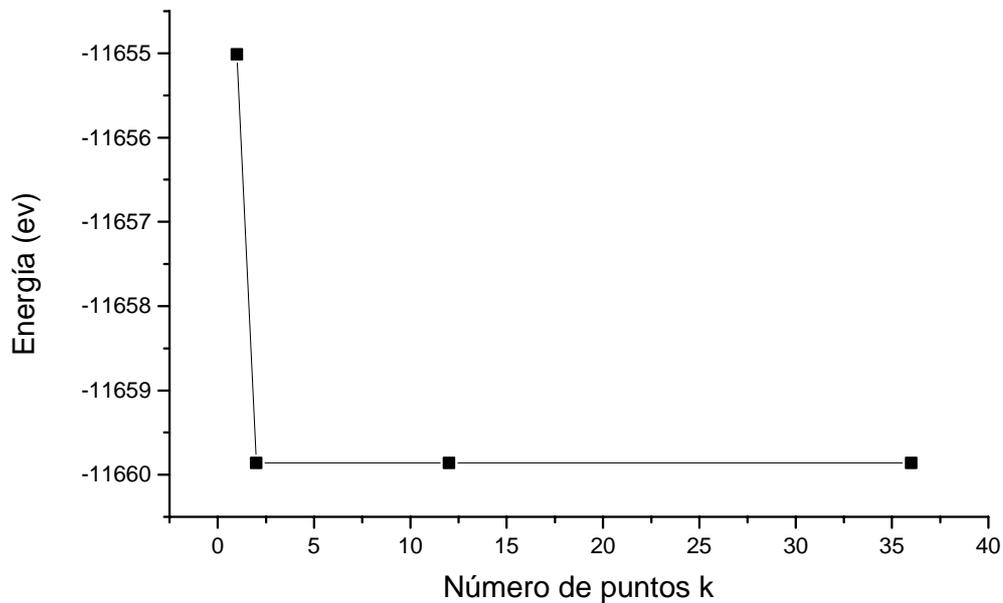


Figura 5.1.1 Energía total en función del número de puntos k . Composición S1 (geometría experimental⁸).

En este capítulo vamos a describir los resultados de los parámetros estructurales cristalinos determinados mediante los cálculos mecano-cuánticos descritos en los capítulos anteriores. Como ya se apuntó anteriormente, se han llevado a cabo cálculos de la estructura cristalina de arcillas tipo esmectita e ilita por medio de potenciales empíricos ⁹, obteniendo resultados muy de acuerdo a los experimentales. Sin embargo, en algunos casos, los parámetros de celdilla no presentaban los resultados adecuados. Por esto, recientemente, mediante métodos mecano-cuánticos basados en la teoría del funcional de la densidad y utilizando orbitales atómicos numéricos se han llevado a cabo cálculos de la estructura cristalina de estos minerales ², utilizando el programa *SIESTA*. En este caso, los resultados estaban de acuerdo con los resultados experimentales.

5.1.2.- COMPOSICIÓN DE LOS CRISTALES

Vamos a estudiar la pirofilita y dos series de modelos de filosilicatos 2:1 dioctaédricos. Como ya hemos comentado en capítulos anteriores estos filosilicatos se producen por la substitución isomórfica de cationes en sus capas octaédrica y tetraédrica, de tal forma que, cuando se substituyen cationes de distinta carga al Al³⁺ en la capa octaédrica o al Si⁴⁺ en la tetraédrica, se produce un defecto de carga en la lámina que tiene que ser compensado por cationes en la interlámina. Todas las posibles substituciones de Al³⁺ por Fe³⁺, y Mg²⁺ en la capa octaédrica (pueden encontrarse otros cationes, pero generalmente se encuentran los anteriormente mencionados) y Al³⁺ en la capa tetraédrica generan toda una serie de minerales que se caracterizan por su carga y estructura cristalina. Las esmectitas suelen tener baja carga interlaminar, así la serie de los modelos de estos minerales puede aproximar su carga hasta -1 por celda unidad, llevando Na⁺ como catión interlaminar (CI). Por el contrario, las ilitas suelen presentar un rango de carga interlaminar entre -1 y -2 por celda unidad, llevando principalmente K⁺ como catión interlaminar. La fórmula estructural por celda unidad que caracteriza a estos minerales puede escribirse de la siguiente forma:



donde el primer paréntesis representa la composición catiónica de la capa octaédrica, con N como catión trivalente distinto del Al^{3+} (principalmente Fe^{3+}) y M representan los cationes divalentes (principalmente Mg^{2+}). El segundo paréntesis representa la composición catiónica de la capa tetraédrica. Los átomos de oxígeno son los que se encuentran en la celdilla unidad enlazados a los átomos de Si y coordinando a los cationes tetraédricos. Los grupos OH son los que se encuentran en la capa octaédrica. CI son los cationes interlaminares. En este estudio se ha elegido una serie de minerales con carga -1 y -2 sobre la interlamina con distintos cationes de sustitución isomórfica e interlaminares. La elección de estas cargas es debido al tamaño de la celdilla unidad, ya que cargas parciales más bajas por celda unidad requieren tamaños de celdilla unidad mayores de uno, que exigiría un tiempo de cálculo mucho más grande que el que podíamos abordar actualmente en el laboratorio. Así, los minerales estudiados son minerales modelo con sustitución isomórfica catiónica e interlaminar ideales. De esta forma, en la Tabla 5.1.1 puede observarse las distintas composiciones que se han estudiado. En la primera columna se encuentra la nomenclatura usada para diferenciarlas que va desde la **S1** a la **S18**, incluyendo la pirofilita, denominada “*Pyro*”. En la segunda y tercera columnas se describe la composición de la capa tetraédrica, con Si y Al; en la cuarta, quinta y sexta columnas la composición de la capa octaédrica con tres tipos de cationes, Al, Fe y Mg. Finalmente, en la última columna están los cationes interlaminares Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . Las estructuras **S1** - **S5** y **S17** tienen como catión interlaminar el sodio. Las estructuras **S6** - **S12** y **S16** presentan como catión interlaminar el potasio. La **S13** y **S18** presenta el magnesio como catión interlaminar y **S14** y **S15** tienen al calcio como catión interlaminar.

Se han investigado además estas estructuras con las dos configuraciones posibles de los grupos OH con respecto a la vacante de la capa octaédrica, es decir, en las configuraciones de “vacante en *trans*” y “vacante en *cis*” (ver Figura 5.2.14), estudiando las mismas composiciones que las mencionadas en la Tabla 5.1.1 Además, cuando hay sustituciones en la capa octaédrica, se han estudiado diferentes configuraciones catiónicas para estudiar el ordenamiento catiónico.

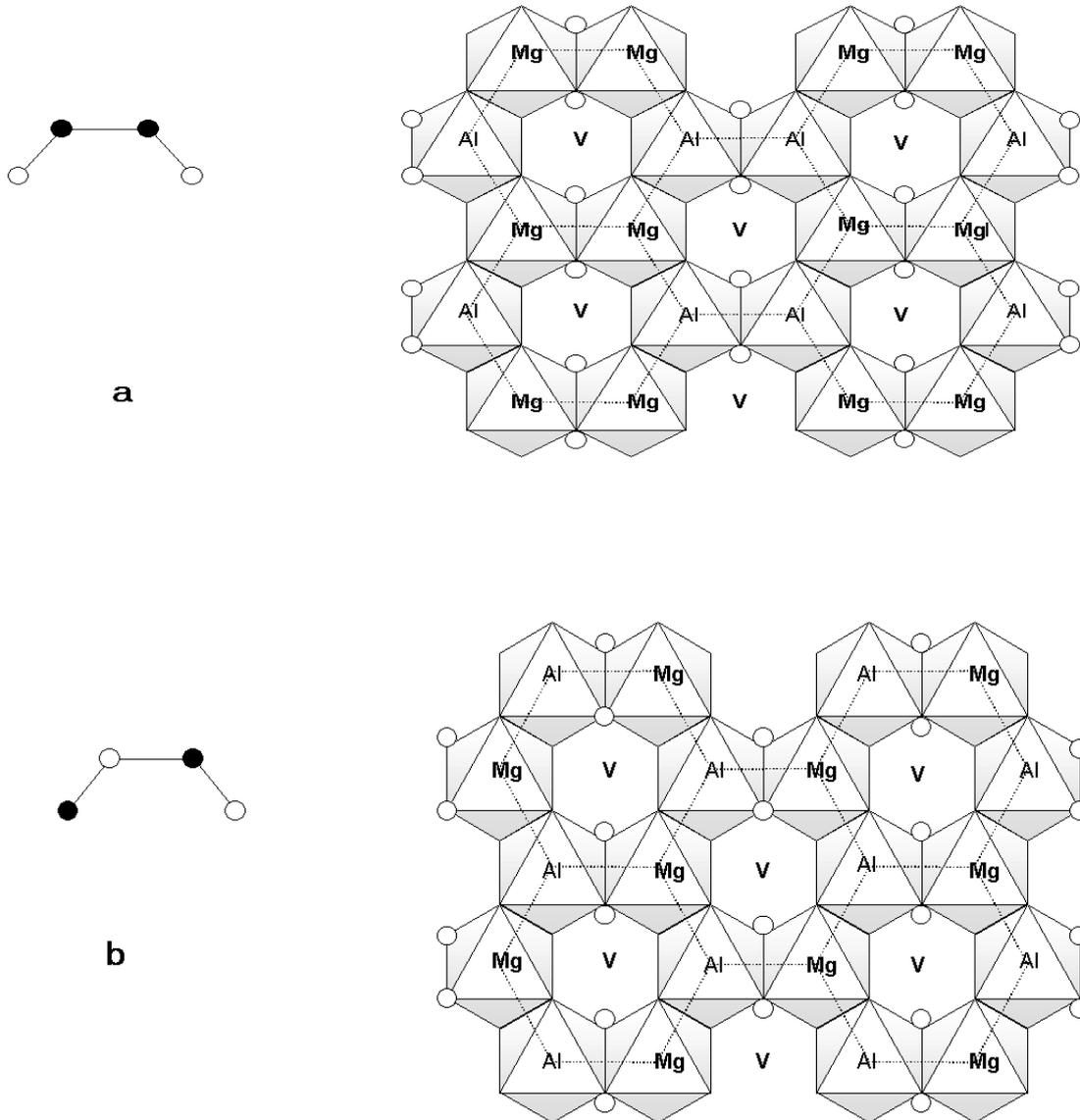
Tabla 5.1.1 Composiciones de las muestras illita/esmectita, con la fórmula estructural $O_{20}(OH)_4$ correspondiente a una celda unidad de la red cristalina (T = tetraédrica, Oc = octaédrica).

| Muestra | Si^{4+} (T) | Al^{3+} (T) | Al^{3+} (Oc) | Mg^{2+} (Oc) | Fe^{3+} (Oc) | Catión Interlaminar |
|----------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|
| Pyro | 8 | | 4 | | | |
| S1 | 7 | 1 | 4 | | | Na^+ |
| S2 | 7 | 1 | 2 | | 2 | Na^+ |
| S3 | 8 | | 2 | 2 | | $2Na^+$ |
| S4 | 8 | | 3 | 1 | | Na^+ |
| S5 | 8 | | 2 | 1 | 1 | Na^+ |
| S6 | 7 | 1 | 3 | | 1 | Na^+ |
| S7 | 7 | 1 | 4 | | | K^+ |
| S8 | 7 | 1 | 2 | | 2 | K^+ |
| S9 | 8 | | 2 | 2 | | $2K^+$ |
| S10 | 8 | | 3 | 1 | | K^+ |
| S11 | 8 | | 2 | 1 | 1 | K^+ |
| S12 | 7 | 1 | 3 | | 1 | K^+ |
| S13 | 7 | 1 | 3 | 1 | | Mg^{2+} |
| S14 | 7 | 1 | 3 | 1 | | Ca^{2+} |
| S15 | 8 | | 2 | 2 | | Ca^{2+} |
| S16 | 7 | 1 | 3 | 1 | | $2K^+$ |
| S17 | 7 | 1 | 3 | 1 | | $2Na^+$ |
| S18 | 8 | | 2 | 2 | | Mg^{2+} |

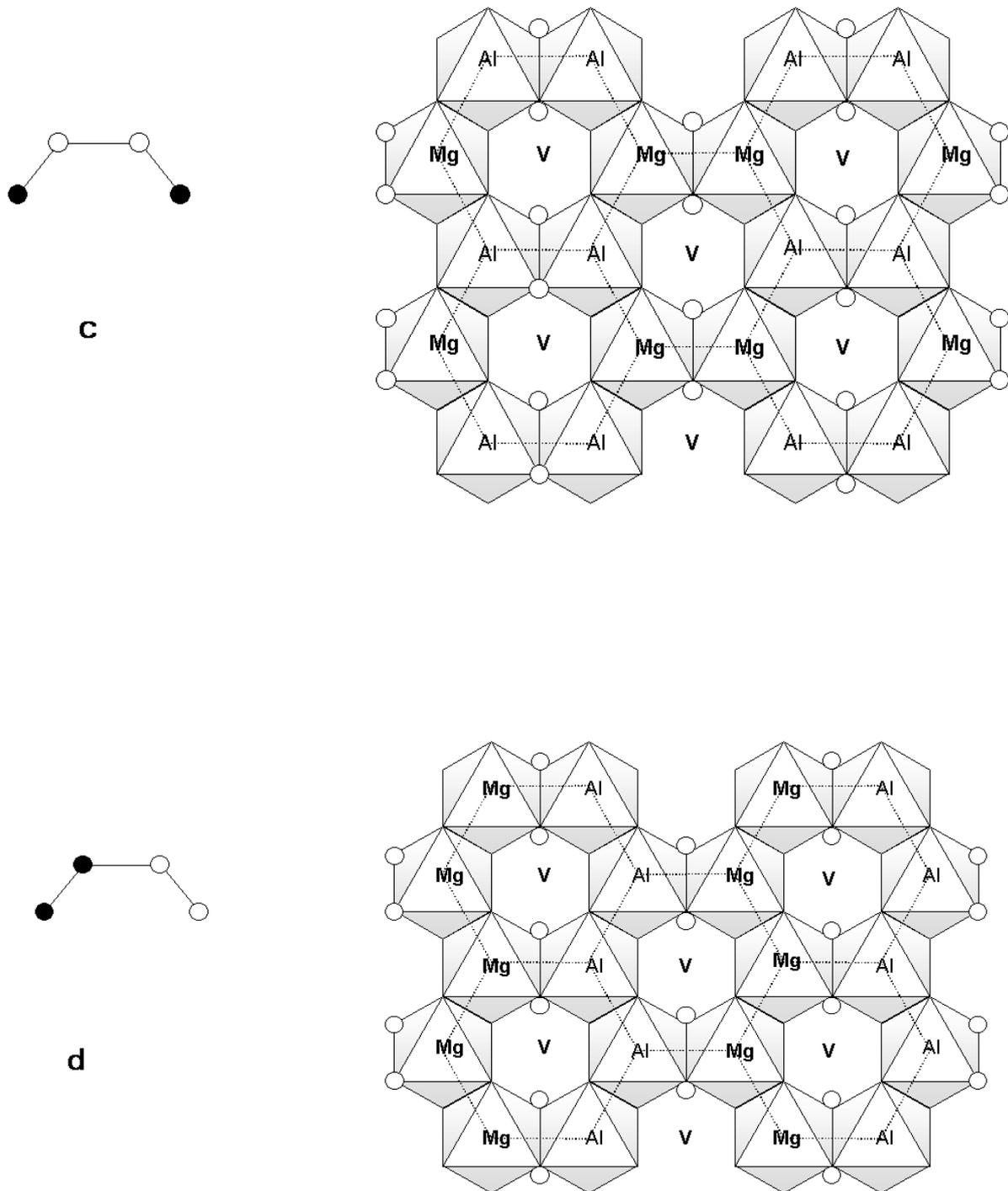
Cuando las estructuras presentan disubstitución catiónica en la capa octaédrica se han estudiado tres posibles configuraciones catiónicas. La nomenclatura de estas configuraciones se basa en la analogía que hay con la sustitución del anillo aromático y se nombran de la misma forma. Así la sustitución en posición *orto* (ver Figura 5.1.2 a y d) se lleva a cabo cuando los dos sustituyentes están en octaedros contiguos, en la distribución *meta* los dos sustituyentes catiónicos se encuentran separados por un octaedro (Figura 5.1.2 b) y la distribución *para* es aquella en la cual los cationes tienen la máxima separación (Figura 5.1.2 c). Sin embargo, considerando el sistema cristalino periódico, es otro tipo de configuración *orto*, las configuraciones *orto* y *para* son realmente dos tipos

diferentes de *orto* (Figura 5.1.2a) conteniendo los grupos OH y *orto-1* (Figura 5.1.2d) que no contienen los grupos OH entre los cationes.

Estas configuraciones se llevan a cabo dentro del hueco hexagonal octaédrico, siendo válidas en los dos tipos de configuración con respecto a la vacante *cis/trans*.



Figuras 5.1.2 Distribuciones de la capa octaédrica de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos. a) Distribución *orto*, b) Distribución *meta*, c) Distribución *para*, d) Distribución *orto-1*



Figuras 5.1.2 Distribuciones de la capa octaédrica de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos. a) Distribución *orto*, b) Distribución *meta*, c) Distribución *para*, d) Distribución *orto-1*

5.2. -ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA PIROFILITA.

La Tabla 5.2.1 muestra los resultados experimentales y calculados de los parámetros cristalográficos de la pirofilita. En general, se reproducen bastante bien los parámetros experimentales. No obstante, podemos resaltar algunas diferencias: i) el valor obtenido del parámetro a es ligeramente más grande (5,25 Å) que el valor experimental (5,16 Å); el parámetro b es ligeramente más grande (9.10 Å) que el valor experimental; y iii) el parámetro c y el ángulo β coinciden con el valor experimental. Esto significa que el espacio interlamina está bien descrito con el mineral modelo utilizado en el presente estudio (utilizando un conjunto de bases doble ζ con funciones de polarización y muestreando con dos puntos k en la zona de Brillouin del espacio recíproco). Cálculos previos empíricos⁹ y a nivel mecano-cuántico² que exploran sólo el punto Γ de la zona de Brillouin daban valores del parámetro c menores, indicando que las interacciones interatómicas de la interlámina probablemente no estaban bien descritas. Si bien estos cálculos previos describían un poco mejor los parámetros a y b y fallaban en describir c y β .

Los grosores de la capa tetraédrica y octaédrica calculados son mayores que el experimental. Para el caso del grosor interlamina, el valor obtenido en este trabajo es de 2.56 Å menor que el experimental (2.75 Å). El valor obtenido de τ (ángulo tetraédrico) y del efecto de corrugación (desviación fuera del plano de los oxígenos tetraédricos basales) son muy similares al valor experimental. Esto indica que los efectos de distorsión, propios de la estructura cristalina, debidos al acoplamiento de las capas octaédrica y tetraédrica quedan bien descritos en estos cálculos.

El valor promedio de la distancia OH es muy similar al de los cálculos de las referencias,^{2,9} y el valor de la distancia promedio Si-O (O-T) es igual al valor obtenido en el trabajo de la ref.² Este valor es ligeramente mayor en 0,05 Å respecto al valor experimental. La distancia M-O y M-OH son ligeramente más grandes que el valor experimental. Por lo tanto, los valores de los parámetros cristalográficos y la geometría de los grupos atómicos en la estructura cristalina obtenidos de este trabajo están, en general, muy de acuerdo con los valores experimentales.

Tabla 5.2.1 Parámetros estructurales experimentales y calculados.

| | <i>Exp.^a</i> | <i>Pyro</i> | <i>Pyro con pot. Empíricos⁹</i> | <i>Pyro ab-initio^{b 2}</i> |
|-------------------------|-------------------------|-------------|--|-------------------------------------|
| <i>a</i> | 5.16 | 5.25 | 5.14 | 5.15 |
| <i>b</i> | 8.97 | 9.10 | 9.06 | 8.98 |
| <i>c</i> | 9.35 | 9.32 | 8.14 | 9.21 |
| β | 100.5 | 100.8 | 101.8 | 99.8 |
| T g ^c | 2.15 | 2.23 | 2.14 | 2.17 |
| O g ^c | 2.08 | 2.14 | 2.04 | 2.13 |
| I g ^c | 2.75 | 2.56 | - | - |
| ΔZ ^c | 0.24 | 0.28 | 0.2 | 0.31 |
| τ ^c | 109.2 | 109.7 | 108.0 | 108.6 |
| O-H ^c | - | 0.98 | 0.99 | 0.98 |
| T-O ^c | 1.62 | 1.67 | 1.62 | 1.67 |
| M-O ^c | 1.91-1.94 | 1.94 | | 1.94 |
| M-OH ^c | 1.89 | 1.90 | | 1.90 |

^a Valores experimentales ¹⁰. ^b Cálculos previos con similar metodología pero sólo un punto Γ de la zona de Brillouin ². ^c Tg = grosor de la capa tetraédrica, Og = grosor de la capa octaédrica, Ig = grosor de la interlamina, ΔZ = efecto de la corrugación de los oxígenos basales, τ = ángulo de enlace O_{basal}-T- O_{apical}, T es el catión de la lámina tetraédrica, M es el catión de la lámina octaédrica. Valores de distancias de enlace (O-H, T-O, M-O, M-OH).

5.3.-ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LA DISTRIBUCIÓN DE CATIONES EN MODELOS DE FILOSILICATOS LAMINARES 2:1 DIOCTAÉDRICOS SUBSTITUIDOS

Para analizar el efecto de las sustituciones isomórficas sobre la estabilidad de estas estructuras cristalinas, vamos a reclasificar las muestras de la Tabla 5.1 en grupos de muestras equivalentes, (Tabla 5.3.1) con composiciones que tienen el mismo tipo de sustitución en la capa tetraédrica y octaédrica, diferenciándose en tipo de catión presente en la interlámina. Se han obtenido 8 grupos que contienen las 18 muestras de la Tabla 5.1. En la tabla 5.3.1 también se muestran las estructuras equivalentes, el grupo y el catión interlaminar que poseen.

Tabla 5.3.1.- Clasificación de las muestras de filosilicatos según su sustitución catiónica.

| Grupos de muestras equivalentes | Muestras equivalentes | Catión Interlaminar |
|---------------------------------|-----------------------|---|
| I | S1=S7 | Na ⁺ , K ⁺ |
| II | S4=S10 | Na ⁺ , K ⁺ |
| III | S6=S12 | Na ⁺ , K ⁺ |
| IVa IVb | S13=S14 S16=S17 | Mg ⁺² , Ca ⁺² 2K ⁺ , 2Na ⁺ |
| Va Vb | S3=S9 S15=S18 | 2Na ⁺ , 2K ⁺ Ca ⁺² , Mg ⁺² |
| VI | S5=S11 | Na ⁺ , K ⁺ |
| VII | S2=S8 | Na ⁺ , K ⁺ |

De acuerdo con esta nueva clasificación, los grupos se dividen siguiendo el criterio de sustitución isomórfica en las diferentes capas por celda unidad. Así, tenemos:

- monosustitución en la capa tetraédrica (grupo I)
- monosustitución en la capa octaédrica (grupo II)
- disustitución simultánea en las capas tetraédrica y octaédrica con sólo una carga tetraédrica (grupo III)
- disustitución simultánea en las capas tetraédrica y octaédrica con carga tetraédrica y octaédrica (grupo IV), que pueden tener catión interlaminaar divalente (grupo IVa) o dos monovalentes (grupo IVb)
- disustitución sólo en la capa octaédrica con dos cationes interlaminaares monovalentes (grupo Va) y divalente (grupo Vb)
- sustitución heterocatiónica octaédrica $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ (grupo VI)
- trisustitución en las capas tetraédrica y octaédrica (grupo VII)

Recordemos que el modelo empleado en el cálculo mecano cuántico de esos minerales es el de la celda unidad, en este modelo se estudian las distintas configuraciones producidas por la sustitución isomórfica. En este capítulo analizaremos el efecto de dicha sustitución sobre los parámetros cristalinos y la estabilidad energética. El modelo de celda unidad tiene limitaciones debido a que en esta estructura las composiciones corresponden a sistemas ideales, sin la gran variedad de cationes ni con el grado de desorden que caracteriza a muchos filosilicatos. Para obtener sistemas con composiciones reales es necesario que el modelo correspondiera a una supercelda, pero debido a las limitaciones en el tiempo de cálculo e informáticas, en esta tesis sólo fue posible hacer los cálculos en el modelo de celda unidad.

Los efectos de la sustitución isomórfica se calculan en la celda unidad correspondiente a las estructuras con vacante en *trans* y en *cis* (Figura 5.3.0 a y b respectivamente), no obstante, a lo largo de este apartado los modelos que se muestran en cada figura corresponden a representaciones de superceldas 2x2x1. La visualización como supercelda nos permite analizar de forma más completa el efecto de la sustitución isomórfica en las interacciones con los átomos contiguos. Sin embargo, los cálculos se llevan a cabo siempre en celda unidad.

Para iniciar este estudio primero se describen las características estructurales de la lamina 2:1 de las configuraciones *cis/trans*.

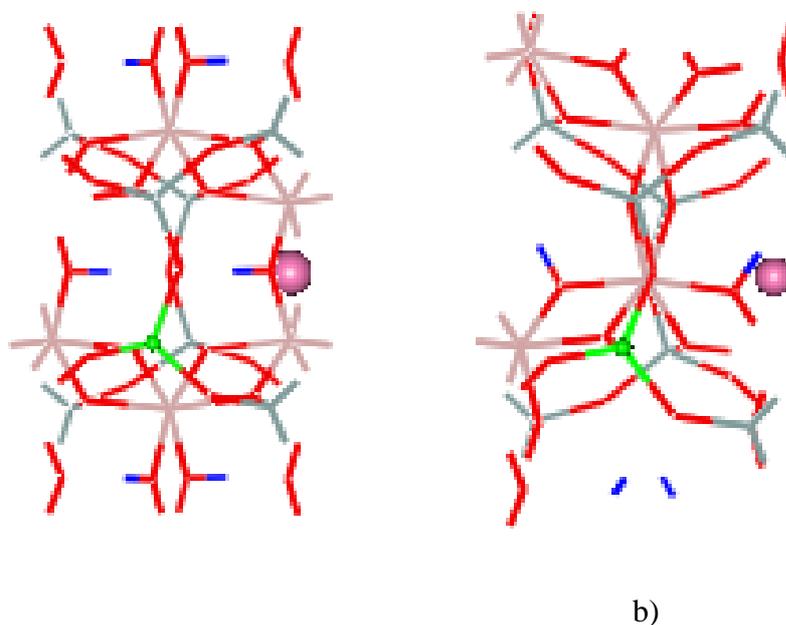


Figura 5.3.0 Proyección desde el plano (001) de las capas tetraédrica y octaédrica de S1 “vacante en *trans*” (a) y “vacante en *cis*” (b) en el **modelo de celda unidad**. O, H, Si, Al, ^{VI}Al (tetra) y C.I. (catión interlamina), corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde y rosa, respectivamente.

5.3.1.-GENERALIDADES ESTRUCTURALES DE LOS POLIMORFOS "VACANTE EN CIS" Y "VACANTE EN TRANS"

5.3.1.1.- Polimorfos "vacante en *cis*"

Observando en la Figura 5.3.1 la proyección de la estructura cristalina paralela al plano (001), se puede analizar el ordenamiento de las capas tetraédricas y octaédrica. En la lamina 2:1 ambas capas forman huecos hexagonales distorsionados. Para los huecos tetraédricos esta distorsión es mayor que en el de la capa octaédrica.

La Figura 5.3.1 muestra los huecos de la capa tetraédrica en la muestra **S1 *cis*** que tiene la siguiente composición $(Si_7Al_1)Al_4O_{20}(OH)_4Na$ por celda unidad. En esta muestra la capa tetraédrica se encuentra substituida (Figura 5.3.1 a) y se presenta en color café al catión Al^{3+} substituyendo al Si^{4+} , la Figura 5.3.1 b) muestra la capa octaédrica en la cual no hay substitución, esto es la lámina se conforma T-O-T (Al^{3+}) y las láminas se apilan T-O-T (Al^{3+})... Na^+ ... T-O-T (Al^{3+}).

La Figura 5.3.2 muestra la lámina 2:1 de S1 *cis*, donde las líneas hexagonales de color negro indican las diferentes capas tetraédricas: capa no substituida (línea discontinua) y la capa con la substitución de Si^{3+} por Al^{3+} (línea continua). Aquí se muestra además la posición del hueco hexagonal octaédrico (línea de color amarillo).

En general, para los sistemas con "vacante en *cis*", la lámina 2:1 tiene las siguientes características:

- Los huecos tetraédricos y octaédricos están poco desfasados, esto es, casi coinciden.
- Considerando su proyección desde el plano (001), el catión interlaminar está situado aproximadamente en el centro de los huecos tetraédricos. La disposición del catión interlaminar juega un papel muy importante ya que, dependiendo de la posición de éste, surgen dos tipos de huecos hexagonales *octaédricos*: huecos que contienen

catión interlaminar y huecos sin catión interlaminar. A lo largo de este estudio los llamaremos huecos ocupados y huecos vacíos. El catión interlaminar en el hueco ocupado está sobre los hidroxilos.

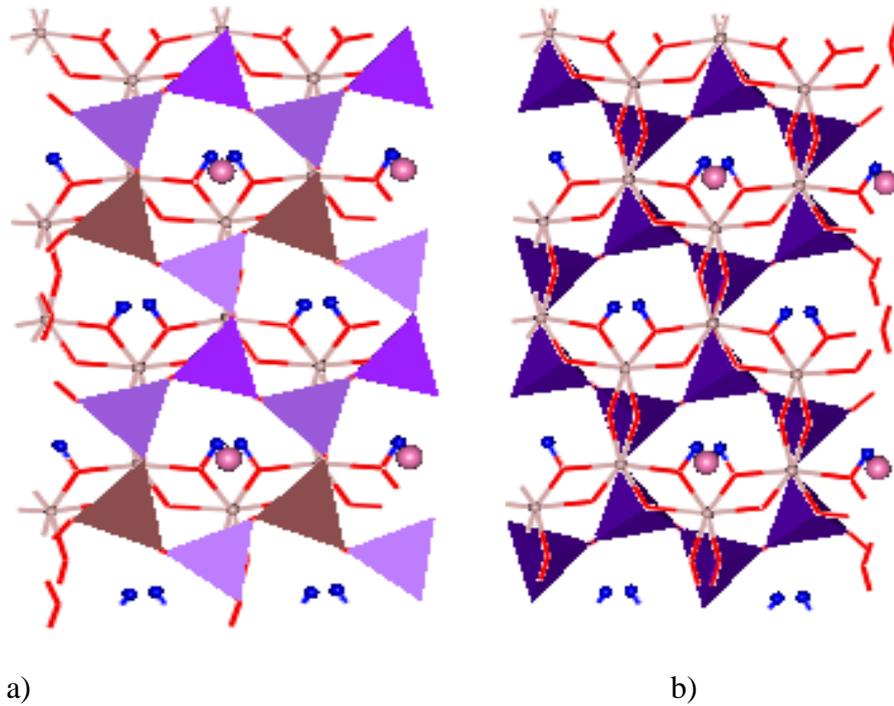


Figura 5.3.1 Proyección desde el plano (001) de las capas tetraédrica y octaédrica de S1 “vacante en *cis*”. a) Capa tetraédrica de Si⁴⁺ sustituido por Al³⁺ (color café), b) Capa tetraédrica sin sustitución. Las esferas de color rosa indican la posición del catión interlaminar, las esferas de color azul representan la posición del hidrógeno.

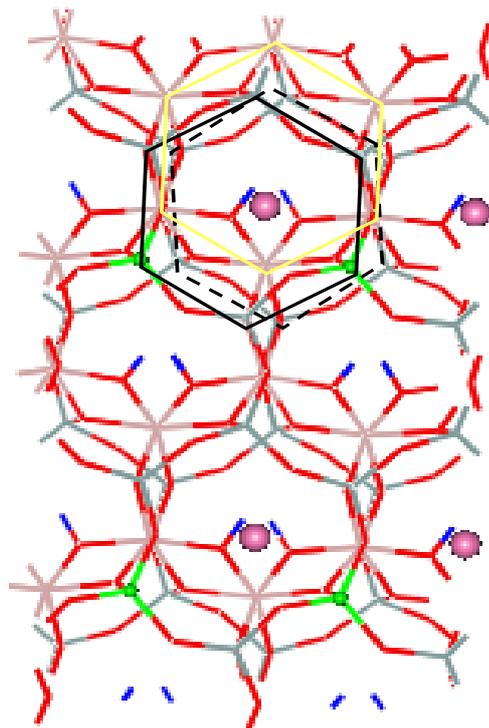


Figura 5.3.2 Disposición relativa de los huecos tetraédricos y el hueco octaédrico en la muestra **S1** “vacante en *cis*” (proyección desde el plano (001). O, H, Si, Al, ^{VI}Al (tetra) y C.I. (catión interlamilar), corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde y rosa, respectivamente.

5.3.1.2.- Polimorfos “vacante en *trans*”

En la Figura 5.3.3 se muestran los huecos de la capa tetraédrica en la muestra **S1** *trans* con la composición $(Si_7 Al_1)Al_4Na O_{20} (OH)_4$ por celda unidad, donde una capa tetraédrica se encuentra substituida (Figura 5.3.3a) y la otra capa no (Figura 5.3.3 b).

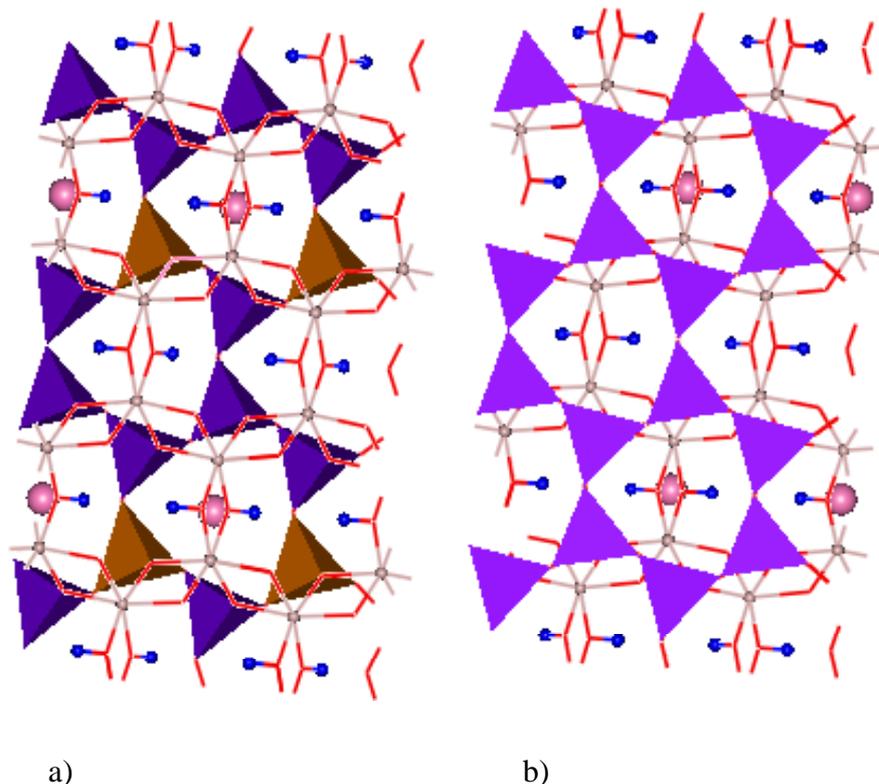


Figura 5.3.3 Capas tetraédricas de **S1** “vacante en *trans*”. a) Capa tetraédrica de un Si substituido por un Al (color café) por celda unidad, b) Capa tetraédrica sin substitución. Esferas de color rosa y las de color azul representan el catión interlamilar y los átomos de hidrógeno, respectivamente.

Estas configuraciones “vacante en *trans*” tiene algunas pequeñas diferencias respecto a la “vacante en *cis*”. La Figura 5.3.4 muestra la lámina 2:1 de la muestra **S1** *trans*, donde los hexágonos de color negro indican las diferentes capas tetraédricas: capa no substituida (línea discontinua) y la substitución de Si^{4+} por Al^{3+} (línea continua). En dicha figura, se muestra también la posición del hueco hexagonal octaédrico (línea de color amarillo)

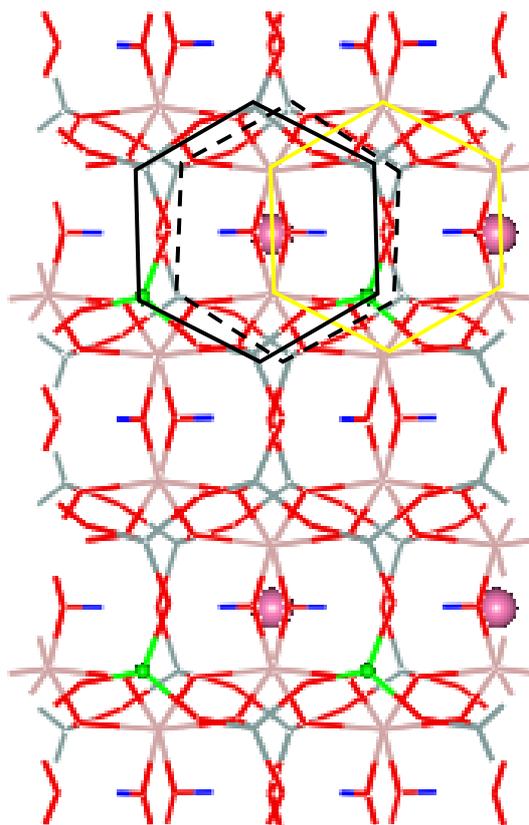


Figura 5.3.4 Disposición relativa de los huecos tetraédricos y el hueco octaédrico en la muestra S1 “vacante en *trans*” en su proyección sobre el plano (001). O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetra) y C.I. (catión interlaminar), se representa con los colores rojo, azul, gris, naranja, verde y rosa, respectivamente.

Así, los sistemas cristalinos con “vacante *trans*”, la lamina 2:1 tiene las siguientes características:

- Como en el polimorfo “vacante en *cis*”, los huecos tetraédricos en la interlámina están poco desfasados, esto es casi coinciden. Sin embargo, el hueco hexagonal octaédrico está completamente desfasado en prácticamente medio hueco con respecto a los huecos tetraédricos.
- El catión interlaminar está situado sobre los huecos tetraédricos, pero no sobre los huecos octaédricos. No obstante, dicho catión siempre estará sobre los grupos hidroxilos. Por tanto también en este caso surgen dos tipos de huecos hexagonales *octaédricos*: huecos que contienen catión interlaminar (huecos ocupados) y huecos sin catión interlaminar (huecos vacíos).

5.3.2.-ESTRUCTURAS MONOSUBSTITUIDAS EN LA CAPA TETRAÉDRICA (grupo I).

Este grupo está formado por las muestras **S1** y **S7**, en el cual se substituye un catión de Si^{4+} por Al^{3+} por celda unidad y sólo se diferencian entre sí en la naturaleza del catión interlaminar. La substitución tetraédrica crea un exceso de carga negativa que tiene que ser compensada por la presencia de un catión interlaminar por celda unidad, que es Na^+ en **S1** y K^+ en **S7**. La **S1** puede considerarse un mineral del tipo de las beidellitas,¹¹ una variedad de las esmectitas con carga tetraédrica.

Comenzaremos con la configuración con vacante en *trans*. Si proyectamos la celdilla unidad sobre el plano 001 (Figura 5.3.5) y consideramos los CI en una posición fija de la celdilla unidad, cuando se realiza la substitución tetraédrica de Al por Si en dicha celdilla unidad podemos encontrar dos posibles posiciones de substitución: i) una aproximadamente en el plano 100 (aproximadamente en el límite de la celda unidad que denominamos distribución T-100, ver Figura 5.3.5 a); e ii) aproximadamente en el plano 200 (aproximadamente en el centro del plano de proyección 001 de la celdilla unidad) denominado T-200 (Figura 5.3.5 b).

Teniendo en cuenta estas dos posibles configuraciones de IVAl los CI pueden encontrarse en el plano 100 y por tanto tendremos las configuraciones CI-100-T-100 (Figura 5.3.5a) y CI-100-T-200 (Figura 5.3.5b). En la primera configuración, el CI está situado en el hueco que sólo posee un IVAl , mientras que en la segunda el CI estará en el hueco que tiene dos IVAl .

Por otra parte, el CI también podría ocupar el hueco situado en el plano 200 y así tendríamos las configuraciones CI-200-T-100 y CI-200-T-200. Sin embargo, en este grupo donde no hay substitución octaédrica, estas configuraciones coinciden con las anteriores. La CI-200-T-100 es idéntica a la CI-100-T-200 y la CI-200-T-200 es idéntica a la CI-100-T-100. En este caso la notación de la alineación de los CI y los cationes de substitución tetraédrica no es única, ya que podría ser también con planos que cortan al eje *b*. Sin embargo, como los IVAl , se encuentran ya alineados con el plano 100, parece lógico hacerlo con el mismo plano para la otra distribución catiónica. De

cualquier forma, esta notación se adoptará siguiendo el caso donde se produzca la máxima alineación posible de los cationes.

Es importante diferenciar estas posibles configuraciones a la hora de comparar energéticamente configuraciones *cis/trans*, pues deben compararse configuraciones similares. Por tanto, es interesante optimizar ambas configuraciones y calcular la energía total de las mismas. En la Tabla 5.3.2 se presentan las energías y los parámetros de red cristalina de ambas configuraciones para las muestras **S1** y **S7**. Los parámetros de a , b y β son ligeramente más grandes de los encontrados por Tsipurky y Drits⁸ (5.18 y 8.98 Å y 99.6 °) y el c es ligeramente más pequeño (10.10 Å). No obstante, hay que decir que los experimentos proceden de una beidellita con Mg^{2+} como sustitución octaédrica. Los parámetros de red son similares en ambas configuraciones, siendo ligeramente mayor los parámetros b , c y β en la distribución tipo CI-100-T-100 en ambas muestras **S1** y **S7**. En ambos casos la distribución más estable es la de tipo CI-100-T-100. Los parámetros cristalográficos de la **S7** con respecto a la **S1** son mayores, destacándose el eje c y en particular $csen\beta$, que corresponde a la proyección vertical del eje c (PVEC) sobre la perpendicular al plano 001 y en definitiva a la distancia entre los planos 000 y 001. En este caso se refleja el mayor radio iónico (RI) del K^+ . Sin embargo, el aumento de la PVEC no es de la misma cantidad que la diferencia de RI del Na^+ al K^+ que es 0.38 Å. Lo que nos parece indicar una mayor penetración en los huecos tetraédricos. El promedio de las diferencias entre los PVEC de las configuraciones equivalentes de **S1** y **S7** por unidad de diferencia de radio iónico, o lo que es lo mismo, la pendiente de los dos puntos que generan una hipotética recta en $PVEC = f(RI)$ es 0.21 y la correspondiente pendiente del potencial iónico (PI) en $PVEC = f\left(\frac{q}{RI}\right)$ es -0.26 Å²/carga formal. La diferencia de energía entre las configuraciones es muy baja, 39 cal/mol para **S1** y 187 cal/mol en **S7**. Esta baja diferencia energética parece indicarnos las múltiples configuraciones catiónicas que pueden aparecer en la arcilla, siendo uno de los minerales donde aparece una mayor sustitución y mezcla catiónica. Además, si observamos ambas configuraciones, también puede conseguirse con el desplazamiento del CI, de tal manera que ambas posiciones del CI en los huecos tienen estabilidad parecida. Probablemente, la mayor diferencia energética entre las configuraciones de **S7** puede deberse al mayor volumen del K^+ respecto al Na^+ . En T-200 un mismo hueco

soporta cationes interlaminares y dos ^{IV}Al. Los polimorfos “vacante en *cis*” presentan valores parecidos entre **S1** y **S7**, aumentando el eje *c* y disminuyendo β en **S7**. Las pendientes de PVEC con respecto al RI y al PI son, 0.29 y -0.37 Å²/carga formal un poco más grande en valores absolutos que los obtenidos en la “vacante en *trans*”. El ángulo β parece diferenciar netamente ambos polimorfos, con valores de β más bajos en vacante en *cis*.

Tabla 5.3.2.- Energías totales y relativas (en eV) y parámetros cristalográficos de las diferentes configuraciones catiónicas en las estructuras del grupo I “vacante en *trans* y *cis*”.

| Muestra | S1 | | S7 | |
|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Configuración <i>trans</i> | CI-100-T-200 | CI-100-T-100 | CI-100-T-200 | CI-100-T-100 |
| Energía | -11600.5528 | -11600.5545 | -11660.8318 | -11660.8399 |
| ΔE^a (eV) | 0.0017 | 0.0 | 0.0081 | 0.0 |
| ΔE^a (Kcal/mol) | 0.039 | 0.0 | 0.187 | 0.0 |
| a (Å) | 5.26 | 5.25 | 5.29 | 5.27 |
| b (Å) | 9.00 | 9.10 | 9.12 | 9.14 |
| c (Å) | 10.05 | 10.08 | 10.12 | 10.20 |
| β (°) | 101.9 | 102.1 | 102.1 | 102.6 |
| c senβ | 9.83 | 9.86 | 9.90 | 9.95 |
| Configuración <i>cis</i> | CI-100-T-200 | | CI-100-T-200 | |
| Energía | -11600.5427 | | -11660.8263 | |
| a (Å) | 5.25 | | 5.26 | |
| b (Å) | 9.08 | | 9.11 | |
| c (Å) | 9.99 | | 10.10 | |
| β (°) | 98.87 | | 98.72 | |
| c senβ | 9.871 | | 9.983 | |

^a Respecto al más estable en cada muestra.

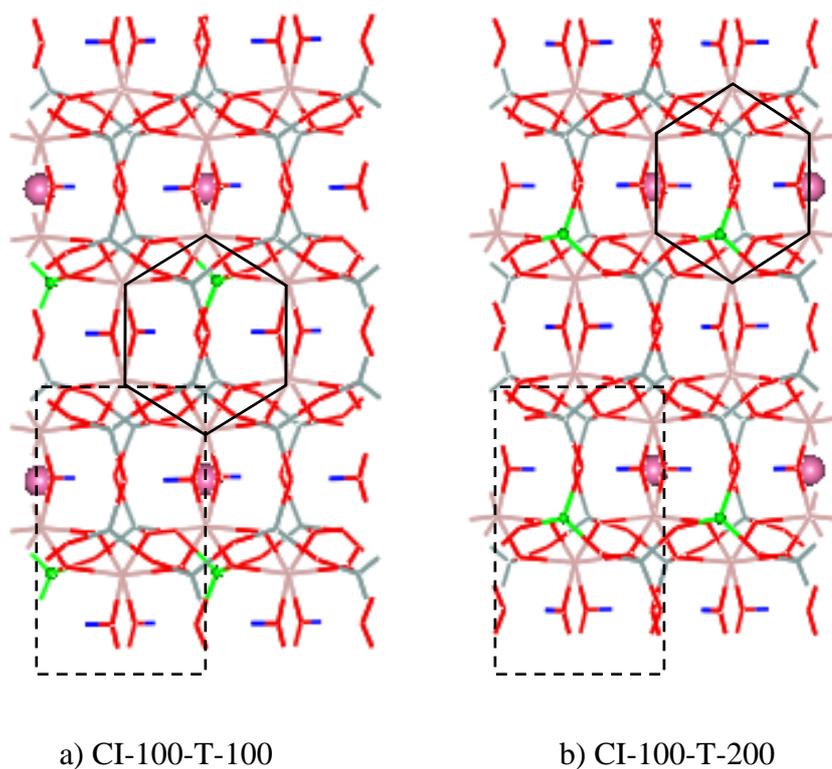


Figura 5.3.5 Configuraciones catiónicas de la estructura **S1** “vacante en *trans*”. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico) y CI, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde(esferas) y rosa (esferas), respectivamente y la celda unidad se remarca con líneas discontinuas.

5.3.2.1.- Polimorfos “vacante *cis/trans*”

Hemos visto que las diferencias de energía entre ambas configuraciones de cada caso (T200/T100) no son significativas. No obstante, al comparar los polimorfos “vacante en *cis* y en *trans*” se debe tomar la misma distribución en ambos casos. Así, en las Figuras 5.3.6 a y b se describen las configuraciones CI-100-T-200 para ambas configuraciones “vacante en *cis*” y “vacante en *trans*”.

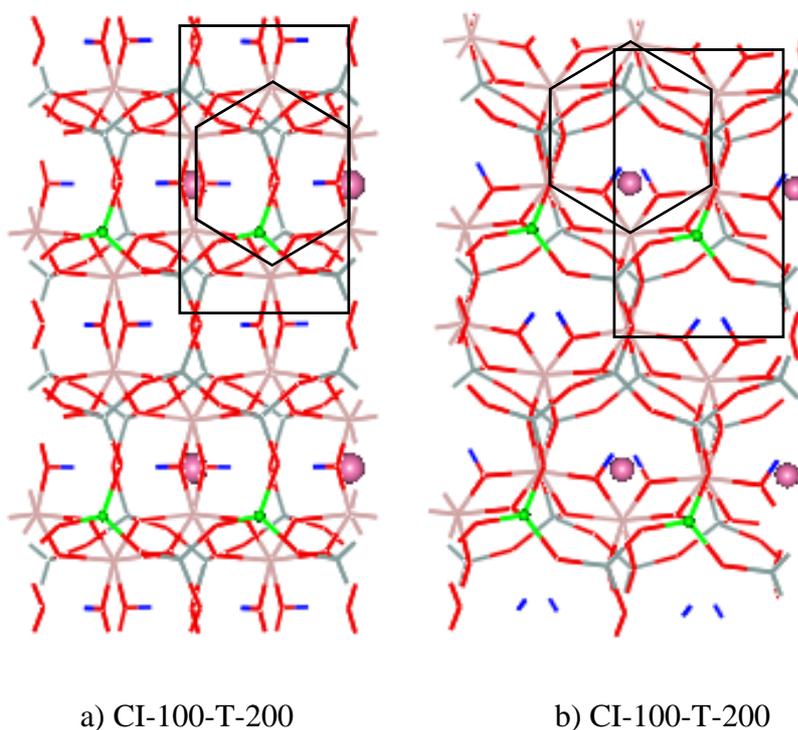


Figura 5.3.6 Configuraciones semejantes de las muestras **S1** ($IC^+ = Na^+$) y **S7** ($IC^+ = K^+$) “vacante en *trans*” (a) y “vacante en *cis*” (b). O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico) y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde(esferas) y rosa (esferas), respectivamente, y la celda unidad se marca con líneas discontinuas.

Al analizar las diferencias energéticas “vacante en *cis*” y “vacante en *trans*” se encuentra que las estructuras “vacante en *trans*” son más estables. Sin embargo, la diferencia energética es muy pequeña. La beidellita estudiada por Tsipursky y Drits es mayoritariamente “vacante en *cis*”, no obstante, como ya hemos indicado, existe una diferencia en la sustitución octaédrica en la muestra natural que podría ser determinante para cambiar las preferencias (“vacante en *cis*”)/ (“vacante en *trans*”). Pero también hay que decir que las diferencias energéticas teóricas son muy pequeñas.

Lo que parece indicar que si bien la configuración “vacante en *trans*” sería preferente a baja temperatura, a temperaturas moderadas la cristalización podría suceder en cualquiera de los dos polimorfos, lo que está de acuerdo con datos encontrados,^{12, 13} en los cuales determinadas ilitas contienen ambos polimorfos en proporciones equivalentes. Esta poca diferencia energética entre ambos polimorfos, ya fue señalada mediante cálculos teóricos por potenciales empíricos.⁹

Tabla 5.3.3.- Energías (eV) de las configuraciones CI-100-T-200 de las muestras **S1** y **S7** *cis/trans*.

| <i>Muestra</i> | <i>vacante en trans</i> | <i>vacante en cis</i> | ΔE (eV) | ΔE (Kcal/mol) |
|----------------|-------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| S1 | -11600.5528 | -11600.5427 | 0.0101 | 0.233 |
| S7 | -11660.8318 | -11660.8263 | 0.0055 | 0.127 |

5.3.3.-ESTRUCTURAS MONOSUBSTITUIDAS EN LA CAPA OCTAÉDRICA (grupo II).

Las estructuras que pertenecen a este grupo son **S4** y **S10**. En estas muestras hay una única sustitución por celda unidad en la capa octaédrica de Mg^{2+} por Al^{3+} , y sólo se diferencian entre sí en la naturaleza del catión interlaminar (CI). La sustitución octaédrica de este tipo también crea un exceso de carga que tiene que ser compensada por la presencia de un catión interlaminar por celda unidad, que es Na^+ en **S4** y K^+ en **S10**. Esta muestra puede considerarse montmorillonita, variedad de esmectita, con sustitución octaédrica y carga por mitad de celdilla unidad $\langle 0.6^{14} y \frac{x_0}{x_t} \rangle 1^{15}$ donde x_0 es la carga octaédrica y x_t la carga tetraédrica. En este último aspecto puede considerarse como un caso límite de las montmorillonitas, ya que no lleva ninguna sustitución tetraédrica.

La inclusión de dicho catión interlaminar no crea una distribución homogénea, ya que quedarán huecos tetraédricos ocupados y huecos vacíos. Además, la sustitución

isomórfica en la capa octaédrica, presenta distintas configuraciones de los Mg^{2+} con respecto a los cationes interlaminares. En este grupo diferenciamos las configuraciones del Mg^{2+} con respecto al CI en el hueco octaédrico, con lo cual, considerando que el CI está en el plano 100, tenemos dos posibles configuraciones para las muestras con “vacante en *trans*”: i) distribución en la cual el Mg^{2+} está en el plano 200 que se denomina CI-100-O-200 (Figura 5.3.7 a), e ii) aquella donde dicho Mg^{2+} está en el plano 100, que se denominará CI-100-O-100 (Figura 5.3.7 b). En el primer caso, el Mg^{2+} está situado en el hueco vacío (sin CI), mientras que en el segundo, el Mg^{2+} está situado en el hueco ocupado. Además la substitución octaédrica hace que haya dos tipos de grupo OH unidos a cationes MOHM': AlOHAl y AlOHMg .

Los parámetros a , b y β son mayores que los presentados por Tsipurski y Drits⁸ en su muestra número 2 de montmorillonita ($a = 5.18 \text{ \AA}$, $b = 8.98 \text{ \AA}$ y $\beta = 99.5^\circ$), siendo el c menor (10.10 \AA). No obstante, los valores teóricos son muy aproximados a los de la referencia, salvo el ángulo β que en una de las configuraciones llega a diferir en aproximadamente 5° . En este caso, las muestras sódicas presentan eje c y ángulo β menores que las potásicas. En principio, nos haría pensar que al tener el K^+ como catión interlaminar las láminas están más juntas, con lo cual el K^+ con mayor radio iónico que el Na^+ tendría una penetración mucho mayor. Sin embargo, si tenemos en cuenta la proyección vertical del eje c (PVEC), las de la muestra K^+ son ligeramente mayores, con lo cual penetra mucho pero no llega a disminuir la PVEC más que el Na^+ . La pendiente $PVEC = f(RI)$ suponiendo la función lineal en promedio es 0.08 y con el potencial iónico $-0.10 \text{ \AA}^2/\text{carga}$ formal son mucho menores que la del grupo I, debido posiblemente al origen octaédrico de la carga, que lleva a los CI a interactuar mucho más profundamente en la lámina.

Los parámetros de red son similares en ambas configuraciones, siendo ligeramente mayor los parámetros c y β en la distribución CI-100-O-100 de la muestra **S4**. En ambas muestras la distribución más estable es la CI-100-O-200. En la muestra **S10** la diferencia energética es mayor que en **S4**, 593 cal/mol frente a 189 cal/mol respectivamente, probablemente debido al mayor tamaño del catión interlaminar K^+ , que interactúa profundamente en la lámina.

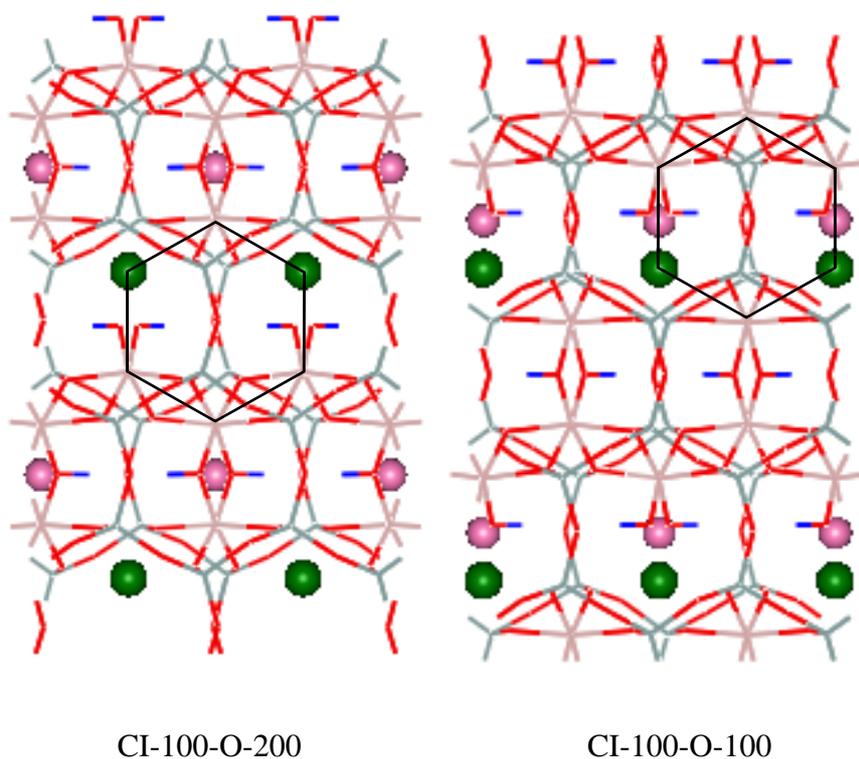


Figura 5.3.7 Configuraciones catiónicas de las muestras **S4/S10** de configuración “vacante en *trans*”. O, H, Si, Al, Mg y CI, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.4.- Energías y parámetros cristalográficos de las distintas configuraciones catiónicas para las muestras **S4** y **S10** “vacante en *trans*”.

| Muestra | S4 | | S10 | |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | CI-100-O-200 | CI-100-O-100 | CI-100-O-200 | CI-100-O-100 |
| Energía | -11616.4769 | -11616.4687 | -11676.8557 | -11676.8300 |
| ΔE (eV) | 0.0 | 0.0082 | 0.0 | 0.0257 |
| ΔE (Kcal/mol) | 0.0 | 0.189 | 0.0 | 0.593 |
| a (Å) | 5.27 | 5.28 | 5.29 | 5.30 |
| b (Å) | 9.12 | 9.13 | 9.16 | 9.16 |
| c (Å) | 10.07 | 10.16 | 10.08 | 10.06 |
| β (°) | 103 | 105.29 | 102.5 | 102.3 |
| $c \sin \beta$ | 9.81 | 9.80 | 9.84 | 9.83 |

Las configuraciones “vacante en *cis*” de las muestras de este grupo pueden presentar tres posibles configuraciones: i) CI-100-O-200 donde en el mismo hueco tetraédrico que soporta el CI coinciden dos Mg^{2+} y que puede tener tres variantes: i) CI-100-O-200a donde los CI y los Mg^{2+} están alineados en un mismo plano 020 (Figura

5.3.8 a), ii) CI-100-O-200b donde los CI están en diferentes planos que los Mg^{2+} , formando una configuración donde los Mg^{2+} están más alejados de los CI que en la anterior (Figura 5.3.8 b) y iii) CI-100-O-100 donde en el mismo hueco tetraédrico soporta el Mg^{2+} y el CI (Figura 5.3.8 c), en ésta el CI y el catión octaédrico están en la configuración más cercana.

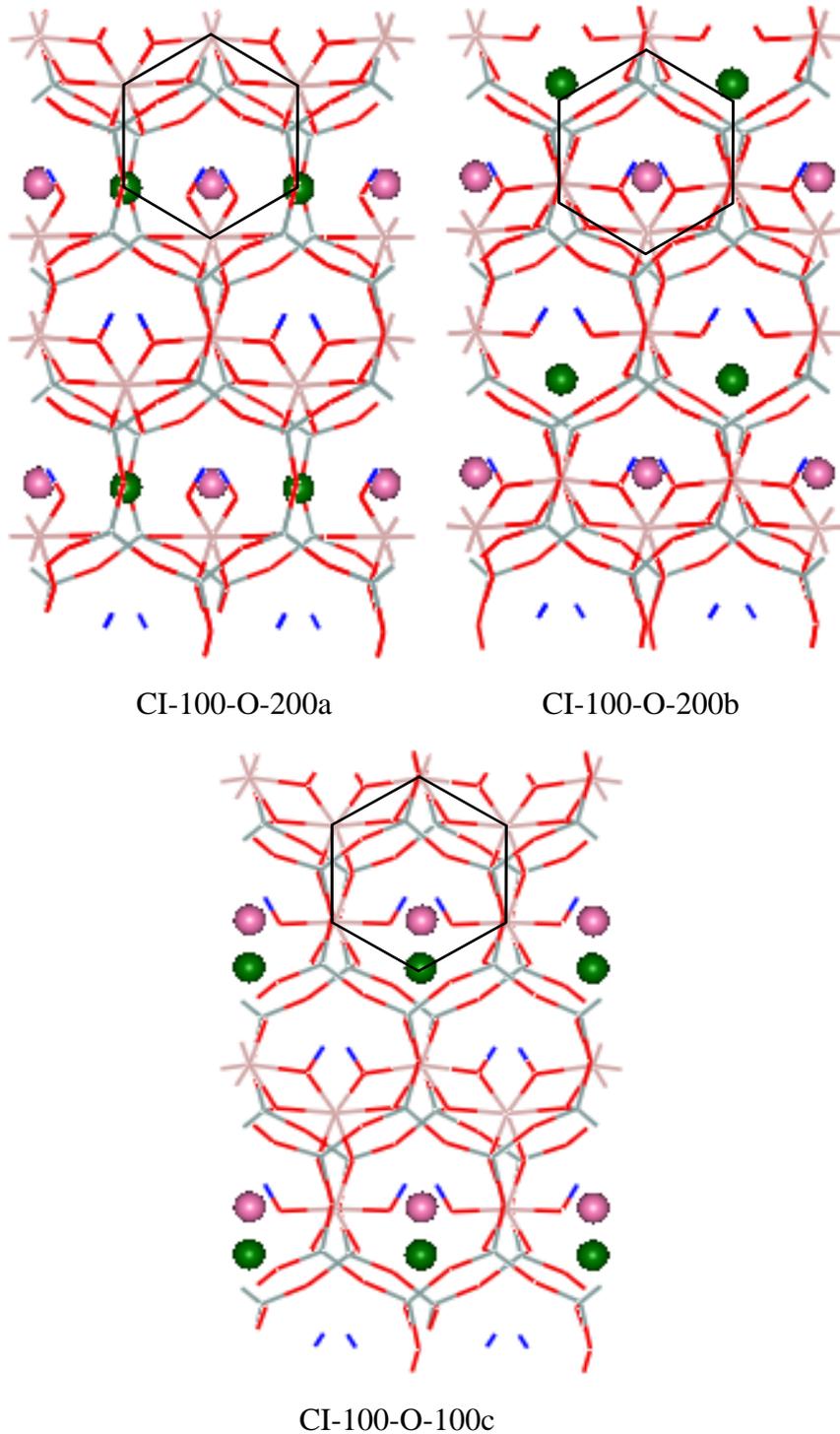


Figura 5.3.8 Configuraciones catiónicas de las muestras **S4/S10** de configuración “vacante en *cis*”. O, H, Si, Al, Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

En las Tabla 5.3.5 se presentan las energías y los parámetros de la red cristalina de dichas configuraciones optimizadas para las muestras **S4** y **S10**, respectivamente. En ambas muestras **S4** y **S10** los parámetros de red son similares en ambas configuraciones. La CI-100-O-200a tiene el parámetro *a* ligeramente mayor a las demás configuraciones, posiblemente debido a que los CI y los Mg están alineados en el mismo eje *a*. Análogamente, CI-100-O-100c posee el parámetro *b* ligeramente mayor al de las demás configuraciones, posiblemente debido a que tanto los Mg²⁺ como los cationes interlaminares están alineados a lo largo del eje *b*. La distribución CI-100-O-200b presenta el parámetro *c* mayor debido, principalmente, a que al estar alternado los CI con los cationes Mg²⁺ la atracción electrostática podría ser menor entre estos cationes y los oxígenos, basales sobre los que exporta la carga negativa el catión de sustitución octaédrica. Estas configuraciones “vacante en *cis*” presentan valores medios más pequeños en el eje *c* y en el ángulo β que los de la “vacante en *trans*”, estando el eje *c* más de acuerdo con los valores reportados por Tsipursky y Drits⁸, y que presentan montmorillonitas preferentemente vacante en *cis*. En general, las muestras potásicas presentan parámetros cristalográficos y PVEC mayores que las sódicas. Si bien, el aumento del ángulo β en 0.1 mucho mayor que las de las demás. La pendiente del promedio de las diferencias de PVEC en configuraciones equivalentes con el RI y el PI son 0.16 y -0.20 Å²/carga formal, mayores que las de la vacante en *trans*. Es decir, parece haber una mayor variación de la penetración de los CI en las muestras “vacante en *cis*”.

En ambas muestras la distribución más estable es la CI-100-O-100, aunque las diferencias energéticas son pequeñas. Sin embargo, son mucho mayores que las encontradas en “vacante en *trans*” y en los grupos anteriores. En **S4** las diferencias energéticas correlacionan con el aumento del eje *a* o la disminución del *b*. Sin embargo, en **S10** únicamente aparece una cierta tendencia entre las configuraciones energéticas y el eje *c*.

Tabla 5.3.5.- Energías (eV) y parámetros de distintas configuraciones catiónicas para S4 “vacante en *cis*”.

| Muestra | CI-100-O-200a | CI-100-O-200b | CI-100-O-100c |
|---|---------------|---------------|---------------|
| Energía | -11616.3806 | -11616.4022 | -11616.4441 |
| ΔE (eV) | 0.0635 | 0.0419 | 0.00 |
| ΔE (Kcal/mol) | 1.464 | 0.966 | 0.00 |
| a | 5.28 | 5.27 | 5.26 |
| b | 9.09 | 9.11 | 9.15 |
| c | 9.88 | 9.92 | 9.86 |
| β | 99 | 97.71 | 97.07 |
| cβ | 9.76 | 9.83 | 9.78 |

Tabla 5.3.6.- Energías (eV) y parámetros de distintas configuraciones catiónicas para S10 “vacante en *cis*”.

| Muestra | CI-100-O-200a | CI-100-O-200b | CI-100-O-100c |
|---|---------------|---------------|---------------|
| Energía | -11676.8437 | -11676.7824 | -11676.8541 |
| ΔE (eV) | 0.0104 | 0.0717 | 0.00 |
| ΔE (Kcal/mol) | 0.240 | 1.653 | 0.00 |
| a | 5.30 | 5.28 | 5.28 |
| b | 9.13 | 9.14 | 9.17 |
| c | 9.95 | 10.01 | 9.92 |
| β | 99.3 | 97.94 | 98.26 |
| cβ | 9.82 | 9.91 | 9.82 |

5.3.3.1.- Polimorfos vacante *cis/trans*

Al comparar las “configuraciones *cis/trans*” se debe tomar la distribución más similar en ambos casos. Por una parte, podemos considerar como configuraciones similares las relativas a la naturaleza de los grupos OH y la disposición de los cationes en su proyección sobre el plano (001). Las configuraciones CI-100-O-200 para la “vacante en *trans*” y la CI-100-O-200b en *cis* son similares y los grupos AlOHMg están en el hueco octaédrico sin catión interlaminar y los grupos AlOHAl están en los huecos ocupados (Figura 5.3.9). También las configuraciones CI-100-O-100 en *cis* y *trans* son similares entre si y los grupos AlOHMg están en el hueco con CI y los AlOHAl en los huecos vacíos.

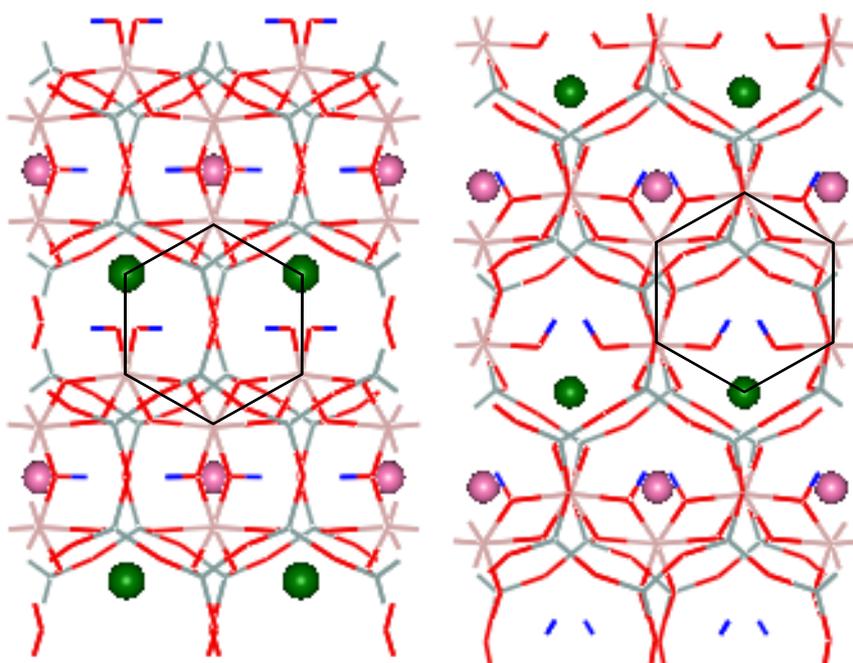
En la Tabla 5.3.7 se describen las energías totales y las diferencias entre las configuraciones “vacante en *trans* y en *cis*” de las muestras **S4** y **S10**, teniendo en cuenta las distintas posibilidades de comparar ambas configuraciones. En todos los casos, las diferencias energéticas son muy pequeñas y de menor o igual orden de magnitud que aquellas derivadas de las configuraciones catiónicas. En la mayor parte de los criterios de similitud, la configuración *trans* es ligeramente más estable que la *cis*. No obstante, si consideramos la disposiciones CI-100-O-100 de la **S10**, la *cis* es ligeramente más estable que la *trans*.

En las muestras sódicas (**S4**) el valor máximo de las distintas diferencias de energía *cis/trans* son 1.7 Kcal/mol, y en la **S10** es 1.7 Kcal/mol. Esto nos lleva a considerar que, si bien, las diferentes formas de distinguir la más estable entre *cis/trans*, en la mayor parte de los casos conserva cualitativamente la forma. Parece razonable, pues adoptar la del valor promedio, en estos casos queda 1.1 Kcal/mol en las **S4** y 0.4 Kcal/mol en las **S10**, favoreciendo la configuración *trans*. Los resultados de Tsipursky y Drits⁸ nos presentan a las montmorillonitas con una configuración preferentemente vacante en *cis*. No obstante, como ya decimos, la composición es diferente a la teórica.

A partir de los resultados experimentales y de los cálculos teóricos con potenciales empíricos, puede deducirse que cuando la carga se origina en la capa octaédrica, el polimorfo predominantemente en la muestra tiene la vacante en *cis*.^{8, 16} No obstante, hay muchas bentonitas (muestra 6-8 y 12 de Tsipursky y Drits⁸) que

presentan polimorfos vacante en *trans* y en otras donde coexisten ambas formas en porcentajes mayoritarios para vacante en *cis*, lo que está de acuerdo con la escasa diferencia energética teórica de ambos polimorfos, donde, posiblemente, ligeros cambios en las condiciones químico-físicas del proceso de formación del cristal, conducirán a polimorfos distintos.

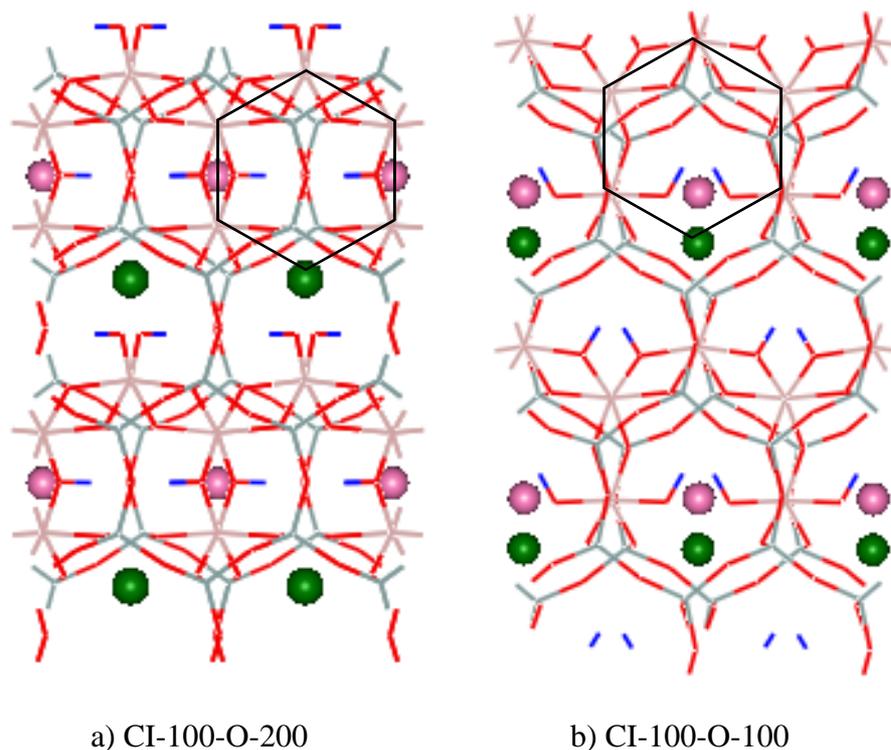
Si bien hay poca diferencia entre los parámetros cristalográficos entre los polimorfos *cis* y *trans*, puede observarse que tanto el eje *c*, como el ángulo β parecen diferenciar a ambas configuraciones, siendo menor en vacante en *cis*.



a) CI-100-O-200

b) CI-100-O-200b

Figuras 5.3.9 Configuraciones “vacante en *trans*” (a) y “vacante en *cis*” (b) de las muestras **S4/S10**. O, H, Si, Al, Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.



Figuras 5.3.10 Configuraciones más estables para las configuraciones “vacante en *trans*” (a) y “vacante en *cis*” (b) de las muestras **S4/S10**. O, H, Si, Al, Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.7.- Energías totales y relativas de las configuraciones vacante en *trans/cis* para las muestras **S4/S10** en (eV).

| Muestra | Vacante en trans | Vacante en cis | ΔE (eV) ^a |
|------------------|------------------|----------------|------------------------------|
| S4 ^b | -11616.4769 | -11616.4022 | -0.0747 |
| S4 ^c | -11616.4769 | -11616.4441 | -0.0328 |
| S4 ^d | -11616.4728 | -11616.4090 | -0.0638 |
| S10 ^b | -11676.8557 | -11676.7824 | -0.0733 |
| S10 ^c | -11676.8557 | -11676.8541 | -0.0016 |
| S10 ^d | -11676.8429 | -11676.8267 | -0.0162 |
| S4 ^e | -11616.4687 | -11616.4441 | -0.0246 |
| S10 ^e | -11676.8300 | -11676.8541 | +0.0241 |

^a $E_{trans} - E_{cis}$. ^b Entre configuraciones de CI-100-O-200 para ambos casos. ^c Entre las configuraciones más estables. ^d Valores medios para cada configuración *cis/trans*. ^e Configuraciones CI-100-O-100 para ambos casos.

5.3.4.-ESTRUCTURAS DISUBSTITUIDAS EN LA CAPA TETRAÉDRICA Y OCTAÉDRICA CON CARGA TETRAÉDRICA (*grupo III*).

El grupo III está formado por las estructuras equivalentes **S6** y **S12** cuya fórmula por celda unidad es: $(Si_7 Al)(Al_3 Fe)CI O_{20} (OH)_4$, donde M es el catión interlaminar y puede ser Na^+ (**S6**) o K^+ (**S12**). En ambas estructuras la carga que se genera de la sustitución proviene de la capa tetraédrica, ya que el Fe^{3+} tiene la misma carga que el Al^{3+} . Estas muestras podrían considerarse como una beidellita con un contenido de Fe^{3+} octaédrico alto, sin llegar a ser el catión predominante.¹⁵

Como mencionamos en los anteriores grupos, en la celda unidad hay una sola sustitución octaédrica en el hueco ditrigonal tetraédrico, pero al representar la supercelda se observa que, dependiendo del hueco, hay 1 ó 2 sustituciones por hueco. Esta diferencia se ha observado en las estructuras de los anteriores grupos y se debe a la posición relativa del catión interlaminar. Cuando hay 2 sustituciones por hueco, estos se localizan en posición *meta* dentro del hueco hexagonal dioctaédrico. Los grupos MOHM' que se forman en este grupo son de dos tipos: AIOHAl y AIOHFe.

Es importante mencionar que en este grupo se estudia sólo las configuraciones de los cationes octaédricos, dejando los cationes de la capa tetraédrica en posición fija. Teniendo en cuenta la nomenclatura anterior, los CI están en las mismas posiciones cristalográficas que en muestras anteriores, por tanto, las configuraciones serán de tipo CI-100-T-200.

5.3.4.1.-Configuraciones Catiónicas para el polimorfo "vacante en *trans*".

Se han estudiado dos distribuciones catiónicas en la estructura **S6/S12** : CI-100-T-200-O-200 y CI-100-T-200-O-100. El hexágono con línea continua indica el hueco hexagonal dioctaédrico que está unido al hueco tetraédrico, donde se localiza el catión interlaminar. Los huecos que están unidos a los huecos tetraédricos donde no se localiza

el catión interlamilar se representa con un hexágono de línea discontinua, (Figura 5.3.11). Los Fe^{3+} presentan una configuración *meta* en el hueco dioctaédrico.

En la Tabla 5.3.8 se describen los parámetros de red y las energías de las estructuras optimizadas. Los parámetros cristalográficos (ver Tablas 5.3.8) son similares en ambas distribuciones. Dentro de la escasa diferencia en los ejes cristalográficos, los valores de *a* y *b* son más parecidos al Grupo I que al II, mientras que β se parecen más al G-II. Como en el G-I, los parámetros de celdilla *a*, *b* y β presentan valores un poco más elevados que los reportados por Tsipursky y Drits (1884) ⁸ y *c* ligeramente más pequeño para S6 y un poco mayor para S12. De estas dos distribuciones catiónicas, la estructura más estable corresponde a la CI-100-T-200-O-100, en la cual los Fe^{3+} están más cercanos al catión interlamilar y en posiciones intermedias al catión de sustitución tetraédrica. No obstante, las diferencias energéticas (1.4 Kcal/mol) son pequeñas pero mayores al grupo anterior, con Mg^{2+} como catión de sustitución. Sin embargo, en éstas el catión octaédrico presenta una configuración más estable en una posición simétrica con respecto al catión de sustitución tetraédrica y más cercano al CI, en las correspondientes al G-II, la simetría venía dada por el catión octaédrico que creaba carga.

Tabla 5.3.8.- Energías y parámetros cristalográficos de las configuraciones de las muestra S6/S12 vacante en *trans*.

| | | |
|--|--------------------|--------------------|
| Configuraciones S6 | CI-100-T-200-O-200 | CI-100-T-200-O-100 |
| Energía(eV) | -12320.2492 | -12320.3098 |
| ΔE(eV) | 0.0606 | 0.0 |
| ΔE(Kcal/mol) | 1.397 | 0.0 |
| a (Å) | 5.25 | 5.25 |
| b (Å) | 9.05 | 9.05 |
| c (Å) | 10.05 | 10.07 |
| β (°) | 102.5 | 102.94 |
| <i>c sen</i>β | 9.81 | 9.81 |
| Configuraciones S12 | CI-100-T-200-O-200 | CI-100-T-200-O-100 |
| Energía(eV) | -12380.5397 | -12380.5851 |
| ΔE(eV) | 0.0454 | 0.0 |
| ΔE(Kcal/mol) | 1.0469 | 0.0 |
| a (Å) | 5.27 | 5.27 |
| b (Å) | 9.08 | 9.07 |
| c (Å) | 10.18 | 10.19 |
| β (°) | 102.71 | 102.82 |
| <i>c sen</i>β | 9.93 | 9.94 |

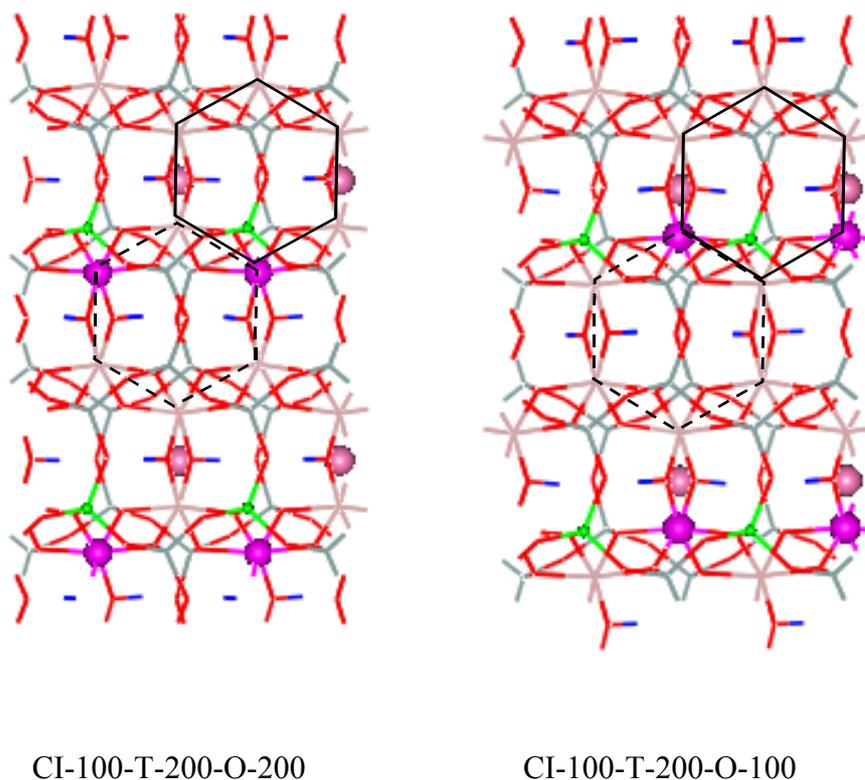


Figura 5.3.11 Distribuciones catiónicas de la estructura **S6/S12** “vacante en *trans*”. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Fe y CI, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), violeta (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Los parámetros cristalinicos de las muestras potásicas son un poco mayores en *a*, *b* y *c*, siendo el cambio de *c* mucho más notable. Este efecto es el ya conocido con respecto al tamaño del CI. A pesar, de sus bajos valores la $\Delta PVEC$ presenta los valores más altos que los equivalentes vistos hasta ahora, indicándonos que el CI no penetra tanto como en las anteriores. Los promedios de $\frac{\Delta PVEC}{\Delta RI} = 0.33$ y $\frac{\Delta PVEC}{\Delta PI} = -0.42$ Å²/carga formal son también los mayores encontrados hasta el momento.

5.3.4.2.- Configuraciones Catiónicas para el polimorfo "vacante en *cis*".

Para la configuración con vacante en *cis* se analizan las mismas distribuciones que en la configuración 'vacante en *trans*': CI-100-T-200-O-100 y CI-100-T-200-O-200, donde hay huecos vacíos y ocupados, dependiendo de la posición relativa del catión interlamilar (ver Figura 5.3.12). La distribución CI-100-T-200-O-200 tiene dos Fe^{3+} en posición *meta* dentro del hueco hexagonal dioctaédrico que soporta un CI. Sin embargo, la distribución CI-100-T-200-O-100, tiene un Fe^{3+} por hueco hexagonal que soporta al CI. La posición del catión tetraédrico, en ambos casos, es cercana al catión octaédrico substituido. Los parámetros *a*, *c* y β son menores que los del polimorfo "vacante en *trans*", mientras que *b* es mayor. Ya hemos comentado anteriormente el bajo ángulo β que caracteriza a los polimorfos "vacante en *cis*". No obstante, la PVEC es prácticamente la misma en **S6** y mayor para **S12**, hecho que venimos observando en los anteriores grupos. Energéticamente, la distribución más estable (ver Tabla 5.3.9) corresponde a la CI-100-T-200-O-100 de acuerdo con las mismas configuraciones en los polimorfos con vacante en *trans*, si bien es mucho menor que la diferencia en aquellos con vacante en *trans*, debido posiblemente, a la mayor cercanía del Fe^{3+} al CI, aunque este substituyente no genera carga negativa y el mayor número de electrones respecto al Al^{3+} puede aportar mayor estabilidad con respecto a la menor distancia al CI (ver Tabla 5.3.9).

Los parámetros cristalinos *a*, *b* y *c* son ligeramente más grandes en las muestras potásicas que en las sódicas. Sin embargo el ángulo β permanece casi constante a lo largo de todas las muestras. Al igual que aquellos con la vacante en *trans* la PVEC varía aproximadamente lo mismo que el eje *c*, el aumento en **S12-cis** es mucho mayor que en **S12-trans**, cosa que puede observarse por las pendientes $\frac{\Delta PVEC}{\Delta RI} = 0.36$ y $\frac{\Delta PVEC}{\Delta PI} = -0.46 \text{ \AA}^2/\text{carga formal}$, que también la configura como la mayor de todas, las analizadas hasta el momento.

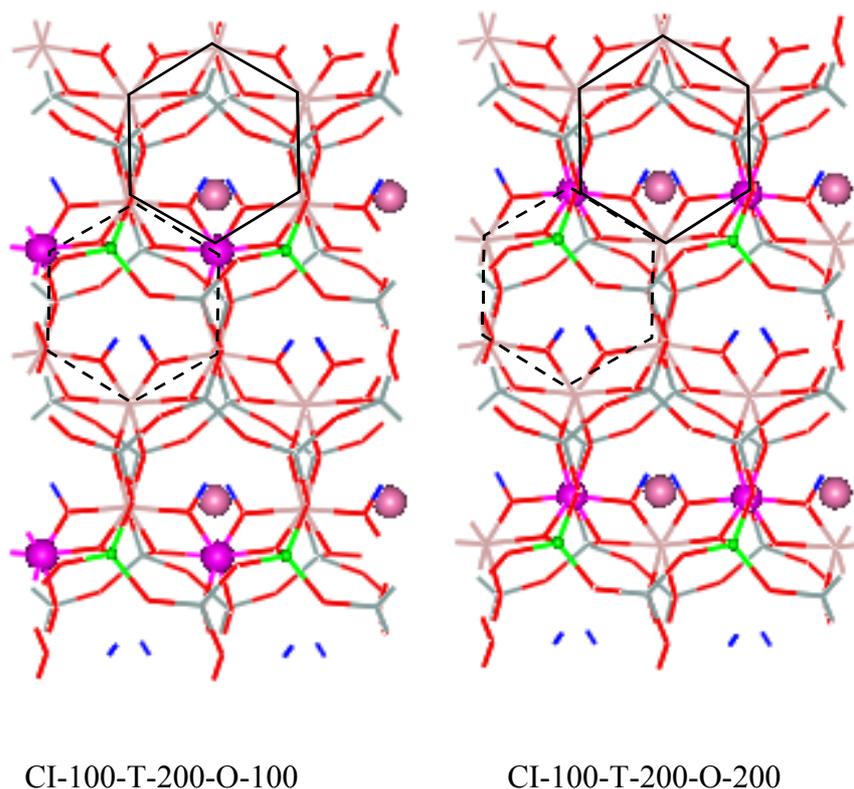


Figura 5.3.12 Distribuciones de cationes en la estructura **S6/S12** “vacante en *cis*”. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Fe y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), violeta (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.9.- Energías y parámetros de las muestra **S6/S12** con vacante en *cis* en las distintas configuraciones del catión octaédrico.

| Configuraciones S6 | CI-100-T-200-O-200 | CI-100-T-200-O-100 |
|---|--------------------|--------------------|
| Energía (eV) | -12320.3103 | -12320.3204 |
| ΔE (eV) | 0.0101 | 0.0 |
| ΔE (Kcal/mol) | 0.2329 | 0.0 |
| a (Å) | 5.23 | 5.23 |
| b (Å) | 9.08 | 9.08 |
| c (Å) | 9.95 | 9.93 |
| β (°) | 99.46 | 98.9 |
| c sen β | 9.82 | 9.81 |
| Configuraciones S12 | CI-100-T-200-O-200 | CI-100-T-200-O-100 |
| Energía (eV) | -12380.5904 | -12380.6001 |
| ΔE (eV) | 0.0097 | 0.0 |
| ΔE (Kcal/mol) | 0.2237 | 0.0 |
| a (Å) | 5.25 | 5.25 |
| b (Å) | 9.11 | 9.11 |
| c (Å) | 10.10 | 10.06 |
| β (°) | 99.09 | 98.80 |
| c sen β | 9.97 | 9.94 |

5.3.4.3. -Polimorfos “vacante en cis/trans”

Para estudiar cuál de las dos configuraciones es más estable, podemos comparar las distribuciones más estables de ambos polimorfos. En la Figura 5.3.13 se muestran las estructuras de mínima energía. El ordenamiento desde un punto de vista tridimensional en las dos estructuras es similar, esto es, dos cationes Fe^{3+} se localizan en el hueco ocupado. Al comparar las energías (Tabla 5.3.10) vemos que la configuración “vacante en *cis*” es ligeramente más estable que la *trans*. Para comparar las energías de las configuraciones *cis/trans*, elegimos en este grupo las distribuciones catiónicas CI-100-T-200-O-100 por ser muy similares entre sí. No obstante, las diferencias energéticas son similares y la *cis* sigue siendo la más estable. La máxima diferencia energética entre las configuraciones “vacante en *cis*/vacante en *trans*” es de 346 cal/mol que corresponde a la muestra potásica, mientras que en la sódica la diferencia entre *cis/trans* es de 244 cal/mol (Tabla 5.3.10), siendo siempre más estable las configuraciones de los polimorfos “vacante en *cis*”.

Esto está de acuerdo con las muestras de arcilla de Kamachacka¹⁷ que presentan Fe^{3+} substituido en la capa octaédrica, con muy poca substitución de Mg^{2+} octaédrico y de $^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$ por $^{\text{IV}}\text{Si}^{4+}$, que presenta un contenido del 50 – 75 % en la forma con vacante en *cis*.

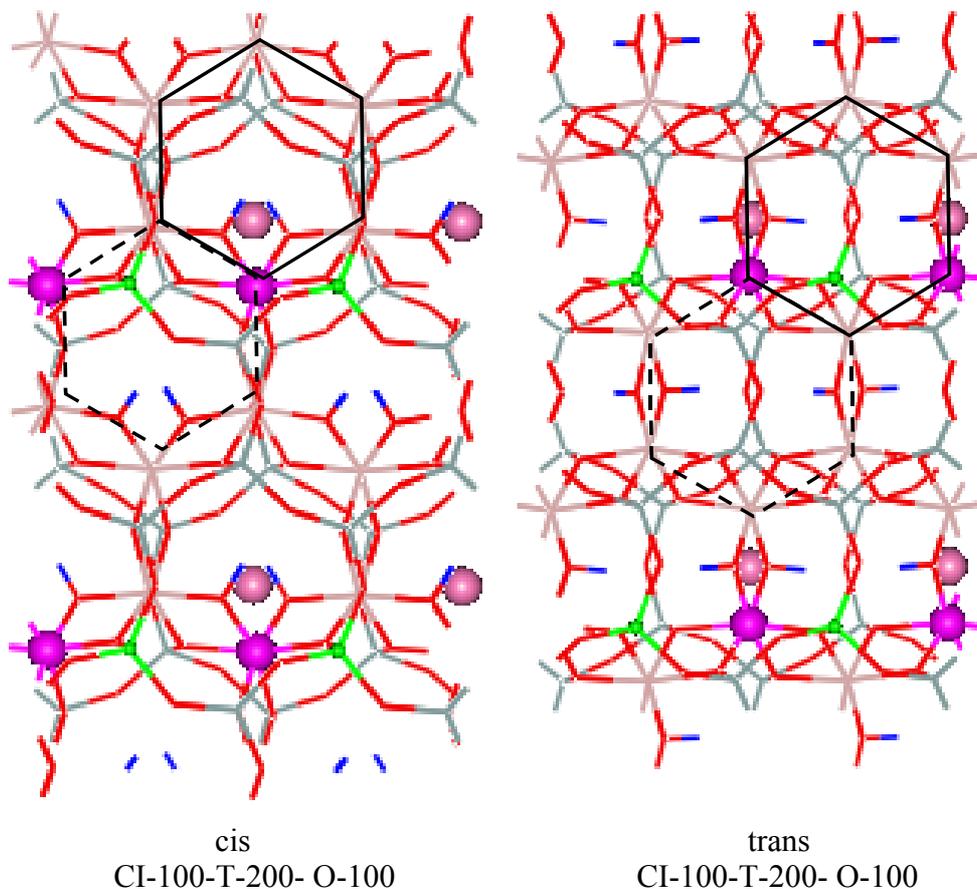


Figura 5.3.13 Capas de las láminas 2:1 dioctaédricas en las muestras **S6/S12** vacante en *cis/trans*. O²⁺, H⁺, Si⁴⁺, Al³⁺, Al³⁺ (tetra), Fe³⁺ (esfera) y catión interlamina, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde, violeta y rosa, respectivamente.

Tabla 5.3.10 Energías (eV) de las distribuciones más estables de la estructura **S6/S12** con vacante *cis/trans*.

| <i>Muestras</i> | <i>Energía vacante trans</i> | <i>Energía vacante cis</i> | ΔE (eV) | ΔE (Kcal/mol) |
|-----------------|------------------------------|----------------------------|-----------------|--------------------------|
| | CI-100-T-200-O-100 | CI-100-T-200-O-100 | | |
| S6 | -12320.3098 | -12320.3204 | -0.0106 | 0.2444 |
| S12 | -12380.5851 | -12380.6001 | -0.015 | 0.3459 |

5.3.5.-ESTRUCTURAS DISUBSTITUIDAS EN LA CAPA TETRAÉDRICA Y OCTAÉDRICA (grupo IV)

5.3.5.1 Grupo IVa con catión interlaminar divalente

Este grupo está formado por las estructuras equivalentes **S13** y **S14** cuya fórmula por celda unidad es la siguiente: $(Si_7 Al)(Al_3 Mg)CI O_{20} (OH)_4$, donde M puede ser Mg^{2+} (**S13**) ó Ca^{2+} (**S14**), apareciendo una sustitución catiónica por celda unidad en la capa tetraédrica y otra en la octaédrica. A diferencia de los anteriores grupos, estas muestras tienen cationes interlaminares divalentes en lugar de monovalentes. Por ello, el número de cationes interlaminares por celda unidad es la mitad del número de huecos tetraédricos. Por tanto, habrá también huecos ocupados y vacíos como en muestras anteriores. En este grupo, los grupos OH serán de tipo AlOHAl y AlOHMg.

En este estudio, la posición de los cationes interlaminares y la sustitución isomórfica tetraédrica permanece constante. Por tanto, serán configuraciones de tipo CI-100-T-200. La distribución de los cationes octaédricos en el modelo de supercelda es en posición *meta*, en O-200 y O-100.

5.3.5.1.1-Configuraciones catiónicas para el polimorfo "vacante en *trans*".

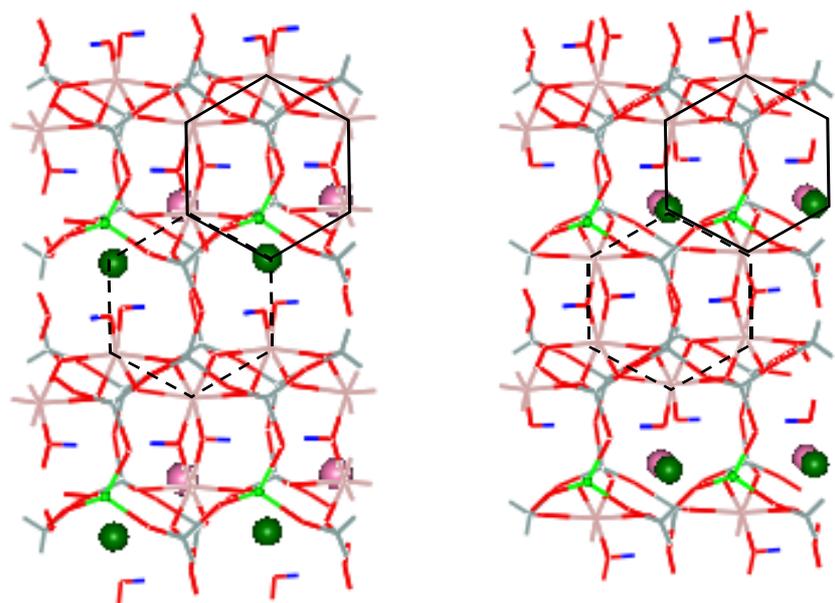
Permaneciendo siempre el CI en la misma posición CI-100, se han estudiado tres configuraciones catiónicas: la sustitución tetraédrica permanece en el plano T-200, mientras que la octaédrica cambia del O-100 al O-200. Sin embargo, aparecen dos posibles configuraciones con el catión tetraédrico en T-200: una con el catión muy cercano al $^{VI}Mg^{2+}$ del hueco dioctaédrico y otra alejada de ambos cationes y aproximadamente equidistante de dos $^{VI}Mg^{2+}$ en dos huecos dioctaédricos distintos. En resumen, las tres configuraciones pueden nombrarse: CI-100-T-200-O-100, CI-100-T-200a-O-200 y CI-100-T-200b-O200 (ver Figura 5.3.14). En la muestra **S13** puede observarse que los parámetros cristalográficos de la muestra **b** (ver Tabla 5.3.11) difieren sensiblemente de las otras dos, en particular en lo referente al eje *c*, donde **S13b**

(T200b) presenta valores 0.5 \AA menores que los otros, el ángulo β es aproximadamente 9° más pequeño y la PVEC es 0.2 \AA menor. En los grupos anteriores no se ha apreciado un cambio tan drástico en los parámetros cristalográficos de las distintas configuraciones. Estas disminuciones tan importantes nos hace pensar que, como consecuencia del alto campo catiónico del Mg^{2+} como CI, a una determinada configuración, se presenten parámetros cristalográficos distintos y, por tanto, una estructura polimórfica distinta a la encontrada en las otras dos configuraciones. También, inspeccionando la proyección de los grupos atómicos en el plano 001, se pueden apreciar cambios importantes en las disposiciones de los grupos del cristal. Además, las configuraciones T-200-O-100 y T-200-a-O-200 presentan ambas sustituciones creadoras de carga interlaminar muy cercanas, produciendo un exceso local de carga en la interlámina, que inducen a un acercamiento importante del CI hacia esta posición. Además, con el elevado PI del CI y cambios importantes en las configuraciones catiónicas, puede inducir la aparición de dos celdillas unidad distintas. En efecto, si observamos el cambio energético de las tres configuraciones, O-100 y T-200a-O-200 distan 217 cal/mol , siendo la O-100 la más estable, mientras que T-200b-O-200, es 14.1 kcal/mol más estable que la O-100. Puede explicarse la mayor estabilidad de la configuración T-200b-O-200, por la mayor separación entre las sustituciones creadoras de carga, y, por tanto, una mayor deslocalización de la carga interlaminar, con la consecuente estabilización de la energía del cristal. En los grupos anteriores no habíamos observado cambio parecido. Por tanto, el cambio energético nos induce a pensar, igualmente, en dos posibles polimorfos: uno de mayor estabilidad asociado a la mayor deslocalización de la carga interlaminar con c y β bajos, y otro con mayor localización de dicha carga con c y β más altos.

En la muestra cálcica, **S14**, las tres configuraciones presentan valores muy parecidos de los parámetros cristalográficos, dentro de los mismos rangos de los observados en los grupos anteriores. Esto nos induce a pensar en la coincidencia de las tres configuraciones en un solo polimorfo. Además, en estas muestras, ninguna de las configuraciones presentan deformaciones de los grupos atómicos tan importantes como **S13** y como resultado pueden considerarse monoclinicas. Por tanto, una mayor simetría cristalina va asociada al Ca^{2+} como catión interlaminar, con PI más bajo que el Mg^{2+} . No obstante, la configuración T-200b-O-200 de la muestra cálcica presenta una

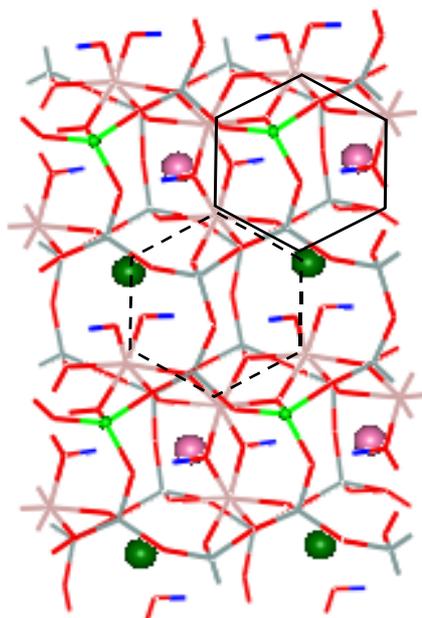
estabilidad considerable con respecto a las otras dos, 8.2 Kcal/mol con respecto a la T-200a–O-200 (que en este caso es la siguiente más estable). La explicación es sin duda la misma que en la muestra magnésica. La configuración T-200b–O-200 presenta una estabilidad menor (aproximadamente la mitad) respecto a las de carga localizada **S13**, ésta debe provenir del PI más bajo del Ca^{2+} y de la falta de polimorfismo en estas muestras. Los valores de **b**, **c** y β son más bajos que los del polimorfo de alta energía de **S13** y las PVEC son casi iguales; sin embargo, ocurre lo contrario para **c** y β en el de baja energía. En este sentido, si centramos nuestra atención en el eje **c** y en las PVEC en los polimorfos de **S13** de alta energía, y teniendo en cuenta que el RI del Mg^{2+} es menor que el del Ca^{2+} , podemos pensar que el espacio interlaminar permanece aproximadamente igual con el Ca^{2+} y consecuentemente habría una mayor penetración del Ca^{2+} en el hueco ditrigonal que la encontrada hasta ahora. Sin embargo, si nos fijamos en el polimorfo de baja energía, nos encontramos con que la tendencia es la correcta, el Ca^{2+} induce un mayor eje **c** y una mayor PVEC, siendo, en este caso, las pendientes $\Delta\text{PEC}/\Delta\text{RI}$ y el $\Delta\text{PEC}/\Delta\text{PI}$ 0.62 y $-0.20 \text{ \AA}^2/\text{carga formal}$, respectivamente. La pendiente con respecto a PI es la observada en los grupos anteriores.

Con todo esto podría decirse, que en ambos sólidos cristalinos las configuraciones de alta energía y concentración de carga van a ser poco probables, en especial en el sólido magnésico, y que, por lo tanto, podemos pensar que, en un mineral o un sólido sintético de estas características, los cationes tetraédricos y los $^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+}$ van a estar lo más dispersos posibles.



CI-100-T-200a-O-200

CI-100-T-200-O-100



CI-100-T-200b-O-200

Figura 5.3.14 Distribuciones catiónicas en la configuración “vacante en *trans*” de la estructura **S13**. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde(esferas), verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

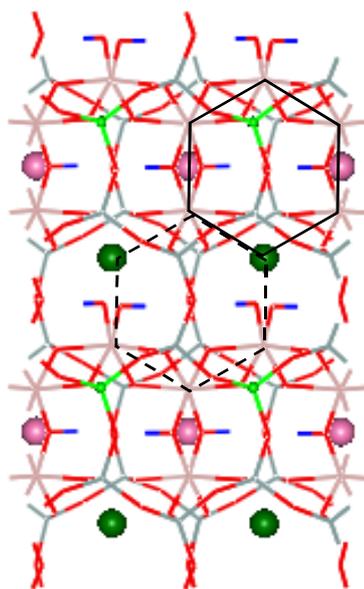
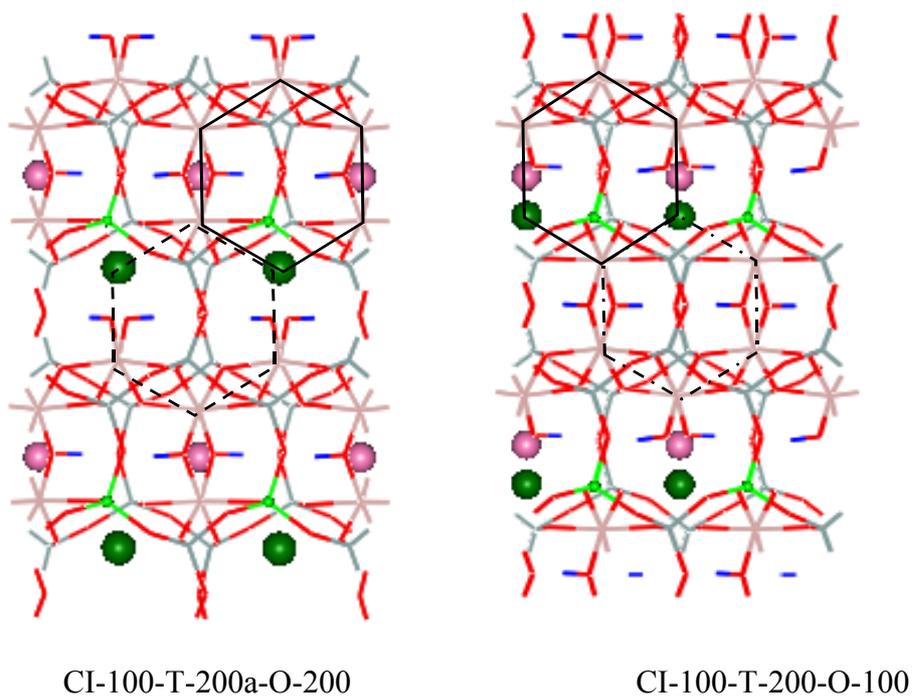


Figura 5.3.15 Distribuciones catiónicas en la configuración “vacante en *trans*” de la estructura **S14**. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde(esferas), verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.11.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de las muestras **S13** y **S14** en la configuración ‘vacante en *trans*’ para las distintas distribuciones del catión octaédrico.

| Configuraciones S13 | S13 CI-100-T-200a-O-200 | S13 CI-100-T-200-O-100 | S13 CI-100-T-200b-O-200 |
|---|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Energía (eV) | -11584.2468 | -11584.2562 | -11584.8683 |
| ΔE (eV) | 0.6215 | 0.6121 | 0.0 |
| ΔE (Kcal/mol) | 14.332 | 14.115 | 0.0 |
| a (Å) | 5.28 | 5.28 | 5.32 |
| b (Å) | 9.17 | 9.18 | 9.12 |
| c (Å) | 10.14 | 10.17 | 9.64 |
| α (°) | 85.2 | 84.6 | 82.26 |
| β (°) | 105.5 | 105.7 | 96.77 |
| γ (°) | 89.4 | 89.3 | 90.0 |
| <i>c sen β</i> | 9.77 | 9.79 | 9.573 |
| Configuraciones S14 | S14 CI-100-T-200a-O-200 | S14 CI-100-T-200-O-100 | S14 CI-100-T-200b-O-200 |
| Energía (eV) | -11580.5657 | -11580.5310 | -11580.9216 |
| ΔE (eV) | 0.3559 | 0.3906 | 0.0 |
| ΔE (Kcal/mol) | 8.207 | 9.007 | 0.0 |
| a (Å) | 5.29 | 5.30 | 5.29 |
| b (Å) | 9.10 | 9.09 | 9.10 |
| c (Å) | 10.03 | 10.07 | 10.02 |
| α (°) | 90.15 | 90.14 | 90.23 |
| β (°) | 102.7 | 103.8 | 102.6 |
| γ (°) | 90.17 | 103.81 | 90.01 |
| <i>c sen β</i> | 9.78 | 9.78 | 9.78 |

5.3.5.1.2.-Configuraciones catiónicas para el polimorfo “vacante en *cis*”.

En las configuración ‘vacante en *cis*’ de la **S13**, se observa también una migración del CI hacia una posición de máximo acercamiento hacia los oxígenos tetraédricos que soportan la sustitución de Mg^{2+} octaédrico y del Al^{3+} tetraédrico. Sin embargo, en las estructuras parece haber todavía mayor distorsión y asimetría. La estructura de mínima energía es la CI-100-T-200-O-200b, en cuya representación de supercelda se observan dos cationes octaédricos substituidos por hueco hexagonal ocupado con CI, alejados de la substitución tetraédrica (Figura 5.3.16). Esta configuración es equivalente a la de menor energía del polimorfo “vacante en *trans*”, donde la diferencia de energía entre las dos configuraciones catiónicas es de 4.15 Kcal/mol. En la Tabla 5.3.12, vemos que en ambas distribuciones el sistema se deforma tanto que pasa del grupo de simetría monoclinico a un sistema triclinico, el cambio más drástico se observa en el ángulo α que aumenta desde 90° a casi 100° , permaneciendo al ángulo γ en 90° . Observamos, del mismo modo que en la configuración *trans*, una distorsión geométrica importante, que no aparece en los grupos anteriores. En las tres configuraciones la estructura se distorsiona (ver Figura 5.3.16). La configuración con substituciones próximas resulta la más inestable (CI-100-T-200-O-200a), y con eje *a* mayor y el ángulo β menor que las otras dos. Sin embargo, la O-100 presenta el eje *b* mayor y el *c* menor que las otras dos configuraciones. Igualmente, las PVEC aparecen también diferenciadas en dos grupos: las a y b con 9.47 Å y la O-100 con 9.2 Å. Este último corresponde a la configuración de menor *c*. Es evidente que en el polimorfo “vacante en *cis*”, no aparecen cambios drásticos en los parámetros de celdilla que hagan proponer otro polimorfo distinto según la configuración.

En la estructura **S14** la geometría aparece mucho más simétrica y similar a las encontradas en los grupos anteriores. El grupo de simetría de este sólido vuelve a ser monoclinico. Al igual que en **S13** la distribución CI-100-T-200-O-200b es la más estable.

Los parámetros cristalográficos son parecidos entre sí y no proponen ningún polimorfo distinto. El eje *a* es mayor en la configuración O-200a, el *b* en la

configuración O-100 y el c es menor que esta última configuración, al igual que en **S13**. Sin embargo, los ángulos β son semejantes entre sí.

La diferencia más clara entre ambas muestras es el eje c , β y la PVEC que en las tres configuraciones son mayores que en **S13**, como parece corresponder al mayor RI del Ca^{2+} como CI. Las pendientes de las diferencias promedio del $\Delta PVEC/\Delta RI$ y $\Delta PVEC/\Delta PI$ son 1.09 y $-0.35 \text{ \AA}^2/\text{carga formal}$. Donde podemos apreciar un gran aumento de la pendiente con respecto al RI. Sin embargo, el valor con respecto al PI es del mismo orden que los encontrados en los otros casos.

Tabla 5.3.12.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de las muestra **S13** y **S14** en la configuración ‘vacante en *cis*’ para las distintas distribuciones de cationes octaédricos.

| Configuraciones S13 | S13 CI-100-T-200-O-200a | S13 CI-100-T-200-O-100 | S13 CI-100-T-200-O-200b |
|---|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Energía (eV) | -11584.4737 | -11584.5795 | -11584.6883 |
| ΔE (eV) | 0.2146 | 0.1088 | 0.0 |
| ΔE (Kcal/mol) | 4.949 | 2.509 | 0.0 |
| a (Å) | 5.33 | 5.27 | 5.26 |
| b (Å) | 9.05 | 9.17 | 9.06 |
| c (Å) | 9.51 | 9.24 | 9.52 |
| α (°) | 98.05 | 99.86 | 99.41 |
| β (°) | 94.7 | 95.26 | 95.71 |
| γ (°) | 90.03 | 90.55 | 90.37 |
| csenβ | 9.48 | 9.20 | 9.47 |
| Configuraciones S14 | S14 CI-100-T-200-O-200a | S14 CI-100-T-200-O-100 | S14 CI-100-T-200-O-200b |
| Energía (eV) | -11580.5311 | -11580.4899 | -11580.8249 |
| ΔE (eV) | 0.2938 | 0.3350 | 0.0 |
| ΔE (Kcal/mol) | 6.775 | 7.725 | 0.0 |
| a (Å) | 5.32 | 5.28 | 5.29 |
| b (Å) | 9.06 | 9.13 | 9.08 |
| c (Å) | 9.93 | 9.92 | 9.95 |
| α (°) | 90.67 | 90.9 | 90.78 |
| β (°) | 101.7 | 100.6 | 100.39 |
| γ (°) | 90.21 | 90.26 | 90.31 |
| csenβ | 9.72 | 9.75 | 9.79 |

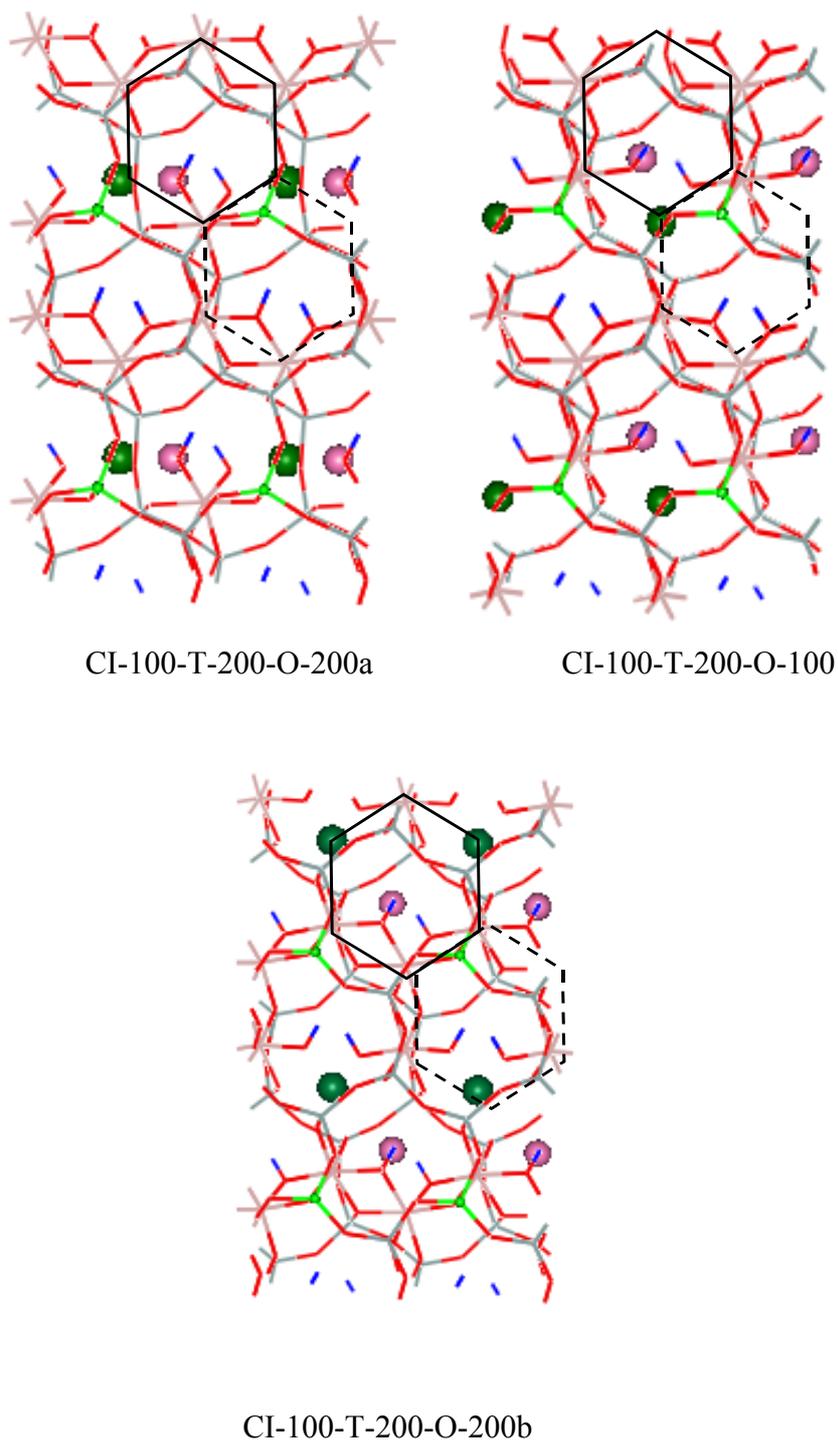
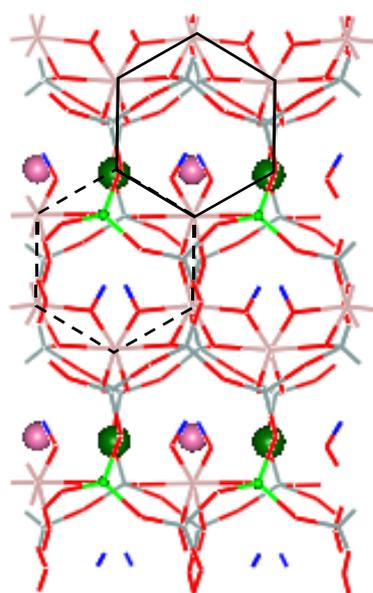
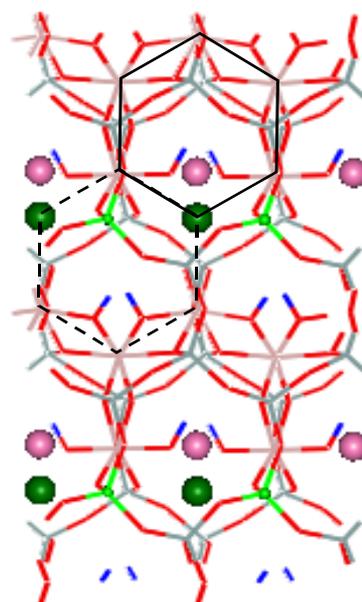


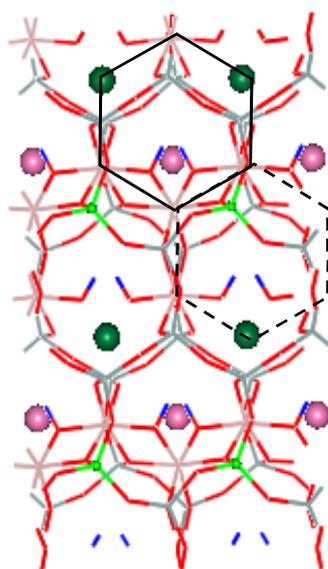
Figura 5.3.16.- Distribuciones catiónicas en la configuración ‘vacante en *cis*’ de la estructura **S13**. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde(esferas), verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.



CI-100-T-200-O-200a



CI-100-T-200-O-100



CI-100-T-200-O-200b

Figura 5.3.17.- Distribuciones catiónicas en la configuración ‘vacante en *cis*’ de la estructura **S14**. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde(esferas), verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

5.3.5.1.3.-Polimorfos vacante *cis/trans*

Teniendo en cuenta que hemos presentado la configuración **S13b** como perteneciente a un polimorfo distinto, la inclusión dentro del resto de las estructuras a efectos comparativos *cis/trans* parece poco factible. Por lo tanto, podemos comparar las configuraciones O-100 (ver Figura 5.3.18) que en todas las *cis* no se ha originado ningún polimorfo distinto. En ese caso, las configuraciones **S13-cis** son más estables que las *trans*, aunque el polimorfo **S13b-trans** siempre es el más estable. Las dos configuraciones más estables de **S13 cis/trans** corresponden a O-100, de tal manera, que la diferencia entre ellas es 7.4 Kcal/mol, la diferencia entre la más y la menos estable es 7.6 Kcal/mol. En este caso, los valores son del mismo orden y más altos que las energías entre las configuraciones *cis*.

En la muestra **S14**, en la que no se ha asociado ningún polimorfo distinto, los valores más estables corresponden a la **S14b**, de tal manera que la más estable es la *trans*, 2.2 Kcal/mol, mucho más bajo que las anteriores, y si tenemos en cuenta las configuraciones O-100 (ver Figura 5.3.19) como en el caso anterior, la **S14-trans** es más estable, 0.9 Kcal/mol que la *cis*; el rango máximo entre la más y la menos estable *cis/trans* es 10.0 Kcal/mol. En todo caso, la *trans* siempre aparece como la más estable. De cualquier forma, las diferencias energéticas *cis/trans* son del mismo orden que las configuracionales.

Tabla 5.3.13.- Energía de las configuraciones ‘vacante en *cis/trans*’ de las muestras **S13** y **S14**.

| <i>Muestra</i> | <i>Energía vacante trans</i> CI-100-T-200-O-100 | <i>Energía vacante cis</i> CI-100-T-200-O-100 | $\Delta E(eV)$ $E=E_{cis}-E_{trans}$ | $\Delta E(Kcal/mol)$ $E=E_{cis}-E_{trans}$ |
|----------------|--|--|---|---|
| S13 | -11584.2562 | -11584.5795 | 0.3233 | 7.4 |
| S14 | -11580.5310 | -11580.4899 | -0.0411 | -0.9 |

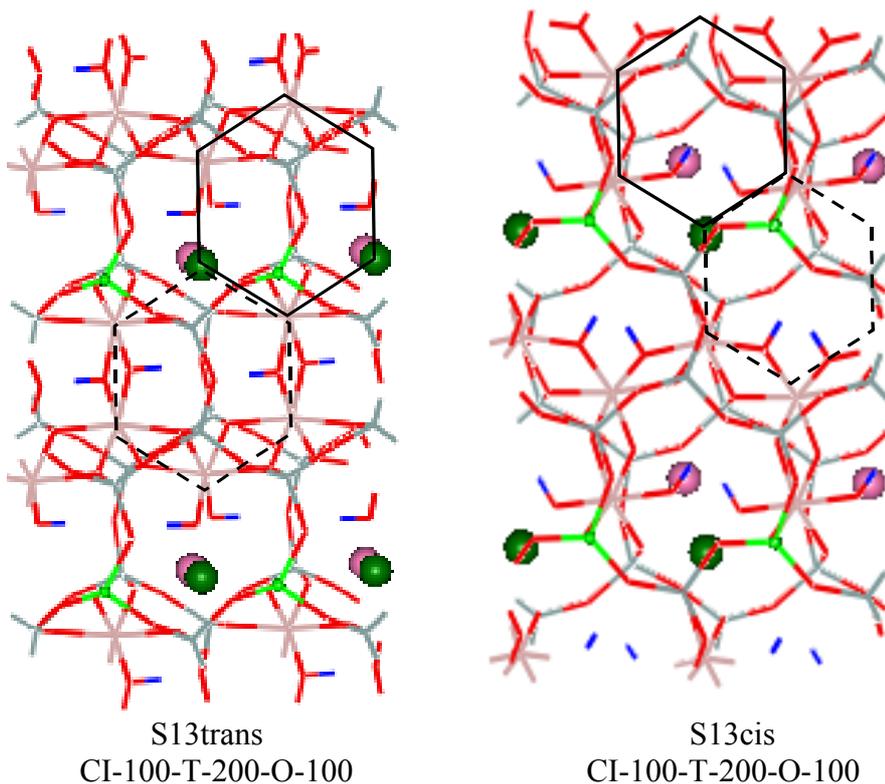


Figura 5.3.18 Configuraciones ‘vacante en *cis/trans*’ de S13. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

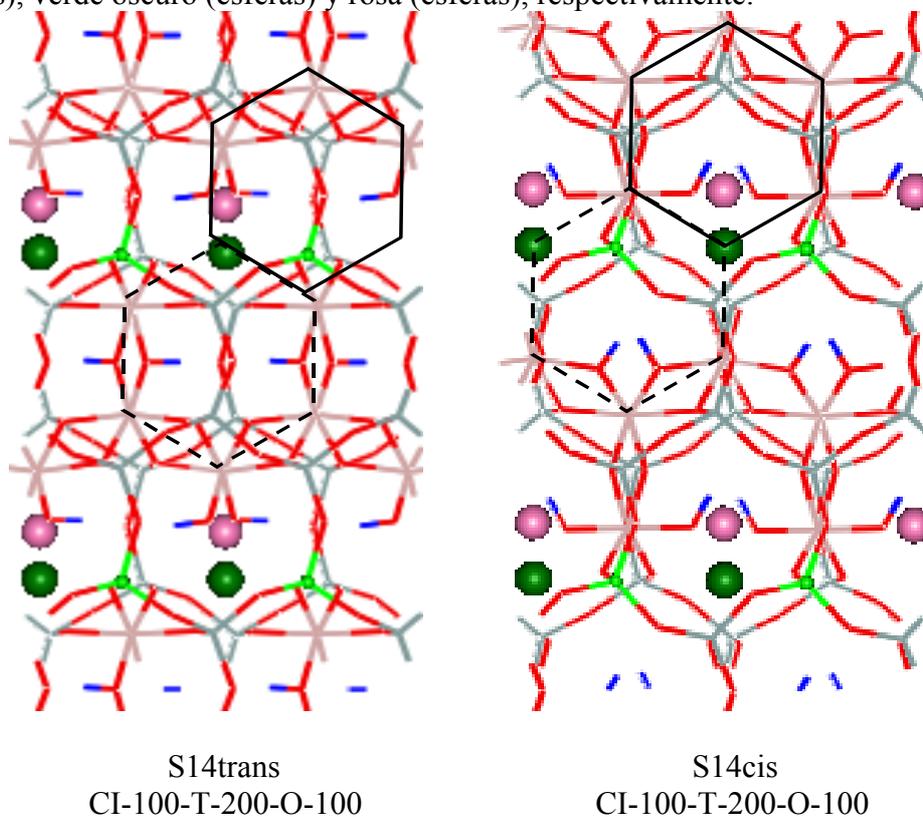


Figura 5.3.19 Configuraciones ‘vacante en *cis/trans*’ de S14. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

5.3.5.2. -Grupo IVb con catión interlaminar monovalente

Las muestras **S16** y **S17** forman este grupo, que es similar al anterior en cuanto al grado de sustitución catiónica tetraédrica y octaédrica pero en este caso los cationes interlaminares son monovalentes. La fórmula por celda unidad es: $(Si_7Al_1)(Al_3Mg)Cl_2O_{20}(OH)_4$, en la cual M representa el catión interlaminar que puede ser K^+ (**S16**) ó Na^+ (**S17**). Por tanto, habrá dos cationes interlaminares por celda unidad, esto ocasiona que todos los huecos hexagonales ditrigonales estarán igualmente ocupados.

Para continuar con el estudio de las distribuciones catiónicas de la capa octaédrica se han estudiado dos distribuciones muy similares. La diferencia radica en la posición de los cationes octaédricos substituidos respecto de la sustitución tetraédrica. Como en las anteriores estructuras, las estructuras estudiadas son de tipo T-200, siendo las distribuciones octaédricas calculadas las T-200-O-200 y T-200-O-100.

5.3.5.2.1. -Configuraciones Catiónicas para el polimorfo 'vacante en *trans*'.

En la Figura 5.3.22 se aprecian las dos distribuciones catiónicas, la distribución **S16a** (T-200a-O-200), donde el $^{IV}Al^{3+}$ está cerca del Mg^{2+} , y el hueco octaédrico que se proyecta sobre el ^{IV}Al solo tiene un Mg^{2+} y la distribución **S16** (T-200-O-100) tiene el ^{IV}Al equidistante a dos Mg^{2+} y el hueco octaédrico donde se proyecta el ^{IV}Al tiene dos cationes Mg^{2+} . Ambas configuraciones presentan substituciones relativamente cercanas en la estructura. Sin embargo, tenemos otra configuración con el $^{IV}Al^{3+}$ en T-200 e intermedia entre dos Mg^{2+} en huecos dioctaédricos distintos, la misma configuración que T-200b-O-200 en las muestras del grupo IV a, y que se nombra **S16b** (ver Figura 5.3.20).

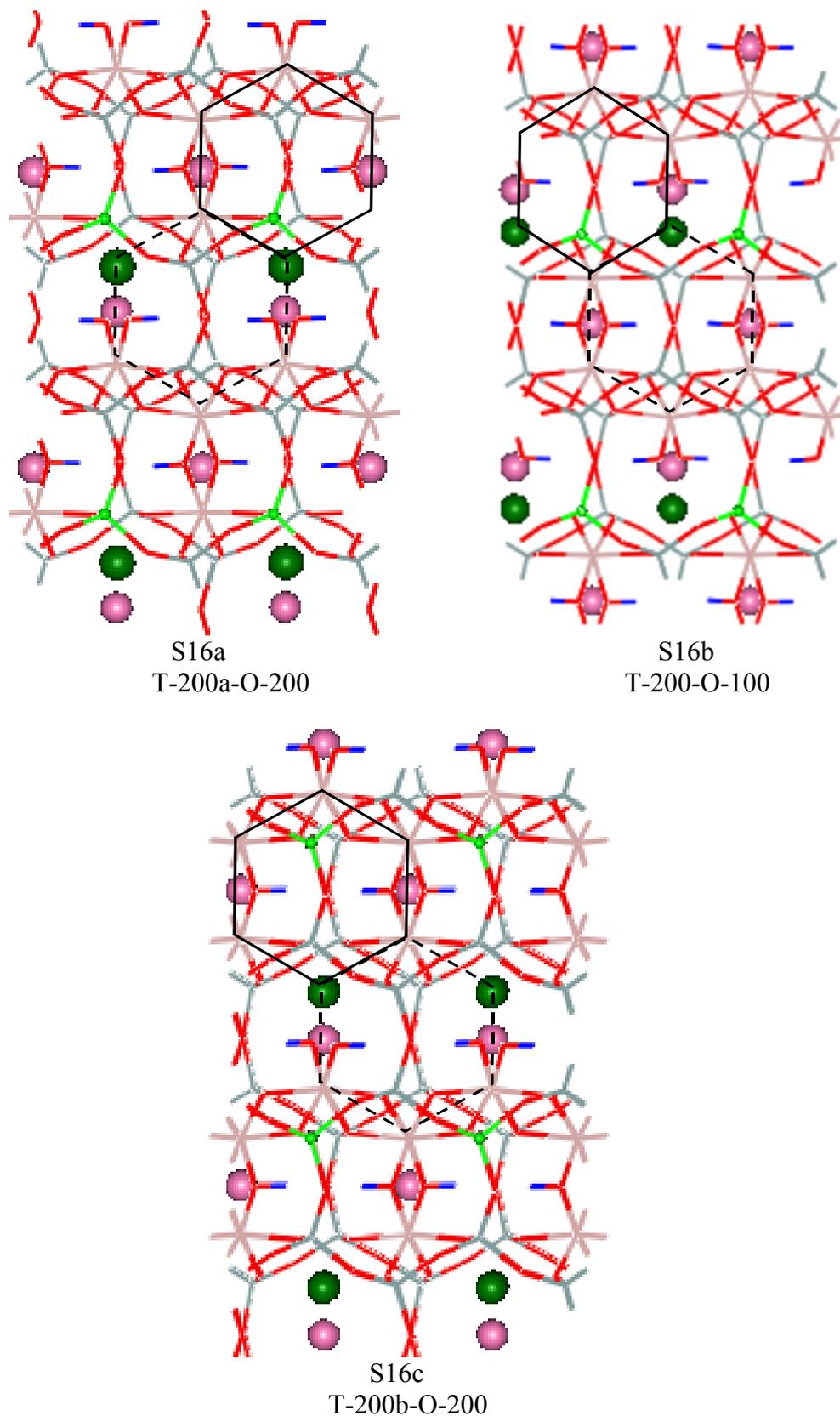


Figura 5.3.20 Distribuciones catiónicas de S16/S17 ‘vacante en *trans*’. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.14.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de **S16/S17** ‘vacante en *trans*’ en distintas distribuciones de cationes tetraédricos y octaédricos.

| Distribuciones S16 | S16a T-200a-O-200 | S16b T-200-O-100 | S16c T-200b-O-200 |
|---|----------------------|---------------------|----------------------|
| Energía (eV) | -11695.7805 | -11695.7967 | -11696.1326 |
| ΔE (eV) | 0.3521 | 0.3359 | 0.0 |
| ΔE (Kcal/mol) | 8.12 | 7.75 | |
| a (Å) | 5.29 | 5.29 | 5.29 |
| b (Å) | 9.17 | 9.17 | 9.17 |
| c (Å) | 10.21 | 10.21 | 10.23 |
| α (°) | 89.63 | 89.99 | 90.28 |
| β (°) | 102.1 | 102.1 | 102.06 |
| γ (°) | 90.07 | 89.95 | 90.03 |
| c senβ | 9.98 | 9.98 | 10.00. |
| Distribuciones S17 | S17a T-200a-O-200 | S17b T-200-O-100 | S17c T-200b-O-200 |
| Energía (eV) | -11575.1209 | -11575.1380 | -11575.4630 |
| ΔE (eV) | 0.3421 | 0.325 | 0.0 |
| ΔE(Kcal/mol) | 7.89 | 7.49 | |
| a (Å) | 5.25 | 5.27 | 5.26 |
| b (Å) | 9.13 | 9.13 | 9.12 |
| c (Å) | 10.10 | 10.11 | 10.10 |
| α (°) | 88.9 | 89.66 | 90.48 |
| β (°) | 101.8 | 102.0 | 101.79 |
| γ (°) | 90.07 | 89.98 | 90.02 |
| c senβ | 9.89 | 9.89 | 9.89 |

En este grupo comenzamos analizando primeramente la muestra sódica, **S17**, en la que encontramos unos parámetros de celdilla muy de acuerdo con los valores de los grupos anteriores y difieren poco entre las diferentes configuraciones. Es evidente que en el caso de la muestra sódica no puede hablarse de distintos polimorfos asociados a configuraciones catiónicas. Las celdillas son monoclinicas salvo la de la configuración T-200a que el ángulo α difiere 1.1° de 90°, no encontrándose distorsiones importantes en las posiciones de los grupos atómicos de los cristales, como se habían encontrado, en especial en la muestra magnésica. La configuración T-200b es la más estable (ver Tabla 5.3.14), como corresponde a la mayor separación de las sustituciones y de acuerdo con lo ya encontrado y discutido en el subgrupo anterior. Las configuraciones T-200a y O-100 son de alta energía como correspondía a las configuraciones equivalentes de sustituciones próximas en ambas capas del grupo anterior. Así, la siguiente en orden de

estabilidad es la O-100, a 7.5 Kcal/mol del mínimo, y de acuerdo a los valores adoptados con lo ya discutido de los CI de PI más bajo ($PI_{Na^+} = 1.05$ carga formal/Å). El siguiente en orden de estabilidad es el T-200a que se encuentra a 0.4 Kcal/mol de la O-100. Como vemos se vuelve a cumplir que, las configuraciones de sustituciones próximas en las capas, presentan valores más altos en energía y cercanos entre sí.

Las configuraciones de la muestra potásica, **S16**, se comporta de forma semejante en todos los aspectos discutidos en la sódica. Si bien, los valores de **a**, **b**, y **c** son mayores que los de la sódica en todas las configuraciones; del mismo modo la PVEC es también más alta en **S16**, como corresponde al mayor RI del K^+ . En este caso las pendientes $\Delta PVEC/\Delta RI$ y el $\Delta PVEC/\Delta PI$ 0.26 y -0.33 Å²/carga formal, el primero más pequeño y el segundo mayor en valor absoluto que los valores del polimorfo “vacante en *trans*” del subgrupo anterior, sin duda, en el primero por la gran diferencia de PVEC en las muestras divalentes, y el segundo por la presentar menor diferencia entre los PI de los cationes alcalinos (0.3 carga formal/Å en los alcalinos frente 1.06 carga formal/Å en los alcalinoterreos), que hacen subir la pendiente.

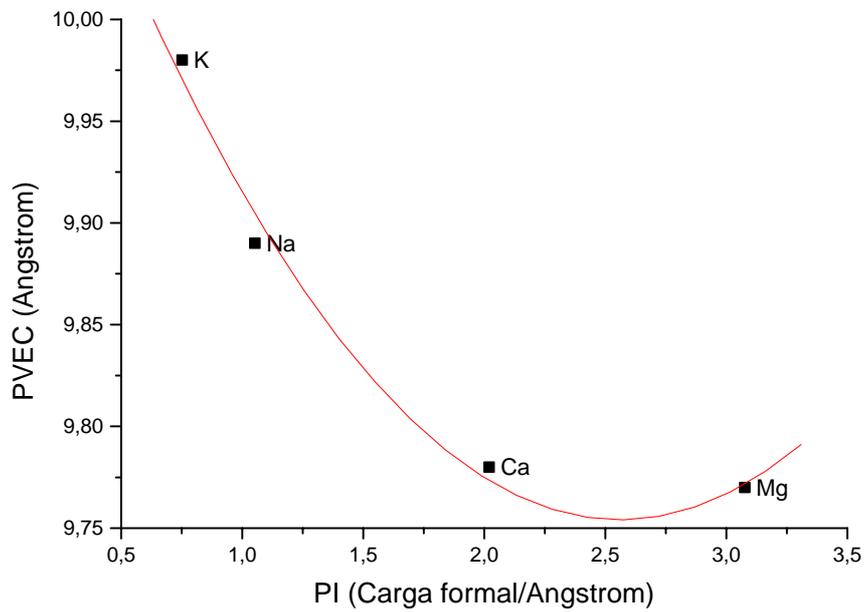
Si analizamos $PVEC = f(PI)$ de cada una de las configuraciones de las muestras alcalinas y alcalinotérreas correspondientes a éste y al anterior grupo (**S13**, **S14**, **S16** y **S17**), observamos un comportamiento distinto. En las Figuras 5.3.21 a, b y c se muestra $PVEC = f(PI)$ de cada una de las configuraciones T-200a-O-200, T-200b-O-200 y T-200-O-100, respectivamente. En las configuraciones T-200a-O-200 y T-200-O-100 se ajustan a una ecuación de tipo cuadrático con $R=0.988$ y $R= 0.989$, respectivamente. Sin embargo, la significación de ambas curvas es baja. La configuración T-200b-O-200 (Figura 5.3.21 b) se ajusta a una ecuación lineal:

$$PVEC = 10.11 - 0.17 * PI$$

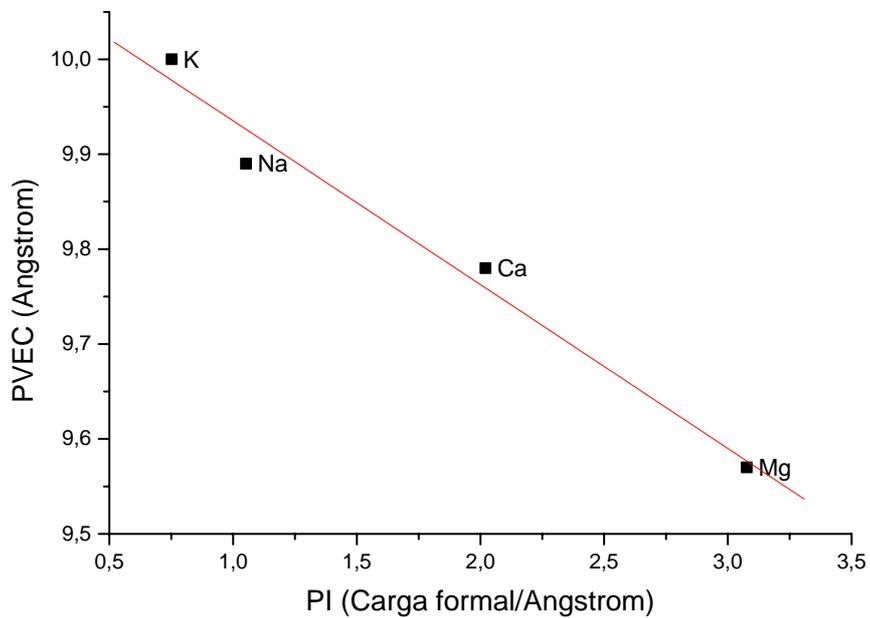
$$R = 0.989, SD = 0.03, P = 0.0113$$

Probablemente en las configuraciones que describen comportamientos de tipo cuadrático, éste se debe a que en las estructuras cuyo CI es el Mg^{2+} (**S13**), se desvían del comportamiento lineal debido a que T-200a-O-200 y T-200-O-100 corresponden al mismo polimorfo, mientras que la T-200b-O-200 corresponde al polimorfo diferente,

según apuntamos anteriormente, lo cual queda reflejado en la buena relación lineal entre el PVEC y el PI.

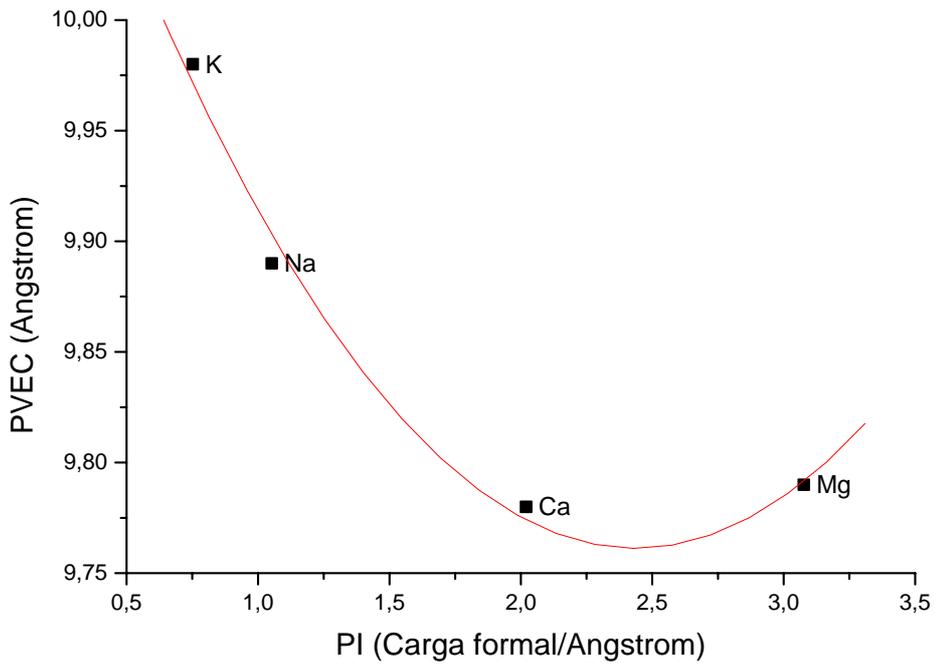


a)

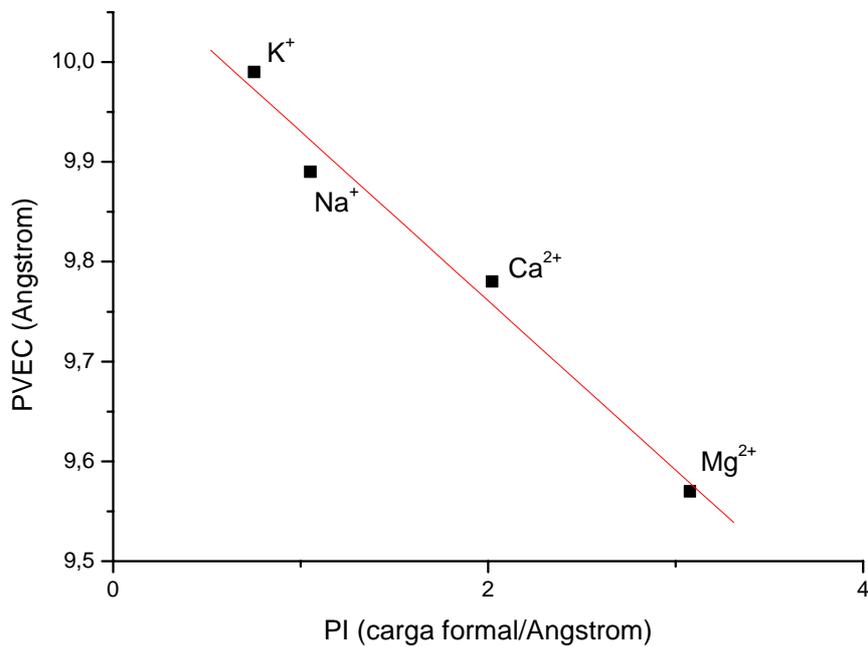


b)

Figura 5.3.21 Comportamiento de la PVEC respecto al PI en las muestras **S13, S14, S16 y S17** en las distintas configuraciones: a) T-200a-O-200, b) T-200b-O-200.



c)



d)

Figura 5.3.21 Comportamiento de la PVEC respecto al PI en las muestras S13, S14, S16 y S17 en las distintas configuraciones: c) T-200-O-100 y d) promedios totales.

El comportamiento general se puede ver en la gráfica 5.3.21d, en la que vemos todos los cationes ajustan a una recta, tal como:

$$PVEC = 10.10 - 0.17PI$$

Con $R = 0.990$, $DS = 0.03$, y $P = 0.0097$ (ver Figura 5.3.21d). Las muestras alcalinas y la cálcica están formadas con los valores medios de las PVEC de las configuraciones, mientras que la magnésica está formada únicamente por el valor del polimorfo de baja energía. Si hubiéramos introducido en el valor medio de **S13** las configuraciones del otro polimorfo, el Mg^{2+} no hubiera entrado en el ajuste lineal. Con esta gráfica podemos deducir, que cuanto mayor sea el PI del CI, la PVEC es menor y en definitiva cuanto mayor es el RI, a igualdad de carga, mayor el PVEC. Los valores de la pendiente se suavizan en comparación con los calculados para la serie monovalente y divalente separadamente, debido a la unificación de las dos series. Supongamos carga formal constante, y aumentamos el RI del CI hasta hacerlo infinito, lo que corresponde a PI cero, según esta ecuación el valor de PVEC sería el de la ordenada en el origen de la ecuación anterior. Lo que nos lleva a deducir que por muy grande que fuera el CI el eje c y el ángulo β se adaptarían para dar una PVEC de 10.1 \AA , lo cual parece poco factible. Si la carga fuera cero podría pensarse lo mismo, es decir, que unos átomos o moléculas que entraran en la interlámina deberían hacer que la PVEC fuera 10.1 \AA , independientemente del valor de su radio. Toda esta discusión se centra bajo la hipótesis de que la linealidad se conserve en la regiones de PI tendiendo a cero; por lo tanto, otra posibilidad es considerar que la recta ya no fuese lineal en la zona baja y presentara otro comportamiento que en principio no podemos prever. Según esta ecuación, para un PVEC nulo le debe corresponder un $PI = 59.41$ carga formal/ \AA . Esto es evidente que no puede cumplirse, luego la recta está limitada a valores factibles del PI. Sin embargo, hay un caso que no se ha contemplado en estos resultados y es el caso del protón como CI, cuyo RI es cero y que nos daría un PI infinito. Es evidente que cuando las muestras se someten a tratamiento ácido los valores de la celdilla unidad y, por tanto, de la PVEC entran dentro de un margen valuable, es por lo que esta recta tiene que dejar de serlo para tener una tendencia asintótica a partir de un cierto valor de PI. Por otro lado, sabemos que la pirofilita que no presenta substitución isomórfica alguna presenta unos valores de la PVEC de 9.35 . Por tanto, la ecuación de la recta hay que considerarla en un rango razonable de las variables como las calculadas en estas muestras y no llevar ambas variables a valores extremos.

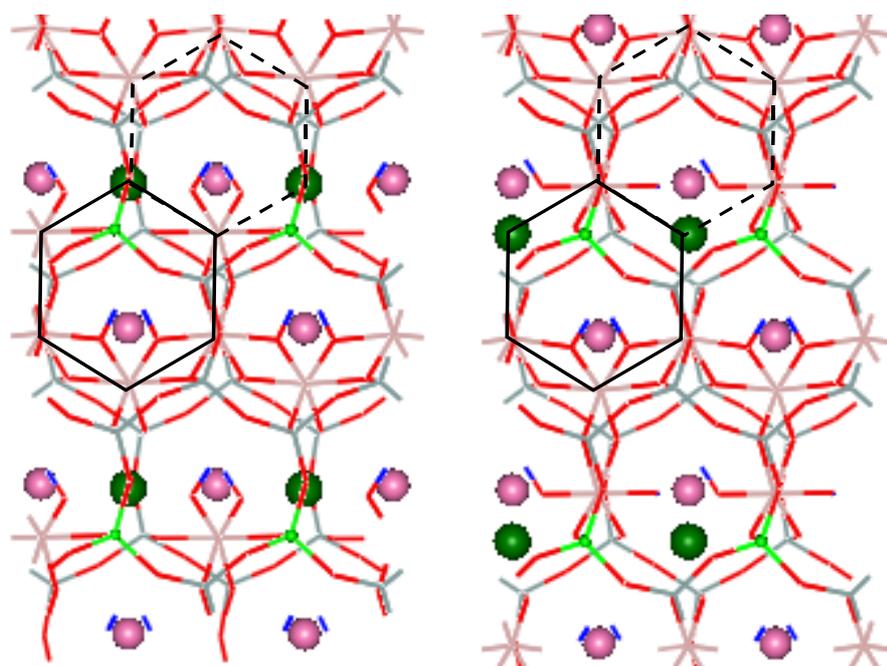
5.3.5.2.2.-Configuraciones catiónicas para el polimorfo ‘vacante en cis’.

De la misma forma que en el polimorfismo anterior tenemos las configuraciones **S16cis-a** (T-200-O-200a), **S16cis** (T-200-O-100) y T-200-O-200b ó **S16cis-b**. En la Figura 5.3.22 los huecos octaédricos substituidos se indican en hexágonos de línea continua. Además, en el Mg^{2+} forma un alineamiento en la dirección del eje **b** con los CI. La distribución T-200-O-100 la posición del ^{IV}Al se localiza en una posición aproximadamente equidistante a los dos Mg^{2+} en el hueco octaédrico.

En las muestras sódicas los parámetros **a** y **b** son muy parecidos entre sí, y a los del polimorfo *trans*; sin embargo, los valores de **c** y **β** son muy semejantes entre sí, y difieren de los del polimorfo *trans*, siendo más pequeños como ya se ha visto en otros casos, especialmente con **β** , que baja de 102 a 99°. Sin embargo, PVEC es muy parecida en ambos polimorfos.

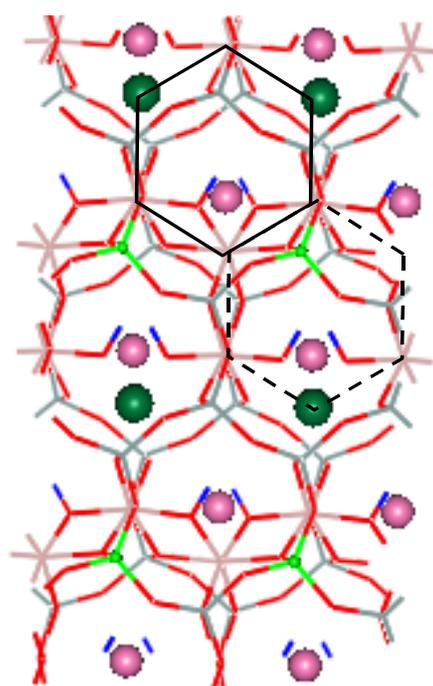
La configuración más estable corresponde a la O-200**b** como en los otros casos y por las mismas razones. Sin embargo, el siguiente polimorfo en orden de estabilidad es el O-200**a** y no la O-100 como en la *trans*.

Observaciones semejantes se pueden hacer en la muestra potásica **S16**. El eje **c** de la muestra potásica es mayor 0.13 Å en promedio, que el de las sódicas, y el promedio de la PVEC prácticamente el mismo valor 0.14 Å. Esta muestra presenta eje **c** mayor que la **S17**, que junto con la PVEC nos muestra el efecto del RI del CI. Las pendientes $\frac{\Delta PVEC}{\Delta RI} = 0.37$ y $\frac{\Delta PVEC}{\Delta PI} = -0.46$ Å/carga formal son un poco mayores que las de los polimorfos “vacante en *trans*”.



S16cis-a
CI-100-T-200-O-200a

S16cis
CI-100-T-200-O-100



S16cis-b
CI-100-T-200-O-200b

Figura 5.3.22 Distribuciones catiónicas de S16/S17 ‘vacante en *cis*’. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Mg²⁺ y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.15.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de las distribuciones catiónicas de **S16/S17** ‘vacante en *cis*’.

| Distribuciones S16 | S16cis-a T-200-O-200a | S16cis T-200-O-100 | S16cis-b T-200-O-200b |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Energía (eV) | -11695.8136 | -11695.5750 | -11696.1083 |
| ΔE (eV) | 0.2947 | 0.5333 | 0.0 |
| ΔE (Kcal/mol) | 6.80 | 12.30 | 0.0 |
| a (Å) | 5.30 | 5.27 | 5.28 |
| b (Å) | 9.15 | 9.18 | 9.16 |
| c (Å) | 10.14 | 10.16 | 10.14 |
| α (°) | 90.24 | 90.42 | 90.44 |
| β (°) | 98.98 | 98.14 | 97.84 |
| γ (°) | 90.17 | 89.95 | 90.24 |
| c senβ | 10.02 | 10.02 | 10.05 |
| Distribuciones S17 | S17cis-a T-200-O-200a | S16cis-b T-200-O-100 | S17cis-c T-200-O-200b |
| Energía (eV) | -11575.1660 | -11574.9335 | -11575.4382 |
| ΔE (eV) | 0.2722 | 0.5047 | 0.0 |
| ΔE (Kcal/mol) | 6.28 | 11.64 | 0.0 |
| a (Å) | 5.27 | 5.25 | 5.25 |
| b (Å) | 9.09 | 9.11 | 9.10 |
| c (Å) | 10.00 | 10.02 | 10.04 |
| α (°) | 89.68 | 90.85 | 90.10 |
| β (°) | 98.97 | 99.07 | 97.89 |
| γ (°) | 90.07 | 89.93 | 90.16 |
| c senβ | 9.88 | 9.89 | 9.95 |

De la misma forma que en las muestras “vacante en *trans*”, analizamos $PVEC = f(PI)$ en cada una de las tres configuraciones de las muestras **S13**, **S14**, **S16** y **S17** “vacante en *cis*”. En la Figura 5.3.23 a, b, c se muestran los gráficos de $PVEC = f(PI)$ de las configuraciones T-200-O-200a, T-200-O-200b y T-200-O-100 respectivamente. En las tres configuraciones vemos que existe en general buena correlación ya que los valores que se obtienen del ajuste lineal son los siguientes:

Para la configuración T-200-O-200a

$$PVEC = 10.15 - 0.22 * PI$$

$$R = 0.991, SD = 0.04, P = 0.0090$$

Para la configuración T-200-O-200b

$$PVEC = 10.23 - 0.24 * PI$$

$$R = 0.992, SD = 0.04, P = 0.0080$$

Para la configuración T-200-O-100

$$PVEC = 10.29 - 0.33 * PI$$

$$R = 0.968, SD = 0.111, P = 0.0322$$

Al comparar el comportamiento de las configuraciones en ambas vacantes, nos encontramos que las configuraciones con “vacante en *trans*” muestran comportamientos distintos, ya que la configuración T-200-O-200b presenta una correlación lineal, mientras que el resto presenta un comportamiento cuadrático. Como ya se mencionó anteriormente en las estructuras “vacante en *cis*” hemos encontrado un solo polimorfo y dos en la “vacante en *trans*”, de ahí que todas las configuraciones “vacante en *cis*” se ajusten a ecuaciones de tipo lineal.

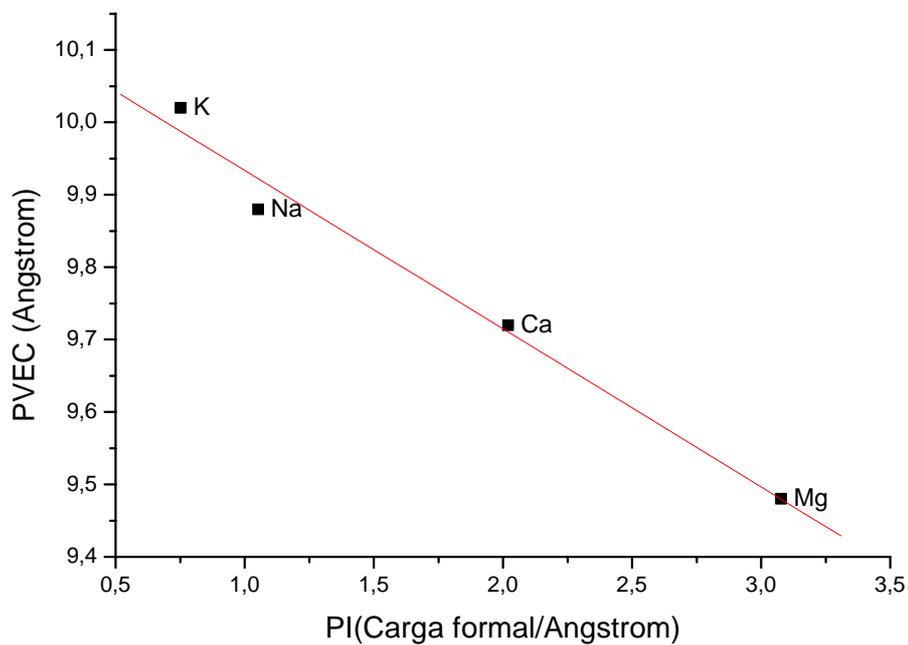
La Figura 5.3.23 d se muestra los valores promedio de las tres configuraciones en las distintas muestras alcalinas y alcalinotérreas, de la misma forma que en cada una de las configuraciones la relación $PVEC = f(PI)$ muestra un comportamiento lineal.

Promedio de las configuraciones en muestras alcalinas y alcalinotérreas.

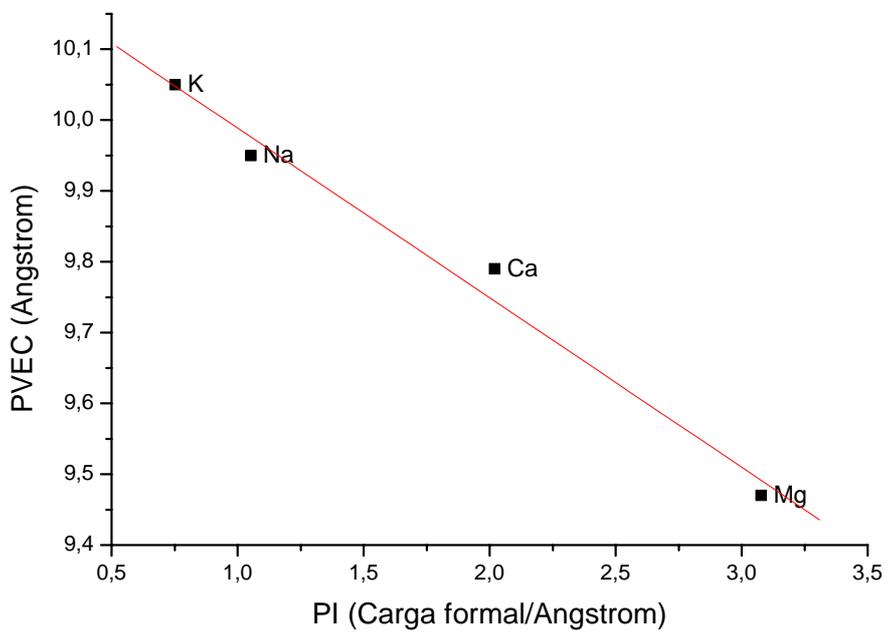
$$PVEC = 10.23 - 0.27 * PI$$

$$R = 0.988, SD = 0.05, P = 0.0122$$

Al comparar $PVEC = f(PI)$ de los promedios en las dos vacantes, vemos que las correlaciones tienen valores similares, aunque hay que destacar que en la “vacante en *trans*”, la muestra magnésica sólo se tienen en cuenta el valor del polimorfo correspondiente al resto de las muestras (T-200-O-200b), mientras que en la “vacante en *cis*” el valor es el promedio de las tres configuraciones ya que corresponden al mismo polimorfo.

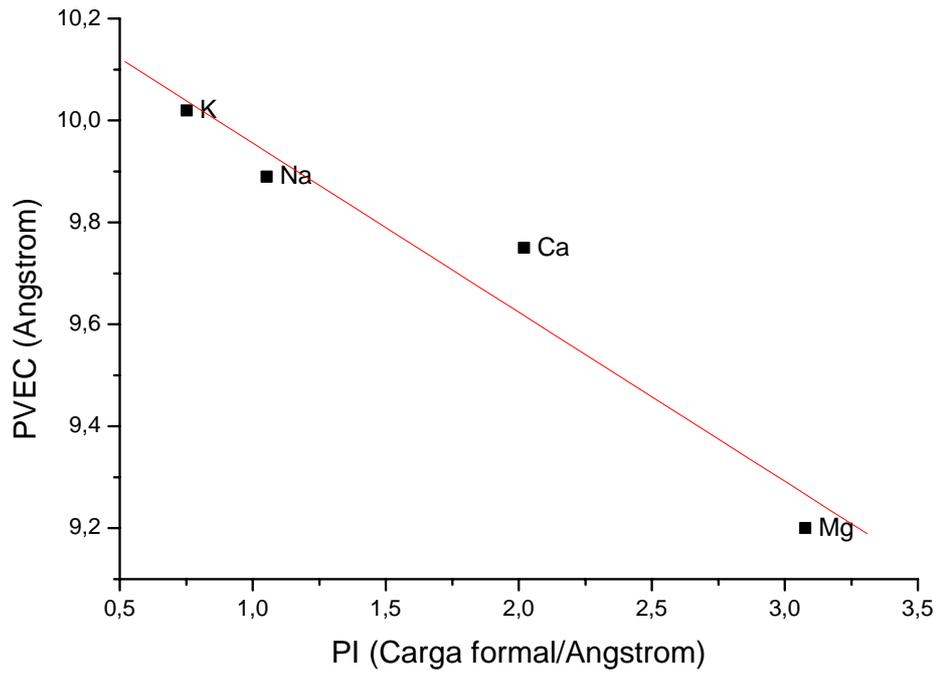


a)

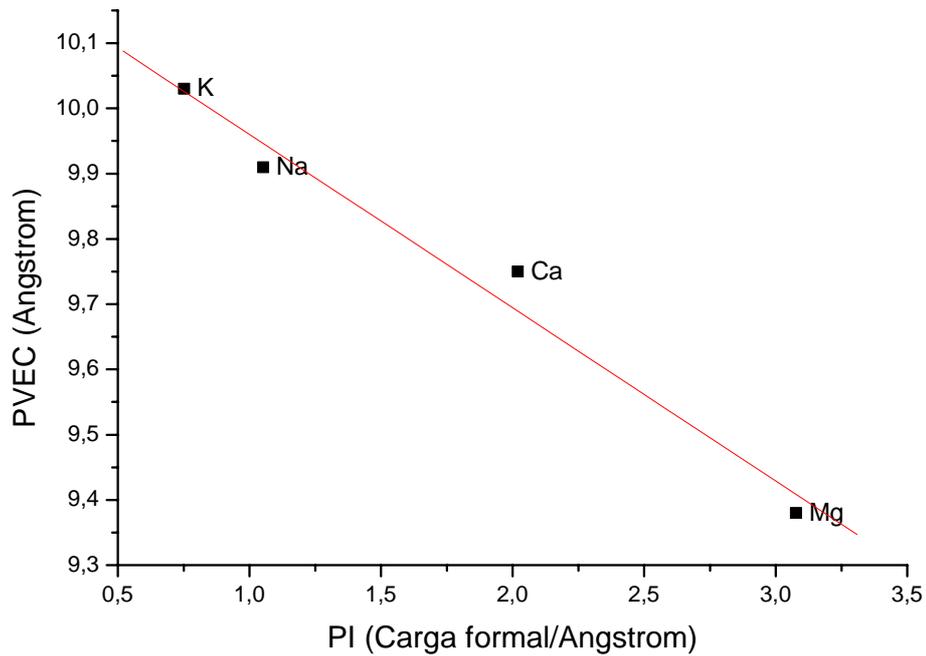


b)

Figura 5.3.23 Comportamiento de la PVEC respecto al PI en las muestras S13, S14, S16 y S17 (vacante en cis) en las distintas configuraciones: a) T-200-O-200a, b) T-200-O-200b.



c)



d)

Figura 5.3.23 Comportamiento de la PVEC respecto al PI en las muestras **S13, S14, S16 y S17 (vacante en cis)** en las distintas configuraciones: c) T-200-O-100 y d) promedios totales.

5.3.5.2.3.-Polimorfos vacante en *cis/trans*

Las dos configuraciones *cis/trans* son similares y la única diferencia está en la posición relativa de la sustitución tetraédrica dentro del hueco hexagonal. Para comparar las dos configuraciones (*cis/trans*) se han elegido las configuraciones catiónicas más semejantes (ver Figura 5.3.24) que son la O-100, manteniendo constantes las configuraciones del ^{IV}Al (T-200). En ambas estructuras la configuración *trans* es más estable que la *cis* (ver Tabla 5.3.16), como en las anteriores.

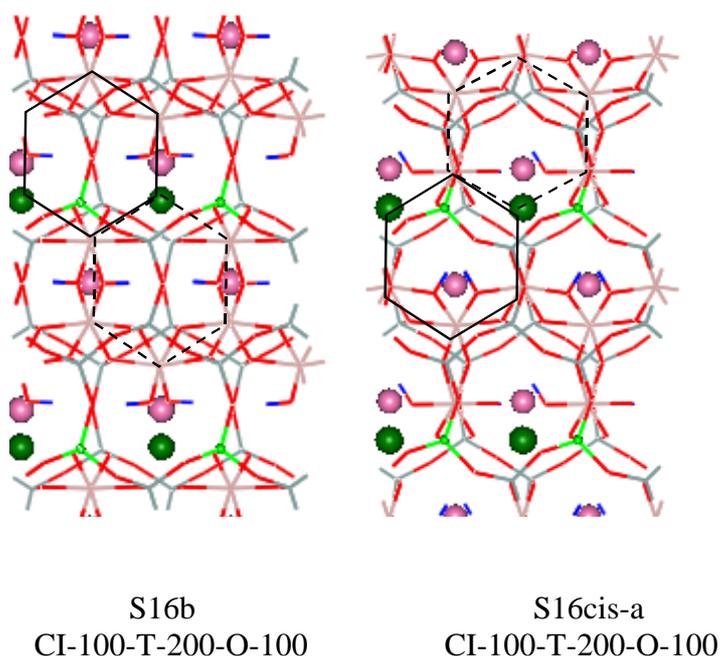


Figura 5.3.24 Distribuciones más estables **S16/S17**, configuraciones *trans/cis*. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.16.- Energías de las distintas configuraciones *cis/trans* comparables las muestras **S16** y **S17**.

| <i>Muestra</i> | <i>Energía vacante trans</i> T-200-O-100 | <i>Energía vacante cis</i> T-200-O-100 | $\Delta E(eV)$ $E=E_{cis}-E_{trans}$ |
|----------------|---|---|---|
| S16 | -11695.7967 (S16b) | -11695.5750 (S16cis) | 0.2217 |
| S17 | -11575.1380 (S17b) | -11574.9335 (S17cis) | 0.2045 |

5.3.6.-ESTRUCTURAS DISUBSTITUIDAS EN LA CAPA OCTAÉDRICA

5.3.6.1.-Grupo Va (Cación Interlaminar Monovalente)

El grupo Va está formado por las estructuras **S3** y **S9** cuya fórmula por celda unidad es: $(Si_8)(Al_2Mg_2)CI_2 O_{20} (OH)_4$, para **S3** (CI = Na⁺) y **S9** (CI = K⁺). Debido a una elevada carga octaédrica, la muestra **S9** podría considerarse como una mica dioctaédrica o mica verdadera llamada aluminio celadonita $Si_8Al_2(MgFe^{2+})_2 K_2O_{20}(OH)_4$ donde la participación del catión Fe²⁺ ha sido reducida a cero¹⁸. La presencia de dos cationes Mg²⁺ substituidos en la capa octaédrica sin substitución tetraédrica alguna genera dos cargas en la interlámina y por celda unidad todos los huecos tetraédricos están ocupados por cationes interlaminares. Los cationes en la lamina octaédrica genera las configuraciones *orto*, *meta* y *para*. Así, en la configuración *orto* los cationes substituidos están en posiciones contiguas, en la posición *meta* los cationes están separados por un catión octaédrico y en la configuración *para* los cationes están separados por dos cationes octaédricos dentro del mismo hueco dioctaédrico. Sin embargo, por la periodicidad de la estructura, los cationes en *para* se encuentran en los extremos de la celda unidad coincidiendo justo con los cationes de las celdas contiguas, por lo tanto, puede considerarse como otra configuración del tipo *orto*.

El estudio de las distribuciones se aborda en dos partes, en la primera se analizan las distribuciones (*orto*, *meta* y *para*) para aquella con vacante en *trans* y en la segunda aquellas con vacante en *cis*. Al final se compararán las distribuciones de cada configuración *cis/trans*.

Como en el estudio de los anteriores grupos las estructuras son optimizadas en celda unidad, pero para apreciar el efecto de la distribución se representa cada estructura en el modelo de supercelda (2x2x1).

5.3.6.1.1.-Configuraciones Catiónicas para el polimorfo "vacante en *trans*".

Las configuraciones en posición *orto y meta* se muestran en la Figura 5.3.25 y la *para* en la Figura 5.3.26 para las estructuras **S3/S9**. La estructura de la lámina tiene todos los huecos equivalentes. En la configuración *orto* los cationes que se substituyen forman cadenas de Mg^{2+} . En cuanto a los grupos OH, todos son de tipo MgOHA1 con catión interlaminar.

La configuración *meta* es similar en todas las muestras de este grupo. Ésta es donde los cationes substituidos tienen la máxima separación. Los grupos de cationes que rodean a los grupos OH son todos MgOHA1 con catión interlaminar

Como ya hemos dicho, en la configuración *para* en el modelo de supercelda, en la primera fila de huecos octaédricos hay dos cationes por hueco hexagonal en posición *para*, mientras que en la segunda fila hay cuatro cationes por hueco hexagonal, que se distribuyen en dos pares de cationes en posición *orto*. En la Figura 5.3.26 se muestra la distribución para las muestras **S3/S9**. Los grupos OH están rodeados por cationes forman dos grupos ALOHA1 o MgOHMg.

En la Tabla 5.3.17, se muestra los parámetros cristalográficos y las energías en cada una de las configuraciones de estas estructuras. La muestra **S9** presenta una composición semejante a las celadonitas aluminicas. Los parámetros de celdilla unidad experimentales de una celadonita de este tipo son: $a = 5.22 \text{ \AA}$, $b = 9.05 \text{ \AA}$, $c = 10.20 \text{ \AA}$ y $\beta = 100.4^\circ$,¹⁹ los de una mica del grupo de las moscovita son: $a = 5.21 \text{ \AA}$, $b = 9.0 \text{ \AA}$, $c = 10.27 \text{ \AA}$ y $\beta = 101.6^\circ$.²⁰ Como vemos, ambos conjuntos de valores están muy próximos a los valores encontrados en este trabajo, especialmente los valores de a , b y c de la muestra de aluminio celadonita, sin embargo, los valores de β están más próximos a los de la moscovita.

La muestra **S3** presenta valores teóricos de a , b , c y PVEC más bajos que **S9** y β es semejante en ambas muestras. El menor valor del parámetro c está justificado por el menor radio iónico del Na^+ con respecto al K^+ como catión interlaminar, pero el a y el b

no debería de afectarlos. No obstante, las diferencias entre los valores promedio de a y b de **S3** y **S9**, son 0.04 \AA , menores que las diferencias de los valores promedio del eje c que corresponde a 0.07 \AA . La PVEC presenta también una diferencia promedio de 0.07 \AA . Las pendientes $\frac{\Delta PVEC}{\Delta RI}$ y $\frac{\Delta PVEC}{\Delta PI}$ de 0.17 y $-0.22 \text{ \AA}^2/\text{carga formal}$, más bajos que en **S17** y **S16**, lo que hace pensar, una vez más, que el origen octaédrico de la carga genera menores aperturas del espacio interlaminar, y por lo tanto, una mayor penetración del CI a PI menores. Como ya hemos dicho, la diferencia del radio iónico entre el Na^+ y el K^+ es 0.38 \AA , lo cual parece indicar una interpenetración de las nubes electrónicas de K^+ en los huecos ditrigonales, que posiblemente llevan a cabo una distorsión de éstos en tres dimensiones de la celdilla unidad.

Los ángulos β de las muestras **S3** y **S9** presentan valores prácticamente idénticos. Sin embargo, más adelante veremos que los ángulos β de las muestras cálcicas son 1.5° mayores que las muestras sódicas y potásicas. Una vez más puede verse que la elevada relación carga/radio del catión interlaminar puede afectar a los parámetros de la celdilla unidad, en particular al ángulo β .

En las estructuras **S3** y **S9**, los parámetros cristalográficos a , b , c y β son similares en las tres configuraciones (*orto*, *meta* y *para*). No obstante, podemos observar diferencias máximas entre los parámetros de celdilla de las tres configuraciones que en algunos casos pueden ser superiores a los reseñadas entre las distintas muestras. Esto nos lleva a pensar que, a la luz de estos resultados, las diferentes configuraciones de los cationes de sustitución octaédrica pueden inducir distorsiones en los parámetros de celdilla, siendo 0.08 \AA para el eje c en **S3**.

En las muestras **S3**, **S9** la energía de la distribución catiónica magnésica en *meta* es más estable que las otras dos configuraciones, siendo la segunda en estabilidad la *para* y la más inestable la *orto*. Como ya se ha mencionado esta diferencia está justificada por el hecho de que el Mg^{2+} crea un defecto de neutralización de carga en la estructura, que tiende a dispersarse lo más posible, interponiendo un catión Al^{3+} en medio. La configuración *para* presenta ya los dos cationes Mg^{2+} contiguos. Estos únicamente tienen interacción $\text{Mg}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ a primer vecino y el resto de ellos son interacciones en *meta* y a superiores vecinos, por lo tanto, este efecto es intermedio

entre la *meta* y la *orto*. Finalmente la configuración *orto* es la más inestable y no presenta ningún grupo que pueda apantallar a los Mg^{2+} contiguos y formar cadenas en la estructura octaédrica, localizando la carga negativa creada sobre zonas encadenadas.

Este resultado es similar al obtenido en el grupo II, en el cual las configuraciones de mínima energía se obtenían en los huecos dioctaédrico con catión interlaminar y una sustitución octaédrica. También, experimentalmente, se ha observado que el Mg^{2+} se encuentra disperso en la capa octaédrica ^{21, 22, 23}. Al comparar las estructuras de mínima energía (*meta*) con la de mayor energía (*orto*) y la de energía intermedia (*para*) vemos que estas diferencias son similares, en las muestras **S3**, **S9**.

Tabla 5.3.17.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de las muestras **S3** y **S9** vacante en *trans*, de las distribuciones catiónicas octaédricas: *orto*, *meta* y *para*.

| Configuraciones S3 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Energía(eV) | -11590.5916 | -11591.1597 | -11590.9296 |
| ΔE (eV) | 0.5681 | 0.0 | 0.2301 |
| ΔE (Kca/mol) | 13.1 | 0.0 | 53.0 |
| a (Å) | 5.26 | 5.26 | 5.25 |
| b (Å) | 9.10 | 9.10 | 9.12 |
| c (Å) | 9.98 | 9.99 | 10.06 |
| β (°) | 101.6 | 101.6 | 101.9 |
| c _{sen} β | 9.78 | 9.79 | 9.84 |
| Configuraciones S9 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
| Energía(eV) | -11711.4253 | -11712.0350 | -11711.7443 |
| ΔE (eV) | 0.6097 | 0.0 | 0.2907 |
| ΔE (Kcal/mol) | 14.1 | 0.0 | 6.7 |
| a (Å) | 5.27 | 5.28 | 5.30 |
| b (Å) | 9.15 | 9.15 | 9.15 |
| c (Å) | 10.08 | 10.07 | 10.08 |
| β (°) | 101.6 | 101.8 | 101.5 |
| c _{sen} β | 9.874 | 9.857 | 9.878 |

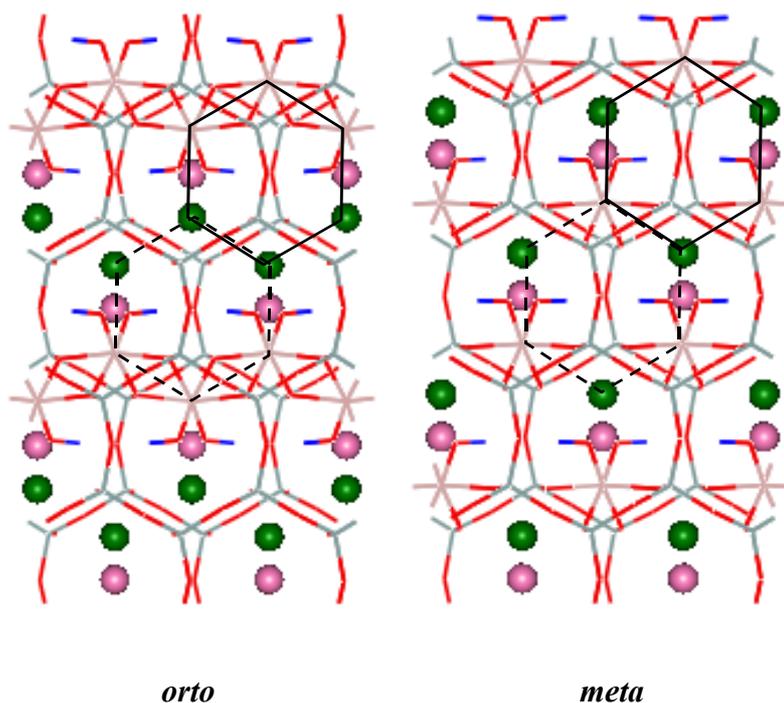


Figura 5.3.25 Configuraciones *orto* y *meta* de la S3/S9 “vacante en *trans*”. O, H, Si, Al, Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

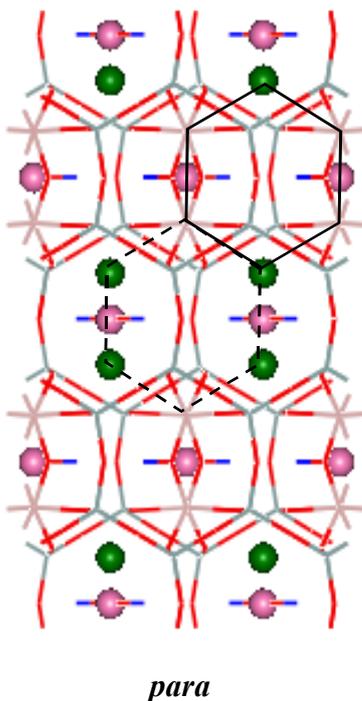


Figura 5.3.26 Configuración *para* de la S3/S9 “vacante en *trans*”. O, H, Si, Al, Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

5.3.6.1.2. -Distribuciones catiónicas para el polimorfo 'vacante en *cis*'

La Figura 5.3.27 describe la distribución *orto* de las estructuras **S3/S9**. La principal diferencia con las estructuras “vacante en *trans*” está en las parejas de cationes que rodean a los grupos OH ya que en la primer fila de huecos hexagonales se forman grupos MgOHMg y en la segunda fila los grupos son AlOHAl.

En la configuración *meta* los cationes substituidos (Mg^{2+}) tienen la máxima separación en esta celdilla unidad, este comportamiento también se observó en esta distribución para la “vacante en *trans*”. En **S3/S9** se ha estudiado otra configuraciones que hemos llamado *meta-2*. En la Figura 5.3.28 se presentan las dos distribuciones en meta, donde la diferencia está en la distribución de los cationes octaédricos en el hueco hexagonal dioctaédrico con respecto al catión interlaminar. En la distribución *meta-1* los cationes Mg^{2+} y el catión interlaminar coinciden en el mismo plano 010, mientras que en *meta-2* coinciden en el plano 100. Los grupos formados con el OH son iguales en las dos configuraciones, siendo MgOHAl en **S3** y **S9**

La configuración catiónica *para* presenta dos disposiciones donde las substituciones respecto a los cationes interlaminares son diferentes (Figura 5.3.27). En efecto, en unos de los huecos dioctaédricos los CI se encuentran equidistando al catión octaédrico substituido, mientras que en otros tienen una mayor cercanía. Los grupos OH están unidos a los siguientes cationes: AlOHMg en todas las estructuras **S3/S9**.

En la Tabla 5.3.18, se muestran los parámetros cristalográficos y las energías de cada una de las configuraciones catiónicas de las estructuras **S3/S9**. Los parámetros de celdilla promedio calculados para **S9** están muy cercanos a los valores de la celadonita alumínica¹⁹ que hacemos referencia en el apartado anterior, y bastante de acuerdo con los de la configuración “vacante en *trans*”. Sin embargo, el ángulo β es 1.9° más bajo que el valor experimental y 3.1° más bajo que el promedio calculado de la configuración “vacante en *trans*”. Por lo tanto, el cambio más importante en la celdilla unidad lo encontramos al variar de la configuración “vacante en *trans*” a la “vacante en *cis*” ya que el ángulo β disminuye al pasar a esta vacante, esta disminución parece caracterizar a

estos polimorfos. La muestra **S3** presenta valores promedio más bajos que en **S9** en a , b y c , excepto para el ángulo β que es ligeramente más alto, de igual forma a como varía en la “vacante en *trans*”. La explicación de éste fenómeno podría ser la misma que para la “vacante en *trans*”. Con respecto a la muestra **S9** se comporta de la misma forma que en “vacante en *trans*”. El comportamiento entre los parámetros de celdilla de las diferentes distribuciones es similar a los de la configuración “vacante en *trans*”. En este grupo, el parámetro c es ligeramente mayor en las muestras con K^+ que en las estructuras con Na^+ .

La distribución catiónica de menor energía corresponde en ambas estructuras a la distribución *meta-2*, donde los cationes de sustitución tiene la menor separación con el CI. La distribución de mayor energía en las dos muestras (**S3/S9**) es la distribución *orto* en la cual los cationes se localizan formando cadenas dentro del hueco hexagonal. Este resultado es similar al obtenido en el polimorfo “vacante en *trans*”. Experimentalmente y teóricamente también se ha observado que el Mg^{2+} se encuentra disperso en la capa octaédrica ^{2, 21, 22, 23, 24, 25}.

La diferencia de energía entre *meta-1* y *meta-2* es muy pequeña de 1.0 y 1.2 Kcal/mol en **S3** y **S9**, respectivamente. Aunque las dos estructuras tienen valores de mínima energía, la configuración *meta-2* es la más estable. La explicación a este hecho no es clara, pues hay dos factores que afectan al cambio de los cationes substituidos de una a otra posición: i) La proximidad del catión de sustitución al CI en *meta-2*. ii) La proximidad del catión Mg^{2+} a los dos grupos OH de la *meta-2*. Ambos efectos deben de contribuir a la estabilización de la configuración *meta-2*, pero siendo de tan poca energía podría pensarse que o bien los dos efectos juegan en el mismo sentido pero con poca energía, o bien ambos lo hacen en el distinto sentido pero compensándose. No obstante, el fenómeno que queda claro es que las distribuciones *meta* son más estables por la mayor dispersión de carga en la interlámina. La configuración catiónica *para*, es la tercera en estabilidad y del mismo orden que en “vacante en *trans*”, y la *orto* es la más inestable, 17.1 Kcal/mol siendo 4 Kcal/mol más alta que la “vacante en *trans*”. Las más estables son las “vacante en *cis*”, siendo las dos *metas* más estables que la meta “vacante en *trans*”. Sin embargo, en **S9** la segunda configuración más estable es la de la muestra “vacante en *trans*”, y la tercera es la de la “vacante en *cis*” *meta-1*. Por lo tanto, y como ya se ha reseñado anteriormente, los cambios configuracionales catiónicos

suelen ser más drásticos que los de la posición de los OH con respecto a la vacante. No obstante, hay que decir, que las configuraciones *orto* y *para* donde los cationes de sustitución están en posiciones contiguas son los más desfavorecidos energéticamente.

Tabla 5.3.18.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de las muestras **S3** y **S9** “vacante en *cis*”, de las configuraciones catiónicas octaédricas: *orto*, *meta* y *para*.

| Configuraciones S3 | <i>orto</i> | <i>meta-1</i> | <i>meta-2</i> | <i>para</i> |
|---------------------|-------------|---------------|---------------|-------------|
| Energía(eV) | -11590.4826 | -11591.1781 | -11591.2231 | -11591.0030 |
| ΔE(eV) | 0.7405 | 0.045 | 0.0 | 0.232 |
| ΔE(Kcal/mol) | 17.1 | 1.0 | 0.0 | 5.3 |
| a (Å) | 5.27 | 5.28 | 5.25 | 5.27 |
| b (Å) | 9.08 | 9.05 | 9.11 | 9.09 |
| c (Å) | 9.97 | 9.98 | 9.97 | 9.98 |
| β (°) | 98.2 | 99.5 | 99.2 | 98.5 |
| cscenβ | 9.87 | 9.84 | 9.84 | 9.87 |
| Configuraciones S9 | <i>orto</i> | <i>meta-1</i> | <i>meta-2</i> | <i>para</i> |
| Energía(eV) | -11711.2894 | -11712.0158 | -11712.0685 | -11711.8507 |
| ΔE(eV) | 0.7791 | 0.0527 | 0.0 | 0.2178 |
| ΔE(Kcal/mol) | 18.0 | 1.2 | 0.0 | 5.0 |
| a (Å) | 5.29 | 5.30 | 5.28 | 5.29 |
| b (Å) | 9.13 | 9.12 | 9.19 | 9.15 |
| c (Å) | 10.0 | 10.03 | 10.01 | 10.04 |
| β (°) | 98.2 | 99.9 | 97.42 | 98.6 |
| cscenβ | 9.90 | 9.88 | 9.93 | 9.93 |

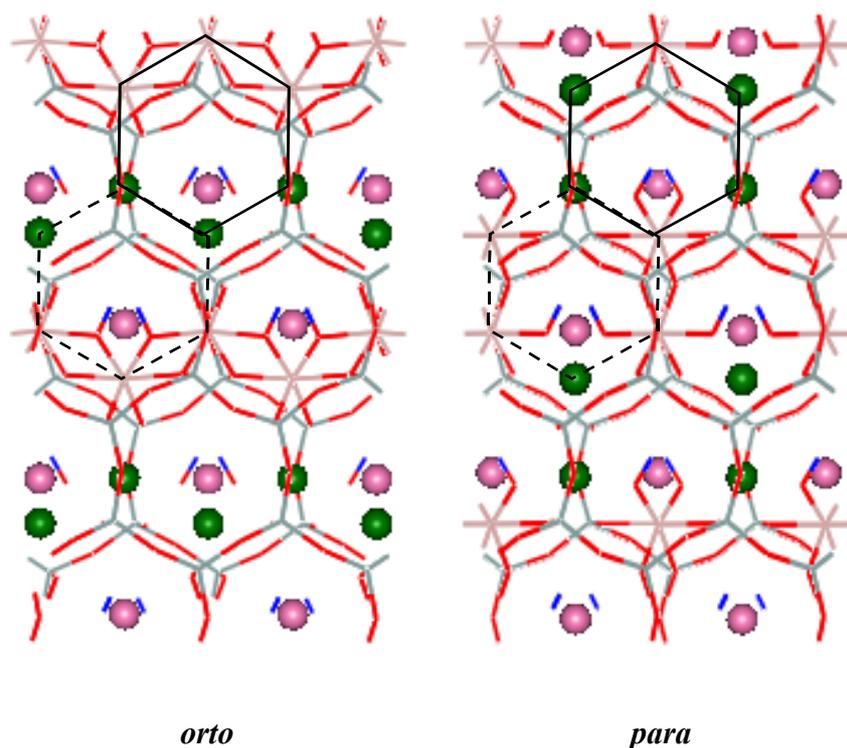


Figura 5.3.27 Configuraciones *orto* y *para* de la S3/S9 “vacante en *cis*”. O, H, Si, Al, Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

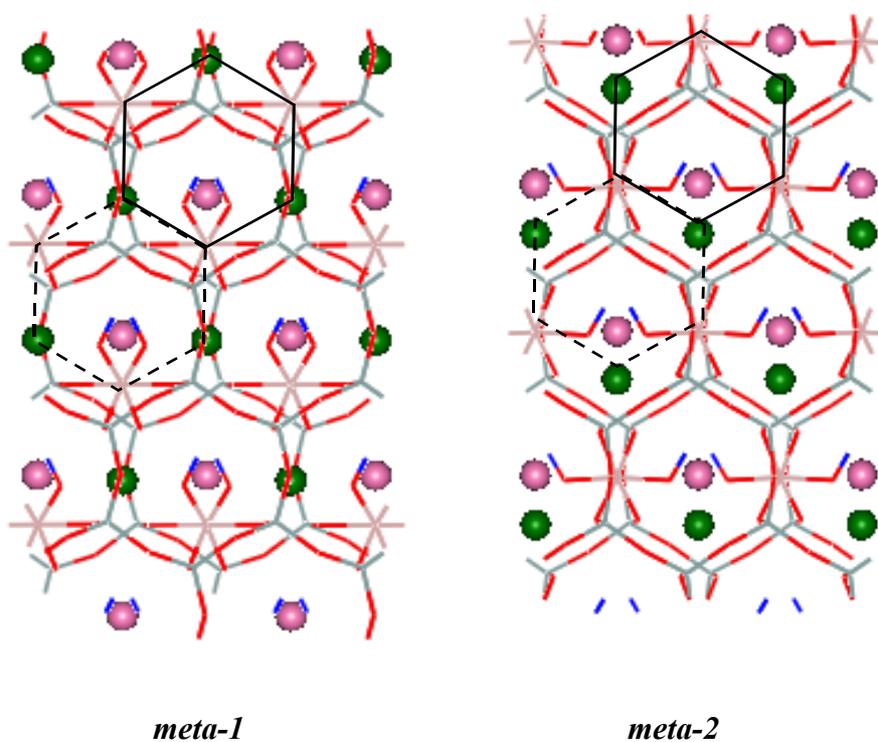


Figura 5.3.28 Configuraciones *meta* de la S3/S9 “vacante en *cis*”. O, H, Si, Al, Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

5.3.6.2. -Grupo Vb (Cación Interlaminar Divalente)

El grupo Vb está formado por las estructuras **S15** y **S18** cuya fórmula por celda unidad es: $(Si_8)(Al_2Mg_2)CI O_{20}(OH)_4$ con $CI = Ca^{2+}$ y Mg^{2+} , respectivamente. La presencia de dos cationes Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica sin substitución tetraédrica alguna genera dos cargas en la interlámina, como el CI es divalente hay huecos ocupados y vacíos de catión interlaminar. De la misma forma que en el subgrupo anterior, la distribución de los cationes en la lámina octaédrica puede generar las configuraciones *orto*, *meta* y *para*.

5.3.6.2.1. -Configuraciones Catiónicas para el polimorfo 'vacante en *trans*'

En la Figura 5.3.29 se muestra la distribuciones en las posiciones *orto* y *meta*. Los cationes substituidos en *orto* se localizan formando cadenas de Mg^{2+} , que pertenecen a los dos huecos (vacíos y ocupados). Los grupos de cationes que rodean a los grupos OH son similares a los de la muestra **S3/S9**, la diferencia está en que en algunos grupos se presenta el catión interlaminar y en otros no, esto es hay grupos MgOHAl (con catión interlaminar) y grupos MgOHAl (sin catión interlaminar).

La distribución *meta* es similar a la del subgrupo Va, donde los cationes substituidos tienen la máxima separación. Los grupos de cationes que rodean a los grupos OH son todos MgOHAl con y sin catión interlaminar.

En la Figura 5.3.30 se muestra la distribución *para* de las muestras **S15/S18**. Los grupos OH están rodeados por cationes que dependiendo del hueco forman grupos AlOHAl o MgOHMg. Los grupos AlOHAl tienen catión interlaminar y los MgOHMg no lo tienen (ver Figura 5.3.30).

La Tabla 5.3.19, muestra los parámetros cristalográficos y las energías en cada una de las configuraciones de estas estructuras. El valor promedio de *a* de la **S15** es prácticamente igual que el valor de *a* en **S9** y en la **S18** el valor promedio de *a* y *b*

presenta los valores promedio más pequeños de todo el grupo, incluido el Va, 0.05 y 0.07 Å respectivamente. El eje c en promedio disminuye en las muestras cálcicas y magnésicas. Es evidente que el alto potencial iónico del Ca^{2+} y Mg^{2+} puede afectar a una mayor disminución del parámetro c .

En la muestras **S18** las configuraciones *orto* y *para* presentan valores similares en los parámetros b , c y β . En estas configuraciones el ángulo β incrementa drásticamente hasta 109.7 ° en promedio, éste es el valor más grande de este grupo. Sin embargo, la configuración *meta* tienen los valores más pequeños que en las otras configuraciones. Las diferencias tan marcadas en las configuraciones de esta muestra nos hacen pensar que, al igual que en la muestra **S13**, tenemos dos polimorfos uno para *orto/para* y otro en *meta*. Una vez más puede verse que el elevado potencial iónico del catión interlaminaar puede afectar a los parámetros de la celdilla unidad, en particular al ángulo β .

En **S15**, los parámetros cristalográficos a , b , c y β son similares en las tres configuraciones (*orto*, *meta* y *para*). No obstante, podemos observar diferencias máximas entre los parámetros de celdilla entre las tres configuraciones. Estas diferencias pueden inducir distorsiones en los parámetros de celdilla, siendo tan grandes como 1.8° para β en **S15**. Como ya mencionamos en la **S18** estos parámetros son diferentes dependiendo del polimorfo que se trate, “vacante en *trans*” ó en “*cis*”. Pero para el vacante en *trans*, que ahora nos ocupa, encontramos dos ángulos β muy diferentes 109.4° y 101.6° y que inducen a pensar en dos polimorfos diferentes, como en el caso de la **S13**. No obstante, la PVEC presenta valores muy regulares, de tal forma que el espaciado entre los planos 000 y 001 parecen quedar muy próximos. La configuración *para* debería ser más inestable que la *meta*, sin embargo, es claro que en este caso juegan dos efectos, el efecto de dos Mg^{2+} contiguos, y el efecto del ángulo β . El primero de ellos juega un papel de inestabilización por el efecto anteriormente dicho. Sin embargo, en la configuración *para* únicamente aparecen dos Mg^{2+} juntos, mientras, que en la *orto* hay una cadena de Mg^{2+} en posición *orto* que inestabiliza en gran medida el sistema. Por otra parte, es claro que el ángulo β de 109 ° corresponde a un polimorfo de más baja energía que el de 101 ° que inestabiliza el sistema. La diferencia energética entre las dos celdillas de 109 ° es de 17.5 Kcal/mol, mientras que es de 22.3 Kcal/mol la

que hay entre la de mínima de 109.9° y la 101.6° . Vemos que, del mismo modo que en **S13**, en **S18** también aparecen dos polimorfos debidos a las diferencias de los ángulos β .

Al comparar las estructuras de mínima energía (*meta*) con la de mayor energía (*orto*) y la de energía intermedia (*para*) vemos que estas diferencias son similares, en las muestras **S3**, **S9** y **S15**. La estabilidad en meta tiene relación con algunos resultados experimentales en los cuales han observado que el Mg^{2+} se encuentra disperso en la capa octaédrica.²¹

En la estructura **S18** la configuración más estable es en *para* y no en *meta* como se muestra en las otras estructuras, la diferencia de energía entre ambas es de 22 Kcal/mol. Este cambio probablemente se debe a que en esta estructura encontramos dos polimorfos distintos. Este comportamiento se detectó en la estructura **S13** en la cual hay dos polimorfos y al igual que en **S18** el CI es el Mg^{2+} .

En la estructura **S18-meta** el CI y la substitución octaédrica se encuentran muy cerca, con lo cual hay una fuerte repulsión del CI y la substitución octaédrica, ya que en este caso ambos son Mg^{2+} . En la distribución *para* los CI y los Mg^{2+} octaédricos se encuentran con la máxima separación con lo cual la estructura se encuentra más relajada.

Al analizar el *c β* de los dos subgrupos, vemos que, los valores máximos corresponden a las muestras potásicas, mientras que las de menor PVEC son las magnésicas, este comportamiento nos recuerda al grupo anterior (IV a y b), que muestran la misma tendencia.

Los valores de la PVEC promedio y de las pendientes con el RI y el PI son 0.26 y $-0.24 \text{ \AA}^2/\text{carga formal}$, respectivamente. Todos los valores son superiores a los del subgrupo anterior de Na^+ y K^+ , si bien el correspondiente al PI es cercano al subgrupo anterior.

El análisis de la relación $PVEC = f(PI)$ para el grupo completo, lo hacemos en cada una de las configuraciones (*orto*, *meta* y *para*) y con los valores promedio de cada

muestra. En las tres configuraciones vemos que existe en general buena correlación (ver Figura 5.3.31) ya que los valores que se obtienen del ajuste lineal son los siguientes:

Para la configuración *orto*

$$PVEC = 10.00 - 0.17 * PI$$

$$R = 0.957, SD = 0.07, P = 0.04$$

Para la configuración *meta*

$$PVEC = 9.98 - 0.16 * PI$$

$$R = 0.988, SD = 0.03, P = 0.01$$

Para la configuración *para*

$$PVEC = 10.03 - 0.18 * PI$$

$$R = 0.990, SD = 0.03, P = 0.01$$

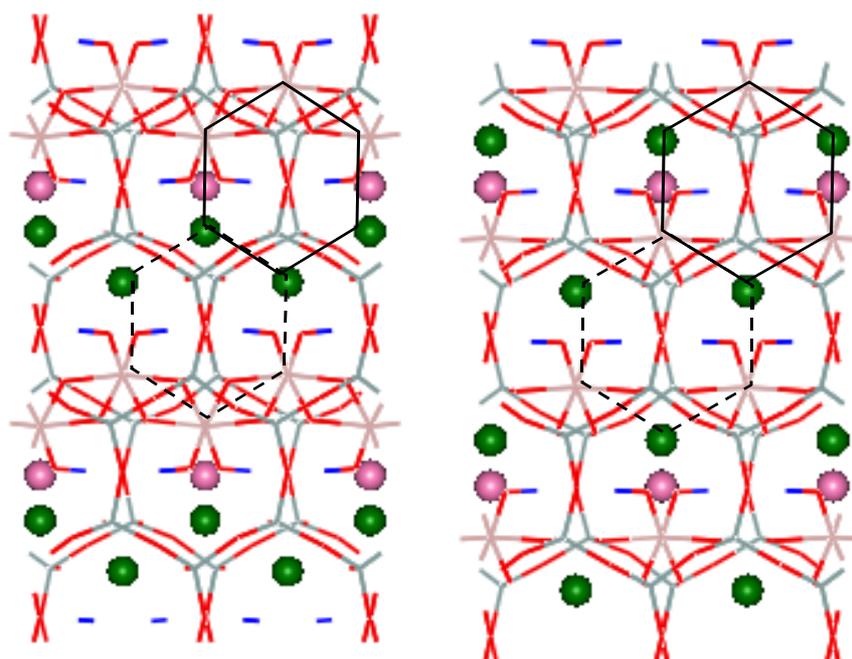
Los valores promedio se ajustan a la siguiente ecuación:

Para la configuración *promedio*

$$PVEC = 10.00 - 0.17 * PI$$

$$R = 0.980, SD = 0.04, P = 0.02$$

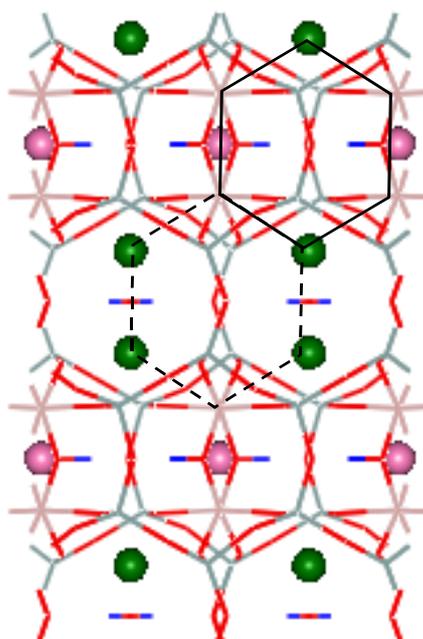
Vemos un comportamiento del PVEC con respecto al PI semejante al del grupo anterior, si bien en este caso se incluyen todas las muestras de Mg^{2+} como CI.



orto

meta

Figura 5.3.29 Configuraciones *orto* y *meta* de la S15/S18 “vacante en *trans*”. O, H, Si, Al, Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

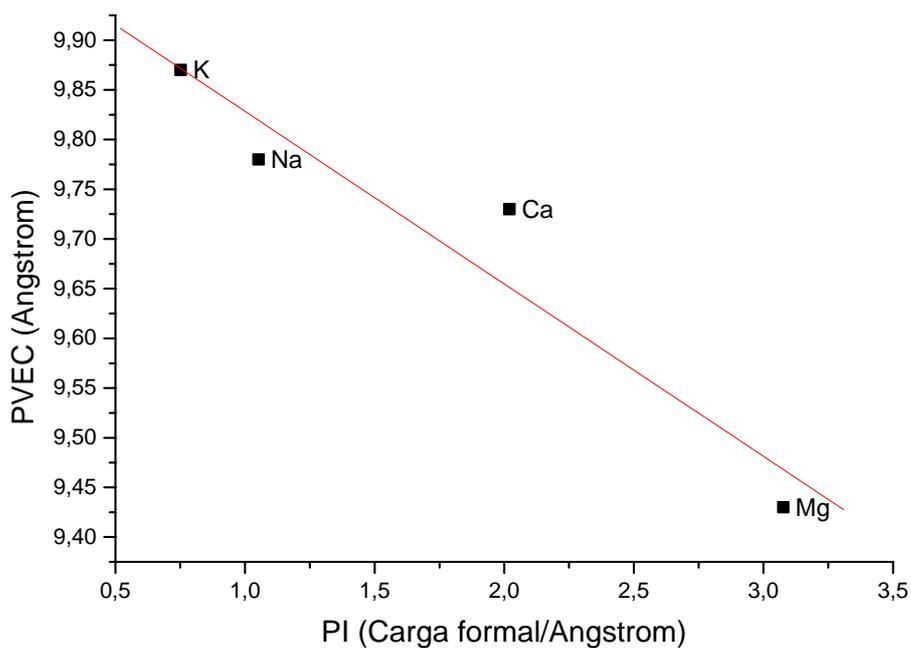


para

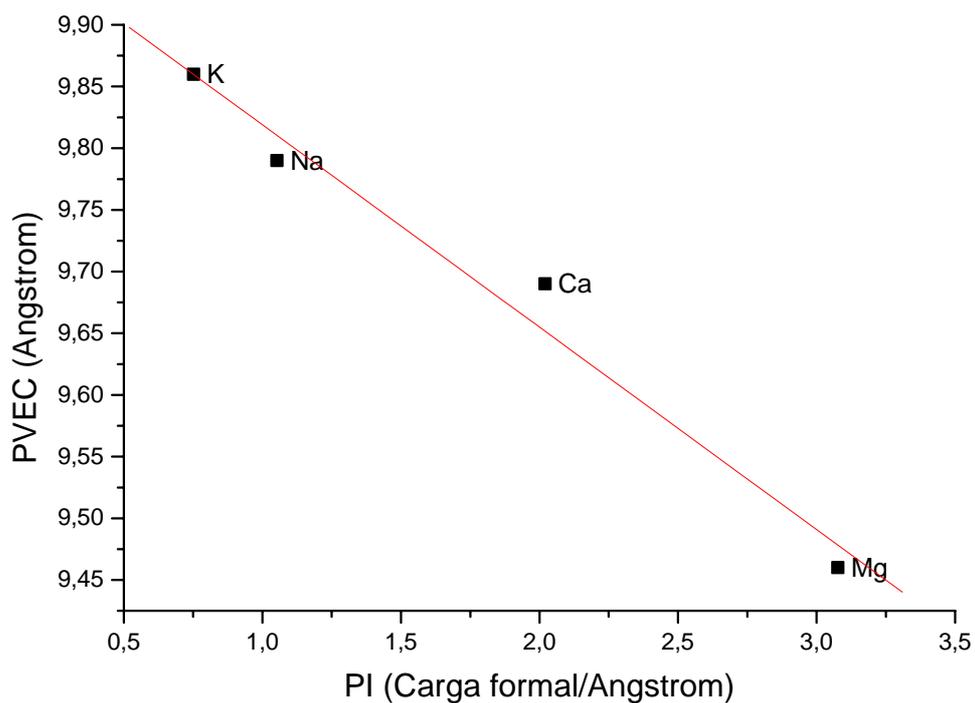
Figura 5.3.30 Configuraciones *para* de la S15/S18 “vacante en *trans*”. O, H, Si, Al, Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.19.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de las muestras **S15** y **S18** “vacante en *trans*”, de las distribuciones catiónicas octaédricas: *orto*, *meta* y *para*.

| Configuraciones S15 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
|--|-------------|-------------|-------------|
| Energía(eV) | -11595.8534 | -11596.4712 | -11596.3289 |
| ΔE(eV) | 0.6178 | 0.0 | 0.1423 |
| ΔE(Kcal/mol) | 14.1 | 0.0 | 6.7 |
| a (Å) | 5.27 | 5.29 | 5.28 |
| b (Å) | 9.11 | 9.11 | 9.09 |
| c (Å) | 9.96 | 9.95 | 10.02 |
| β (°) | 102.4 | 103.1 | 104.2 |
| c_{sen}β | 9.73 | 9.69 | 9.71 |
| Configuraciones S18 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
| Energía(eV) | -11599.3142 | -11599.1087 | -11600.0742 |
| ΔE(eV) | 0.76 | 0.9655 | 0.0 |
| ΔE(Kcal/mol) | 17.53 | 22.26 | 0.0 |
| a (Å) | 5.26 | 5.15 | 5.20 |
| b (Å) | 9.09 | 8.91 | 9.10 |
| c (Å) | 10.00 | 9.66 | 10.06 |
| β (°) | 109.4 | 101.6 | 109.9 |
| c_{sen}β | 9.43 | 9.46 | 9.46 |

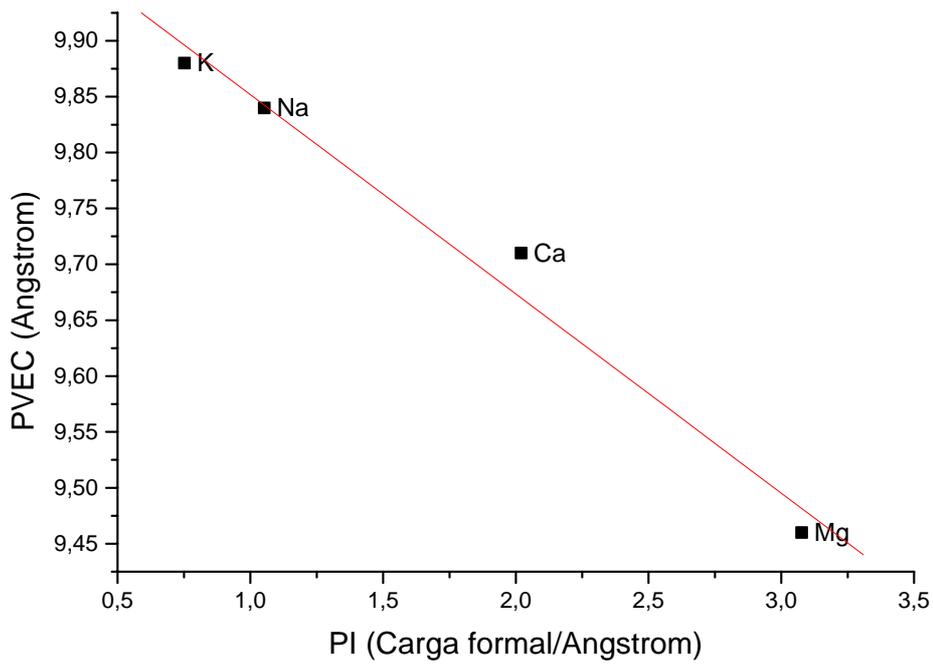


a)

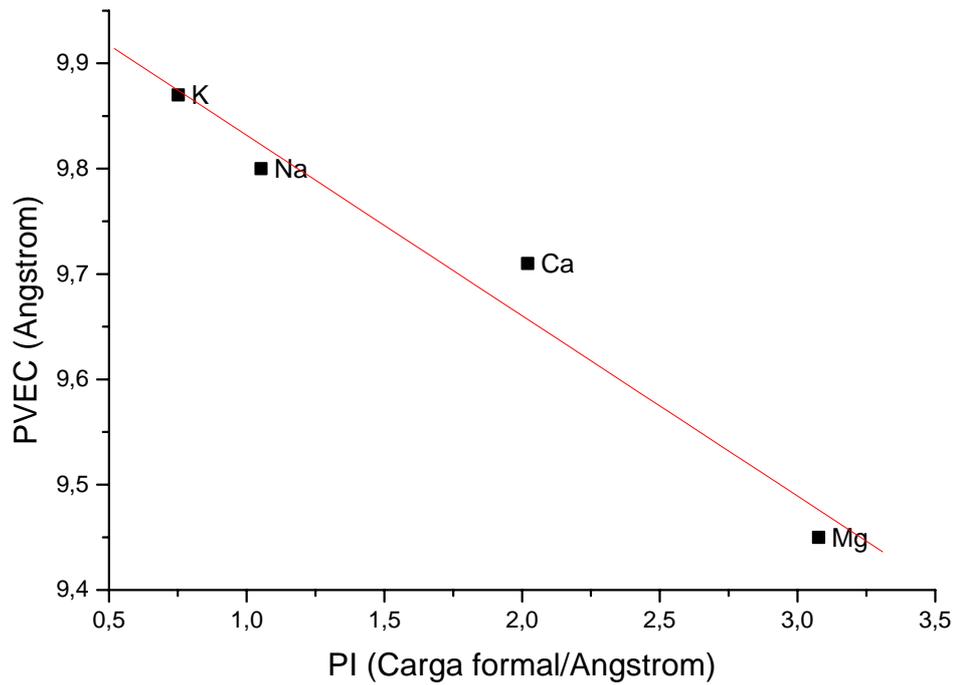


b)

Figura 5.3.31 Comportamiento de la PVEC respecto al PI en las muestras **S3, S9, S15** y **S18** (“vacante en *trans*”) en las distintas configuraciones: a) *orto*, b) *meta*.



c)



d)

Figura 5.3.31 Comportamiento de la PVEC respecto al PI en las muestras **S3, S9, S15** y **S18** (“vacante en *trans*”) en las distintas configuraciones: c) *para* y d) promedios totales.

5.3.6.2.2. -Configuraciones catiónicas para el polimorfo 'vacante en *cis*'

En la Figura 5.3.32 se muestra la distribución en *orto*, para la muestra **S15/S18**. Los grupos de cationes que rodean a los grupos OH son similares a los de la muestra **S3/S9** con la diferencia de la cercanía del catión interlaminar: MgOHMg (con catión interlaminar) y AlOHAl (sin catión interlaminar).

En la configuración *meta* los cationes substituidos (Mg^{2+}) tienen la máxima separación en esta celdilla unidad. Los grupos formados con el OH son MgOHAl (con catión interlaminar) y MgOHAl (sin catión interlaminar) ver Figura 5.3.32.

En la distribución catiónica *para* de las muestra **S15/S18** (ver Figura 5.3.33), los CI están siempre equidistando de los cationes de substitución. Los grupos OH están unidos solamente a los siguientes cationes: AlOHMg con ó sin catión interlaminar.

En la Tabla 5.3.20, se muestran los parámetros cristalográficos y las energías de cada una de las distribuciones catiónicas de las estructuras **S15/S18**. Los parámetros de celdilla promedio calculados para las muestra **S15** y **S18** se comportan de la misma forma que en vacante en *trans*. El comportamiento entre los parámetros de celdilla de las diferentes configuraciones también es similar a los del polimorfo vacante en *trans*. En este grupo, el parámetro *c* baja, no obstante, si comparamos con el anterior subgrupo, el *c* de las muestras sódicas es mayor que el de las cálcicas, a pesar de que el RI del Na^+ es un poco inferior al del Ca^{2+} . Los valores de β de **S18** no parecen diferenciarse apreciablemente como para poder distinguir dos polimorfos, como ocurre en la vacante en *trans*.

En la Tabla 5.3.20 se aprecia que el comportamiento energético y estructural es similar en ambas estructuras. El valor del parámetro *c* y *c sen β* es menor que en **S9** y **S3**, de acuerdo con el menor radio iónico y mayor carga del CI. El orden de estabildades es el mismo que en las anteriores muestras *meta*>*para*>*orto*.

Los valores promedio de $c_{sen\beta}$ muestran que los valores decrecen en el siguiente orden: las muestras potásicas>sódicas>cálcicas>magnésicas; esta tendencia es la misma que en vacante en *trans*.

En los dos subgrupos (Va y Vb), el análisis de la relación $PVEC = f(PI)$ de cada una de las configuraciones (*orto*, *meta* y *para*) y de los valores promedio de cada muestra, se muestra en la siguiente Figura 5.3.34. Del mismo modo que en la vacante en *trans* los ajustes son de tipo lineal:

Para la configuración *orto*

$$PVEC = 10.13 - 0.25 * PI$$

$$R = 0.969, SD = 0.08, P = 0.03$$

Para la configuración *meta*

$$PVEC = 10.13 - 0.25 * PI$$

$$R = 0.963, SD = 0.09, P = 0.04$$

Para la configuración *para*

$$PVEC = 10.09 - 0.20 * PI$$

$$R = 0.984, SD = 0.05, P = 0.02$$

Los valores promedio, muestran una buena correlación entre $PVEC = f(PI)$, los valores se ajustan a la siguiente ecuación:

Para la configuración *promedio*

$$PVEC = 10.14 - 0.24 * PI$$

$$R = 0.969, SD = 0.08, P = 0.03$$

En la que observamos una pendiente mayor que en el anterior polimorfo, lo mismo que ocurre con el grupo anterior.

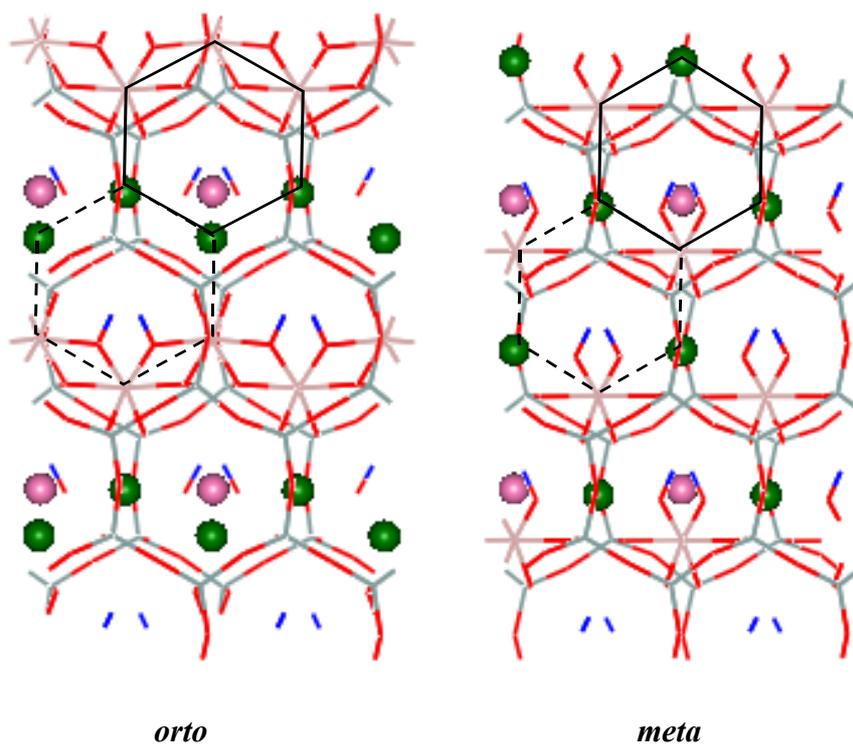


Figura 5.3.32 Configuraciones *orto* y *meta* de la S15/S18 “vacante en *cis*”. O, H, Si, Al, Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

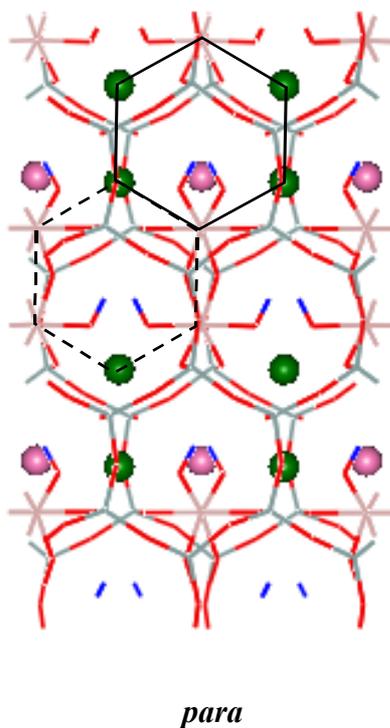
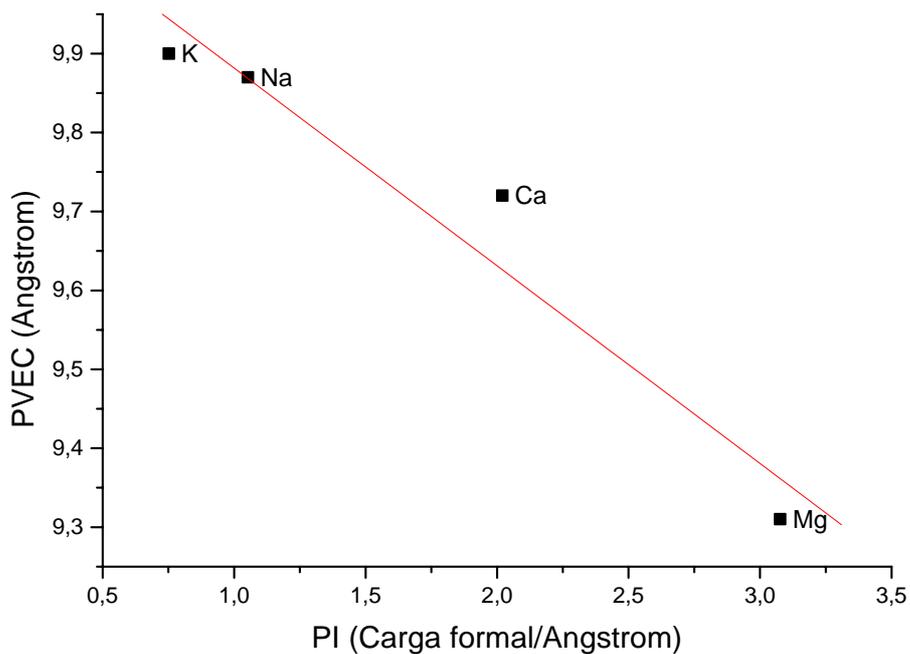


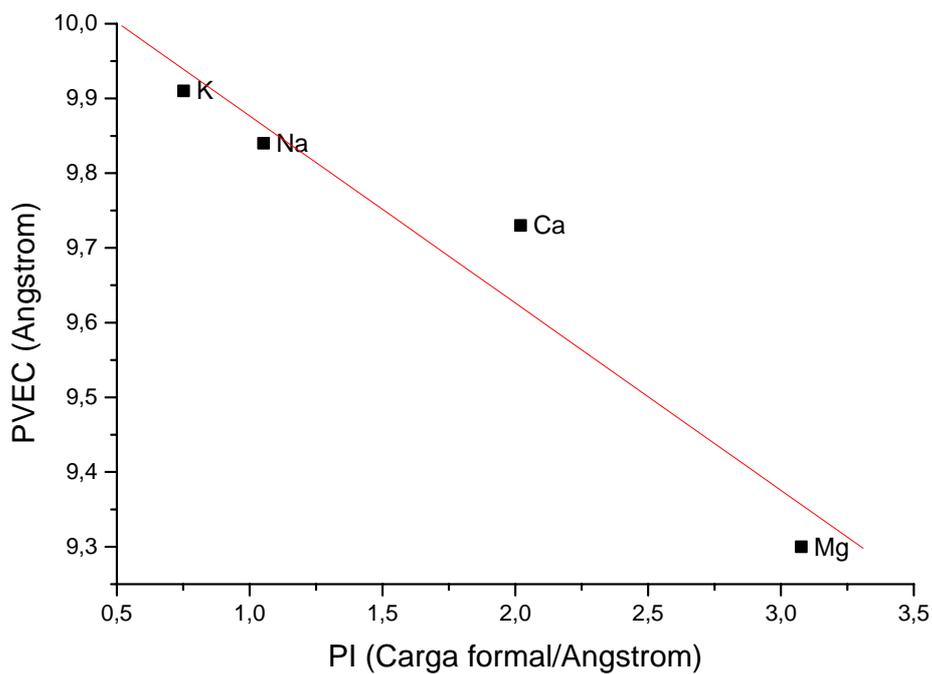
Figura 5.3.33 Configuración *para* de la S15/S18 “vacante en *cis*”. O, H, Si, Al, Mg y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde oscuro (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.20.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de la muestra **S15/S18** “vacante en *cis*”, de las configuraciones catiónicas octaédricas: *orto*, *meta* y *para*.

| Configuraciones S15 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
|--|-------------|-------------|-------------|
| Energía(eV) | -11595.8309 | -11596.4749 | -11596.2898 |
| ΔE(eV) | 0.6440 | 0.0 | 0.1851 |
| ΔE(Kcal/mol) | 14.8 | 0.0 | 4.2 |
| a (Å) | 5.29 | 5.31 | 5.30 |
| b (Å) | 9.10 | 9.06 | 9.10 |
| c (Å) | 9.81 | 9.91 | 9.88 |
| β (°) | 98.0 | 100.8 | 99.5 |
| c senβ | 9.72 | 9.73 | 9.74 |
| Configuraciones S18 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
| Energía(eV) | -11599.9078 | -11600.1582 | -11599.8297 |
| ΔE(eV) | 0.2504 | 0.0 | 0.3285 |
| ΔE(Kcal/mol) | 5.8 | 0.0 | 7.6 |
| a (Å) | 5.28 | 5.32 | 5.29 |
| b (Å) | 9.10 | 9.10 | 9.09 |
| c (Å) | 9.34 | 9.34 | 9.47 |
| β (°) | 94.66 | 95.31 | 92.84 |
| c senβ | 9.31 | 9.30 | 9.46 |

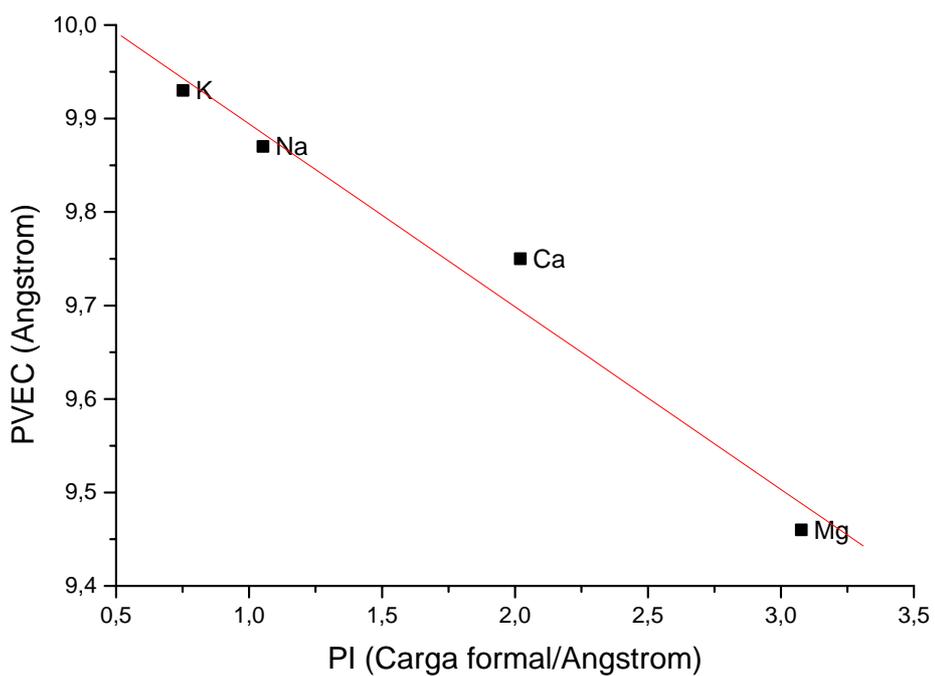


a)

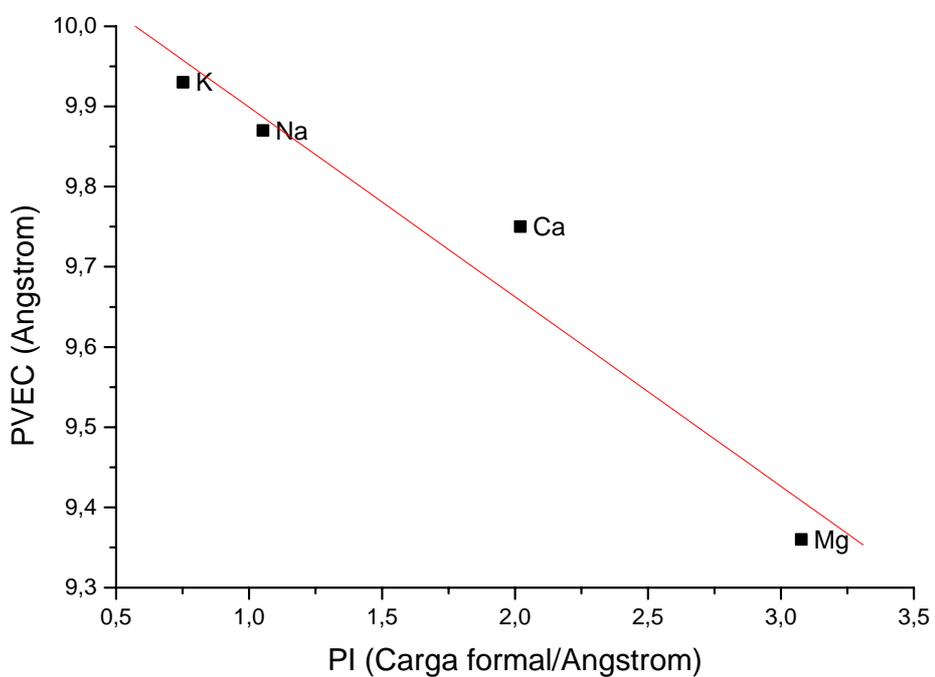


b)

Figura 5.3.34 Comportamiento de la PVEC respecto al PI en las muestras **S3, S9, S15** y **S18** (“vacante en *cis*”) en las distintas configuraciones: a) *orto*, b) *meta*.



c)



d)

Figura 5.3.34 Comportamiento de la PVEC respecto al PI en las muestras **S3, S9, S15** y **S18** (“vacante en *cis*”) en las distintas configuraciones: c) *para* y d) promedios totales.

5.3.6.3.-Configuraciones *cis/trans* (Va/Vb)

Al comparar las estructuras de mínima energía en ambas configuraciones *cis/trans* vemos que las distribuciones a comparar son las *meta* (Tabla 5.3.21), a excepción de la **S18** *trans*. Para la configuración *cis* **S3/S9** la estructura a comparar es la *meta-2*, debido a que esta distribución es equivalente en grupos OH y catión interlaminar con la *meta* de la configuración *trans*. En todas las estructuras la configuración de mínima energía corresponde a la configuración *cis*, siendo las diferencias energéticas muy pequeñas. En **S15**, estas diferencias de energía es aún menor, esto es porque la configuración *cis* de esta muestra es *meta-1* en lugar de *meta-2* como en las anteriores. En general, estos resultados están de acuerdo con los datos experimentales. No obstante, energéticamente es mayor el efecto de la distribución catiónica que la comparación de los polimorfos *cis/trans*.

En este caso, los polimorfos equivalentes y más estables coinciden con las vacante en *cis*, que parece configurar a esta especie como vacante en *cis* preferente. En **S15**, la diferencia entre las *metas* menos estables y equivalentes es realmente muy pequeña, 0.08 Kcal/mol, que nos indica la casi identidad de ambos polimorfos vacante en *trans* y vacante en *cis*. La diferencia energética de la **S18** es la mayor de todas las muestras, quizá ésta diferencia se debe a que se comparan dos configuraciones distintas, en *trans* para y en *cis* la *meta*.

Tabla 5.3.21.- Energías (eV) de las muestras más estables del grupo (**S3**, **S9**, **S15** y **S18**) estructuras con vacante *cis/trans*.

| <i>Muestra</i> | <i>Energía vacante trans</i> | <i>Energía vacante cis</i> | $\Delta E(eV)$ $E=E_{cis}-E_{trans}$ | $\Delta E(Kcal/mol)$ $E=E_{cis}-E_{trans}$ |
|----------------|------------------------------|----------------------------|---|---|
| S3 | -11591.1597 | -11591.2231 | -0.0634 | 1.46 |
| S9 | -11712.0350 | -11712.0685 | -0.0335 | 0.77 |
| S15 | -11596.4712 | -11596.4749 | -0.0037 | 0.08 |
| S18 | -11600.0742 | -11600.1582 | -0.084 | 1.94 |

5.3.7.-ESTRUCTURAS DISUBSTITUIDAS EN LA CAPA OCTAÉDRICA (grupo VI)

El grupo VI está formado por las estructuras **S5** y **S11** con fórmula por celda unidad: $(Si_8)(Al_2MgFe)ClO_{20}(OH)_4$, donde el catión interlaminar puede ser Na^+ (S5) y K^+ (S11), respectivamente. En las estructuras de este grupo la carga que se genera de la sustitución proviene de la capa octaédrica, ya que por celda unidad, dos Al^{3+} se substituyen por un Mg^{2+} y un Fe^{3+} generando una carga positiva totalmente localizada en la capa octaédrica. Por tanto, la muestra **S5** puede considerarse una montmorillonita¹⁴ y por la alta substitución de Fe^{3+} por Al^{3+} , podría clasificarse como una montmorillonita no ideal rica en Fe^{3+} .¹⁵ La muestra **S11** podría considerarse como una montmorillonita rica en Fe^{3+} y saturada en K^+ . Al representar la estructura en el modelo de supercelda se observa que hay huecos ocupados y vacíos de catión interlaminar. La distribución de los cationes en la lámina octaédrica genera también las configuraciones *orto*, *meta* y *para*.

5.3.7.1.-Configuraciones catiónicas para el Polimorfo 'vacante en trans'

Las distribuciones en posición *orto* se muestran en la Figura 5.3.35. La lámina octaédrica tiene 3 cationes substituidos en algunos huecos hexagonales, formando cadenas de Mg^{2+} y Fe^{3+} según la distribución del eje **a**. En esta distribución los cationes se encuentran en octaedros contiguos. Los cationes Mg^{2+} y Fe^{3+} forman cadenas en los huecos hexagonales octaédricos alternados. En cuanto a las parejas de cationes que rodean a los grupos OH son MgOHAl con catión interlaminar y FeOHAl sin catión interlaminar. En esta configuración, el Mg^{2+} está más cerca del Cl que el Fe^{3+} y se encuentra en el hueco tetraédrico con catión interlaminar mientras que el Fe^{3+} está en el que no lo tiene.

En la configuración *meta* hay tres cationes octaédricos substituidos separados por un catión Al^{3+} en los huecos hexagonales. En los hexágonos octaédricos conectados a los huecos tetraédricos con Cl, se encuentran dos de los cationes substituidos con Mg^{2+} y un Fe^{3+} (Figura 5.3.35).

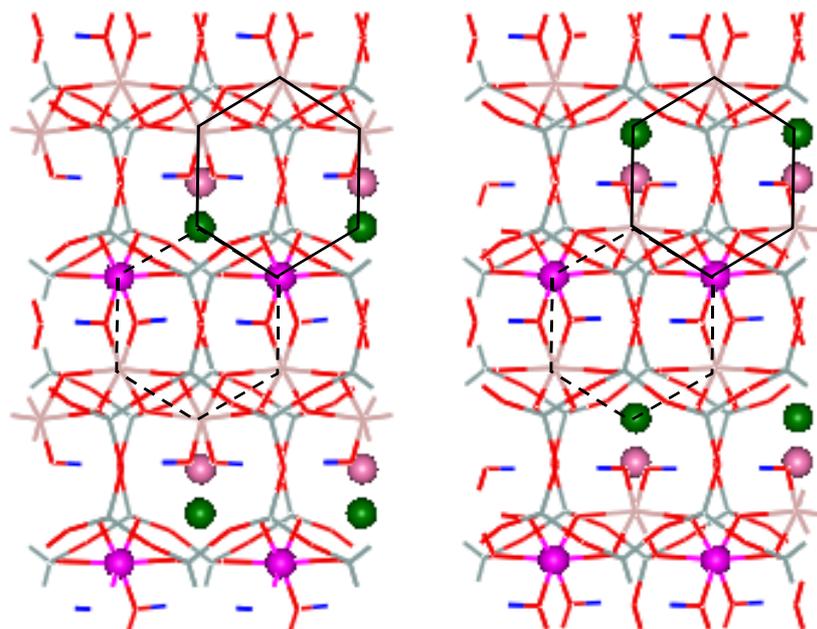
Los Mg^{2+} se encuentran en el plano (010) y los Fe^{3+} se encuentran alternados con el Mg^{2+} en el plano 020. Esta es la distribución donde los cationes substituidos tienen la máxima separación. Los grupos de cationes que rodean a los OH son MgOHAl con catión interlamilar y FeOHAl (sin catión interlamilar).

En la distribución *para*, el Mg^{2+} y el Fe^{3+} se dispone en dicha posición en el hueco dioctaédrico. En la Figura 5.3.36 se encuentran los cationes substituidos en forma alineada en el plano 200. En la Figura 5.3.36 se muestra la distribución de la muestra **S5/S11**. Los grupos OH están rodeados por cationes que, dependiendo del hueco, forman los siguientes grupos: AlOHAl (huecos ocupados) y MgOHFe en los huecos (vacíos). Aquí la disposición relativa de los cationes Fe^{3+} y Mg^{2+} con respecto al catión interlamilar son similares.

Los parámetros cristalográficos (*a*, *b*, *c* y β) de las estructuras **S5/S11** (Tabla 5.3.22) son similares en las tres distribuciones (*orto*, *meta* y *para*) y acordes con los parámetros experimentales⁸. No obstante, el único parámetro de red que parece diferente entre las muestras de Na^+ y K^+ es el *b*, que pasa de un valor medio de 9.08 Å a 9.14 Å. Sin embargo, en parámetro *c* que debería aumentar como consecuencia del radio iónico del K^+ en el espacio interlamilar no parece ser substancialmente diferente. Sin embargo, el valor promedio de PVEC incrementa ligeramente (0.03 Å) al pasar de Na^+ a K^+ , lo cual indica el incremento en la apertura del espacio interlamilar que depende del radio iónico del CI. Las pendientes promedio $\frac{\Delta\text{PVEC}}{\Delta\text{RI}} = 0.09$ y $\frac{\Delta\text{PVEC}}{\Delta\text{PI}} = -0.12$ Å²/carga formal, de las más bajas vistas hasta este punto y sólo comparables con las del G-II, donde sólo aparece una substitución octaédrica de Mg^{2+} por celda unidad. Un sólo Mg^{2+} en la capa octaédrica hace que las láminas se abran sólo 0.04 Å con un incremento en el radio del CI de 0.38 Å, por lo tanto, el origen octaédrico de una sola carga parece hacer penetrar profundamente el CI, dando bajas pendientes con el RI y con el PI.

La distribución de mínima energía corresponde en ambas estructuras a la distribución *meta* donde los cationes de la substitución isomórfica tiene la mayor separación (Tabla 5.3.22). La distribución de mayor energía corresponde en los dos casos (**S5/S11**) a la distribución *orto*. La diferencia energética entre las distribuciones *meta* y *orto* es similar en las dos estructuras (8.41 y 7.17 Kcal/mol).

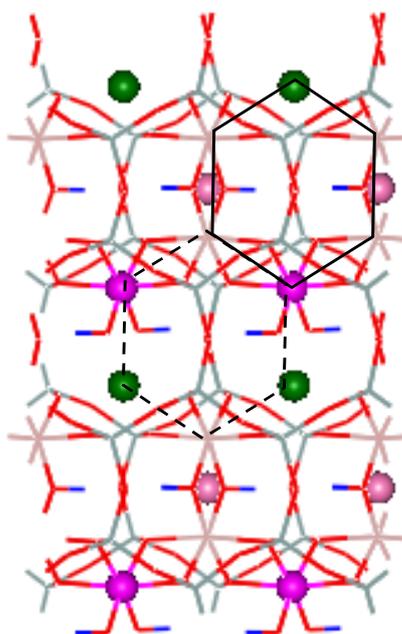
La diferencia entre ambas configuraciones, en principio, no es tan grande ya que en la configuración *orto*, las cadenas de substituyentes están las parejas de Mg^{2+} - Mg^{2+} y Fe^{3+} - Fe^{3+} a segundos vecinos, por tanto en posición *meta*. En la configuración *meta*, se encuentran en la misma posición ambos cationes, únicamente la separación es por medio de un Al^{3+} , en cada uno de ellos. Por lo tanto, la proximidad de un Fe^{3+} a un Mg^{2+} induce inestabilidad. Los RI de ambos substituyentes son muy parecidos (0.64 y 0.65 Å, respectivamente), luego ambos deben de producir distribuciones geométricas parecidas en la capa octaédrica. El Mg^{2+} induce carga, mientras que, el Fe^{3+} no. Este fenómeno hace que en la configuración *orto* la carga esté igualmente dispersa que en la *meta*. Luego la inestabilidad proviene de una interacción entre ambos cationes que pueden provenir de repulsiones coulombianas. Por otra parte, la configuración *para* tiene una energía muy parecida a la *meta*. La configuración *orto* presenta interacciones $Mg^{2+} \dots Fe^{3+}$ a primeros vecinos pero no de forma encadenada. De esta forma las interacciones repulsivas $Mg^{2+} \dots Fe^{3+}$ a primeros vecinos quedan reducidas.



orto

meta

Figura 5.3.35 Configuraciones *orto* y *meta* de la S5/S11 “vacante en *trans*”. O, H, Si, Al, Mg, Fe y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), violeta (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.



para

Figura 5.3.36 Configuración *para* de la S5/S11 “vacante en *trans*”. O, H, Si, Al, Mg, Fe y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), violeta (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.22.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de las distribuciones catiónicas octaédricas de **S5** y **S11**, configuración ‘vacante en *trans*’.

| Configuraciones S5 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Energía(eV) | -12335.8530 | -12336.2175 | -12336.2098 |
| ΔE (eV) | 0.3645 | 0.0 | 0.0077 |
| ΔE (Kcal/mol) | 8.41 | 0.0 | 0.18 |
| a (Å) | 5.26 | 5.26 | 5.27 |
| b (Å) | 9.09 | 9.08 | 9.08 |
| c (Å) | 10.0 | 10.01 | 10.05 |
| β (°) | 102.9 | 102.6 | 103.3 |
| c _{sen} β | 9.75 | 9.77 | 9.78 |
| Configuraciones S11 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
| Energía(eV) | -12396.3169 | -12396.6278 | -12396.5919 |
| ΔE (eV) | 0.3109 | 0.0 | 0.0359 |
| ΔE (Kcal/mol) | 7.17 | 0.0 | 0.83 |
| a (Å) | 5.28 | 5.29 | 5.29 |
| b (Å) | 9.15 | 9.14 | 9.12 |
| c (Å) | 10.03 | 10.05 | 10.08 |
| β (°) | 102.5 | 102.7 | 103.02 |
| c _{sen} β | 9.79 | 9.80 | 9.82 |

5.3.7.2.-Configuraciones catiónicas para el polimorfo ‘vacante en *cis*’

El polimorfo “vacante en *cis*” tiene las mismas configuraciones que las estructuras “vacante en *trans*” (*orto*, *meta* y *para*). La diferencia está, en algunos casos, en los grupos de cationes que rodean al OH, y en la distribución de los cationes dentro del hueco hexagonal dioctaédrico.

La Figura 5.3.37 describe la distribución *orto* de las estructuras **S5/S11**. Esta distribución es similar a la *trans* debido a que hay 3 cationes substituidos por hueco hexagonal octaédrico, formando cadenas de Mg²⁺ y Fe³⁺ que pertenecen a las dos filas de huecos hexagonales. La principal diferencia con las estructuras “vacante en *trans*” está en las parejas de cationes que rodean a los grupos OH, ya que en la primer fila de huecos octaédricos se forman grupos MgOHFe con catión interlaminar y en la segunda fila los grupos son AlOHAl (hueco vacío).

En la Figura 5.3.38 se representa las dos configuraciones en *meta*, en la cual hay tres cationes substituidos en el hueco hexagonal separados por un catión Al^{3+} . De todas las configuraciones ésta es la más parecida a las del polimorfo “vacante en *trans*”, debido a que los grupos de cationes que rodean al OH son los mismos MgOHAl (hueco ocupado) y FeOHAl (sin catión interlaminar). La diferencia radica en la posición de los cationes de substitución respecto al catión interlaminar. Así, en la configuración *trans* el Mg^{2+} está cerca del catión interlaminar y en la configuración *cis* (*meta1*) el Mg está más alejado del cation interlaminar. La configuración *meta2* es la equivalente a la *meta trans*, esto es, el Mg^{2+} está cerca del catión interlaminar. De las dos configuraciones *meta*, la última es la de mayor energía.

En la distribución *para*, la primera fila de huecos hexagonales octaédricos (ocupados) tiene cuatro cationes por hueco hexagonal, esto es, dos pares de cationes en posición *orto*. Como en la estructura *trans*, las parejas de cationes son Mg^{+2} y Fe^{+3} . En la segunda fila se distribuyen dos cationes (Mg^{+2} y Fe^{+3}) por hueco hexagonal, en posición *para* (Figura 5.3.37). Los grupos de cationes unidos a los OH son: AlOHMg en los huecos ocupados (primera fila) y AlOHFe sin catión interlaminar (segunda fila).

En la Tabla 5.3.23 se muestran los parámetros cristalográficos y las energías en cada una de las distribuciones de las estructuras **S5/S11**. La geometría es muy parecida, ya que los parámetros cristalinos *a*, *b*, *c* y β son similares en todas las configuraciones (*orto*, *meta* y *para*). No obstante, el valor medio del parámetro *c* y β en **S5** es 9.86 Å y 98.45°, en **S11** los valores son 9.92 Å y 99.5°. Este incremento posiblemente se debe al mayor radio iónico del K^+ como catión interlaminar en **S11**. Ambos valores son, una vez más, más bajos que los del polimorfo “vacante en *trans*”. En estas muestras hay que destacar que el incremento en el eje *c* desde las muestras sódicas a las potásicas es inferior que el de la PVEC, 0.06 Å frente a 0.03 Å (valores promedio de las cuatro configuraciones). Por tanto, el ángulo β el que modifica un valor de acuerdo a la penetración del Cl. Las pendientes $\frac{\Delta PVEC}{\Delta RI} = 0.08$ y $\frac{\Delta PVEC}{\Delta PI} = -0.11$ muy similares a las del polimorfo “vacante en *trans*”.

La distribución de mínima energía corresponde en las dos estructuras a la distribución *meta*: *meta1* para la estructura **S5** y *meta2* para **S11**. No es de extrañar que en la **S5** sea la *meta1* y en la **S11** sea la *meta2*, ya que hay poca diferencia de energía entre ambas configuraciones y pequeños cambios de simetría ó quizá el CI puede hacer que sea una u otra la más estable.

La estructura de mayor energía corresponde a la configuración *para* en la **S5**, y *orto* en la **S11**, en esta última la estructura de energía intermedia corresponde a la distribución *para*. Las diferencias energéticas de cada configuración son similares en las dos estructuras 4.29 y 4.39 Kcal/mol respectivamente, la mitad que en el polimorfo “vacante en *trans*”, de tal manera que las interacciones en *orto* en **S5** son incluso más bajas que la *para*. Por lo tanto, la influencia de los OH en los cambios atómicos puede ser en algún caso importante.

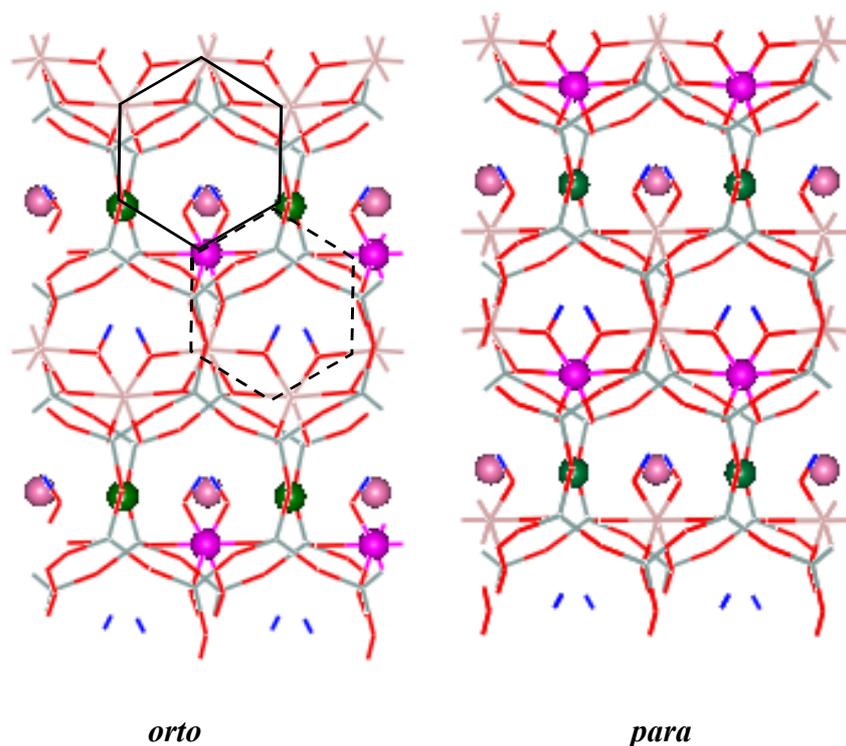


Figura 5.3.37 Configuraciones *orto* y *para* de la **S5/S11** “vacante en *cis*”. O, H, Si, Al, Mg, Fe y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), violeta (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

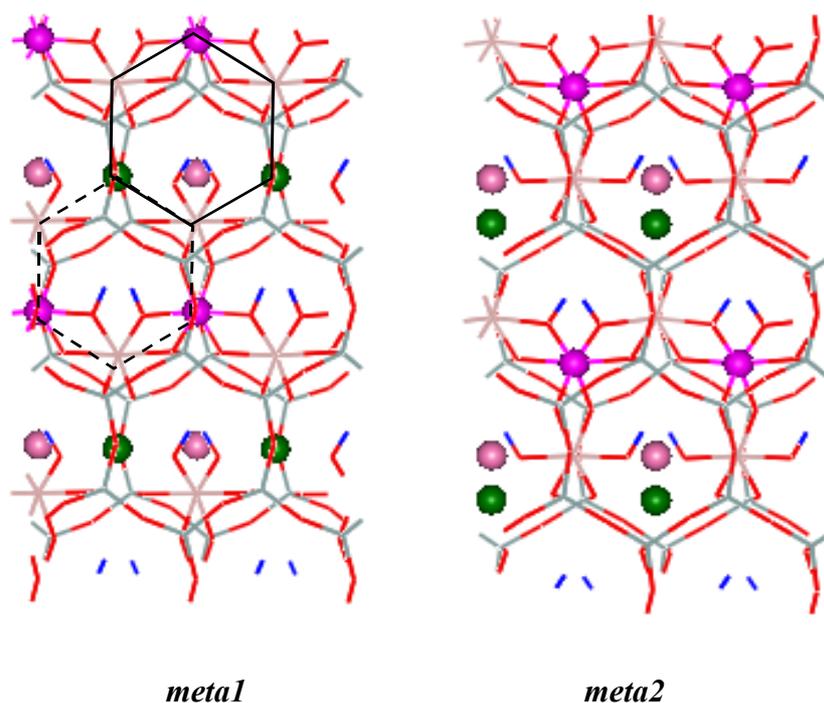


Figura 5.3.38 Configuraciones *meta* de la S5/S11 “vacante en *cis*”. O, H, Si, Al, Mg, Fe y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), violeta (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.23.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de diferentes distribuciones catiónicas octaédricas de S5 y S11, configuración ‘vacante en *cis*’.

| Configuraciones S5 | <i>orto</i> | <i>meta1</i> | <i>meta2</i> | <i>para</i> |
|-----------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| Energía(eV) | -12336.0132 | -12336.1594 | -12336.1585 | -12335.9733 |
| ΔE (eV) | 0.1462 | 0.0 | 0.0009 | 0.1861 |
| ΔE (Kcal/mol) | 3.37 | 0.0 | 0.021 | 4.29 |
| a (Å) | 5.27 | 5.28 | 5.24 | 5.27 |
| b (Å) | 9.09 | 9.07 | 9.14 | 9.09 |
| c (Å) | 9.87 | 9.86 | 9.86 | 9.85 |
| β (°) | 99.0 | 98.6 | 97.09 | 99.1 |
| c sen β | 9.75 | 9.75 | 9.78 | 9.73 |
| Configuraciones S11 | <i>orto</i> | <i>meta1</i> | <i>meta2</i> | <i>para</i> |
| Energía(eV) | -12396.4051 | -12396.5924 | -12396.5955 | -12396.4191 |
| ΔE (eV) | 0.1904 | 0.0031 | 0.0 | 0.1764 |
| ΔE (Kcal/mol) | 4.39 | 0.07 | 0.0 | 4.07 |
| a (Å) | 5.28 | 5.29 | 5.27 | 5.29 |
| b (Å) | 9.14 | 9.11 | 9.17 | 9.13 |
| c (Å) | 9.92 | 9.92 | 9.92 | 9.92 |
| β (°) | 99.9 | 99.6 | 98.7 | 99.9 |
| c sen β | 9.77 | 9.78 | 9.81 | 9.78 |

5.3.7.3.-Polimorfo vacante *cis/trans*

Para comparar las dos configuraciones se contrastan las configuraciones de mínima energía en ambas configuraciones *cis/trans*. Como hemos visto las configuraciones a comparar en ambas estructuras son las “*meta*” en la Tabla 5.3.24. Que coinciden con las más estables. En las dos estructuras la configuración más estable es la *trans*, siendo las diferencias energéticas muy pequeñas. Sabemos que las montmorillonitas tienen mayor tendencia a ser “vacante en *cis*”, sin embargo. De este análisis se ve que la distribución catiónica octaédrica tiene un efecto mayor a nivel energético que la configuración *cis/trans*. De nuevo se observa, que las diferencias energéticas *cis/trans* son menores que las de intercambio catiónico.

Tabla 5.3.24 Energías (eV) de las distribuciones catiónicas semejantes en **S5/S11**, estructuras con vacante *cis/trans*.

| <i>Muestra</i> | <i>Energía vacante trans(meta)</i> | <i>Energía vacante cis(meta)</i> | $\Delta E(eV)$ $E_{cis} - E_{trans}$ | $\Delta E(Kcal/mol)$ $E_{cis} - E_{trans}$ |
|----------------|--|--------------------------------------|---|---|
| S5 | -12336.2175 | -12336.1585 | 0.0590 | 1.36 |
| S11 | -12396.6278 | -12396.5955 | 0.0323 | 0.75 |

5.3.8.-ESTRUCTURAS TRISUBSTITUIDAS EN LA CAPA TETRAÉDRICA Y OCTAÉDRICA (grupo VII)

El grupo VII está formado por las estructuras **S2** y **S8** con fórmula por celda unidad: $(Si_7 Al)(Al_2 Fe_2)CI O_{20} (OH)_4$, donde el catión interlamilar (CI) es Na^+ y K^+ , respectivamente. En las estructuras de este grupo, la carga que se genera de la sustitución proviene de la capa tetraédrica ya que dos cationes Fe^{3+} substituyen a dos Al^{3+} en la capa octaédrica con lo cual no se genera déficit de carga. El defecto de carga proviene de la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} en la capa tetraédrica, que se compensa con los cationes interlaminares Na^+ y K^+ . Como en anteriores grupos en la celda unidad hay dos sustituciones en el hueco hexagonal octaédrico. Las estructuras tienen un catión interlamilar monovalente que genera dos tipos de huecos: ocupados y vacíos. Las distribuciones en este grupo son las mismas que las del grupo V (*orto, meta y para*).

El análogo natural de estas muestras son las conocidas por nortronitas, que presentan gran concentración de Fe^{3+} octaédrico como por ejemplo $(Si_{6.92} Al_{0.8} Fe_{0.28})(Al_{0.3} Fe_{3.7})K_{0.8} Na_{0.04} Mg_{0.08}$ ²⁶. Es evidente que nuestras muestras únicamente contienen Fe^{3+} octaédrico y en menor proporción que la muestra natural puesta a modo de ejemplo. No obstante, las nortronitas naturales presenta una composición bastante amplia.

Es importante mencionar que aunque hay sustitución en la capa tetraédrica, el estudio del efecto de la distribución catiónica sólo se hace en la capa octaédrica, con lo cual el catión tetraédrico permanece en todos los casos en la misma posición (T-200).

5.3.8.1. -Configuraciones catiónicas para el polimorfo 'vacante en *trans*'

La Figura 5.3.39 muestra la distribución en posición *orto* de las estructuras **S2/S8** en las que hay 3 cationes substituidos en el hueco hexagonal dioctaédrico. Esta configuración sigue la misma tendencia que en los anteriores grupos, donde los cationes substituidos se distribuyen formando cadenas de Fe^{3+} . La característica de esta distribución es que los cationes se encuentran muy cerca unos de otros. En cuanto a las parejas de cationes que rodean a los grupos OH son FeOHA1 con catión interlaminar (hueco ocupado) y FeOHA1 sin catión interlaminar (hueco vacío).

La distribución *meta* es similar a la configuración del grupo V (Figura 5.3.39). En esta estructura hay tres cationes octaédricos substituidos separados por un catión Al^{3+} en el hueco hexagonal octaédrico. Para los dos tipos de huecos (ocupados y vacíos) los grupos de cationes que rodean a los OH son FeOHA1 con catión interlaminar y sin catión interlaminar.

La distribución *para* tiene la misma tendencia que en los anteriores grupos, (Figura 5.3.40). Los grupos OH están rodeados por cationes que dependiendo del hueco forman los siguientes grupos: AlOHA1 en la primer fila de huecos hexagonales (huecos ocupados) y FeOHFe en la segunda fila de huecos (vacíos).

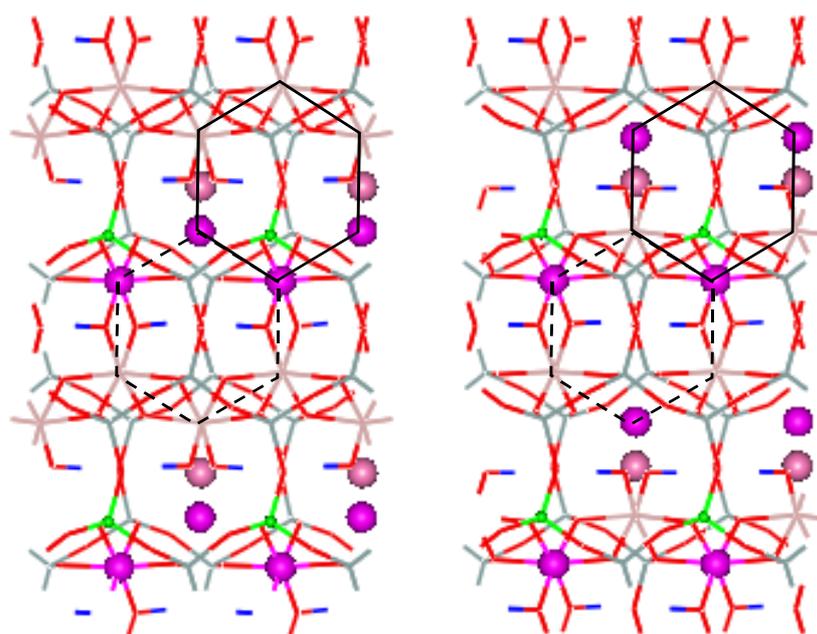
Los valores de *a*, *b*, *c* y β son muy parecidos a los presentados por Tsipurski y Drits⁸ de 5.28 Å, 9.14 Å, 10.14 Å y 100.7°, si bien nuestros cálculos presentan más *a*, *b* y β más bajos y *c* aparece más bajo en la muestra sódica y mucho más ajustado en la muestra potásica, como corresponde al mineral.

Los parámetros cristalográficos *a*, *b* y *c* son similares en las tres configuraciones (*orto*, *meta* y *para*) para **S2** y **S8** (Tabla 5.3.25). En la estructura **S2** los parámetros de celdilla *a*, *b* y *c* son un poco más pequeños que en la **S8** y β presenta valores similares. En particular, y como en las series anteriores, el parámetro *c* es mayor en la **S8**, sin duda influenciado por el mayor radio iónico del K^+ frente al Na^+ como catión interlaminar. Dicho radio iónico aumenta en 0.38 Å con respecto al Na^+ , pero el valor promedio de *c*

varía en 0.10 Å. El incremento del eje c se refleja también en la variación promedio de $c \sin \beta$ en 0.11 Å de las muestras sódicas a las potásicas.

Vemos que la PVEC presenta una menor dispersión de valores que el eje c , consecuencia del ajuste de los dos parámetros c y β . Las pendientes promedio son $\frac{\Delta PVEC}{\Delta RI} = 0.28$ y $\frac{\Delta PVEC}{\Delta PI} = -0.35 \text{ \AA}^2/\text{carga formal}$, encontrándonos con valores más de acuerdo con la sustitución tetraédrica y por lo tanto con una mayor variación del CI y una menor penetración a la cavidad tetraédrica que las muestras con sustitución octaédrica.

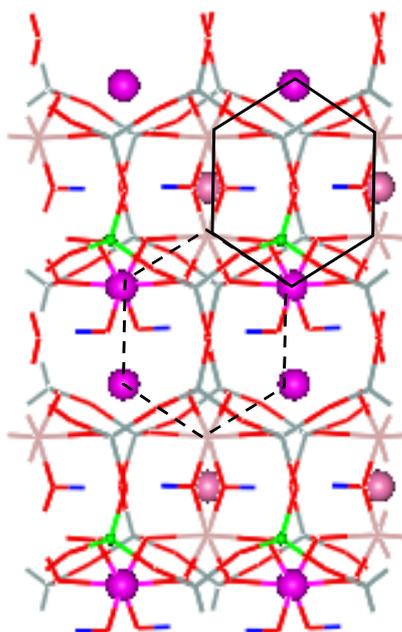
En cuanto a la configuración de mínima energía en ambas estructuras (**S2/S8**) corresponde a la distribución *orto* en la cual los cationes forman cadenas de Fe^{3+} y la estructura *meta* es la de mayor energía. Las diferencias energéticas entre las distribuciones *orto/meta* son similares en las dos muestras 5.07 y 5.35 Kcal/mol respectivamente. El hecho de ser más estable la configuración *orto* indica una tendencia a la agregación del Fe^{3+} que ya había sido señalada en trabajos anteriores experimentales^{21, 22, 23, , 27, 28} y teóricos.^{23, 24, 25} Este hecho puede deberse a la presencia de orbitales d en su estructura que puede darle ciertas propiedades enlazantes. Sin embargo, y como vimos en el grupo anterior, en las posiciones *orto* junto al Mg^{2+} presenta efectos inestabilizantes.



orto

meta

Figura 5.3.39 Configuraciones *orto* y *meta* de la S2/S8 “vacante en *trans*”. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Fe y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), violeta (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.



para

Figura 5.3.40 Configuración *para* de la S2/S8 “vacante en *trans*”. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Fe y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), violeta (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

Tabla 5.3.25.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de las distribuciones catiónicas octaédricas de **S2** y **S8 trans**.

| Configuraciones S2 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Energía(eV) | -13040.2959 | -13040.0759 | -13040.1767 |
| ΔE (eV) | 0.0 | 0.22 | 0.1192 |
| ΔE (Kcal/mol) | 0.0 | 5.07 | 2.75 |
| a (Å) | 5.25 | 5.24 | 5.25 |
| b (Å) | 9.01 | 9.02 | 9.03 |
| c (Å) | 10.06 | 10.02 | 10.03 |
| β (°) | 103.5 | 102.2 | 102.3 |
| c _{sen} β | 9.78 | 9.79 | 9.80 |
| Configuraciones S8 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
| Energía(eV) | -13100.5755 | -13100.3436 | -13100.4654 |
| ΔE (eV) | 0.0 | 0.2319 | 0.1101 |
| ΔE (Kcal/mol) | 0.0 | 5.35 | 2.54 |
| a (Å) | 5.27 | 5.27 | 5.27 |
| b (Å) | 9.08 | 9.06 | 9.07 |
| c (Å) | 10.11 | 10.13 | 10.16 |
| β (°) | 102.6 | 102.5 | 102.1 |
| c _{sen} β | 9.87 | 9.89 | 9.93 |

5.3.8.2.-Configuraciones catiónicas para el polimorfo 'vacante en *cis*'

La configuración *cis* tiene las mismas distribuciones octaédricas que la vacante en *trans* (*orto*, *meta* y *para*). La diferencia está en algunos casos en los grupos de cationes que rodean al OH.

La Figura 5.3.41 representa la configuración *orto* de las estructuras **S2/S8**. Esta es similar a la *orto* de la configuración "vacante en *trans*", donde hay tres cationes substituidos por hueco hexagonal, formando cadenas de Fe³⁺ que pertenecen a las dos filas de huecos hexagonales. Los cationes se encuentran muy cerca unos de otros. Como mencionamos al inicio de este análisis, la principal diferencia con la configuración 'vacante en *trans*' está en las parejas de cationes que rodean a los grupos OH. En la primera fila de huecos hexagonales dioctaédricos se forman grupos FeOHFe con catión interlaminar y en la segunda fila los grupos son AlOHAl (hueco vacío).

En la Figura 5.3.41 se representa la configuración *meta* en la cual hay tres cationes substituidos en el hueco hexagonal dioctaédrico separados por un catión Al^{3+} . Como en el grupo V, esta distribución es la más parecida a la de la configuración *trans*, debido a que los grupos de cationes que rodean al OH son los mismos, esto es, el grupo FeOHA está presente en toda la estructura: hueco octaédrico ocupado y huecos vacíos (sin catión interlaminar). La diferencia que hay con la configuración *trans* radica en la distribución de los cationes respecto al catión interlaminar. Así, en la configuración *trans* el Fe^{3+} está cerca del catión interlaminar y en la configuración *cis* el Fe^{3+} está más alejado del cation interlaminar.

En la distribución *para* los cationes se distribuyen como en los anteriores casos (Figura 5.3.42). Los cationes que se unen a los OH forman los grupos AlOHFe y están presentes en los dos tipos de hueco octaédricos: ocupados (primera fila) y sin catión interlaminar (segunda fila).

En la Tabla 5.3.26 se muestran los parámetros cristalográficos y las energías de cada una de las distribuciones catiónicas de las estructuras **S2/S8**. La geometría es muy parecida ya que los parámetros *a*, *b*, *c* y β son similares en las tres distribuciones (*orto*, *meta* y *para*). Los valores de *c* y β son más pequeños que los del polimorfo “vacante en *trans*”, como ya hemos mencionado en todos los casos anteriores. Al igual que en la “vacante en *trans*” estos parámetros son ligeramente más grandes en **S8**, en especial el parámetro *c*, debido a la presencia del K^+ como catión interlaminar. Sin embargo, de las muestras sódicas a las potásicas, el eje aumenta en promedio, 0.08 Å.

El $c \sin \beta$ en promedio incrementa a la par del eje *c* (0.08 Å). Las pendientes de $\frac{\Delta PVEC}{\Delta RI} = 0.21$ y $\frac{\Delta PVEC}{\Delta RI} = -0.27 \text{ \AA}^2/\text{carga formal}$, algo más pequeños que las del polimorfo “vacante en *trans*”, con valores muy parecidos a los del grupo I pero son más altos en el polimorfo “vacante en *trans*”. Todo esto nos indica que en el polimorfo “vacante en *cis*” el K^+ presenta mayor penetración a los huecos tetraédricos, al contrario que en otros grupos anteriores donde el K^+ penetraba más en la “vacante en *trans*”.

En las dos estructuras la distribución de mínima energía corresponde a la distribución *orto* en la cual los cationes tiene la menor separación. La estructura de

mayor energía corresponde en los dos casos (**S2/S8**) a la distribución *meta* y la estructura de energía intermedia corresponde a la distribución *para*. Las diferencias energéticas entre la configuración *orto/meta* son 9.0 y 10.09 Kcal/mol para la muestra sódica y potásica respectivamente, casi el doble que las del polimorfo “vacante en *trans*”, indicándonos que en este caso la posición de los OH en la vacante puede influenciar la energética de las configuraciones catiónicas. Como decíamos anteriormente, el Fe³⁺ presenta una tendencia a la agregación, de tal manera que, posiblemente, la presencia de orbitales *d* en su estructura electrónica contribuye a esta tendencia, que está de acuerdo con lo encontrado en la.^{29, 30}

Tabla 5.3.26.- Energías (eV) y parámetros cristalográficos de las distribuciones catiónicas octaédricas de **S2** y **S8** *cis*.

| Configuraciones S2 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Energía(eV) | -13040.4893 | -13040.0990 | -13040.1817 |
| ΔE(eV) | 0.0 | 0.3903 | 0.3076 |
| ΔE(Kcal/mol) | 0.0 | 9.00 | 7.09 |
| a (Å) | 5.23 | 5.23 | 5.22 |
| b (Å) | 9.09 | 9.05 | 9.04 |
| c (Å) | 9.92 | 9.93 | 9.91 |
| β (°) | 99.4 | 99.3 | 99.1 |
| c senβ | 9.79 | 9.80 | 9.79 |
| Configuraciones S8 | <i>orto</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
| Energía(eV) | -13100.7988 | -13100.3613 | -13100.4513 |
| ΔE(eV) | 0.0 | 0.4375 | 0.3475 |
| ΔE(Kcal/mol) | 0.0 | 10.09 | 8.01 |
| a (Å) | 5.25 | 5.25 | 5.25 |
| b (Å) | 9.16 | 9.09 | 9.10 |
| c (Å) | 10.00 | 10.00 | 10.01 |
| β (°) | 99.4 | 99.10 | 99.2 |
| c senβ | 9.87 | 9.87 | 9.88 |

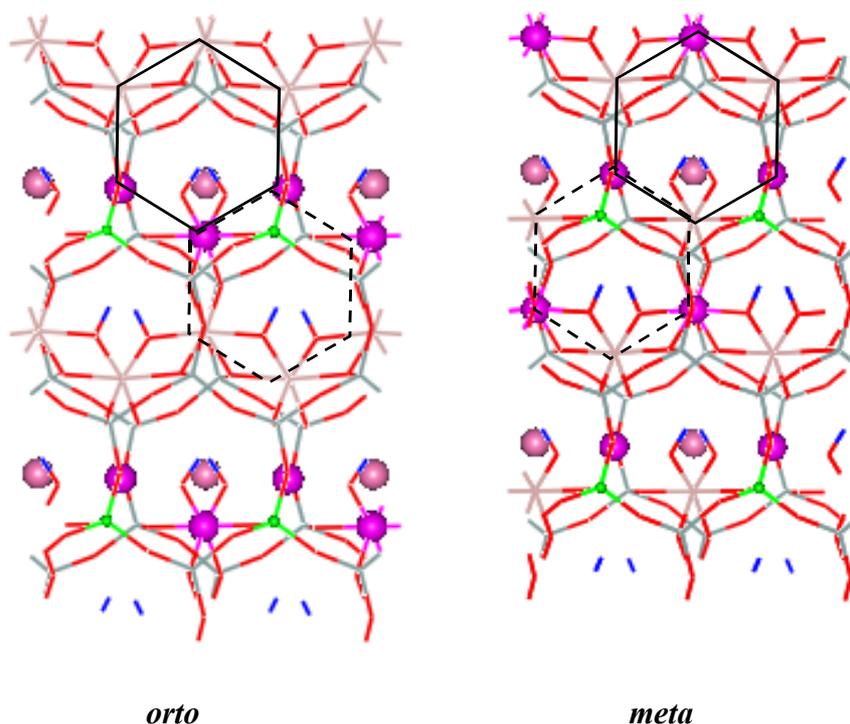


Figura 5.3.41 Configuraciones *orto* y *meta* de la S2/S8 “vacante en *cis*”. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Fe y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), violeta (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

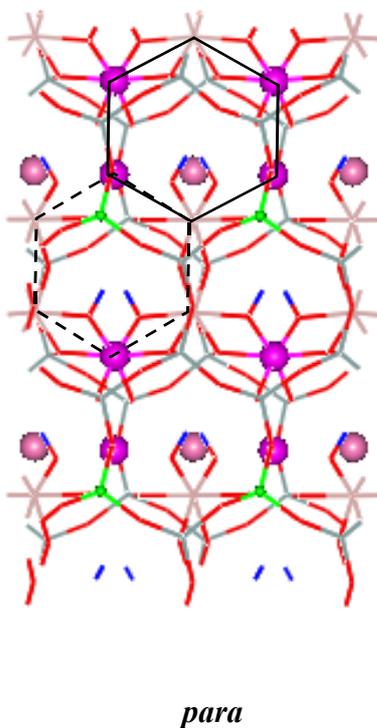


Figura 5.3.42 Configuración *para* de la S2/S8 “vacante en *cis*”. O, H, Si, Al, ^{IV}Al (tetraédrico), Fe y Cl, corresponden a los colores rojo, azul, gris, naranja, verde (esferas), violeta (esferas) y rosa (esferas), respectivamente.

5.3.8.3.-Polimorfos con vacante *cis/trans*

El análisis de la estabilidad de cada configuración se hace de la misma forma que en el grupo V contrastando las distribuciones de mínima energía en ambas configuraciones *cis/trans*. Como hemos visto la distribución de mínima energía es la “*orto*”. Este resultado se ha observado en el grupo III y se corrobora con los resultados experimentales en los cuales el Fe³⁺ tiende a estar agregado.^{21, 22, 23, 27, 27}

En la Tabla 5.3.27, se muestra las diferencias energéticas y el tipo de distribución de cada configuración. En las dos estructuras la configuración más estable es la *cis*. De esta Tabla se aprecia que las diferencias energéticas que provienen del tipo de polimorfo son del mismo orden a las de la distribución catiónica de la configuración *trans*. El mineral que presentan Tsipurski y drits como nortronita tiene preferentemente polimorfo “vacante en *trans*”; no obstante, sabemos que la composición del mineral y la nuestra muestra es diferente. Sin embargo, a lo largo de la descripción y discusión de estos resultados, no se ha encontrado ninguna regla que indique la preferencia por uno u otro polimorfo.

Tabla 5.3.27.- Energías (eV) de las distribuciones más estables del grupo VII (S2/S8) estructuras con vacante *cis/trans*.

| <i>Muestra</i> | <i>Energía vacante trans(orto)</i> | <i>Energía vacante cis(orto)</i> | $\Delta E(eV)$ $E_{cis} - E_{trans}$ | $\Delta E(Kcal/mol)$ $E_{cis} - E_{trans}$ |
|----------------|------------------------------------|----------------------------------|---|---|
| S2 | -13040.2959 | -13040.4893 | -0.1934 | -4.46 |
| S8 | -13100.5755 | -13100.7988 | -0.2233 | -5.15 |

5.4.-RESUMEN DEL EFECTO DE LA SUBSTITUCIÓN ISOMÓRFICA SOBRE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE FILOSILICATOS 2:1 DIOCTAÉDRICOS

5.4.1.- GEOMETRÍA CRISTALINA DE ESTRUCTURAS CON VACANTE EN *TRANS*

Vamos a presentar en este apartado los resultados de las estructuras cristalinas más estables de las diferentes composiciones y las configuraciones catiónicas .

5.4.1.1.-Estructura Cristalina de las Muestras Monosustituidas

En la Tabla 5.4.1 se presentan los parámetros de celda unidad de las estructuras más estables de las muestras **S1** a **S6** y **S17** donde el Na^+ es el catión interlaminar y en la Tabla 5.4.2 las muestras comprenden de la **S7** a la **S16** con diferentes cationes interlaminares: K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} . Todas estas estructuras tienen configuración de grupos OH en *trans* con respecto a la vacante y en las disposiciones catiónicas más estables. En la primera columna se presentan los datos experimentales encontrados en la referencia ⁸. Todas las estructuras cristalinas calculadas son monoclinicas. En particular, para todas las composiciones experimentales nos encontramos con un intervalo de valores para los parámetros de celda. En esta sección vamos a comparar de forma conjunta como se ajustan nuestros valores calculados al intervalo de valores experimentales, donde existe un amplio intervalo de composiciones.

Todas las distancias calculadas del eje de celda *a* presentan valores más altos que el valor experimental, entre 0.07 y 0.11 Å mayores que dicho valor experimental. No hay que olvidar en estas comparaciones que los valores experimentales provienen de unos minerales donde tanto las configuraciones de vacante en *trans* como en *cis* están

promediadas por la naturaleza de las muestras y el experimento, así como las configuraciones de sustitución catiónica, y composiciones que son mucho más complejas que los modelos calculados, por lo tanto, para hacer una comparación exacta deberíamos hacer promedios equivalentes.

Por otra parte, las composiciones que se presentan en las Tablas 5.4.1 y 5.4.2 son referentes a configuraciones catiónicas distintas, según puede observarse de la nomenclatura que se presenta en su primera fila (Tabla 5.1). Sin embargo, si uno observa ambas tablas puede verse que los parámetros de celda de las distintas configuraciones catiónicas son muy parecidos. Los valores del parámetro a menos desviados entre 0.07 y 0.09 Å del valor experimental corresponden, en general, a las arcillas con sustitución tetraédrica de un Si^{4+} por un Al^{3+} , o alta carga procedente de la sustitución de un Mg^{2+} en la capa octaédrica, como son las composiciones **S1**, **S2**, **S3**, **S5**, **S6**, **S17** y **S12**, que son todas sódicas, salvo la última que es potásica. Siguiendo en orden de desviación creciente entre 0.09 y 0.11 Å se encuentran las muestras **S4**, **S7**, **S8**, **S9**, **S10**, **S11**, **S13**, **S14**, **S15** y **S16**. Aquí encontramos sustituciones parecidas a las anteriores pero, con catión interlamina K^+ , salvo las **S13-S18** y **S15** que tienen Mg^{2+} y Ca^{2+} . Por lo tanto, vemos que, en general, las composiciones menos desviadas con respecto al valor de referencia son las sódicas. Estas mismas composiciones fueron estudiadas por Sainz-Díaz y col.² en el punto Γ de la zona de Brillouin, encontrando valores más cortos que el experimento, encontrando la más desviada la muestra **S13**, con el valor más corto en el eje a (-0,15 Å), que corresponde a la muestra con Mg^{2+} en la interlámina y que produce distorsiones en la disposición atómica de la celdilla unidad. Los resultados obtenidos por Sainz-Díaz y col,⁹ utilizando potenciales empíricos, también presentan valores más altos que el experimental, pero menos desviados que los obtenidos en este trabajo. Sin embargo, en este trabajo se han optimizado las condiciones de cálculo en particular el “*kgrid-Cutoff*” y el “*Mesh-Cutoff*”, por lo tanto, hay que suponer que las condiciones del cálculo de Sainz-Díaz y col.² conducían a valores más cortos debido a unos parámetros de cálculo no optimizados. Es importante *enfatizar*, que estos cálculos (pseudopotenciales, DFT y DZP) suministran sistemáticamente valores más altos.

Tabla 5.4.1.-Parámetros estructurales experimentales y calculados por SIESTA de la serie esmectita-ilita, utilizando 2 puntos k y conjunto base doble ζ con polarización, estructura con vacante en *trans*, configuraciones más estables con Na.

| <i>Parámetros*</i> | <i>Exp*</i> | <i>S1</i> | <i>S2o</i> | <i>S3m</i> | <i>S4</i> | <i>S5m</i> | <i>S6</i> | <i>S17</i> |
|------------------------|-------------|-----------|------------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| <i>a</i> | 5.18 | 5.26 | 5.25 | 5.26 | 5.27 | 5.29 | 5.25 | 5.26 |
| <i>b</i> | 8.97-9.01 | 9.00 | 9.02 | 9.10 | 9.12 | 9.12 | 9.05 | 9.12 |
| <i>c</i> | 10.05-10.2 | 10.05 | 10.06 | 9.99 | 10.07 | 10.00 | 10.07 | 10.10 |
| β | 99.6-101.4 | 101.9 | 103.5 | 101.6 | 103.0 | 102.5 | 102.9 | 101.8 |
| Vol (\AA^3) | | 469.7 | 462.2 | 468.6 | 472.3 | 471.0 | 466.8 | 474.2 |
| Tg | 2.25 | 2.28 | 2.29 | 2.33 | 2.29 | 2.30 | 2.29 | 2.32 |
| Og | 2.08 | 2.13 | 2.1 | 2.15 | 2.15 | 2.14 | 2.12 | 2.15 |
| Ig | | 3.15 | 3.09 | 2.97 | 3.08 | 3.02 | 3.12 | 3.09 |
| ΔZ | | 0.32 | 0.30 | 0.14 | 0.32 | 0.27 | 0.34 | 0.32 |
| τ | | 109.4 | 109.4 | 109.6 | 109.3 | 109.4 | 109.4 | 109.3 |
| O-H ^{//} | 0.95 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| T-O ^{//} | 1.64 | 1.68 | 1.68 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.68 | 1.69 |
| M-O ^{//} | 1.64 | 1.95 | 1.96 | 2.03 | 1.99 | 2.00 | 1.96 | 1.99 |
| M-OH ^{//} | 1.64 | 1.93 | 1.94 | 1.99 | 1.95 | 1.96 | 1.93 | 1.96 |
| csen β | | 9.84 | 9.77 | 9.79 | 9.81 | 9.76 | 9.82 | 9.89 |

* Valores experimentales de ilita/esmectita, ⁸ Vol = volumen de la celda, Tg = grosor de la capa tetraédrica, Og = grosor de la capa octaédrica, Ig = grosor de la interlamina, ΔZ = efecto de la corrugación de los oxígenos basales, τ = ángulo de enlace O_{basal}-T-O_{apical}, T es el catión de la lámina tetraédrica, M es el catión de la lámina octaédrica, ^{//} valores de distancias de enlace, los valores de los grosores y las distancias experimentales provienen de la muestra de la moscovita ¹⁰.

Tabla 5.4.2.-Parámetros estructurales experimentales y calculados por SIESTA de la serie esmectita-ilita, utilizando 2 puntos k y conjunto base doble ζ con polarización, estructura con vacante en *trans*, configuraciones más estables con **K, Mg, Ca**.

| <i>Parámetros*</i> | <i>Exp*</i> | <i>S7</i> | <i>S8o</i> | <i>S9m</i> | <i>S10</i> | <i>S11m</i> | <i>S12</i> | <i>S13</i> | <i>S14</i> | <i>S15m</i> | <i>S16</i> | <i>S18p</i> |
|------------------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| <i>a</i> | 5.18 | 5.29 | 5.27 | 5.28 | 5.29 | 5.29 | 5.26 | 5.28 | 5.29 | 5.29 | 5.29 | 5.20 |
| <i>b</i> | 8.97-9.01 | 9.12 | 9.08 | 9.15 | 9.16 | 9.14 | 9.08 | 9.17 | 9.10 | 9.11 | 9.17 | 9.10 |
| <i>c</i> | 10.05-10.2 | 10.12 | 10.11 | 10.07 | 10.08 | 10.05 | 10.18 | 10.14 | 10.03 | 9.95 | 10.23 | 10.06 |
| β | 99.6-101.4 | 102.1 | 102.6 | 101.8 | 102.5 | 102.7 | 102.7 | 105.5 | 102.7 | 103.1 | 102.1 | 109.9 |
| Vol (\AA^3) | | 477.0 | 472.5 | 477.1 | 476.8 | 474.4 | 474.9 | 460.1 | 470.9 | 467.2 | 484.2 | 447.4 |
| Tg | 2.25 | 2.29 | 2.3 | 2.33 | 2.30 | 2.31 | 2.29 | 2.33 | 2.32 | 2.33 | 2.33 | 2.30 |
| Og | 2.08 | 2.13 | 2.08 | 2.14 | 2.13 | 2.13 | 2.12 | 2.16 | 2.14 | 2.16 | 2.14 | 2.19 |
| Ig | | 3.19 | 3.18 | 3.04 | 3.10 | 3.06 | 3.23 | 2.95 | 3.0 | 2.88 | 3.17 | 2.67 |
| ΔZ | | 0.31 | 0.31 | 0.15 | 0.28 | 0.27 | 0.31 | 0.36 | 0.32 | 0.17 | 0.32 | 0.19 |
| τ | | 109.4 | 109.4 | 109.2 | 109.3 | 109.3 | 109.4 | 109.3 | 109.3 | 109.2 | 109.3 | 108.4 |
| O-H ^{//} | 0.95 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| T-O ^{//} | 1.64 | 1.68 | 1.68 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.71 |
| M-O ^{//} | 1.64 | 1.96 | 1.96 | 2.03 | 2.00 | 2.0 | 1.96 | 1.99 | 1.99 | 2.03 | 2.0 | 2.00 |
| M-OH ^{//} | 1.64 | 1.93 | 1.94 | 1.99 | 1.96 | 1.96 | 1.93 | 1.96 | 1.97 | 1.99 | 1.97 | 2.07 |
| cscn β | | 9.90 | 9.87 | 9.86 | 9.84 | 9.79 | 9.93 | 9.57 | 9.78 | 9.69 | 10.00 | 9.46 |

* Valores experimentales de ilita/esmectita, ⁸ Vol = volumen de la celda, Tg = grosor de la capa tetraédrica, Og = grosor de la capa octaédrica, Ig = grosor de la interlamina, ΔZ = efecto de la corrugación de los oxígenos basales, τ = ángulo de enlace O_{basal}-T-O_{apical}, T es el catión de la lámina tetraédrica, M es el catión de la lámina octaédrica, ^{//} valores de distancias de enlace, los valores de los grosores y las distancias experimentales provienen de la muestra de la moscovita ¹⁰.

Los valores experimentales del parámetro de la red cristalina b se encuentran en el rango de 8.97 – 9.01. ⁸ Los valores calculados son cercanos al límite superior de dicho intervalo y, en general, ligeramente mayores. Así, las composiciones **S9**, **S10**, **S11**, **S13** y **S17** presentan la máxima desviación entre 0.13 y 0.16 Å con el valor máximo del intervalo experimental. Las composiciones **S2** y **S6** presentan desviaciones entre -0.01 y 0.04 Å, del valor máximo experimental, siendo las menores desviaciones. En particular, **S1** está en el intervalo experimental, y la **S2** que tiene una desviación de 0.01 Å del valor más alto del intervalo.

Como ya vimos en el anterior apartado, el eje c es donde se encuentra situada el espacio interlamilar y presenta los mayores valores y es el eje más sensible a los cambios físico-químicos en la arcilla. Los radios iónicos del catión interlamilar pueden tener influencia en el valor de este parámetro de celdilla. En general, las potásicas (radio iónico (RI) = 1.33 Å) presentan mayores valores de c que las sódicas (RI = 0.95 Å).

Si estudiamos la variación en muestras con la misma composición (misma sustitución) como por ejemplo un ^{IV}Al y un Mg^{2+} octaédrico, las muestras con dos cationes monovalentes en la interlámina (**S16** y **S17**) y una catión divalente (**S13** y **S14**). Para una composición de sustitución definida, tampoco existe una función sencilla entre el eje c y el radio iónico. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en las muestras monovalentes la carga está mucho más dispersa que en las muestras divalentes, donde los cationes tienen mayor poder de polarización. Es por esto que para encontrar el efecto del CI sobre el eje c haya que demostrar la influencia de otros parámetros. Se ha demostrado en el apartado anterior que la linealidad frente al PI del CI correspondía a la PVEC por composiciones. Es lógico pues que cuando se tiene en cuenta las distintas composiciones esta relación no sea tan directa.

Los mayores valores del eje c en las muestras potásicas con respecto a las sódicas redundan en un mayor volumen. Las que tienen CI magnesio son las que presentan un menor volumen y las cálcicas valores intermedios. La muestra **S17**, con todos los huecos ditrigonales ocupados por Na^+ , presenta el mayor volumen de las sódicas y la **S16** paralelamente el mayor volumen de las potásicas y de todas las muestras.

El menor grosor de la capa tetraédrica parece corresponder a las monosustituidas en dicha capa. En general, el mayor grosor del espacio interlaminar le corresponde a las muestras potásicas y el menor a las muestras magnésicas.

Es llamativo observar los bajos valores de la corrugación en **S3, S9, S15 y S18**, donde hay sustitución de dos Mg^{2+} en la capa octaédrica.

Las distancias de enlace catión octaédrico oxígeno son, en general, más largas que las experimentales encontradas. Estando pues las fuerzas de enlace subestimadas con respecto al valor experimental. Las otras distancias de enlace también están sobre estimadas respecto a las experimentales, pero en menor medida que las octaédricas. Esto debe de ser el origen de encontrar los parámetros cristalográficos *a* y *b* sobre estimados respecto a los valores experimentales.

5.4.1.2.-Estructuras Cristalinas de las Configuraciones Catiónicas Octaédricas Disubstituidas

En la Tabla 5.4.3 se muestran las estructuras con catión interlaminar Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} dichas distribuciones de las muestras **S2, S3, S5, S15 y S18**, las tres primeras con Na^+ en la interlámina y las dos últimas con Ca^{2+} y Mg^{2+} . En la Tabla 5.4.4 las configuraciones corresponden a las estructuras **S8, S9 y S11** en las cuales el catión interlaminar es el K^+ .

En todas las estructuras el parámetro *a* está por encima del valor promedio experimental. El comportamiento en las desviaciones respecto al valor experimental es similar al de las muestras estables (Tabla 5.4.1 y 5.4.2) las estructuras con un solo Fe^{3+} en la capa octaédrica (**S2**) presentan los valores menos desviados (0.06 Å). Además se observa que en la **S5, S11 y S15** el parámetro aumenta en la secuencia $o < p < m$, la mayor dispersión de la configuración *meta*, parece producir una extensión del eje *a* en esta muestra.

En el parámetro b el comportamiento es similar al de las estructuras más estables, esto es las desviaciones respecto del valor promedio experimental es menor en el grupo de las estructuras férricas (**S2, S8**). A partir de 0.1 Å se localizan las estructuras con sustitución de Mg^{2+} .

En general el parámetro c presenta valores muy similares a los obtenidos experimentalmente. Las desviaciones respecto al promedio del valor experimental guardan relación con el tipo de catión interlaminar. Así, las distribuciones de la estructura **S15** y **S18** presentan desviaciones que van de -0.15 y -0.22 Å respectivamente, las estructuras que presentan Na^+ interlaminar tienen desviaciones que van de -0.15 a -0.05 Å y las estructuras que tienen K^+ las desviaciones van de -0.1 a 0.5 Å.

El parámetro β tiene un comportamiento inverso al observado en el parámetro c , ya que la **S15** y **S18** tienen la máxima desviación respecto al promedio del valor experimental, estas desviaciones se encuentran entre 2° y 6.5°, las estructuras que presentan Na^+ y K^+ interlaminar tienen desviaciones que van de 1° a 3°. El resto de los rasgos estructurales tabulados permanecen bastante estables salvo la corrugación ΔZ , que varía de unas configuraciones a otras.

Todos los parámetros cristalográficos, se unen en el cálculo de volumen de la celda, encontrándonos que la configuración *para* presenta un máximo en **S2, S3, S8, S9** y **S11**, aumentando desde $0 < p < m$ para **S5** y presenta un mínimo en *para* en **S15**.

Tabla 5.4.3.-Parámetros estructurales experimentales y calculados por SIESTA de la serie esmectita-ilita, utilizando 2 puntos k y conjunto base doble ζ con polarización, estructura con vacante en *trans*, configuraciones *orto*, *meta*, *para* con *Na*, *Ca* y *Mg* en la interlámina.

| <i>Parám*</i> | <i>Exp*</i> | <i>S2-o</i> | <i>S2-p</i> | <i>S2-m</i> | <i>S3-o</i> | <i>S3-p</i> | <i>S3-m</i> | <i>S5-o</i> | <i>S5-p</i> | <i>S5-m</i> | <i>S15-o</i> | <i>S15-p</i> | <i>S15-m</i> | <i>S18-o</i> | <i>S18-p</i> | <i>S18-m</i> |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>a</i> | 5.18 | 5.25 | 5.25 | 5.24 | 5.26 | 5.25 | 5.26 | 5.26 | 5.27 | 5.29 | 5.27 | 5.28 | 5.29 | 5.26 | 5.20 | 5.15 |
| <i>b</i> | 8.97-9.01 | 9.01 | 9.03 | 9.02 | 9.10 | 9.12 | 9.10 | 9.09 | 9.09 | 9.12 | 9.11 | 9.09 | 9.11 | 9.09 | 9.10 | 8.91 |
| <i>c</i> | 10.05-10.2 | 10.05 | 10.03 | 10.02 | 9.98 | 10.06 | 9.99 | 10.04 | 10.06 | 10.00 | 9.96 | 10.02 | 9.95 | 10.01 | 10.06 | 9.66 |
| β | 99.6-101.4 | 103.5 | 102.4 | 102.2 | 101.6 | 101.9 | 101.6 | 103.7 | 103.3 | 102.5 | 102.4 | 104.2 | 103.1 | 109.4 | 109.9 | 101.6 |
| Vol(\AA^3) | | 462.2 | 464.6 | 462.7 | 468.6 | 471.8 | 468.6 | 466.9 | 469.2 | 471.0 | 467.2 | 466.1 | 467.2 | 451.0 | 447.4 | 434.0 |
| Tg | 2.25 | 2.29 | 2.29 | 2.30 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.31 | 2.31 | 2.30 | 2.33 | 2.31 | 2.33 | 2.33 | 2.30 | 2.30 |
| Og | 2.08 | 2.10 | 2.11 | 2.10 | 2.17 | 2.17 | 2.15 | 2.13 | 2.13 | 2.14 | 2.17 | 2.16 | 2.16 | 2.17 | 2.19 | 2.21 |
| Ig | | 3.08 | 3.11 | 3.10 | 2.99 | 3.01 | 2.97 | 3.02 | 3.05 | 3.02 | 2.89 | 2.92 | 2.88 | 2.62 | 2.67 | 2.65 |
| ΔZ | | 0.32 | 0.25 | 0.28 | 0.13 | 0.21 | 0.14 | 0.21 | 0.24 | 0.27 | 0.14 | 0.21 | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.19 |
| τ | | 109.4 | 109.4 | 109.4 | 109.2 | 109.2 | 109.6 | 109.4 | 109.4 | 109.4 | 109.2 | 109.0 | 109.2 | 109.2 | 108.4 | 109.3 |
| O-H ^{//} | 0.95 | 0.98 | 0.99 | 0.99 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| T-O ^{//} | 1.64 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.69 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.68 | 1.69 | 1.68 | 1.68 | 1.71 | 1.69 |
| M-O ^{//} | 1.64 | 1.96 | 1.96 | 1.95 | 2.03 | 2.02 | 1.99 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.03 | 2.01 | 2.03 | 2.03 | 2.00 | 2.02 |
| M-OH ^{//} | 1.64 | 1.94 | 1.93 | 1.93 | 1.99 | 2.00 | 1.97 | 1.96 | 1.96 | 1.96 | 1.99 | 2.01 | 1.99 | 1.98 | 2.07 | 1.96 |
| c $\text{sen}\beta$ | | 9.77 | 9.80 | 9.79 | 9.78 | 9.84 | 9.79 | 9.76 | 9.79 | 9.76 | 9.73 | 9.72 | 9.69 | 9.44 | 9.46 | 9.46 |

* Valores experimentales de ilita/esmectita. ⁸ Vol = volumen de la celda, Tg = grosor de la capa tetraédrica, Og = grosor de la capa octaédrica, Ig = grosor de la interlamina, ΔZ = efecto de la corrugación de los oxígenos basales, τ = ángulo de enlace $O_{\text{basal}}-T-O_{\text{apical}}$, T es el catión de la lámina tetraédrica, M es el catión de la lámina octaédrica, ^{//} valores de distancias de enlace, los valores de los grosores y las distancias experimentales provienen de la muestra de la moscovita.¹⁰

Tabla 5.4.4.-Parámetros estructurales experimentales y calculados por SIESTA de la serie esmectita-ilita, utilizando 2 puntos k y conjunto base doble ζ con polarización, estructura con vacante en *trans*, configuraciones *orto*, *meta*, *para* con *K* en la interlamina.

| <i>Parám*</i> | <i>Exp*</i> | <i>S8-o</i> | <i>S8-p</i> | <i>S8-m</i> | <i>S9-o</i> | <i>S9-p</i> | <i>S9-m</i> | <i>S11-o</i> | <i>S11-p</i> | <i>S11-m</i> |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>a</i> | 5.18 | 5.27 | 5.27 | 5.27 | 5.27 | 5.30 | 5.28 | 5.28 | 5.29 | 5.30 |
| <i>b</i> | 8.97-9.01 | 9.08 | 9.07 | 9.06 | 9.15 | 9.15 | 9.15 | 9.15 | 9.12 | 9.13 |
| <i>c</i> | 10.05-10.2 | 10.11 | 10.16 | 10.13 | 10.08 | 10.08 | 10.07 | 10.03 | 10.08 | 10.07 |
| β | 99.6-101.4 | 102.6 | 102.1 | 102.5 | 101.6 | 101.5 | 101.8 | 102.5 | 103.02 | 103.5 |
| Vol(\AA^3) | | 472.5 | 475.2 | 471.9 | 476.2 | 479.3 | 477.1 | 473.0 | 475.8 | 474.4 |
| Tg | 2.25 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.34 | 2.33 | 2.33 | 2.31 | 2.31 | 2.31 |
| Og | 2.08 | 2.08 | 2.1 | 2.09 | 2.17 | 2.16 | 2.14 | 2.11 | 2.12 | 2.13 |
| Ig | | 3.18 | 3.23 | 3.2 | 3.02 | 3.04 | 3.04 | 3.06 | 3.07 | 3.04 |
| ΔZ | | 0.31 | 0.29 | 0.29 | 0.13 | 0.19 | 0.15 | 0.23 | 0.25 | 0.26 |
| τ | | 109.4 | 109.4 | 109.4 | 109.2 | 109.2 | 109.2 | 109.3 | 109.3 | 109.3 |
| O-H ^{//} | 0.95 | 0.98 | 0.99 | 0.99 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| T-O ^{//} | 1.64 | 1.68 | 1.67 | 1.67 | 1.68 | 1.68 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.67 |
| M-O ^{//} | 1.64 | 1.94 | 1.96 | 1.96 | 2.03 | 2.03 | 2.03 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| M-OH ^{//} | 1.64 | 1.96 | 1.93 | 1.94 | 2.00 | 2.00 | 1.99 | 1.96 | 1.97 | 1.96 |
| c _{sen} β | | 9.87 | 9.94 | 9.89 | 9.88 | 9.88 | 9.86 | 9.79 | 9.82 | 9.79 |

* Valores experimentales de ilita/esmectita,⁸ Vol = volumen de la celda, Tg = grosor de la capa tetraédrica, Og = grosor de la capa octaédrica, Ig = grosor de la interlamina, ΔZ = efecto de la corrugación de los oxígenos basales, τ = ángulo de enlace O_{basal}-T- O_{apical}, T es el catión de la lámina tetraédrica, M es el catión de la lámina octaédrica,^{//} valores de distancias de enlace, los valores de los grosores y las distancias experimentales provienen de la muestra de la moscovita.¹⁰

5.4.2.-ESTRUCTURAS CON VACANTE EN CIS

5.4.2.1.-Estructura cristalina de las muestras monosustituidas

La Tabla 5.4.5 y la Tabla 5.4.6 muestran los resultados de los parámetros cristalográficos de las muestras de configuraciones más estables que contienen Na^+ , en la primera tabla y en la segunda K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} como catión interlaminar. Los valores obtenidos de los parámetros ***a*** y ***b*** en este trabajo están ligeramente por encima de los valores experimentales conocidos. En general el parámetro ***b*** en las muestras sódicas, salvo en la **S11** y **S12** es menor que en las potásicas.

En el parámetro ***c*** sí existen algunos cambios que hay que destacar. Así, las muestras con Na^+ como catión interlaminar (Tabla 5.4.5) presentan un valor promedio (teniendo en cuenta todas las configuraciones catiónicas de la capa octaédrica, ver Tablas 5.4.5, 5.4.6, 5.4.7 y 5.4.8) del parámetro ***c*** de 9.90 Å, mientras que las mismas muestras con vacante en ***trans*** presentan 10,04 Å. Las potásicas presentan un valor de ***c*** = 10.0 Å y las mismas muestras con “vacante en ***trans***” dan 10.11 Å. La muestra magnésica muestra un valor promedio de ***c*** = 9.51 Å y en la “vacante en ***trans***” ***c*** = 9.64. Finalmente, en las muestras cálcicas el promedio de ***c*** = 9.88 Å, y las de vacante en ***trans*** presentan un valor de ***c*** = 9.98 Å. Con lo cual vemos que existe un descenso neto promedio de aproximadamente 0.1 Å del parámetro cristalográfico ***c*** en las muestras con configuración OH de “vacante en ***cis***”. La influencia de la relación del potencial iónico del catión interlaminar se ha visto en los apartados anteriores, donde se aprecia una relación semejante a las encontradas en las muestras con “vacante en ***trans***”.

El parámetro ***β*** presenta las mismas características que el ***c*** con un descenso neto del valor en las muestras con vacante en ***cis*** con respecto a las ***trans***. En efecto, el valor promedio (considerando todas las configuraciones catiónicas octaédricas) de ***β*** para las que presenta Na^+ como catión interlaminar es de 99°, mientras que en las ***trans*** es 102.7°. En las potásicas es de 99.2°, mientras que en las ***trans*** es de 102.5°. En las magnésicas es de 94.7° y en las ***trans*** de 96.8°; y finalmente en las cálcicas es de 100.0°

y en las *trans* es de 103.05°. Por lo tanto, el parámetro cristalográfico β sufre un descenso promedio de aproximadamente 3°. En los polimorfos “vacante en *cis*” el descenso en el valor de ambos parámetros (c y β) está de acuerdo con lo encontrado previamente en trabajos teóricos de potenciales empíricos⁹, como con los experimentos en minerales de illita e illita/esmectita³¹.

Los grosores de las capas tetraédrica, octaédrica, no presentan una relación clara, igual que en las muestras de la configuración vacante en *trans*. La corrugación también muestra desviaciones con respecto a la *trans* sin una clara regularidad. Las distancias de enlace suministran los mismos valores para ambas configuraciones *cis* y *trans*, pudiendo extraerse idénticas condiciones en ambos grupos.

Tabla 5.4.5.-Parámetros estructurales experimentales y calculados por SIESTA de la serie esmectita-ilita, utilizando 2 puntos k y conjunto base doble ζ con polarización, estructura con vacante en *cis*, configuraciones más estables con *Na*.

| <i>Parámetros*</i> | <i>Exp*</i> | <i>S1</i> | <i>S2-o</i> | <i>S3cisct</i> | <i>S4ciseq</i> | <i>S5-m</i> | <i>S6</i> | <i>S17</i> |
|-----------------------|-------------|-----------|-------------|----------------|----------------|-------------|-----------|------------|
| <i>a</i> | 5.18 | 5.25 | 5.23 | 5.25 | 5.26 | 5.28 | 5.23 | 5.27 |
| <i>b</i> | 8.97-9.01 | 9.08 | 9.09 | 9.11 | 9.15 | 9.07 | 9.08 | 9.09 |
| <i>c</i> | 10.05-10.2 | 9.99 | 9.92 | 9.97 | 9.86 | 9.86 | 9.93 | 10.0 |
| β | 99.6-101.4 | 98.9 | 99.4 | 97.3 | 97.1 | 98.6 | 98.9 | 99.0 |
| Vol(\AA^3) | | 470.3 | 465.2 | 473.1 | 470.7 | 466.5 | 466.2 | 473.1 |
| Tg | 2.25 | 2.28 | 2.29 | 2.33 | 2.31 | 2.3 | 2.29 | 2.32 |
| Og | 2.08 | 2.13 | 2.1 | 2.24 | 2.17 | 2.15 | 2.12 | 2.17 |
| Ig | | 3.18 | 3.11 | 3.00 | 2.95 | 2.99 | 3.12 | 3.06 |
| ΔZ | | 0.33 | 0.33 | 0.13 | 0.24 | 0.18 | 0.32 | 0.24 |
| τ | | 109.4 | 109.4 | 109.3 | 109.4 | 109.4 | 109.4 | 109.3 |
| O-H ^{//} | 0.95 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| T-O ^{//} | 1.64 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.67 | 1.67 | 1.68 | 1.69 |
| M-O ^{//} | 1.64 | 1.95 | 1.95 | 2.03 | 2.00 | 2.0 | 1.96 | 2.0 |
| M-OH ^{//} | 1.64 | 1.93 | 1.94 | 1.97 | 1.95 | 1.96 | 1.94 | 1.96 |
| csen β | | 9.87 | 9.79 | 9.89 | 9.78 | 9.75 | 9.81 | 9.88 |

* Valores experimentales de ilita/esmectita, ⁸ Vol = volumen de la celda, Tg = grosor de la capa tetraédrica, Og = grosor de la capa octaédrica, Ig = grosor de la interlamina, ΔZ = efecto de la corrugación de los oxígenos basales, τ = ángulo de enlace O_{basal}-T- O_{apical}, T es el catión de la lámina tetraédrica, M es el catión de la lámina octaédrica, ^{//} valores de distancias de enlace, los valores de los grosores y las distancias experimentales provienen de la muestra de la moscovita. ¹⁰

Tabla 5.4.6.-Parámetros estructurales experimentales y calculados por SIESTA de la serie esmectita-ilita, utilizando 2 puntos k y conjunto base doble ζ con polarización, estructura con vacante en *cis*, configuraciones más estables con **K, Mg, Ca**.

| <i>Parám.*</i> | <i>Exp*</i> | <i>S7</i> | <i>S8-o</i> | <i>S9cisct</i> | <i>S10ciseq</i> | <i>S11cisct2</i> | <i>S12</i> | <i>S13ceq2</i> | <i>S14ciseq</i> | <i>S15-m</i> | <i>S_16ceq</i> | <i>S18m</i> |
|-----------------------|-------------|-----------|-------------|----------------|-----------------|------------------|------------|----------------|-----------------|--------------|----------------|-------------|
| <i>a</i> | 5.18 | 5.26 | 5.25 | 5.28 | 5.28 | 5.27 | 5.25 | 5.27 | 5.28 | 5.31 | 5.27 | 5.31 |
| <i>b</i> | 8.97-9.01 | 9.11 | 9.16 | 9.19 | 9.17 | 9.17 | 9.11 | 9.17 | 9.13 | 9.06 | 9.18 | 9.10 |
| <i>c</i> | 10.05-10.2 | 10.09 | 10.00 | 10.01 | 9.92 | 9.92 | 10.06 | 9.24 | 9.92 | 9.91 | 10.16 | 9.34 |
| β | 99.6-101.4 | 98.7 | 99.4 | 97.4 | 98.3 | 98.7 | 98.8 | 95.3 | 100.6 | 100.8 | 98.1 | 95.3 |
| Vol(\AA^3) | | 478.4 | 474.5 | 481.5 | 475.9 | 473.8 | 475.52 | 438.4 | 469.7 | 467.9 | 486.6 | 444.5 |
| Tg | 2.25 | 2.28 | 2.29 | 2.34 | 2.30 | 2.31 | 2.29 | 2.30 | 2.31 | 2.32 | 2.32 | 2.31 |
| Og | 2.08 | 2.13 | 2.09 | 2.21 | 2.18 | 2.15 | 2.11 | 2.19 | 2.17 | 2.19 | 2.18 | 2.20 |
| Ig | | 3.28 | 3.19 | 3.04 | 3.03 | 3.03 | 3.25 | 2.42 | 2.95 | 2.89 | 3.23 | 2.48 |
| ΔZ | | 0.34 | 0.36 | 0.12 | 0.19 | 0.19 | 0.31 | 0.24 | 0.24 | 0.17 | 0.20 | 0.23 |
| τ | | 109.4 | 109.4 | 109.2 | 109.3 | 109.3 | 109.4 | 109.4 | 109.3 | 109.2 | 109.3 | 109.3 |
| O-H ^{//} | 0.95 | 0.98 | 0.99 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| T-O ^{//} | 1.64 | 1.68 | 1.67 | 1.68 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.69 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.68 |
| M-O ^{//} | 1.64 | 1.96 | 1.96 | 2.04 | 2.00 | 2.00 | 1.96 | 1.99 | 2.00 | 2.03 | 2.00 | 2.02 |
| M-OH ^{//} | 1.64 | 1.94 | 1.94 | 1.98 | 1.96 | 1.96 | 1.94 | 1.98 | 1.97 | 1.99 | 1.97 | 2.01 |
| c $\text{sen}\beta$ | | 9.97 | 9.87 | 9.93 | 9.82 | 9.81 | 9.94 | 9.48 | 9.72 | 9.74 | 10.06 | 9.30 |

* Valores experimentales de ilita/esmectita, ⁸ Vol = volumen de la celda, Tg = grosor de la capa tetraédrica, Og = grosor de la capa octaédrica, Ig = grosor de la interlamina, ΔZ = efecto de la corrugación de los oxígenos basales, τ = ángulo de enlace O_{basal}-T- O_{apical}, T es el catión de la lámina tetraédrica, M es el catión de la lámina octaédrica, ^{//} valores de distancias de enlace, los valores de los grosores y las distancias experimentales provienen de la muestra de la moscovita. ¹⁰

5.4.2.2.-Estructura Cristalina de las Configuraciones Catiónicas Octaédricas Disubstituidas

Como vemos a partir de las Tablas 5.4.7 y 5.4.8, se presenta los parámetros cristalográficos en las configuraciones catiónicas más estables analizadas previamente (ver 5.3), las muestras son las mismas que las *trans*. Cuando hay una sustitución de dos Fe^{3+} en la capa octaédrica (**S2**), la configuración más estable es la *orto* y la más inestable la *meta* (como ocurre con la más inestable en las muestras *trans*). El hecho de que la más estable de las configuraciones catiónicas sea donde los dos Fe^{3+} se encuentran en octaedros contiguos está de acuerdo con lo previamente investigado^{2, 22} y con lo que se obtiene en las *trans*. Lo mismo puede observarse en el caso de la muestra **S8**. En el caso de las muestras con dos Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica (**S3**, **S9** y **S15**) las configuraciones más estables son las *meta*, donde los dos cationes están separados por un octaedro con Al^{3+} como catión central, y por lo tanto, la carga negativa que crean los Mg^{2+} queda más repartida en la interlámina haciendo la configuración más estable y de acuerdo con lo previamente investigado^{2, 22} y con la *trans*.

Lo mismo ocurre con las muestras que tienen Fe^{3+} y Mg^{2+} en la capa octaédrica (**S5** y **S11**) presentan un comportamiento similar a las estructuras que tienen dos Mg^{2+} , estructuras de mínima energía en *meta*.

El comportamiento de los parámetros cristalinicos es similar al de las estructuras con vacante en *trans* y más estables. En la Tabla 5.4.7 se muestran las distribuciones de las muestras **S2**, **S3**, **S5** y **S15**, las tres primeras con Na^+ en la interlámina y la última con Ca^{2+} . En todas las estructuras el parámetro *a* está ligeramente por encima del valor experimental. El valor mínimo se encuentra en las muestras que contienen 2Fe^{3+} (**S2**) y las estructuras con 2Mg y la mezcla FeMg (**S3** y **S5**) tiene valores intermedios. La estructura **S15** (2Mg^{2+}) presenta los valores más altos. En el parámetro *b* ocurre algo parecido, las distribuciones en **S2** son las más bajas y son cercanas al valor experimental (*para y meta*), mientras que en las demás muestras este valor se incrementa y es similar en todas las estructuras. El parámetro *c* en general presenta valores que están por debajo del valor experimental. Es importante mencionar que en las estructuras que tienen K^+ en

la interlamina este valor aumenta, salvo en la **S11** que baja a valores típicos de las muestras sódicas (ver Tabla 5.4.8). Al comparar estos resultados con los obtenidos en las estructuras “vacante en *trans*” (Tabla 5.4.4 y 5.4.4) vemos que el valor en el parámetro *c* es más homogéneo. En general, los valores del ángulo β están por debajo del valor experimental. Al analizar las diferentes muestras se encuentra que el valor del ángulo β presenta los valores más pequeños en la estructura **S3**, el valor intermedio lo tienen las muestras **S2 y S5** y el valor más grande se encuentra en las estructuras **S15**. Este parámetro es similar al encontrado en las muestra con “vacante en *trans*”. Para las muestras potásicas (Tabla 5.4.8) los parámetros de celda son muy parecidos a los de las muestras con Na^+ y Ca^{2+} .

Tabla 5.4.7.-Parámetros estructurales experimentales y calculados por SIESTA de la serie esmectita-ilita, utilizando 2 puntos k y conjunto base doble ζ con polarización, estructura con vacante en *cis*, configuraciones *orto*, *meta*, *para* con *Na* y *Ca* en la interlamina.

| <i>Param.*</i> | <i>Exp*.</i> | <i>S2-p</i> | <i>S2-o</i> | <i>S2-m</i> | <i>S3-p</i> | <i>S3-o</i> | <i>S3cis</i> | <i>S5-p</i> | <i>S5-o</i> | <i>S5-m</i> | <i>S15-p</i> | <i>S15-o</i> | <i>S15-m</i> | <i>S18p</i> | <i>S18o</i> | <i>S18m</i> |
|-----------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>a</i> | 5.18 | 5.22 | 5.23 | 5.23 | 5.27 | 5.27 | 5.25 | 5.27 | 5.27 | 5.28 | 5.30 | 5.29 | 5.31 | 5.29 | 5.28 | 5.31 |
| <i>b</i> | 8.97-9.01 | 9.04 | 9.09 | 9.05 | 9.09 | 9.08 | 9.11 | 9.09 | 9.09 | 9.07 | 9.10 | 9.10 | 9.06 | 9.09 | 9.10 | 9.10 |
| <i>c</i> | 10.05-10.2 | 9.91 | 9.92 | 9.93 | 9.98 | 9.97 | 9.97 | 9.85 | 9.87 | 9.86 | 9.88 | 9.81 | 9.91 | 9.47 | 9.34 | 9.34 |
| β | 99.6-101.4 | 99.1 | 99.4 | 99.3 | 98.5 | 98.2 | 97.3 | 99.1 | 99.0 | 98.6 | 99.5 | 98.0 | 100.8 | 92.8 | 94.7 | 95.3 |
| Vol(\AA^3) | | 462.1 | 465.2 | 463.8 | 472.6 | 471.4 | 473.1 | 466.0 | 466.6 | 466.5 | 470.0 | 467.6 | 467.9 | 452.0 | 441.9 | 444.5 |
| Tg | 2.25 | 2.29 | 2.29 | 2.29 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.31 | 2.31 | 2.3 | 2.33 | 2.33 | 2.32 | 2.33 | 2.32 | 2.31 |
| Og | 2.08 | 2.11 | 2.1 | 2.10 | 2.23 | 2.22 | 2.24 | 2.14 | 2.15 | 2.15 | 2.20 | 2.19 | 2.19 | 2.23 | 2.21 | 2.20 |
| Ig | | 3.09 | 3.11 | 3.11 | 2.98 | 2.99 | 3.00 | 2.97 | 2.98 | 2.99 | 2.89 | 2.86 | 2.89 | 2.57 | 2.47 | 2.48 |
| ΔZ | | 0.33 | 0.33 | 0.28 | 0.17 | 0.18 | 0.13 | 0.19 | 0.17 | 0.18 | 0.15 | 0.14 | 0.17 | 0.17 | 0.26 | 0.23 |
| τ | | 109.4 | 109.4 | 109.4 | 109.2 | 109.2 | 109.3 | 109.4 | 109.4 | 109.4 | 109.2 | 109.2 | 109.2 | 109.2 | 109.3 | 109.3 |
| O-H ^{//} | 0.95 | 0.99 | 0.98 | 0.99 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| T-O ^{//} | 1.64 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.68 | 1.67 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.68 |
| M-O ^{//} | 1.64 | 1.96 | 1.95 | 1.96 | 2.03 | 2.03 | 2.03 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.03 | 2.03 | 2.03 | 2.03 | 2.02 | 2.02 |
| M-OH ^{//} | 1.64 | 1.94 | 1.94 | 1.94 | 1.98 | 1.93 | 1.97 | 1.96 | 1.96 | 1.96 | 1.98 | 2.0 | 1.99 | 1.98 | 2.02 | 2.01 |
| cscn β | | 9.79 | 9.79 | 9.80 | 9.87 | 9.87 | 9.89 | 9.73 | 9.75 | 9.75 | 9.74 | 9.72 | 9.74 | 9.46 | 9.31 | 9.30 |

*Valores experimentales de ilita/esmectita⁸. Vol = volumen de la celda, Tg = grosor de la capa tetraédrica, Og = grosor de la capa octaédrica, Ig = grosor de la interlamina, ΔZ = efecto de la corrugación de los oxígenos basales, τ = ángulo de enlace O_{basal}-T-O_{apical}, T es el catión de la lámina tetraédrica, M es el catión de la lámina octaédrica, ^{//} valores de distancias de enlace, los valores de los grosores y las distancias experimentales provienen de la muestra de la moscovita¹⁰.

Tabla 5.4.8.-Parámetros estructurales experimentales y calculados por SIESTA de la serie esmectita-ilita, utilizando 2 puntos k y conjunto base doble ζ con polarización, estructura con vacante en *cis* configuraciones *orto*, *meta*, *para* con **K** en la interlamina.

| <i>Parámetros*</i> | <i>Exp*</i> | <i>S8-p</i> | <i>S8-o</i> | <i>S8-m</i> | <i>S9-p</i> | <i>S9-o</i> | <i>S9cis</i> | <i>S11-p</i> | <i>S11-o</i> | <i>S11cis</i> |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| <i>a</i> | 5.18 | 5.25 | 5.25 | 5.25 | 5.29 | 5.29 | 5.28 | 5.29 | 5.28 | 5.27 |
| <i>b</i> | 8.97-9.01 | 9.10 | 9.16 | 9.09 | 9.15 | 9.13 | 9.19 | 9.13 | 9.14 | 9.17 |
| <i>c</i> | 10.05-10.2 | 10.01 | 10.00 | 10.00 | 10.04 | 10.00 | 10.01 | 9.92 | 9.92 | 9.92 |
| β | 99.6-101.4 | 99.2 | 99.4 | 99.10 | 98.6 | 98.2 | 97.4 | 99.9 | 99.9 | 98.7 |
| Vol(\AA^3) | | 471.5 | 474.5 | 471.0 | 480.7 | 478.2 | 481.5 | 472.1 | 472.0 | 473.8 |
| Tg | 2.25 | 2.30 | 2.29 | 2.30 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.31 | 2.31 | 2.31 |
| Og | 2.08 | 2.10 | 2.09 | 2.10 | 2.21 | 2.20 | 2.21 | 2.12 | 2.15 | 2.15 |
| Ig | | 3.18 | 3.19 | 3.18 | 3.04 | 3.02 | 3.04 | 3.03 | 3.00 | 3.03 |
| ΔZ | | 0.32 | 0.36 | 0.30 | 0.18 | 0.16 | 0.12 | 0.20 | 0.17 | 0.19 |
| τ | | 109.4 | 109.4 | 109.4 | 109.2 | 109.2 | 109.2 | 109.3 | 109.3 | 109.3 |
| O-H ^{//} | 0.95 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| T-O ^{//} | 1.64 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.68 | 1.68 | 1.68 | 1.67 | 1.67 | 1.67 |
| M-O ^{//} | 1.64 | 1.96 | 1.96 | 1.96 | 2.03 | 2.03 | 2.04 | 2.0 | 2.00 | 2.00 |
| M-OH ^{//} | 1.64 | 1.94 | 1.94 | 1.94 | 1.99 | 2.00 | 1.98 | 1.96 | 1.97 | 1.96 |
| c sen β | | 9.88 | 9.87 | 9.88 | 9.93 | 9.90 | 9.93 | 9.77 | 9.77 | 9.81 |

* Valores experimentales de ilita/esmectita ⁸. Vol = volumen de la celda, Tg = grosor de la capa tetraédrica, Og = grosor de la capa octaédrica, Ig = grosor de la interlamina, ΔZ = efecto de la corrugación de los oxígenos basales, τ = ángulo de enlace O_{basal}-T- O_{apical}, T es el catión de la lámina tetraédrica, M es el catión de la lámina octaédrica, ^{//} valores de distancias de enlace, los valores de los grosores y las distancias experimentales provienen de la muestra de la moscovita ¹⁰.

5.4.3.- Comparación de la Estructura Cristalina de los Polimorfos “vacante en *trans*”/“vacante en *cis*”

Los diagramas de simulación de la difracción de rayos X basados en la estructura teórica están de acuerdo con la posición de los picos de las principales reflexiones experimentales,³² si bien, la DRX de alta resolución es difícil de obtener experimentalmente, debido al elevado desorden en la composición del mineral (substituciones catiónicas, apilamiento laminar, etc.). En la Figura 5.4.1 se presentan los diagramas de simulación de DRX a partir de las estructuras cristalinas teóricas de los polimorfos con vacante en *cis* y en *trans*, correspondientes a las muestras S1 y S2 (ver Tabla 5.2) y en la Figura 5.4.2 se comparan ambos polimorfos para un tamaño de partícula de 50 nm (Figura 5.4.2a). Se observan pequeñas diferencias teniendo en cuenta las diferencias en las posiciones y la ausencia de algunas reflexiones. Así, la reflexión de 110 puede ser distinguida en la forma “vacante en *cis*” pero no en la “vacante en *trans*”. Las reflexiones en $11\bar{1}$, 112 y 201, muestran diferentes posiciones e intensidades entre los polimorfos con vacante en *cis* y *trans*. La reflexión 111 es más intensa en la “vacante en *cis*” y aparece más baja 2θ unidades de la “vacante en *trans*”. Por el contrario, las reflexiones en $11\bar{2}$ y $11\bar{1}$ son mucho más intensas en la estructura con vacante en *trans* y están ligeramente por debajo (2θ) del polimorfo con vacante en *cis* (2θ). Las reflexiones en 112 de la estructura con vacante en *trans* es más intensa y aparece a mayor 2θ que la estructura con vacante en *cis*. En la reflexión 020 aparecen en la misma posición los dos polimorfos. Sin embargo, las diferencias en 2θ entre la reflexión 020 y $11\bar{1}$ es ligeramente más grande en la estructura con vacante en *cis* que en la estructura con vacante en *trans*.

Estas diferencias son más fáciles de detectar en las estructuras cristalinas ideales que se proponen en los cálculos teóricos y es difícil de distinguir por métodos experimentales. Además, esta diferenciación puede ser más difícil de obtener en fracciones con tamaños de partícula pequeños (20 nm) que pueden estar presentes en las arcillas. En las simulaciones de DRX de las muestras calculadas de tamaños de partícula de 20 nm, se observa que los picos se ensanchan y las diferencias en los diagramas de DRX entre ambos polimorfos son más difíciles de observar y de cuantificar (Figura 5.4.2 b). La mayoría de diferencias entre los diagramas calculados de las estructuras *cis* y *trans* son consistentes con los experimentos. Las reflexiones en $02\bar{1}$, 021 , $1\bar{1}1$, 111 , $11\bar{3}$, $1\bar{1}\bar{3}$ pueden ser observadas claramente en las estructuras con vacante en *cis* en la fracción de 20 nm, mientras que estas no son intensas para la forma “vacante en *trans*”. Por el contrario, las reflexiones $11\bar{2}$ y 112 son mucho más intensas en las “vacante en *trans*” que en las “vacante en *cis*”. Estas diferencias se ajustan a las encontradas experimentalmente por Drits¹⁶ en mezclas *cis/trans* de 1M-micas. Estos resultados sugieren la validez de la aproximación teórica, haciendo uso de estas herramientas para un mejor entendimiento de los estudios experimentales.

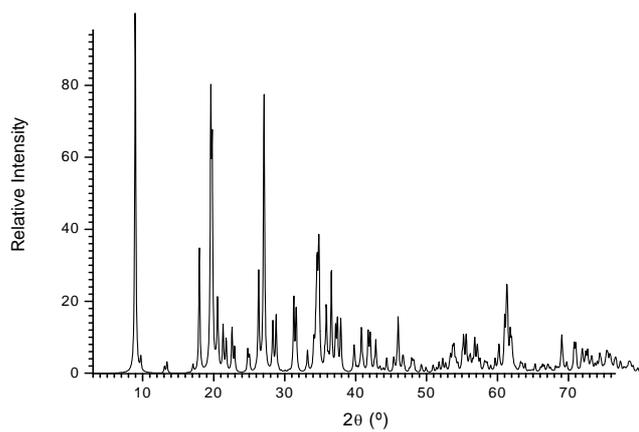
Las proporciones de láminas con vacante en *cis* y en *trans* pueden ser determinadas por medio del parámetro ε ($\varepsilon = |c \cdot \cos \beta|/a$). Donde el parámetro ε puede ser calculado del valor de d en las líneas de reflexión DRX, y es la misma estadísticamente pesadas de los valores de cada configuración *trans* ó *cis* (de la interstratificación aleatoria de las láminas con vacante en *cis* ó en *trans*). En el procedimiento de ajuste de DRX para la determinación cuantitativa de las proporciones *cis/trans*, en los estudios experimentales hay que determinar el valor de ε para configuraciones puras de “vacante en *cis*” y “vacante en *trans*”. Sin embargo, los

diferentes valores experimentales fueron reportados para muestras similares, tales como, $\epsilon_{cis} = 0.308$ y $\epsilon_{trans} = 0.383$ ³³ or $\epsilon_{cis} = 0.302$ and $\epsilon_{trans} = 0.400$ ³¹, haciendo difícil el procedimiento para aplicarlo a otras muestras. Nuestros cálculos permiten obtener valores de muestras puras con vacante en *cis* y en *trans*, en diferentes composiciones catiónicas. Considerando todas las muestras el valor promedio de ϵ de las configuraciones puras “vacante en *cis*” y “vacante en *trans*” es de 0.303 y 0.404, respectivamente. Estos valores son consistentes con los datos obtenidos experimentalmente por Drits y MacCarty³¹, confirmando la aplicabilidad de estos valores a otros minerales de la arcilla. No obstante, estos promedios teóricos del valor de ϵ son ligeramente diferentes, debido a la contribución de muestras con composición octaédrica inusual para esmectitas o ilitas con 50% de Fe^{3+} (S2 donde el ϵ_{tv} es alto) ó 50% de Mg^{2+} (S3 y S9 donde el ϵ_{cv} es bajo). De aquí que el valor de ϵ depende de la composición catiónica encontrada experimentalmente¹⁶. Esta es otra aplicación de las aproximaciones teóricas, para composiciones catiónicas específicas, estos cálculos pueden determinar el valor de ϵ de formas puras de estructuras con vacante en *cis* y en *trans*. Tal que la información es usada para determinaciones cuantitativas de las proporciones de la vacante en *cis* y *trans* en estudios experimentales de DRX.

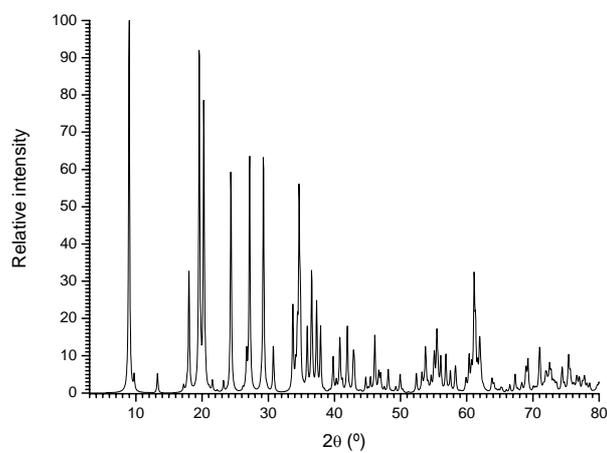
Tabla 5.4.9.- Principales reflexiones simuladas de los diagramas de DRX para la estructuras optimizadas en **S2** (“vacante en *trans*”), **S1** (“vacante en *trans*”) y **S1** (“vacante en *cis*”).

| Hkl | d-spacing (Å) | | | | Relative Intensity (%) | | |
|-----------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|------------------------|------------------|----------------|
| | Exp. * | S2- <i>trans</i> | S1- <i>trans</i> | S1- <i>cis</i> | S2- <i>trans</i> | S1- <i>trans</i> | S1- <i>cis</i> |
| 001 | 9.98, 10.1 | 9.781 | 9.842 | 9.864 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 002 | 4.98 | 4.890 | 4.921 | 4.932 | 2.9 | 33.8 | 33.8 |
| 020 | 4.48†, 4.50 | 4.509 | 4.535 | 4.539 | 48.2 | 94.6 | 21.7 |
| 1 $\bar{1}$ 0 | | 4.437 | 4.476 | 4.525 | 0.3 | 1.9 | 54.2 |
| 110 | | 4.448 | 4.479 | 4.483 | 0.3 | 2.8 | 53.3 |
| 11 $\bar{1}$ | 4.35 | 4.391 | 4.382 | 4.327 | 18.5 | 36.8 | 10.4 |
| 1 $\bar{1}$ $\bar{1}$ | | 4.400 | 4.382 | 4.317 | 19.1 | 40.6 | 9.1 |
| 02 $\bar{1}$ | | 4.079 | 4.117 | 4.165 | 1.6 | 1.6 | 12.8 |
| 1 $\bar{1}$ 1 | | 3.757 | 3.824 | 3.936 | 2.4 | 0.9 | 12.0 |
| 1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ | | 3.691 | 3.654 | 3.557 | 17.9 | 27.5 | 4.4 |
| 11 $\bar{2}$ | 3.65 | 3.674 | 3.652 | 3.589 | 19.5 | 33.0 | 6.1 |
| 02 $\bar{2}$ | | 3.298 | 3.332 | 3.384 | 0.6 | 4.7 | 27.9 |
| 022 | 3.33‡ | 3.332 | 3.337 | 3.297 | 1.1 | 5.6 | 26.4 |
| 003 | 3.32 | 3.260 | 3.281 | 3.288 | 41.1 | 65.5 | 60.4 |
| 1 $\bar{1}$ 2 | | 2.990 | 3.050 | 3.149 | 16.3 | 33.9 | 13.4 |
| 112 | 3.07 | 3.006 | 3.052 | 3.099 | 16.9 | 33.1 | 15.1 |
| 11 $\bar{3}$ | | 2.921 | 2.905 | 2.859 | 1.3 | 6.0 | 20.4 |
| 1 $\bar{1}$ $\bar{3}$ | | 2.935 | 2.907 | 2.829 | 1.4 | 6.7 | 18.2 |
| 023 | 2.67 | 2.655 | 2.660 | 2.630 | 7.4 | 12.6 | 4.0 |
| 02 $\bar{3}$ | | 2.629 | 2.656 | 2.697 | 7.6 | 12.6 | 6.2 |
| 200 | 2.57† | 2.552 | 2.574 | 2.594 | 15.2 | 21.4 | 24.2 |
| 13 $\bar{1}$ | 2.57§ | 2.5785 | 2.588 | 2.580 | 15.5 | 25.1 | 19.8 |
| 1 $\bar{3}$ $\bar{1}$ | | 2.584 | 2.588 | 2.573 | 15.3 | 26.4 | 23.1 |
| 1 $\bar{3}$ 1 | | 2.426 | 2.456 | 2.504 | 2.9 | 17.9 | 17.6 |
| 20 $\bar{2}$ | 2.52† | 2.517 | 2.502 | 2.457 | 4.7 | 17.1 | 15.5 |
| 131 | 2.47 | 2.442 | 2.459 | 2.456 | 3.2 | 16.5 | 14.6 |
| 13 $\bar{2}$ | 2.405§ | 2.404 | 2.409 | 2.402 | 9.2 | 12.6 | 14.1 |
| 1 $\bar{3}$ $\bar{2}$ | | 2.417 | 2.411 | 2.373 | 9.3 | 11.8 | 14.1 |
| 201 | | 2.339 | 2.374 | 2.418 | 10.5 | 17.4 | 11.8 |
| 005 | 1.99 | 1.956 | 1.968 | 1.973 | 4.2 | 16.1 | 15.4 |
| 3 $\bar{3}$ $\bar{1}$ | | 1.509 | 1.516 | 1.519 | 8.1 | 16.4 | 14.7 |
| 060 | 1.50 *† | 1.503 | 1.512 | 1.513 | 8.5 | 16.2 | 15.2 |

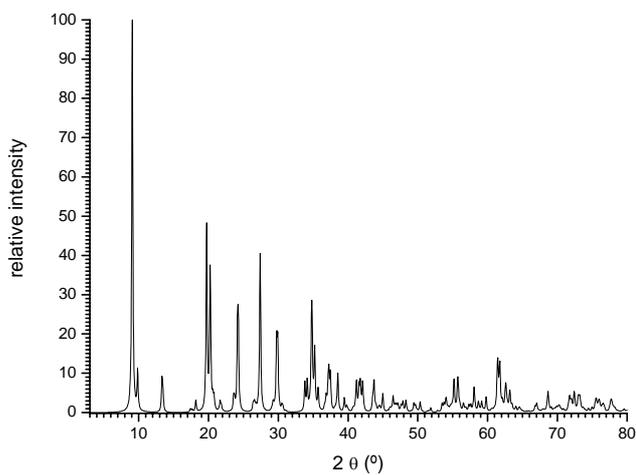
* En Ilita (Brindley and Brown 1980) excepto en los casos indicados. † Beidellita (Brindley and Brown 1980). ‡ En micas (Drits 2003). § En muscovita (Brindley and Brown 1980).



a

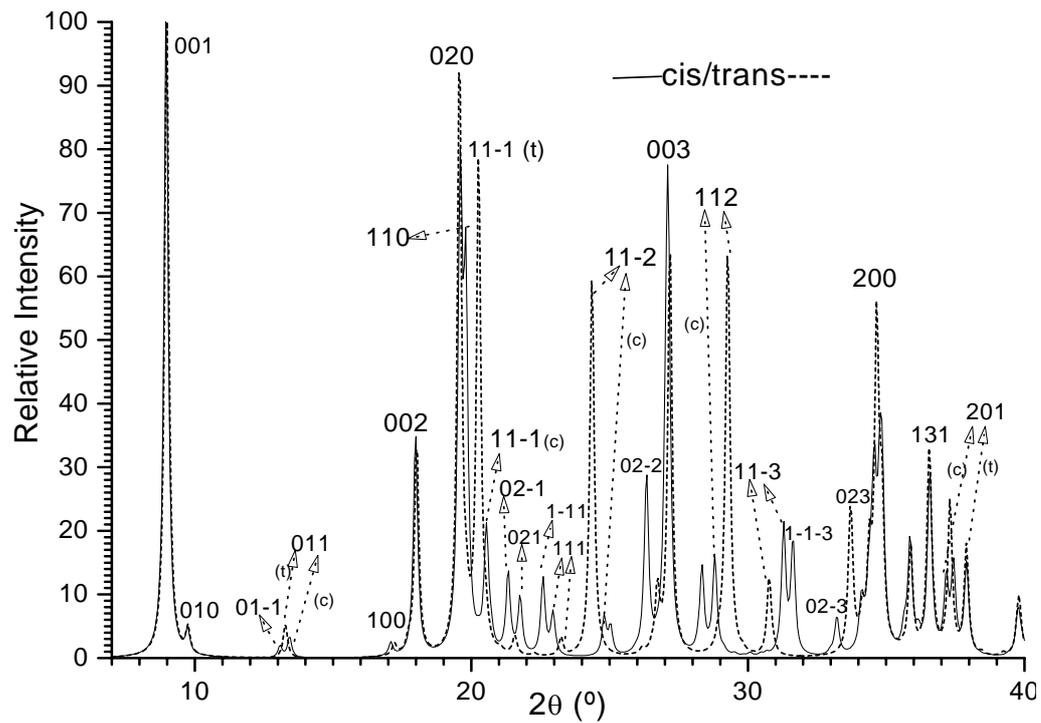


b

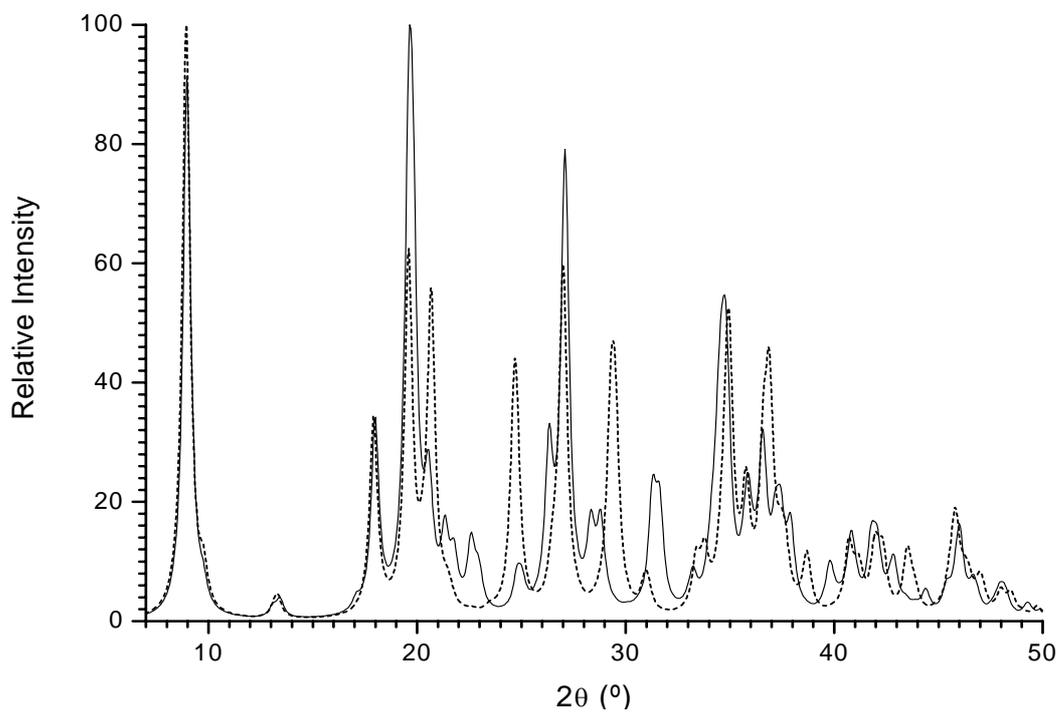


c

Figura 5.4.1 Diagramas simulados de difracción de rayos-X para las estructuras optimizadas en las muestras: **S1** con vacante en *trans* (a), **S1** con vacante en *cis* (b) y **S2** con vacante en *trans* (c).



a



b

Figura 5.4.2 Diagramas simulados de difracción de rayos-X para las estructuras optimizadas en las muestras: **S1** con vacante en *trans* (línea punteada) y **S1** con vacante en *cis* (línea sólida) a 50 nm (a) y 20 nm (b).

5.4.4.-ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS CRISTALINOS DE LA "VACANTE EN *CIS Y TRANS*"

5.4.4.1.-Análisis de Regresión Lineal

El espacio interlaminar corta al eje c y éste presenta los mayores valores y es el eje más sensible a los cambios físico-químicos en la arcilla. Los radios iónicos del catión interlaminar pueden tener influencia en el valor de este parámetro de celdilla. En general, las potásicas (radio iónico (RI) = 1.33 Å) presentan mayores valores de c que las sódicas (RI = 0.95 Å). Sin embargo, no hay una relación lineal directa entre el eje y el RI del catión interlaminar. Anteriormente vimos que la PVEC ($c\text{sen}\beta$) guarda una relación más estrecha con el incremento del eje c respecto del PI del CI.

Los parámetros cristalinos obtenidos en los dos tipos de vacante, en general, están acordes con los valores experimentales. Sin embargo, en el parámetro c y β hay claras diferencias entre los polimorfos, en los "vacante en *cis*" estos parámetros son más cortos.

El volumen y el grosor interlaminar (ig) del total de las muestras tiene una buena correlación con el $c\text{sen}\beta$. En la Figuras 5.4.3 y 5.4.4 se muestra la regresión del $c\text{sen}\beta$ respecto al volumen y al ig en las muestras vacante en *trans* y en *cis* respectivamente. Los valores de ajuste se presentan en las siguientes ecuaciones:

Para los de la "vacante en *trans*":

$$c\text{sen}\beta = 4.06 + 0.012 * Vol$$

$$R = 0.902, SD = 0.06, P = 0.0$$

Vemos que la PVEC está relacionada con el volumen de la celdilla unidad mediante una pendiente muy baja, lo que indica una escasa variación con el volumen, la ordenada en el origen nos indica la PVEC a volumen cero o lo que podría interpretarse a eje $b = 0$ de tal manera que puede marcarnos un indicativo de cómo evoluciona una

serie de muestras cuyo eje b va haciéndose proporcionalmente más pequeño, de tal forma que cuando $b = 0$ el $vol = 0$ y sólo nos queda la PVEC ó la altura sobre el eje a en el rombo formado por los ejes a y c .

Por otra parte, el espacio interlaminar está también directamente relacionado con la PVEC, como ya habíamos indicado en la primera parte de la exposición de estos datos y con una pendiente por debajo de uno, indicándonos la penetración de los CI a los huecos tetraédricos.

$$c\text{sen}\beta = 7.45 + 0.77 * ig$$

$$R = 0.939, SD = 0.04, P = 0.0$$

Para los de la “vacante en *cis*”:

$$c\text{sen}\beta = 1.97 + 0.017 * Vol$$

$$R = 0.946, SD = 0.06, P = 0.00$$

Como vemos, la ordenada en el origen de los polimorfos “vacante en *cis*” son inferiores a los “vacante en *trans*”, debido a los menores valores de c y β que ya hemos reseñado como la diferencia más sobresaliente entre ambos; la pendiente de esta ecuación es también, muy baja, indicándonos que la PVEC cambia poco con el volumen de la celdilla unidad.

$$c\text{sen}\beta = 7.44 + 0.78 * ig$$

$$R = 0.927, SD = 0.06, P = 0.0$$

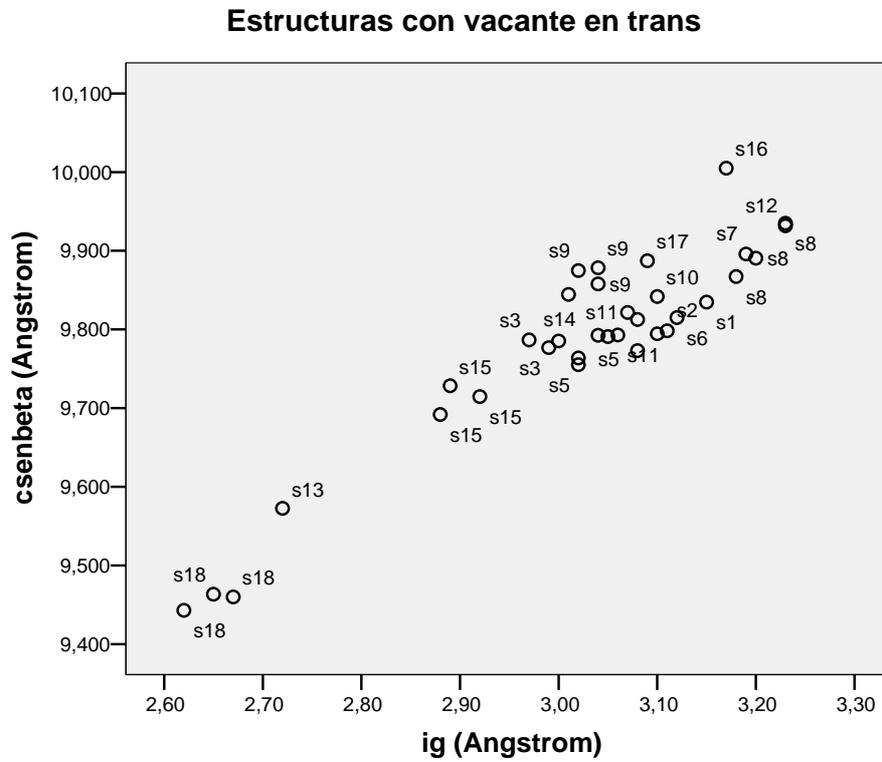
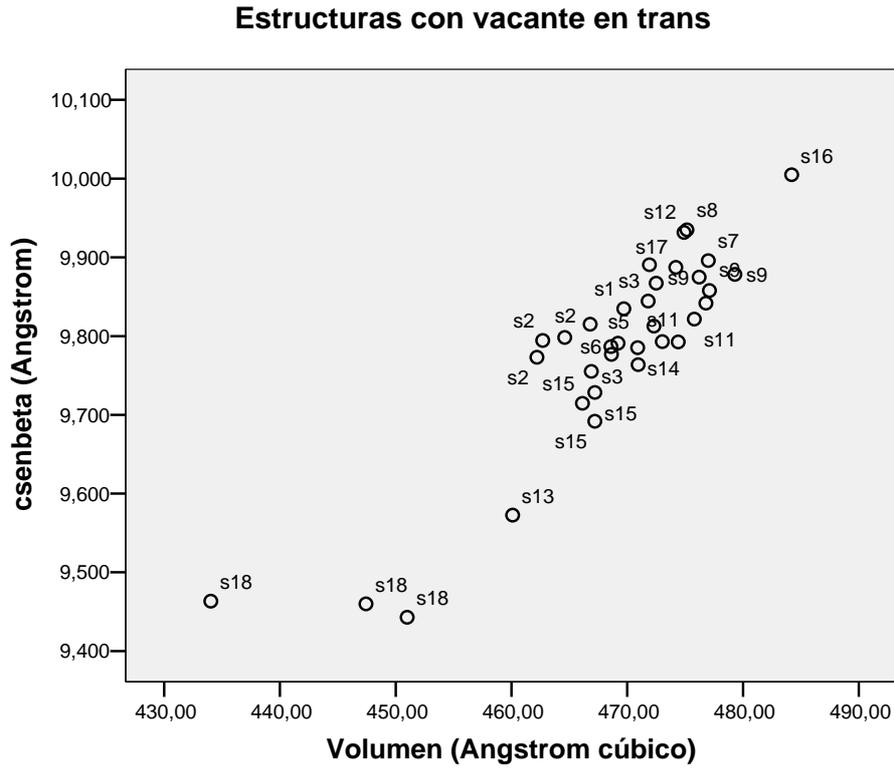


Figura 5.4.3 Estructuras con vacante en *trans*, relaciones lineales de $csen\beta$ vs volumen y $csen\beta$ vs ig .

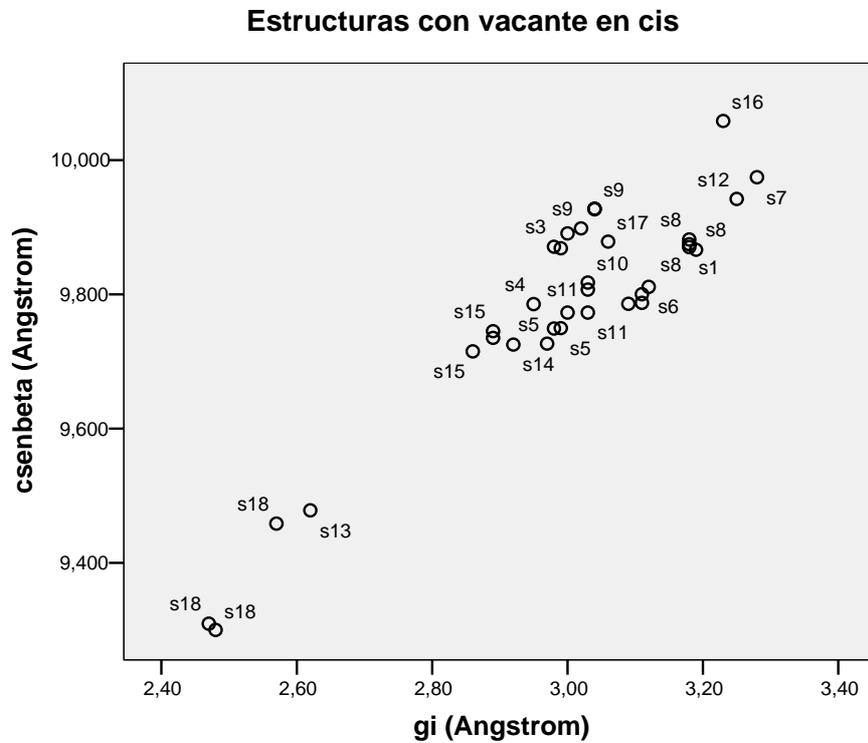
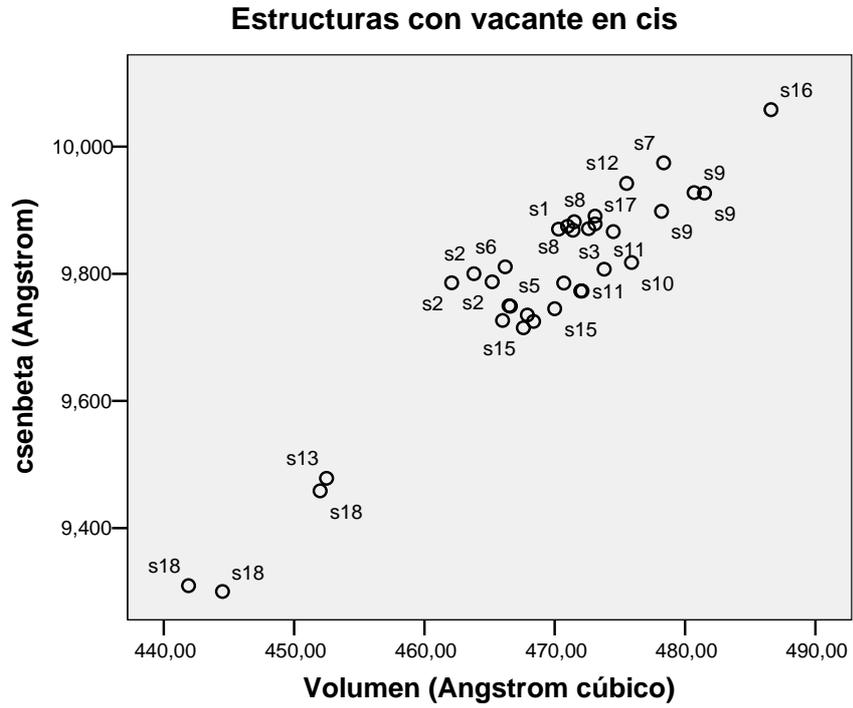


Figura 5.4.4 Estructuras con vacante en *cis*, relaciones lineales de $c_{sen\beta}$ vs volumen y $c_{sen\beta}$ vs g_i .

Además, se lleva a cabo un ajuste de regresión multivariable, encontrándose que el eje c es función del grosor interlaminar, el ángulo β y el potencial iónico (PI). El ajuste por el método de los mínimos cuadrados de c en función de estas variables independientes presenta la siguiente ecuación.

$$c_{regresión} = 4.84 + 0.66*(ig) + 0.08*(PI) + 0.031*(\beta)$$

En la Figura 5.4.5 se representan los valores del eje c de referencia que provienen de todas las muestras (*cis* y *trans*), en el gráfico se indica como DFT y por otro lado los valores del eje c que proviene del ajuste.

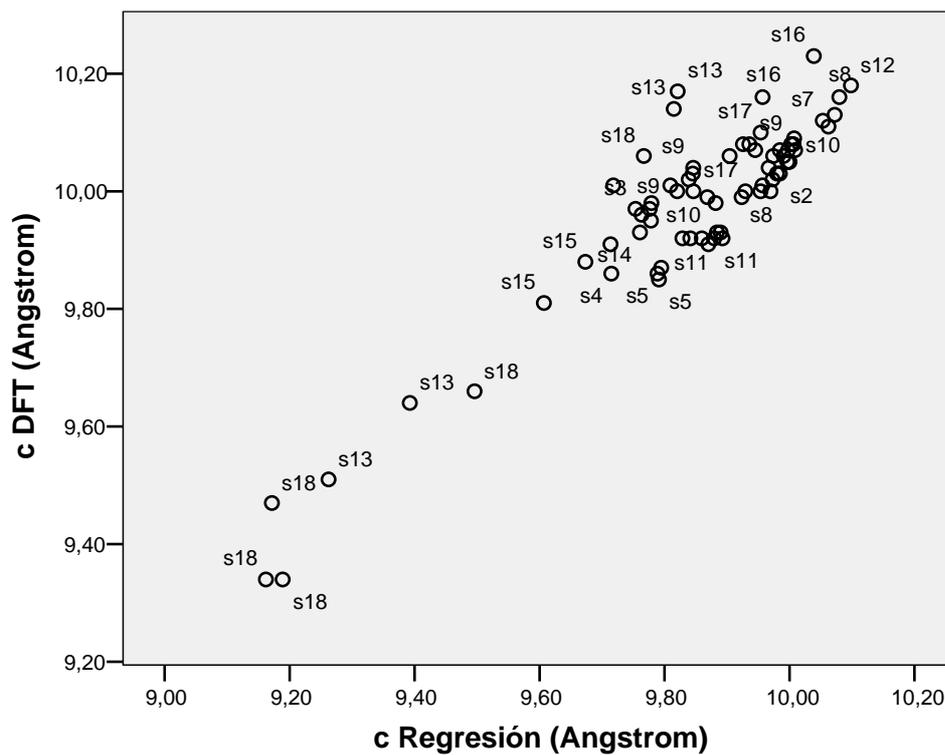


Figura 5.4.5 Estructuras con vacante en *cis/trans*, relaciones lineales de c vs c *regresión*.

5.4.4.2.-Análisis de Factores por el Método de Componentes Principales

La relación que guardan algunos parámetros cristalinos con las características estructurales de las muestras se analizan mediante factores por el método de los componentes principales^{34, 35}, en el cual se estudia la variación de las muestras respecto a la media de los parámetros cristalinos, pudiendo reducir el número de variables que explica la varianza del sistema. Los parámetros cristalinos que se tienen en cuenta en este análisis son: a , b , c , β , el grosor interlaminar, octaédrico y tetraédrico (ig , og , tg), corrugación (ΔZ), el ángulo τ , carga del catión interlaminar/radio (PI), y la distancia del M-O y M-OH ($m-o$, $m-oh$). El análisis de factores se estudia por separado en cada una de las vacantes ($cis/trans$), y por otro lado se estudian las dos vacantes en conjunto.

El primer grupo estudiado es el de las muestras con vacante en *trans*. En el análisis se encuentran cuatro factores rotados que explica el 88.51 % de la varianza y que tienen comunalidades superiores al 0.78:

$$F_1 = -0.717c + 0.713og - 0.865ig + 0.925PI$$

(26.0 %)

$$F_2 = -0.945\Delta Z + 0.831m-o + 0.744m_oh$$

(25.7 %)

$$F_3 = 0.855a + 0.928b$$

(19.0 %)

$$F_4 = 0.913\beta - 0.737\tau$$

(17.7 %)

Se ha eliminado en cada factor los coeficientes con valores inferiores a 0.65. Vemos que el primer factor asocia los siguientes parámetros: el eje c , los grosores de las capas octaédricas e interlaminar (og , ig), además del PI . El segundo factor asocia la relación distancias M-O y M-OH (${}^VAl-O$ y ${}^VAl-OH$) y la corrugación (ΔZ). El tercer factor únicamente asocia a los parámetros a y b . El cuarto factor asocia al ángulo β , en sentido negativo al ángulo τ .

Si representamos las muestras en las variables definidas por los dos primeros factores (Figura 5.4.6), los que explican en mayor medida la variabilidad del grupo de muestras, encontramos que las muestras se separan en grupos, lo que parece indicar que si los parámetros cristalinos por sí solos no nos muestran una clara separación de las muestras, sí lo hace una combinación de ellos. Cuando el primer factor, que explica la mayor variabilidad, se combina con el segundo factor, se observa que las muestras se separan en función del catión interlaminar y de la composición.

La distribución respecto al factor 1 que como mencionamos anteriormente el PI tiene el mayor peso, con lo cual en ambos análisis las muestras se separan de acuerdo a la relación carga/radio iónico del CI. En ambas figuras el factor 1 separa con valores negativos (0 y -1) a las muestras potásicas y sódicas, las primeras con valores más negativos, mientras, que de 0 a 3 se localizan las muestras cálcicas (0 a 1) y magnésicas (1-3) respectivamente. La separación de las muestras en base a su composición es más clara en el factor 2 (Figura 5.4.6) ya que la mayor aportación lo da la corrugación y las distancias M-O y M-OH. Vemos que se forman 5 grupos, agrupados como a continuación se detalla:

- El grupo de las muestras con 2 Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica y con 2 cationes interlaminares Na^+/K^+ (S3, S9).
- El grupo de las muestras con 2 Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica, con 1 catión interlaminar divalente Ca^+/Mg^+ (S15, S18).
- El grupo de las muestras en las que hay un Mg^{2+} substituido en la capa octaédrica y un Al^{3+} tetraédrico, los cationes interlaminares son divalentes Ca^{2+}/Mg^{2+} (S14, S13).

- El grupo de las muestras férricas en las que hay uno o dos Fe^{3+} substituidos en la capa octaédrica y un Al^{3+} tetraédrico, los cationes interlaminares son K^+/Na^+ (S2/S8, S6/S12). Además en este grupo también se localiza las muestras tipo ilita, cuya substitución es sólo en la capa tetraédrica (S1 y S7)

- El grupo de las muestras magnésicas (S4/S10) y ferromagnésicas (S5/S11) en las que hay un Mg^{2+} substituido en la capa octaédrica, también, se localizan en este grupo las muestras que tienen un Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica y un Al^{3+} tetraédrico (S16/S17). Los cationes interlaminares son del grupo K^+/Na^+ .

En la Figura 5.4.6 vemos que las muestras S13 y S18 no se aglomeran como en otras muestras S3, S9 y S15 que presentan un claro agrupamiento. La diferencia con la S13 y S18 probablemente se debe a que en estas estructuras hay dos polimorfos que les confiere, como ya vimos en el anterior apartado (configuraciones) parámetros cristalinos distintos. En el análisis de factores esta característica también queda reflejada mediante la dispersión de una de las muestras. Como vemos el factor 1 puede relacionarse con el CI y el factor 2 con la substitución catiónica en la lámina.

Otra combinación de parámetros cristalinos es con la PVEC ($c\text{sen}\beta$) que nos da la distancia entre los planos (000) y (001). Los parámetros cristalinos son los mismos que en el anterior análisis, sólo que c y β se mezclan en $c\text{sen}\beta$, en resumen tenemos: a , b , los grosores interlaminar, octaédrico y tetraédrico (ig , og , tg), corrugación (ΔZ), el ángulo τ , carga del catión interlaminar/radio (PI), la distancia del M-O y M-OH ($m-o$, $m-oh$) y PVEC. Este análisis se aplica de la misma forma a las muestras con vacante en *cis* y se aplica a ambos polimorfos en conjunto. En la “vacante en *trans*”, en el análisis se encuentran cuatro factores rotados, que explica el 91.49 % de la varianza y que tienen comunalidades superiores al 0.84, los factores son los siguientes:

$$F_1 = -0.834c\text{sen}\beta + 0.681og - 0.877ig + 0.967PI$$

(30.2 %)

$$F_2 = -0.920\Delta Z + 0.862m-o$$

(25.1 %)

$$F_3 = 0.865a + 0.914b$$

(20.3 %)

$$F_4 = 0.926\tau - 0.731m_oh$$

(15.8 %)

Como en el anterior análisis se eliminaron en cada factor los coeficientes con valores inferiores a 0.65. El primer factor asocia: **og**, **ig**, **PI** y **c $\text{sen}\beta$** . El segundo factor relaciona distancias M-O (VAl-O) y la corrugación (ΔZ). El tercer factor únicamente asocia a los parámetros **a** y **b**. El cuarto factor asocia al ángulo τ con las distancias M-OH.

Como vemos los factores que más explican la variabilidad de los parámetros cristalinos son el F_1 y F_2 . En la Figura 5.4.7 vemos la misma tendencia que en el análisis anterior esto es, las muestras se separan en grupos de similar composición, esta separación está determinada por la mezcla de parámetros relacionados con el F_1 y F_2 , ya que los parámetros relacionados con los grosores, la corrugación las distancias M-O y la PVEC muestran valores característicos de acuerdo a la composición del mineral. Además, hay una clara separación en función del catión interlaminar, esta separación está determinada por el F_1 en el cual el **PI** tiene una gran aportación. Por lo tanto, en este otro conjunto de variables, también el F_1 está asociado al CI y el F_2 a la sustitución catiónica en la lámina.

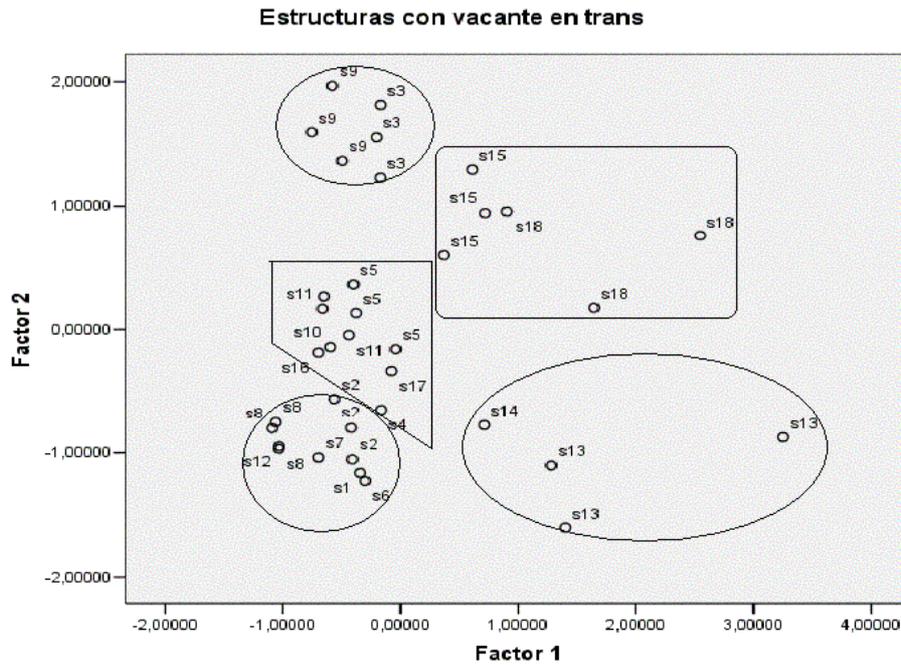


Figura 5.4.6 Análisis de Factores de las estructuras “vacante en *trans*”: Factor 1 y Factor 2, teniendo en cuenta los parámetros cristalinos.

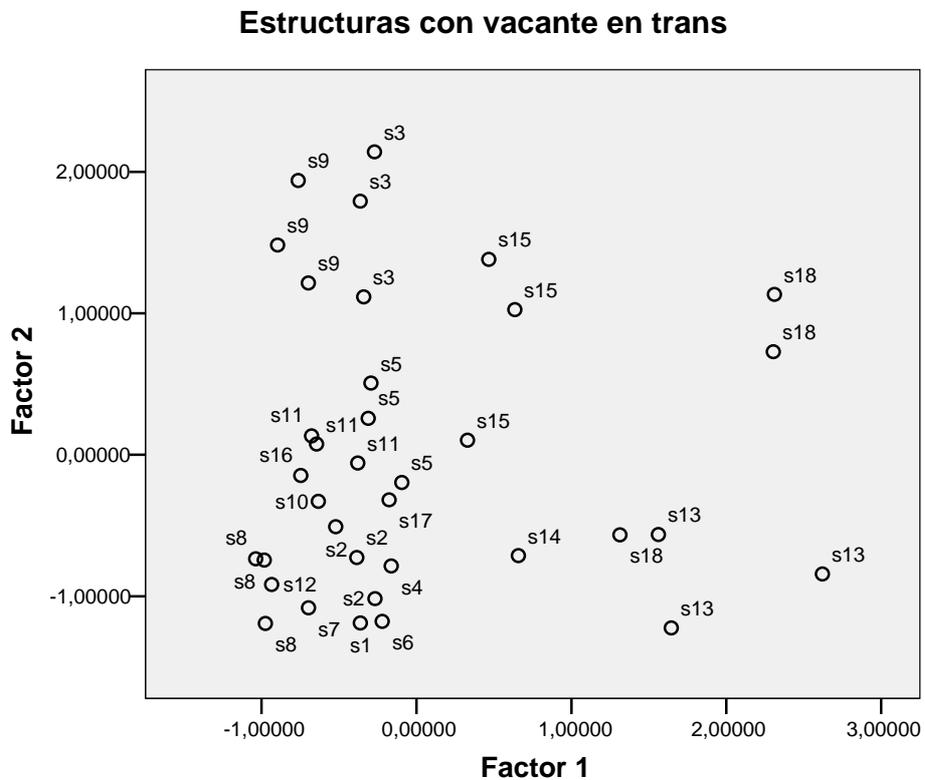


Figura 5.4.7 Análisis de Factores de las estructuras “vacante en *trans*”: Factor 1 y Factor 2, teniendo en cuenta los parámetros cristalinos y *c_{sen}β*.

En el primer análisis los parámetros cristalinos de los polimorfos “vacante en *cis*” son: a , b , c , β , el grosor interlaminar, octaédricos y tetraédricos (ig , og , tg), corrugación (ΔZ), el ángulo τ , carga del catión interlaminar/radio (PI), y la distancia del M-O y M-OH ($m-o$, $m-oh$). Se encuentran cuatro factores rotados, que explica el 91.2 % de la varianza y que tienen comunalidades superiores al 0.79:

$$F_1 = 0.940m-o - 0.894\tau - 0.898\Delta Z + 0.908tg + 0.900og$$

(42.1 %)

$$F_2 = 0.954c + 0.860ig - 0.851PI + 0.869\beta$$

(30.7 %)

$$F_3 = 0.957b$$

(9.7 %)

$$F_4 = 0.697a$$

(8.7 %)

Los coeficientes con valores inferiores a 0.65 se eliminaron en cada factor. Al igual que en el análisis de las estructuras con vacante en *trans*, el primer factor asocia algunos de los parámetros cristalinos relacionados con la capa tetraédrica y octaédrica. En este factor los coeficientes más grandes están asociados a las distancias M-O (^VAl-O) y los grupos tetraédricos y octaédricos, de igual manera pero con signo negativo el ángulo τ y la corrugación (ΔZ). El factor F_2 asocia los parámetros relacionados con el incremento del eje c (c , ig), además, de la contribución del PI y del ángulo β . El F_3 y F_4 asocian al eje b y a respectivamente. La representación de los dos primeros factores que son los que más explican la variabilidad del grupo de muestras se presenta en la Figura 5.4.8. En este caso el coeficiente que afecta al PI es más bajo que los encontrados en la vacante en *trans*.

De la misma forma que en las “vacante en *trans*” la mezcla de parámetros como tal (análisis 1) es la que separa a las muestras por composición. Así tenemos cuatro grupos:

- El grupo de las muestras con 2 Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica y con 2 ó 1 catión interlaminaar Na^+ , K^+ , Ca^{2+} (S3, S9 y S15).
- El grupo de las muestras férricas en las que hay uno o dos Fe^{3+} substituidos en la capa octaédrica y un Al^{3+} tetraédrico, los cationes interlaminaares son K^+/Na^+ (S2/S8, S6/S12). Además en este grupo también se localiza las muestras tipo ilita, cuya substitución es sólo en la capa tetraédrica (S1 y S7).
- El grupo de las muestras magnésicas (S4/S10) y ferromagnésicas (S5/S11) en las que hay un Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica, también, se localizan en este grupo las muestras que tienen un Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica y un Al^{3+} tetraédrico (S16/S17 y S14). Los cationes interlaminaares del grupo K^+/Na^+ y Ca^{2+} .
- El grupo de las muestras con 2 Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica, con un catión interlaminaar divalente Mg^{2+} (S18).
- Por separado se encuentra la S13 con un Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica y un Al^{3+} tetraédrico, el catión interlaminaar Mg^{2+} .

En las estructuras con vacante en *cis* la formación de cada uno de los grupos tiene como base la composición de la capa tetraédrica y octaédrica, al parecer el CI no tiene un gran peso en dicha separación. Solamente las muestras con Mg^{2+} interlaminaar tienden a agruparse en el extremo, con valores de F_2 entre -3 y -2 . Con lo cual vemos que el factor F_2 separa drásticamente las estructuras con *PI* cercano (-1 a 1), de las de *PI* mayor (-2 a -3). Los factores de los “vacante en *cis*” son cuantitativamente diferentes de las *trans*, ya que estas últimas se separan en base al tipo de substitución en la lámina y el CI determina la separación, con lo cual estamos hablando de agrupamientos basados en la composición química.

En el segundo análisis los parámetros cristalinos son: *a*, *b*, el grosor interlaminaar, octaédrico y tetraédrico (*ig*, *og*, *tg*), corrugación (*ΔZ*), el ángulo τ , carga del catión interlaminaar/radio (*PI*), y la distancia del M-O y M-OH (*m-o*, *m-oh*) y además, la

PVEC (*csenβ*). Se encuentran cuatro factores rotados, que explica el 91.9 % de la varianza y que tienen comunalidades superiores al 0.83. Los factores se componen de los siguientes parámetros:

$$F_1 = 0.938m-o - 0.893\tau - 0.886\Delta Z + 0.894tg + 0.909og$$

(45.0 %)

$$F_2 = 0.900PI - 0.973csen\beta - 0.940ig$$

(30.1 %)

$$F_3 = 0.930b$$

(9.8 %)

$$F_4 = 0.756a$$

(7.0 %)

Al igual que en el análisis anterior los coeficientes con valores inferiores a 0.65 se eliminaron en cada factor. Como el anterior análisis el primer factor F_1 asocia otros dos parámetros cristalinos relacionados con la capa tetraédrica y octaédrica: *m-o*, ΔZ , τ , *tg*, *og*. En este factor los coeficientes más grandes están asociados distancias M-O (^VAl-O), y a los grosores (*tg*, *og*) y de igual manera pero con signo negativo el ángulo τ y la corrugación (ΔZ). El segundo factor F_2 asocia el eje *c*, la contribución del *PI* es en sentido contrario al de la PVEC (*csenβ*) y al de *ig*. En este caso el coeficiente sobre el *PI* es mayor, 0.9 que en el análisis anterior. El tercer y cuarto factor asocia al eje *b* y *a* respectivamente. En la Figura 5.4.9 se representan los dos primeros factores que más explican la variabilidad del grupo de muestras.

A pesar de que F_2 lleva a cabo una separación en función del CI y contiene el *PI* que es el que separa las muestras en base a dicho CI, en los dos análisis no hay una clara separación en función del catión interlaminar. Las muestras con vacante en *cis* muestran separarse en función del tipo de sustitución isomórfica.

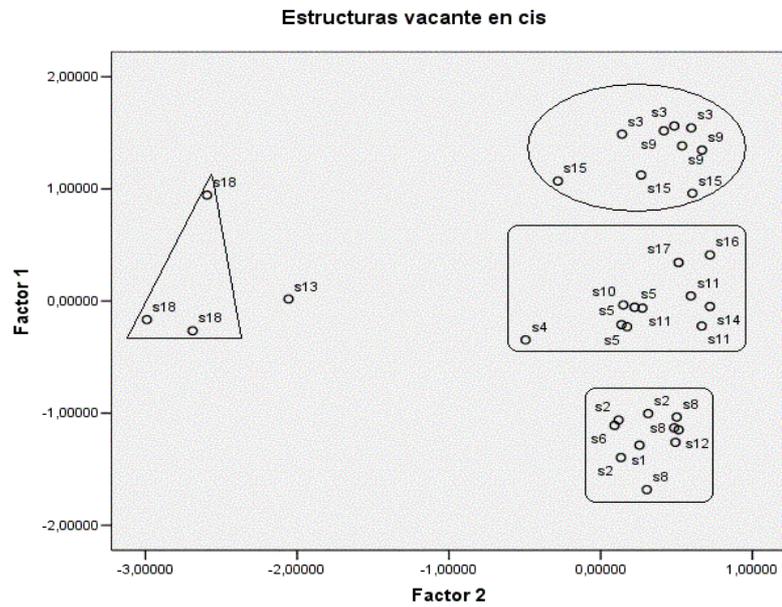


Figura 5.4.8 Análisis de Factores de las estructuras “vacante en *cis*”: Factor 1 y Factor 2, teniendo en cuenta los parámetros cristalinos.

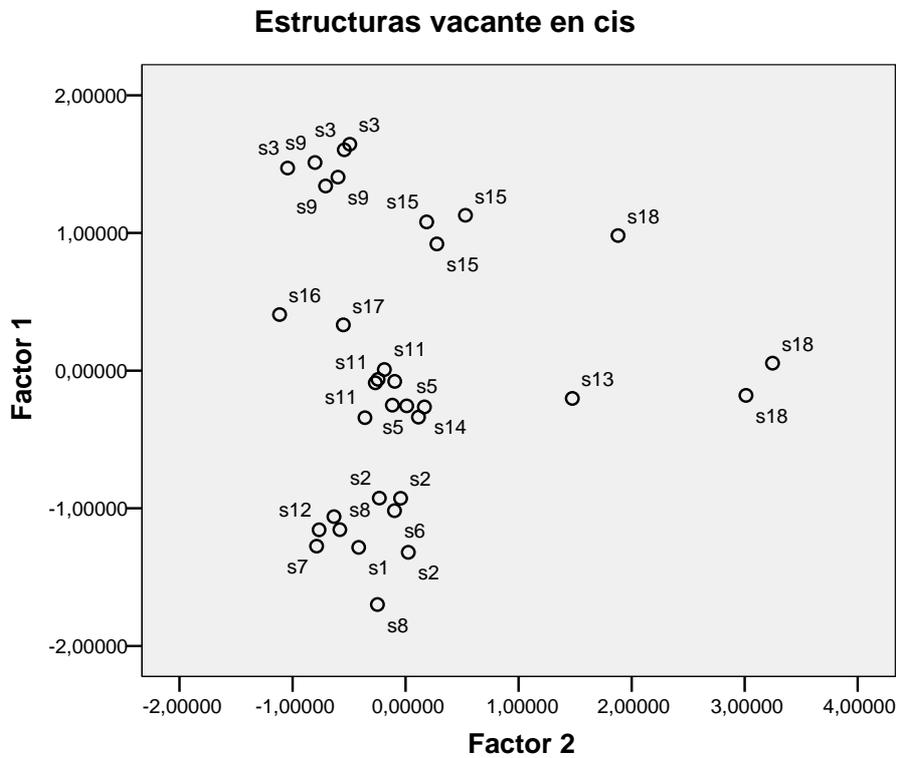


Figura 5.4.9 Análisis de Factores de las estructuras “vacante en *cis*”: Factor 1 y Factor 2, teniendo en cuenta los parámetros cristalinos y *c_{senβ}*.

En el primer análisis de factores de todas las muestras (*trans* y *cis*) se mezclan los mismos parámetros utilizados en el análisis de las estructuras con vacante en *trans* y en *cis*. Se encuentran cuatro factores rotados, que explica el 85.2 % de la varianza y que tienen comunalidades superiores al 0.76:

$$F_1 = 0.891m-o + 0.741m-oh - 0.926\Delta Z + 0.679tg + 0.788og$$

(32.8 %)

$$F_2 = -0.727c - 0.873ig + 0.947PI$$

(22.9 %)

$$F_3 = 0.868a + 0.779b$$

(14.8 %)

$$F_4 = 0.916\beta$$

(14.7 %).

Al igual que en los análisis anteriores, los coeficientes con valores inferiores a 0.65 se eliminaron en cada factor. En el primer factor se asocian algunos de los parámetros cristalinos relacionados con la capa tetraédrica y octaédrica. En este factor los coeficientes más grandes están asociados con la corrugación (ΔZ) que contribuye en sentido negativo al resto de los parámetros y la distancias M-O (${}^V\text{Al-O}$), además, contribuyen los grosores de las láminas (*tg*, *og*). El segundo factor F_2 asocia el eje *c* (*c*, *ig* ambos con valores negativos) y la mayor contribución corresponde al *PI*. El tercer factor asocia al eje *a y b*. En el cuarto factor sólo contribuye el ángulo β , si bien el eje *c* tiene un coeficiente de 0.61. La representación de los dos primeros factores que son los que más explican la variabilidad del grupo se muestra en la Figura 5.4.10. En la Figura 5.4.10 se puede observar como el factor de acuerdo al CI de las muestras, esto es, a partir de cero hay una clara separación entre las muestras potásicas y sódicas de las cálcicas y magnésicas.

La combinación de los dos factores nos separa las muestras en:

- El grupo de las muestras con 2 Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica y con dos cationes interlaminares Na^+ , K^+ (S3, S9).
- Los grupos de las muestras con 2 Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica, con un catión interlaminar divalente Mg^{2+} (S15 y S18).
- El grupo de las muestras férricas en las que hay uno o dos Fe^{3+} substituidos en la capa octaédrica y un Al^{3+} tetraédrico, los cationes interlaminares son K^+/Na^+ (S2/S8, S6/S12). Además en este grupo también se localiza las muestras tipo beidellita, cuya substitución es sólo en la capa tetraédrica (S1 y S7).
- El grupo de las muestras magnésicas (S4/S10) y ferromagnésicas (S5/S11) en las que hay un Mg^{2+} substituido en la capa octaédrica, también, se localizan en este grupo las muestras que tienen un Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica y un Al^{3+} tetraédrico (S16/S17 y S14). Los cationes interlaminares del grupo son K^+/Na^+ y Ca^{2+} .
- Las muestras con un Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica y un Al^{3+} tetraédrico, el catión interlaminar es de naturaleza divalente Mg^{2+}/Ca^{2+} (S13 y S14).

El comportamiento del agrupamiento de las estructuras en su conjunto, vacante en *cis/trans* es parecido al de las *trans*, ya que la separación se basa en el tipo de substitución en la lámina y además el CI determina la separación, con lo cual estamos hablando de agrupamientos basados en la composición química como tal. Con lo que como en el grupo anterior, el factor con el eje *c*, *ig* y el *PI* se puede asociar al CI, y el de las distancias de enlace y los grosores tetraédricos y octaédricos a la composición de la substitución catiónica.

Además, vemos que existe una separación *cis/trans* debida al factor F_4 , que asocia principalmente β , con algo de peso sobre el eje c . Si bien, algunas muestras *trans* se interpenetran sobre el dominio *cis*. Por lo tanto, F_4 el ángulo β principalmente, vacante *cis/trans* (ver Figura 5.4.12).

En el segundo análisis los parámetros cristalinos son: a , b , el grosor interlaminar, octaédrico y tetraédrico (ig , og , tg), corrugación (ΔZ), el ángulo τ , carga del catión interlaminar/radio (PI), y la distancia del M-O y M-OH ($m-o$, $m-oh$) y además, la PVEC ($csen\beta$). Se encuentran cuatro factores rotados, que explica el 88.1 % de la varianza y que tienen comunalidades superiores al 0.78. Los factores se componen de los siguientes parámetros:

$$F_1 = 0.883m-o - 0.922\Delta Z + 0.723tg + 0.772og$$

(30.0 %)

$$F_2 = 0.940csen\beta - 0.928PI + 0.884ig$$

(27.4 %)

$$F_3 = 0.878a + 0.752b$$

(15.5 %)

$$F_4 = 0.695m-oh - 0.882\tau$$

(15.1 %)

Los coeficientes con valores inferiores a 0.65 se eliminaron en cada factor. Este análisis es similar al anterior, ya que hay pocas variaciones en los factores. En el primer factor F_1 se asocia un parámetro menos ($m-oh$) de aquel con los parámetros cristalinos relacionados con la capa tetraédrica y octaédrica, con lo cual quedan: $m-o$, ΔZ , tg , og . En este factor los coeficientes más grandes están asociados distancias M-O (^VAl-O) y la corrugación (ΔZ) pero con signo negativo, además, de los grosores (tg , og). El segundo factor F_2 asocia los parámetros relacionados con la contribución del PI es en sentido contrario al de la PVEC ($csen\beta$) y al de ig . El tercer factor asocia al eje a y b . El cuarto factor asocia al ángulo τ y la distancia $m-oh$. Vemos que existe una separación parecida al anterior conjunto de variables, sin embargo, la separación por grupos es menos clara.

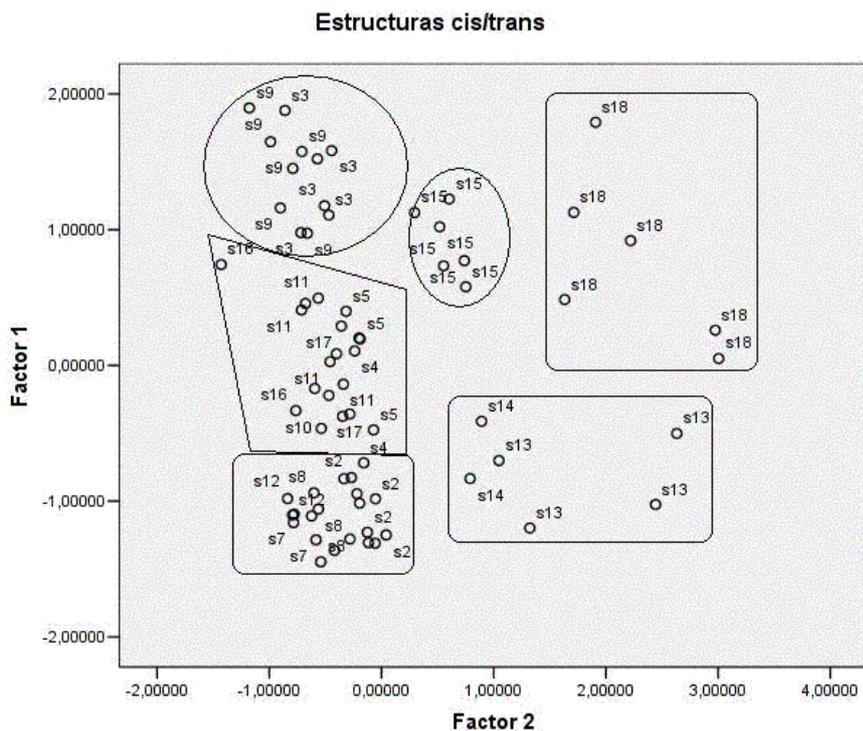


Figura 5.4.10 Análisis de Factores de las estructuras vacante en *cis/trans*: Factor 1 y Factor 2, teniendo en cuenta los parámetros cristalinos.

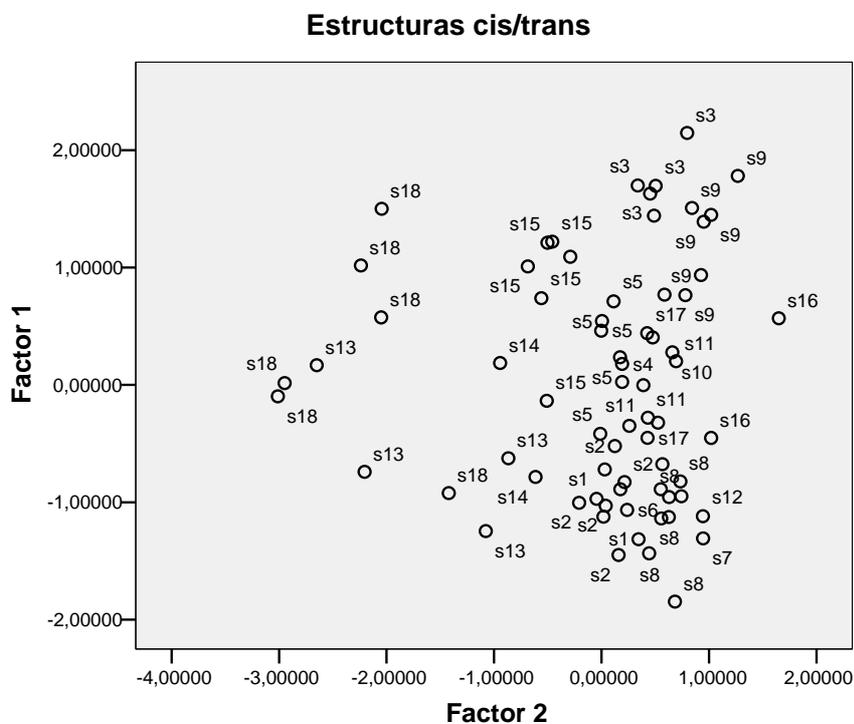


Figura 5.4.11 Análisis de Factores de las estructuras vacante en *cis/trans*: Factor 1 y Factor 2, teniendo en cuenta los parámetros cristalinos y $c\text{sen}\beta$.

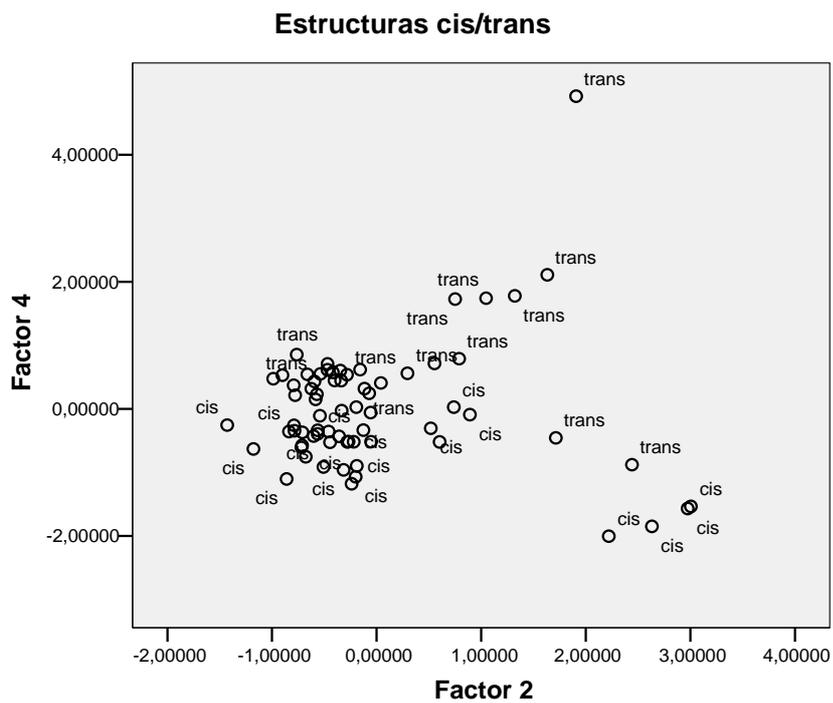


Figura 5.4.12 Análisis de Factores de las estructuras “vacante en *cis*”: Factor 2 y Factor 4, teniendo en cuenta los parámetros cristalinos.

5.5.- ESTRUCTURA DE LOS GRUPOS OH Y PUENTES DE HIDRÓGENO

La disposición geométrica y la orientación de los grupos OH en la red cristalina depende de las distintas interacciones con su entorno. Este entorno está formado por los tetraedros de SiO₂ de la capa tetraédrica, donde aparecen los oxígenos apicales y basales, el catión interlaminar (CI), los cationes de la capa octaédrica y el otro OH de la estructura octaédrica. Las posibles interacciones son del tipo puente de hidrógeno más o menos débiles con los oxígenos basales y apicales. En el caso de la sustitución tetraédrica, los oxígenos basales unidos directamente a la sustitución ejercen un efecto atractivo sobre el hidrógeno del OH, mientras que la presencia del catión interlaminar (CI) ejerce un efecto repulsivo. En estos minerales podemos definir cuatro tipos de OH por celda unidad. Las diferencias que existen entre cada uno de ellos son debido al tipo de entorno. Estos entornos dependen de las cercanías del catión interlaminar y de la sustitución tetraédrica. En la Figura 5.5.1 se presentan los cuatro tipos de OH. En la Figura *a*, el hidrógeno del OH está rodeado por los oxígenos basales y apicales los cuales sólo tienen influencia de la sustitución tetraédrica y lo definimos como (OH)_{Φ,Al}. En la Figura *b*, el OH tiene la influencia sólo del catión interlaminar ya que en este caso no hay sustitución en la capa tetraédrica y se definen como (OH)_{CI,Φ}. En la Figura *c*, el OH se encuentra en un entorno libre de catión interlaminar y de Al³⁺ tetraédrico, con lo cual este entorno se define como (OH)_{∅,∅} y en la Figura *d*, el OH tiene la influencia de la sustitución tetraédrica y del catión interlaminar se define como (OH)_{CI,Al}. Además, los cationes octaédricos a los que se encuentra unido el OH juegan un papel importante sobre las interacciones electrostáticas. Estos entornos tienen un efecto sobre los rasgos geométricos de los grupos OH. Estos parámetros geométricos pueden ser los siguientes: el ángulo de declinación ρ, que se forma entre el enlace OH y el plano (001), la distancias enlazadas O-H y las distancias no enlazadas y el ambiente que rodea a estos grupos OH deben tener una influencia en la orientación en los modos vibracionales que se estudiarán en el siguiente apartado, es por esto que a lo largo de estos apartados se hace referencia a cada tipo de entorno.

En las estructuras con vacante en *trans*, el catión tetraédrico sustituido (Al^{3+}) se puede localizar aproximadamente enfrente de H del OH, en la Figura 5.5.2 esta sustitución se indica como T_1 ó O-T001 en el apartado anterior de configuraciones. Esta configuración se denominaba T-001. También la sustitución se puede localizar en una posición lateral al OH, en la Figura 5.5.2 se indica como T_2 (T-002). En las configuraciones *trans* y en el ambiente ΦAl , la sustitución tetraédrica se encuentra siempre en la posición T_2 (ver Figura 5.5.1e), mientras que en el ambiente CIAI se encuentra siempre en posición T_1 (Figura 5.5.1 d). En las configuraciones *cis* estas posiciones están cambiadas. Más adelante, al analizar las interacciones no enlazadas (H...O basal y apical) veremos el efecto que tiene la posición del Al^{3+} tetraédrico.

Las distancias no enlazadas OH...O con los oxígenos basales y apicales tetraédricos se muestran en la Figura 5.5.2, y se definen como: b_i y a_i para los oxígenos basales y apicales, respectivamente; siendo b_1 la distancia entre el hidrógeno y el oxígeno basal que está aproximadamente enfrente (b_1 en Figura 5.5.2), b_2 y b_3 son las laterales, a_1 y a_2 son las distancias con los oxígenos apicales que están aproximadamente enfrente del grupo OH (a_1 y a_2 en Figura 5.5.2).

Dependiendo de la sustitución del Al^{3+} tetraédrico, estas distancias H...O se deben ver afectadas, ya que el Al^{3+} genera un exceso de carga negativa que se transfiere a los oxígenos tetraédricos y consecuentemente debe de atraer al H del grupo OH acortándose la distancia OH...O e incrementándose la distancia de enlace OH. Se observa que, dicha distancia es más grande en esmectitas e ilitas que en pirofilita³⁶. Sin embargo, este alargamiento puede verse contrarrestado por la presencia del CI que ejerce un efecto repulsivo sobre el H. Es importante mencionar que en el ambiente CIAI el mayor o menor efecto del CI sobre la distancia OH y la distancia b_1 (H..O) depende de la posición del la sustitución tetraédrica.

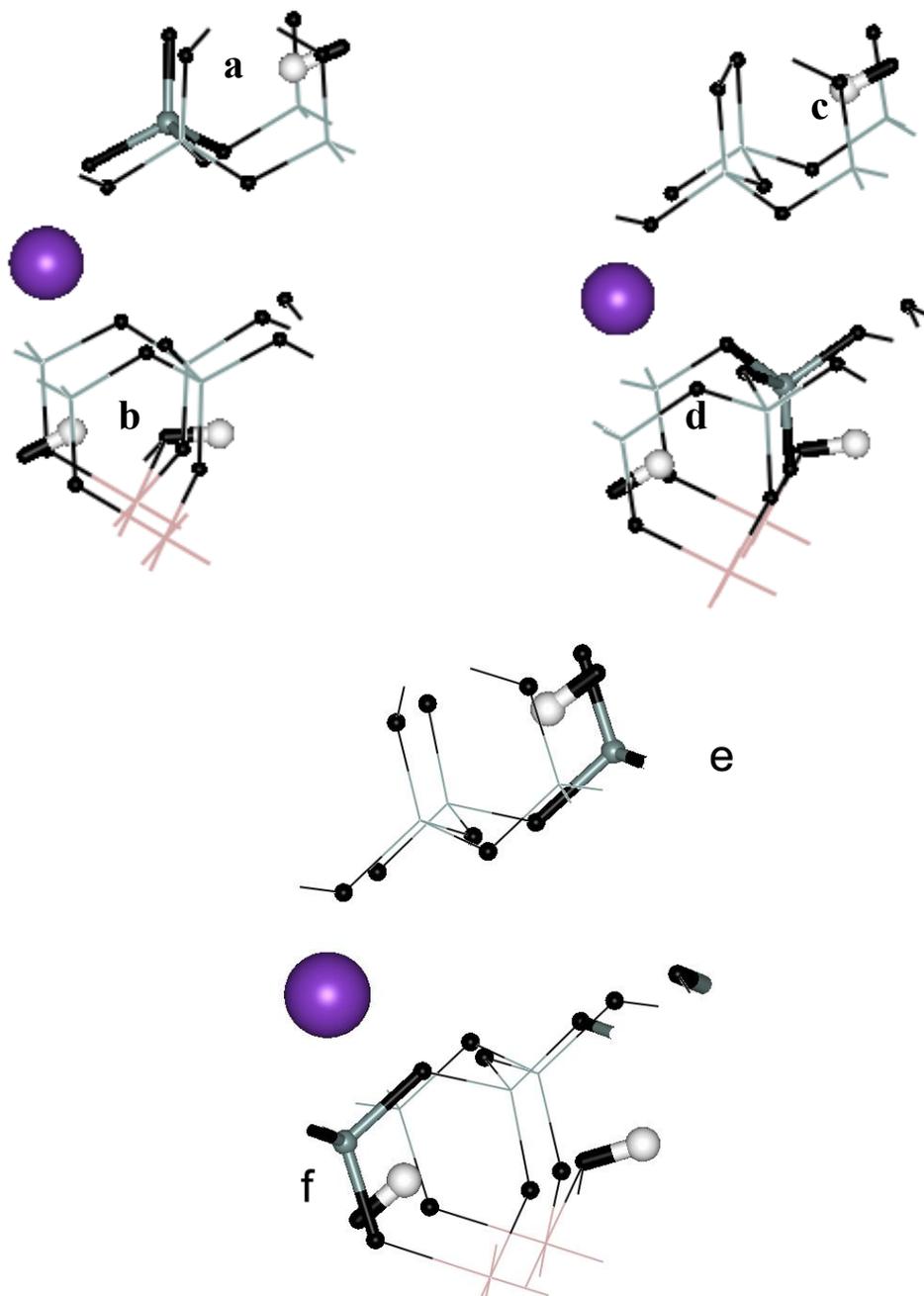


Figura 5.5.1 Entornos que rodean a los grupos OH: **a** entorno ΦAl (con Al^{IV} como primer vecino al oxígeno basal que está enfrente del OH), **b** entorno $\text{Cl}\Phi$, **c** entorno $\Phi\Phi$, **d** entorno ClAl (con Al^{IV} como primer vecino al oxígeno basal que está enfrente del OH), **e** y **f** entornos ΦAl y ClAl , respectivamente (con Al^{IV} como tercer vecino al oxígeno basal que está enfrente del OH).

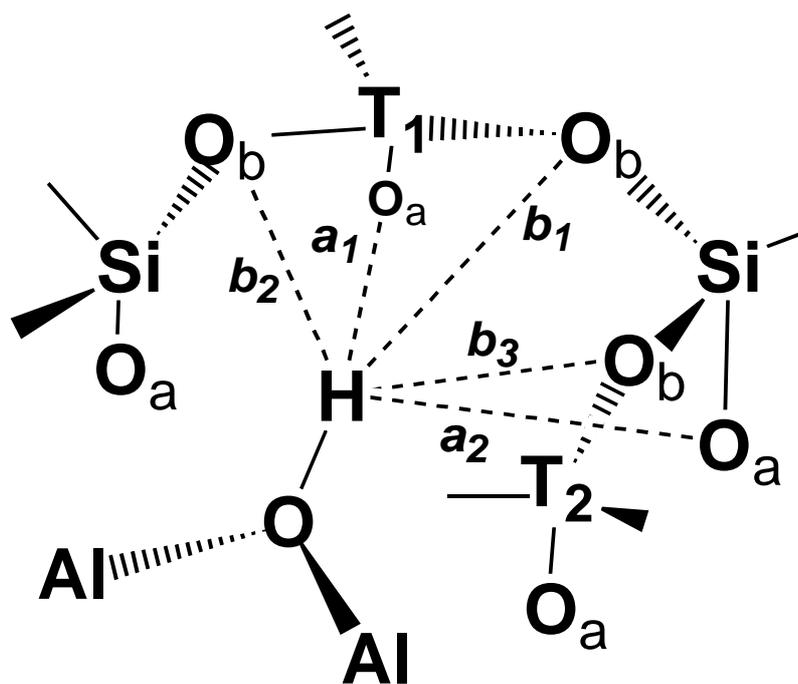


Figura 5.5.2 Definición de los átomos vecinos a los H del grupo OH y las distancias no-enlazantes H...O. O_b indica los oxígenos basales, O_a oxígenos apicales, T_i la substitución tetraédrica y b_i y la a_i distancia H...O basal o apical.

5.5.1.- Análisis de los grupos OH en los polimorfos 'vacante en trans'

En primer lugar se analizan las distancias de enlace de los cuatro grupos OH y el ángulo ρ en las configuraciones más estables (Tabla 5.5.1). También se detallan las interacciones no enlazadas (H...O) en cada grupo de estructuras: las que no tienen substitución octaédrica S1 y S7 (Tabla 5.5.2), estudiando detalladamente los distintos entornos generados por la posición del Al^{IV} (T₁ y T₂). Además, se estudian otras estructuras con substitución tetraédrica y cationes substituidos en la capa octaédrica (S2, S6, S8, S12 que presentan Fe³⁺ y S13, S14, S16 y S17 con Mg²⁺). Posteriormente se estudiará el efecto que tiene la substitución octaédrica sobre la geometría de los grupos OH (S3, S4, S5, S9, S10, S11 y S15).

En la estructuras S1, se han estudiado seis entornos: $\Phi\Phi$, $CI\Phi$, ΦAl_{T1} , ΦAl_{T2} , $CIAI_{T1}$, $CIAI_{T2}$, si bien las dos primeras pueden encontrarse como opuestas a las cuatro últimas, generando un $\Phi\Phi/\Phi Al_{T1}$, $\Phi\Phi/\Phi Al_{T2}$, $CI\Phi/CIAI_{T1}$, $CI\Phi/CIAI_{T2}$ (ver Figura 5.5.3). En primer lugar nos encontramos $(\Phi\Phi)_i$ que presenta una distancia de enlace OH de 0.978 Å (ver Tabla 5.5.1) que permanece constante en los dos entornos $(\Phi\Phi)_i$, una distancia no enlazada (ver Tabla 5.5.2) b_1 de 2.49 Å y 2.59 Å y valores de ρ de 16.5° y 19.5°, con lo cual parece que hay una pequeña influencia del entorno de los cationes octaédricos que comparte, ya que si no la consideramos, ambas geometrías deberían ser iguales. Cuando uno lleva a cabo una substitución tetraédrica, vemos que el ángulo ρ aumenta, 19.2° en T_1 y 24.3° en T_2 , induciendo que la carga en los oxígenos tetraédricos atraiga al H del grupo OH y se acorta la distancia H...O en 0.2 Å y 0.43 Å, en T_1 y en T_2 , respectivamente. Del mismo modo los enlaces H-O aumentan ligeramente la distancia. Hay que señalar que la distancia H...O en T_2 es un poco más corta que en T_1 . Cuando introducimos el CI en los entornos $\Phi\Phi$, manteniendo constante la substitución del entorno de los cationes octaédricos que comparte, puede apreciarse que disminuye el ángulo ρ aproximadamente 6.0°, aumentando consecuentemente la distancia H...O, esto debe ser consecuencia de la repulsión de CI sobre el H de los grupos OH, las distancias OH presentan valores ligeramente mayores.

Veamos el efecto de la substitución tetraédrica del entorno ΦAl_{T1} al ΦAl_{T2} . Cuando cambia la substitución a T_2 hay un pequeño aumento de ρ (+2°) y una pequeña disminución de la distancia H...O. El efecto del CI sobre los entornos ΦAl_{Ti} , es un efecto paralelo a lo que sucedía en el entorno $\Phi\Phi$ a $CI\Phi$, si bien, los cambios de ρ son más acusados, que refleja el mismo efecto del CI sobre los OH. Del mismo modo el paso de CIT_1 a CIT_2 presenta cambios geométricos semejantes al entorno ΦAl_{T1} y ΦAl_{T2} (ver Figura 5.5.3).

En la substitución S7 se presentan cambios semejantes a la anterior. Sin embargo, en los entornos $CI\Phi/CIAI$, no se aprecia la influencia del mayor radio iónico del K^+ con respecto al del Na^+ .

Tabla 5.5.1.- Distancias no enlazadas (OH...O) con los oxígenos basales y apicales de la capa tetraédrica de los distintos grupos OH de las estructuras **S1/S7** con Na⁺ y K⁺ interlaminaar, vacante en *trans*.

| <i>S1 (OH)</i> | | | | | |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | <i>b</i> ₁ | <i>b</i> ₂ | <i>b</i> ₃ | <i>a</i> ₁ | <i>a</i> ₂ |
| ΦAl_{T1} | 2.19 | 3.50 | 3.38 | 2.95 | 2.97 |
| ΦAl_{T2} | 2.16 | 3.27 | 3.43 | 2.97 | 2.96 |
| CiAl_{T1} | 2.41 | 3.55 | 3.41 | 2.76 | 2.77 |
| CiAl_{T2} | 2.22 | 3.28 | 3.38 | 2.85 | 2.87 |
| ΦΦ_{T1} | 2.49 | 3.42 | 3.42 | 2.79 | 2.81 |
| ΦΦ_{T2} | 2.59 | 3.42 | 3.49 | 2.78 | 2.69 |
| CiΦ_{T1} | 2.60 | 3.40 | 3.40 | 2.72 | 2.73 |
| CiΦ_{T2} | 2.67 | 3.45 | 3.48 | 2.69 | 2.63 |
| <i>S7</i> | | | | | |
| ΦAl_{T2} | 2.19 | 3.24 | 3.41 | 3.03 | 3.00 |
| CiAl_{T1} | 2.46 | 3.53 | 3.39 | 2.79 | 2.81 |
| ΦΦ_{T2} | 2.73 | 3.38 | 3.46 | 2.79 | 2.68 |
| CiΦ_{T1} | 2.76 | 3.40 | 3.41 | 2.69 | 2.71 |

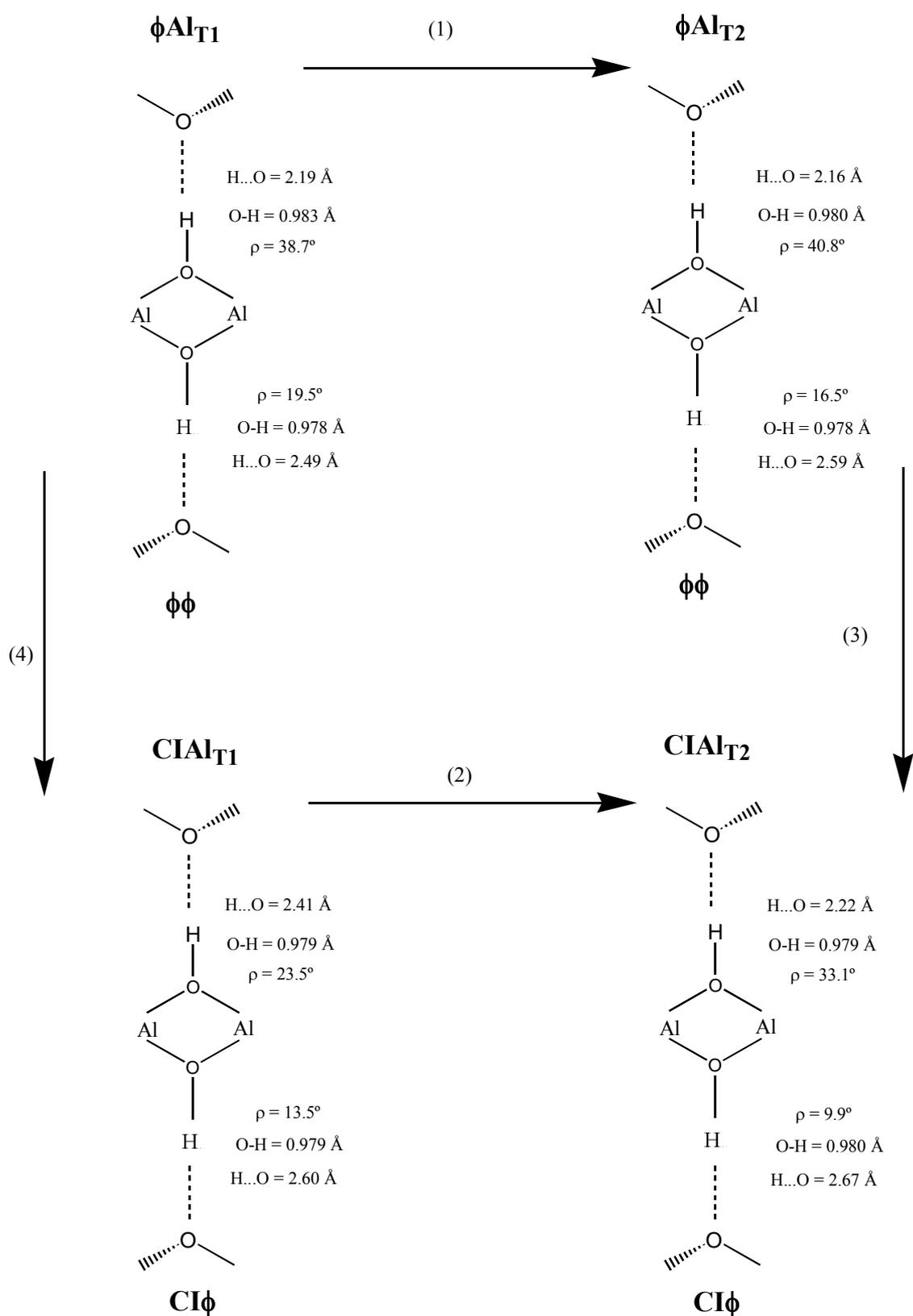


Figura 5.5.3 Geometría de los grupos OH en la estructura S1 con distintos entornos.

La geometría relacionada con los grupos OH (distancia de enlace OH, no enlazada y ángulo ρ) de las muestras con Al^{IV} y sustitución octaédrica se detallan en la Tabla 5.5.2. Para las estructuras S2, S6, S8 y S12 (presentan Fe^{3+}) octaédrico y las S13, S14 (con $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, respectivamente).

En el entorno $\Phi\Phi$ nos encontramos con que los OH están asociados a las parejas FeOHA1 (S2/S8_{orto} y S6/S12) y FeOHFe (S2/S8_{para}) en las muestras férricas y MgOHA1 en las muestras magnésicas (S13/S14). En las parejas FeOHA1 la geometría de los OH se encuentra en el siguiente rango: la distancia de enlace OH oscila entre 0.984 – 0.988 Å, el ángulo ρ va desde 4.3 a - 8.0° y la distancia H...O en el rango de 2.21 - 2.41 Å (medido con respecto a los oxígenos apicales más cercanos). Al situar esta pareja en el entorno ΦAl la geometría evoluciona a los siguientes valores, la distancia OH está alrededor de 0.983 Å, el ángulo ρ se encuentra entre 27.4 – 29.6° y d(H...O) en el intervalo de 2.19 - 2.23 Å localizado sobre uno de los oxígenos basales. Los cambios asociados al comportamiento del ángulo ρ están de acuerdo con la atracción creada por la carga de la capa tetraédrica debida a la presencia del Al^{IV} , de la misma forma las distancias H...O son más cortas en los oxígenos basales. En las muestras (S2/S8_{orto}) y para los grupos OH asociados a las parejas FeOHA1, sin embargo, la distancia OH en algunos casos se acorta inexplicablemente, los valores del ángulo de declinación (ρ) se encuentran entre -8.0 y -7.5° en el entorno $\Phi\Phi$ que pasan a valores de -8.11 y -8.9° del entorno $\text{CI}\Phi$ que nos indica la influencia del CI aumentando los valores negativos del ángulo, este incremento indica la repulsión del CI sobre el hidrógeno del grupo OH, si bien, la variación es pequeña. Al introducir el Al^{IV} se genera el entorno CIAI , nos encontramos valores del ángulo ρ siendo más altos y positivos. Las distancias más cortas en el entorno $\text{CI}\Phi$ son con los oxígenos apicales, mientras que en el entorno CIAI son con los oxígenos basales, pero las primeras son más cortas que las segundas. Esto indica que el puente de hidrógeno podría ser más fuerte en los que no tienen Al^{IV} . No obstante, la carga que soportan los oxígenos también contribuyen a la fortaleza de dicho enlace y en algún caso la poca magnitud de la distancia H...O pudiera ser una imposición geométrica como consecuencia de la rotación a valores más altos del ángulo de declinación. Como puede comprobarse el paso de ΦAl a CIAI presenta un comportamiento normal, disminuyendo el ángulo ρ e incrementando la distancia H...O.

Los grupos FeOHFe en el entorno $\Phi\Phi$ presentan la geometría siguiente: distancia de enlace $d(\text{OH}) = 0.99 \text{ \AA}$, el ángulo ρ entre -10.5 y -12.7° y (H...O) entre $2.33 - 2.43 \text{ \AA}$, con los oxígenos apicales. El cambio al entorno ΦAl , incrementa el ángulo ρ a valores entre -3.4 y -6.5° y la distancia H...O de $2.34 - 2.49 \text{ \AA}$ con los oxígenos apicales, este comportamiento es similar al de las muestras S1 y S7. Sin embargo, el incremento del ángulo de declinación (ρ) no llega a ser positivo.

Los OH asociados a las parejas AlOHAl de las estructuras S2/S8_{para} y S6/S12 se encuentran primeramente en el entorno $\text{CI}\Phi$, cuya geometría es la siguiente: la distancia de enlace OH tiene valores entre $0.980 - 0.983 \text{ \AA}$, ρ entre 3.3 a 8.6° , y (H...O) entre 2.49 y 2.59 \AA (sobre a_1). Cuando se pasa al entorno $\text{C}\text{I}\text{Al}$ el ángulo ρ incrementa su valor a 26.5° y 31.8° como consecuencia de la carga creada por la sustitución tetraédrica y el H...O disminuye, localizándose la distancia más corta sobre los oxígenos basales.

Los grupos MgOHAl de las estructuras con un magnesio en la capa octaédrica (S13 y S14) en el entorno $\Phi\Phi$ tienen la siguiente geometría: distancia de enlace OH entre $0.977 - 0.979 \text{ \AA}$, ρ de 12.5 a 14° y la distancia no enlazada (O...H) $2.53 - 2.62 \text{ \AA}$ sobre los oxígenos apicales, que al pasar al entorno ΦAl presenta un comportamiento normal al de las estructuras que tienen carga negativa sobre los oxígenos tetraédricos. Los OH asociados a las parejas AlOHAl presentan un comportamiento normal desde $\text{CI}\Phi$ a la $\text{C}\text{I}\text{Al}$, incrementando el valor de ρ en aproximadamente 2° con una distancia apical del entorno $\text{C}\text{I}\text{Al}$ más larga que la del $\text{CI}\Phi$. No obstante, las diferencias son muy pequeñas como corresponde a un incremento angular tan pequeño.

Las estructuras que tienen sustitución de uno o dos Mg^{2+} en la capa octaédrica (S3, S4, S9, S10 y S15) y se diferencian unas de otras en el número y tipo de cationes interlaminares. Debido a que sólo hay sustitución en la capa octaédrica, únicamente se encuentran dos tipos de entornos OH: $\Phi\Phi$ y $\text{CI}\Phi$. En S3 y S9 todos los huecos tetraédricos están ocupados por CI, consecuentemente sólo encontramos el entorno $\text{CI}\Phi$. Para S4 y S10 en el entorno $\Phi\Phi$ hay que subrayar que únicamente se encuentran los OH ligados a las parejas MgOHAl, la distancia OH presenta un valor de 0.977 \AA , las distancias no enlazadas presenta valores entorno a 2.49 \AA y el ángulo ρ de 23° (Tabla 5.5.3). Cuando pasamos al entorno $\text{CI}\Phi$, los OH ya se encuentran ligados a parejas

AlOHAl y los valores de la distancia OH de 0.983 Å, el ángulo ρ llega a valer desde 3.4 a 2.8°, dando distancias H...O de aproximadamente 2.57 Å. La variación del entorno y de los sustituyentes que rodean al OH permiten grandes cambios en especial en ρ .

Las estructuras disubstituidas en la capa octaédrica con Mg^{2+} corresponden a las muestras S3, S9 y S15 y se diferencian unas de otras en el tipo y número de cationes interlaminares. Como ya hemos visto en anteriores secciones, este tipo de estructuras puede generar tres configuraciones que dependen de la distribución de cationes octaédricos: *orto*, *meta* y *para*. En las estructuras S3 y S9 hay un solo entorno **CIΦ** ya que en estas estructuras hay dos cationes interlaminares por celda unidad y todos los huecos tetraédricos están ocupados, mientras que en la estructura S15 encontramos dos tipos de entornos **ΦΦ** y **CIΦ**, debido a que en esta estructura hay un sólo catión interlaminar por celda unidad. En estas estructuras se pueden encontrar los siguientes grupos: AlOHAl, AlOHMg y MgOHMg, dependiendo de la distribución de los cationes octaédricos.

Los grupos OH asociados a la pareja AlOHAl, de las muestras S3 y S9 se encuentran en la distribución *para* que tiene la siguiente geometría (ver Tabla 5.5.3): ρ entre 0.01° y 1.8° y $d(H...O)$ en el intervalo de 2.51-2.54 Å con los oxígenos apicales. Como vemos el ángulo ρ presenta valores pequeños y además está de acuerdo con los valores pequeños de las muestras S4.

Los OH asociados a la pareja AlOHMg presentan la siguiente geometría: la distancia de enlace OH es de 0.982 Å, $\rho = 3.8 - 4.8^\circ$ y la distancia no enlazada $d(H...O) = 2.45$ a 2.51 Å con los oxígenos apicales. Vemos la influencia del CI en los bajos valores de ρ .

En el entorno **ΦΦ**, los grupos MgOHMg presentan valores de distancia OH, ρ y H...O de 0.980 Å, 28.8° y 2.42 Å respectivamente, mientras que en el entorno **CIΦ** los OH asociados a las parejas MgOHMg presentan valores de 0.979 Å en la distancia de enlace OH, ρ entre 7.5 – 18.4° y la distancia no enlazada $d(H...O)$ 2.53 – 2.71 Å con los oxígenos apicales, donde los ángulos ρ asociados a esta pareja homocatiónicas son menores y las distancias H...O mayores como consecuencia del CI.

Las muestras con Mg^{2+} y Fe^{3+} en la capa octaédrica (S5 y S11) presentan dos entornos $\Phi\Phi$ y $\text{CI}\Phi$. En el primero de ellos, los grupos FeOHAl de las muestras en configuración *meta*, presentan la siguiente geometría: distancia de enlace OH entre 0.986 – 0.988 Å, ρ de -3.85° y la distancia no enlazada H...O de 2.43 Å con los oxígenos apicales. Como vemos, los valores del ángulo de declinación ρ son negativos, de acuerdo a los que sucede en gran parte de los grupos FeOHX . Los grupos FeOHMg son similares a los anteriores. En el entorno $\text{CI}\Phi$ encontramos grupos AlOHAl en configuración *para* y AlOHMg en la configuración *meta*. Los primeros tienen la siguiente geometría $d(\text{H}\dots\text{O}) = 0.983$ Å, $\rho = 2.6 - 1.1^\circ$ y $d(\text{H}\dots\text{O}) = 2.53$ Å, mientras que los segundos $d(\text{H}\dots\text{O}) = 0.978$ Å, $\rho = 11.6 - 10.0^\circ$ y $d(\text{H}\dots\text{O}) = 2.62$ Å. Vemos una vez más que a igualdad de entorno el cambio de catión de sustitución induce a cambios drásticos en la geometría.

En las muestras S16 y S17 existen dos entornos $\text{CI}\Phi$ y CIAI : en el primero de ellos, los AlOHAl presentan geometría con valor muy bajo de ρ entre 1.7° y 1.8° y $d(\text{H}\dots\text{O})$ de 2.56 Å con los oxígenos apicales y una distancia de enlace OH de 0.982 Å. Los grupos AlOHMg (ver Tabla 5.5.3) presentan la siguiente geometría: distancia de enlace OH de 0.978 Å, ρ entre 6.5° a 10.6° y la distancia de interacción H...O de 2.56 Å con uno de los oxígenos apicales.

En el entorno CIAI , para los AlOHAl el Al^{IV} se encuentra en la posición T_1 , dando valores de ρ entre 4° y 4.3° , mayores que en el anterior entorno. Este incremento se debe a la presencia del Al^{3+} tetraédrico. Sin embargo este aumento es muy pequeño comparado con estos mismos grupos en otras muestras. Es posible que en ángulos de declinación tan lejanos, la interacción H...O se realice más eficientemente con los oxígenos apicales no llegando a superar la barrera para llegar al punto de mínima energía con los oxígenos basales. En los grupos MgOHAl con entorno CIAI_{12} nos encontramos que los ángulos de declinación alcanzan valores de 22.3° , de tal manera que las $d(\text{H}\dots\text{O})$ son menores (2.30 y 2.36 Å) y con los oxígenos basales. Como ya hemos indicado, esto puede ser debido a las mismas razones que la pareja equivalente en la estructura anterior.

Las distancias de enlace OH de la pareja AlOHAl en el entorno $\Phi\Phi$ son 0.978 - 0.979 Å, con la presencia del CI oscilan desde 0.979 a 0.984 Å y con el entorno ΦAl

entre 0.979 y 0.983 Å; y finalmente, en el **CIAI** entre 0.979 y 0.983 Å, con lo que podemos observar que la distancia OH depende de un conjunto complejo de factores que hacen variar su medida entre un intervalo de 0.006 Å. En el primer entorno si introducimos un Fe^{3+} en los substituyentes el intervalo de la medida OH aumenta entre 0.984 y 0.988 Å. Los valores del grupo FeOHA1 en los siguientes entornos valen 0.985 - 0.987 Å en el **CIΦ**, 0.982 - 0.983 Å en el **ΦAI** y 0.981 - 0.982 Å en el **CIAI**, y un segundo Fe^{3+} nos lleva la distancia OH a 0.990 Å. Vemos, que si bien depende del catión de substitución, en este caso el Fe^{3+} , sigue habiendo un intervalo de 0.004 Å. Sin embargo, si es un Mg^{2+} el que substituye a un Al^{3+} , en el entorno **ΦΦ** el intervalo va desde 0.976 y 0.981 Å, solapando en el intervalo de distancia del grupo AIOHA1; si consideramos los otros entornos el intervalo aumenta desde 0.976 a 0.983 Å. La substitución de un catión creador de carga, como es el Mg^{2+} no parece afectar de una forma decisiva a la distancia de enlace. Finalmente, el grupo con dos cationes Mg^{2+} , MgOHMg presenta distancias OH entre 0.979 y 0.980 Å. Confirmando que el Mg^{2+} no afecta de una forma clara a la distancia OH.

Los ángulo ρ y la distancia H...O, por tener constantes de fuerza más bajas, se pueden observar intervalos de mayor amplitud. Veamos el entorno de partida **ΦΦ**, el ángulo ρ del grupo AIOHA1 presenta valores entre 13.7 y 19.5 °, al sustituir un Fe^{3+} observamos un descenso importante del ángulo ρ , -10.5 a 4.8°, donde se acusa mucho más la presencia del Fe^{3+} en el grupo que en la coordenada O-H, y finalmente la substitución de dos Fe^{3+} baja ligeramente el ángulo de declinación, -10.5 -12.7°. Si se substituye un Mg^{2+} en el grupo AIOHA1 nos encontramos un amplio intervalo 2.5 - 23.2°, solapándose con el del grupo AIOHA1. Finalmente, la substitución de dos Mg^{2+} nos lleva a un valor un poco mayor 28.8°. Luego, de nuevo vemos, que el Mg^{2+} no tiene un efecto tan importante como el Fe^{3+} en la substitución en el grupo AIOHA1, en lo que respecta a los valores del ángulo de declinación. Los grupos FeOHMg que presentan valores semejantes a los FeOHA1.

En los otros entornos aparecen efectos semejantes, pero desplazados de acuerdo al efecto del entorno sobre estas coordenadas.

Tabla 5.5.2.- Distancias de enlace OH, no enlazadas (OH...O) y ángulos ρ en diferentes entornos, “vacante en *trans*”.

| | | ΦAl | | | $\Phi\Phi$ | | |
|---------------------------|---------------|-----------------|------------|-------------------|-----------------|------------|-------------------|
| <i>Muestra</i> | <i>Pareja</i> | <i>dOH</i> (Å) | ρ (°) | <i>H...O</i> (Å) | <i>dOH</i> (Å) | ρ (°) | <i>H...O</i> (Å) |
| <i>S_{1T1}</i> | AlOHAl | 0.983 | 38.7 | 2.19 _b | 0.978 | 19.5 | 2.49 _b |
| <i>S_{1T2}</i> | AlOHAl | 0.980 | 40.8 | 2.17 _b | 0.978 | 16.5 | 2.59 _b |
| <i>S₇</i> | AlOHAl | 0.979 | 41.7 | 2.19 _b | 0.979 | 13.7 | 2.68 _a |
| <i>S_{2 orto}</i> | FeOHAl | 0.982 | 28.0 | 2.19 _b | 0.988 | -8.0 | 2.21 _a |
| <i>S_{2 para}</i> | FeOHFe | 0.990 | -3.4 | 2.49 _a | 0.990 | -10.5 | 2.43 _a |
| <i>S_{8 orto}</i> | FeOHAl | 0.983 | 29.0 | 2.22 _b | 0.987 | -7.5 | 2.29 _a |
| <i>S_{8 para}</i> | FeOHFe | 0.991 | -6.5 | 2.34 _a | 0.991 | -12.7 | 2.33 _a |
| <i>S₆</i> | FeOHAl | 0.982 | 27.4 | 2.23 _b | 0.984 | 4.8 | 2.41 _a |
| <i>S₁₂</i> | FeOHAl | 0.983 | 29.6 | 2.20 _b | 0.985 | 4.3 | 2.39 _a |
| <i>S₁₃</i> | MgOHAl | 0.977 | 29.8 | 2.27 _b | 0.979 | 12.5 | 2.53 _a |
| <i>S₁₄</i> | MgOHAl | 0.977 | 30.9 | 2.25 _b | 0.977 | 14.0 | 2.62 _a |
| | | CIAl | | | $\text{CI}\Phi$ | | |
| <i>Muestra</i> | <i>Pareja</i> | <i>dOH</i> (Å) | ρ (°) | <i>H...O</i> (Å) | <i>dOH</i> (Å) | ρ (°) | <i>H...O</i> (Å) |
| <i>S_{1T1}</i> | AlOHAl | 0.979 | 23.5 | 2.41 _b | 0.979 | 13.5 | 2.60 _b |
| <i>S_{1T2}</i> | AlOHAl | 0.979 | 33.1 | 2.22 _b | 0.980 | 9.9 | 2.49 _b |
| <i>S₇</i> | AlOHAl | 0.979 | 24.0 | 2.46 _b | 0.980 | 6.9 | 2.69 _a |
| <i>S_{2 orto}</i> | FeOHAl | 0.981 | 15.2 | 2.48 _b | 0.987 | -8.11 | 2.22 _a |
| <i>S_{2 para}</i> | AlOHAl | 0.980 | 27.1 | 2.33 _b | 0.982 | 5.0 | 2.59 _a |
| <i>S_{8 orto}</i> | FeOHAl | 0.982 | 19.5 | 2.44 _b | 0.985 | -8.9 | 2.33 _a |
| <i>S_{8 para}</i> | AlOHAl | 0.980 | 31.8 | 2.33 _b | 0.983 | 3.3 | 2.49 _a |
| <i>S₆</i> | AlOHAl | 0.979 | 26.5 | 2.36 _b | 0.980 | 8.6 | 2.59 _a |
| <i>S₁₂</i> | AlOHAl | 0.980 | 28.5 | 2.36 _b | 0.982 | 3.8 | 2.53 _a |
| <i>S₁₃</i> | AlOHAl | 0.982 | 7.6 | 2.51 _a | 0.981 | 5.7 | 2.45 _a |
| <i>S₁₄</i> | AlOHAl | 0.983 | 0.4 | 2.54 _a | 0.982 | -2.0 | 2.53 _a |

b como subíndice indica oxígenos basales y **a** apicales de la capa tetraédrica.

Tabla 5.5.3.- Distancias de enlace OH, no enlazadas (OH...O) y ángulos ρ en diferentes entornos, “vacante en *trans*”.

| ClΦ | | | | |
|----------------------------|---------------|---------------|--------------|-------------------|
| <i>Muestra</i> | <i>Pareja</i> | <i>dOH(Å)</i> | <i>ρ (°)</i> | <i>H...O(Å)</i> |
| <i>S_{3 meta}</i> | MgOHAl | 0.982 | 3.8 | 2.48 _a |
| <i>S_{3 para}</i> | MgOHMg | 0.979 | 18.4 | 2.53 _b |
| <i>S_{3 para}</i> | AlOHAl | 0.984 | 0.01 | 2.51 _a |
| <i>S_{9 meta}</i> | MgOHAl | 0.982 | 3.8 | 2.50 _a |
| <i>S_{9 para}</i> | MgOHMg | 0.979 | 7.5 | 2.71 _a |
| <i>S_{9 para}</i> | AlOHAl | 0.983 | 1.3 | 2.54 _a |
| <i>S₄</i> | AlOHAl | 0.983 | 2.8 | 2.56 _a |
| <i>S₁₀</i> | AlOHAl | 0.982 | 3.4 | 2.58 _a |
| <i>S_{5 meta}</i> | MgOHAl | 0.978 | 11.6 | 2.62 _a |
| <i>S_{5 para}</i> | AlOHAl | 0.983 | 2.6 | 2.53 _a |
| <i>S_{11 meta}</i> | MgOHAl | 0.979 | 10.0 | 2.62 _a |
| <i>S_{11 para}</i> | AlOHAl | 0.983 | 1.10 | 2.54 _a |
| <i>S_{15 meta}</i> | MgOHAl | 0.982 | 4.8 | 2.51 _a |
| <i>S_{15 para}</i> | AlOHAl | 0.984 | 1.8 | 2.48 _a |
| <i>S₁₆</i> | MgOHAl | 0.979 | 6.5 | 2.56 _a |
| <i>S₁₆</i> | AlOHAl | 0.983 | 1.8 | 2.57 _a |
| <i>S₁₇</i> | MgOHAl | 0.977 | 10.6 | 2.56 _a |
| <i>S₁₇</i> | AlOHAl | 0.982 | 1.7 | 2.56 _a |
| ΦΦ | | | | |
| <i>Muestra</i> | <i>Pareja</i> | <i>dOH(Å)</i> | <i>ρ (°)</i> | <i>H...O(Å)</i> |
| <i>S₄</i> | MgOHAl | 0.977 | 22.8 | 2.48 _b |
| <i>S₁₀</i> | MgOHAl | 0.976 | 23.2 | 2.51 _b |
| <i>S_{5 meta}</i> | FeOHAl | 0.986 | -3.9 | 2.43 _a |
| <i>S_{5 para}</i> | FeOHMg | 0.987 | -5.1 | 2.38 _a |
| <i>S_{11 meta}</i> | FeOHAl | 0.988 | -3.8 | 2.43 _a |
| <i>S_{11 para}</i> | FeOHMg | 0.986 | -3.9 | 2.42 _a |
| <i>S_{15 meta}</i> | MgOHAl | 0.981 | 2.5 | 2.52 _a |
| <i>S_{15 para}</i> | MgOHMg | 0.980 | 28.8 | 2.42 _a |

| CIAI | | | | |
|-----------------------|---------------|---------------|--------------|-------------------|
| <i>Muestra</i> | <i>Pareja</i> | <i>dOH(Å)</i> | <i>ρ (°)</i> | <i>H...O(Å)</i> |
| <i>S₁₆</i> | MgOHA1 | 0.977 | 22.3 | 2.36 _b |
| <i>S₁₆</i> | AlOHA1 | 0.982 | 4.3 | 2.58 _a |
| <i>S₁₇</i> | MgOHA1 | 0.976 | 21.3 | 2.30 _b |
| <i>S₁₇</i> | AlOHA1 | 0.983 | 4.0 | 2.54 _a |

b como subíndice indica oxígenos basales y **a** apicales de la capa tetraédrica.

5.5.1.1- Relaciones de los parámetros geométricos de los grupos OH en los distintos entornos de las estructuras con vacante en *trans*

Como hemos visto en el anterior análisis el ángulo de declinación es el parámetro más sensible a los cambios en la sustitución isomórfica y a los distintos entornos. Se han encontrado algunas tendencias en la relación ρ con los otros parámetros como la distancia OH y la distancia no enlazada H...O. En la Figura 5.5.4. Se muestran el comportamiento de todas las estructuras (*cis* y *trans*) respecto a las relaciones entre parámetros, como la disminución de ρ respecto al incremento en la distancia H...O sobre los oxígenos apicales y basales, lo cual es una relación coherente ya que dicho ángulo depende directamente de la interacción con los oxígenos sobre los que existe una mayor carga. Dichas relaciones no son lineales, si bien se muestra una tendencia lineal con una gran dispersión. No hay que olvidar que las distancias H...O apical ó basal que se han elegido no son a un átomo fijo, sino a la distancia más corta.

Otra de las relaciones que se encuentra es la de la distancia no enlazada entre los oxígenos apicales y basales, que muestran un comportamiento inverso. Estas relaciones tienen una gran dispersión, por lo que se ha analizado el comportamiento de cada grupo MOHM' en cada uno de los entornos. No todas las parejas MOHM' se presentan en todos los entornos ya que dependiendo de la población será analizado el grupo MOHM' con el entorno correspondiente.

a) Entorno vacío-vacío ($\Phi\Phi$)

En este entorno los grupos con más población son: MgOHAl y FeOHAl. En la Figura 5.5.5 ambos grupos muestran una tendencia en la disminución del ángulo de declinación y el aumento de la distancia OH. En las parejas MgOHAl vemos que el máximo valor en la distancia OH corresponde a la muestra S15 en la cual existen 2Mg^{2+} octaédricos. El resto de muestras corresponde a un Mg^{2+} octaédrico y un Al^{3+} tetraédrico con valores que están en el intervalo de 0.976 - 0.979 Å.

El grupo FeOHAl presenta una distribución similar al de la anterior pareja. Por otro lado, las distancias más largas corresponden a las muestras que tienen dos substituyentes en la capa octaédrica, 2Fe^{3+} ó $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$, en el primer caso además, hay substitución en la tetraédrica, el intervalo es de 0.986 - 0.988 Å. Los ángulos llegan a ser negativos, para las distancias de enlace más largas.

b) Entorno CI-vacío ($\text{CI}\Phi$)

Los grupos con mayor población en este entorno son: AlOHAl y MgOHAl, en la Figura 5.5.6, y en general, se ve claramente que en ambos grupos baja el ángulo de declinación cuando aumenta la distancia OH. Dentro de las estructuras con vacante en *trans*, las parejas AlOHAl, tienen la mayor población en este entorno, lo cual es de gran interés, ya que estos grupos provienen de distintas estructuras. También existe cierta tendencia en el incremento de la distancia OH con la disminución de ρ y con el incremento en el número de substituyentes en la capa octaédrica. Con lo cual la distancia OH más corta corresponde a la estructura S1 en la que sólo hay substitución tetraédrica (0.979 Å). A partir de 0.980 a 0.983 Å, las estructuras tienen 1 o 2 substituyentes en la capa octaédrica, en algunos casos además, hay IVAl . Las muestras con dos substituyentes octaédricos se encuentran de 0.983 a 0.984 Å.

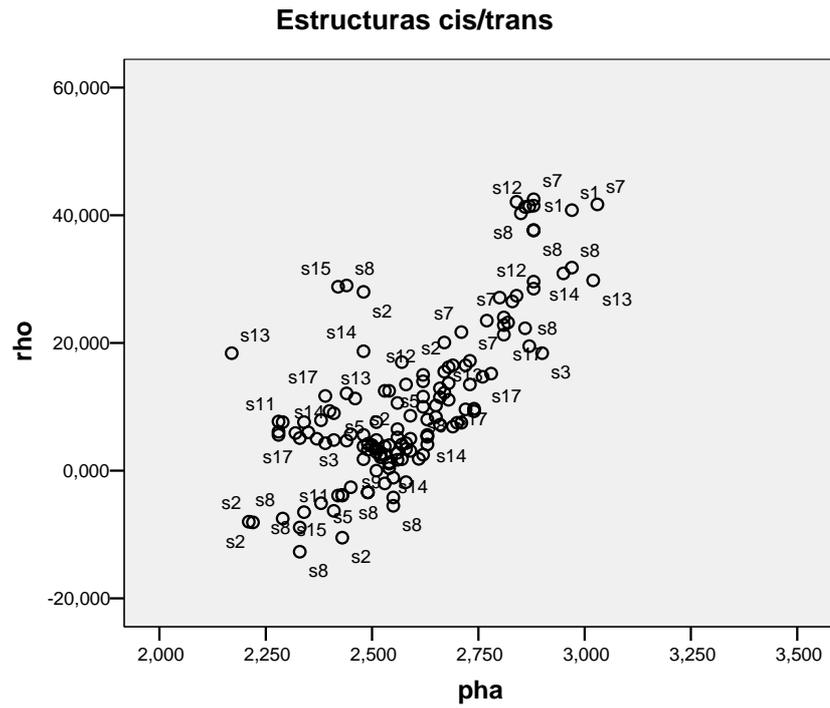
En general, en el grupo MgOHAl existe una tendencia con la disminución del ángulo ρ y el aumento de la distancia OH, y también la tendencia del incremento de la distancia OH respecto del número de substituyentes. A diferencia del anterior grupo, las estructuras son relativamente más homogéneas, esto es, todas las muestras tienen substituciones de magnesio en la capa octaédrica, por lo tanto se ve

de manera clara que las distancias más largas corresponden a estructuras con 2Mg^{2+} , las muestras con un Mg^{2+} y $^{\text{IV}}\text{Al}$ ó $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ tienen distancias OH en el intervalo de 0.977 a 0.979 Å.

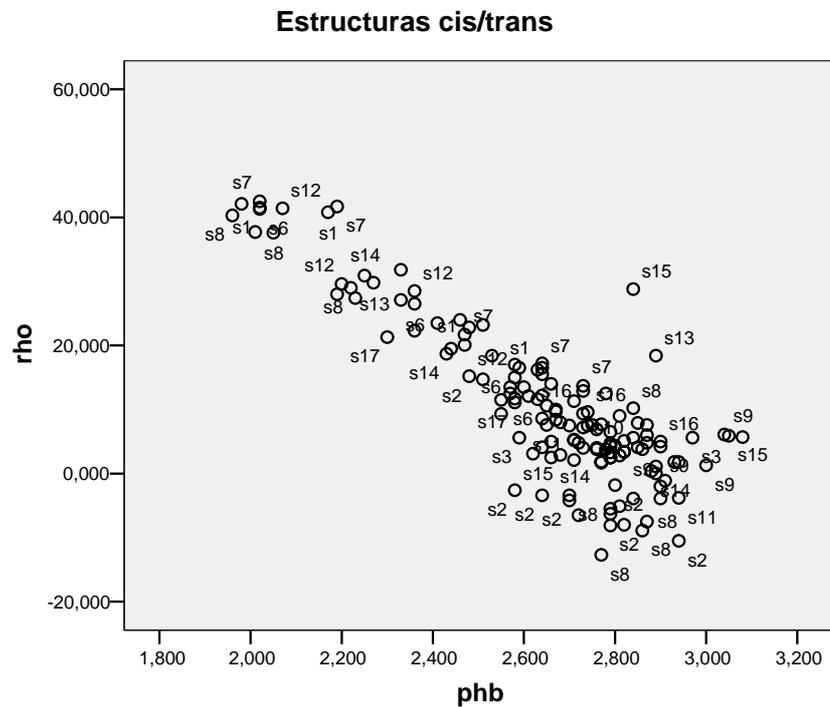
c) Entorno CI-Aluminio (CIAI)

En este entorno sólo se encuentra un grupo significativo, AIOHAI, en la Figura 5.5.7 se observa que se mantiene la tendencia en la disminución del ángulo ρ al incrementar la distancia de enlace OH si bien el segundo grupo de muestras, en la gráfica aumenta respecto al primero. En este grupo existen dos intervalos que tienen relación con el número de Mg^{2+} substituidos en la capa octaédrica. Las distancias más cortas (0.979 a 0.980 Å) corresponden a estructuras con substitución sólo en la capa tetraédrica y con substitución tetraédrica y uno o dos Fe^{3+} octaédricos. Las distancias más largas (0.982 a 0.983 Å) corresponden a estructuras con $^{\text{IV}}\text{Al}$ y un Mg^{2+} octaédrico. En general las distancias OH de este grupo son similares a las que se presentan en el entorno $\text{CI}\Phi$.

Como puede observarse, existen tres variables en estos datos, los entornos, las variables geométricas y los cationes de substitución a segundos y/o terceros vecinos, con lo cual aparecen fenómenos complejos difíciles de aislar. No obstante, y de forma general, podemos decir que el ángulo ρ disminuye con el aumento de la distancia de enlace y el aumento de la substitución en las muestras.



a)



b)

Figura 5.5.4 Tendencia de ρ ($^{\circ}$) respecto a la distancia (\AA) no enlazada H...O con los oxígenos apicales pha (a), con los oxígenos basales phb (b).

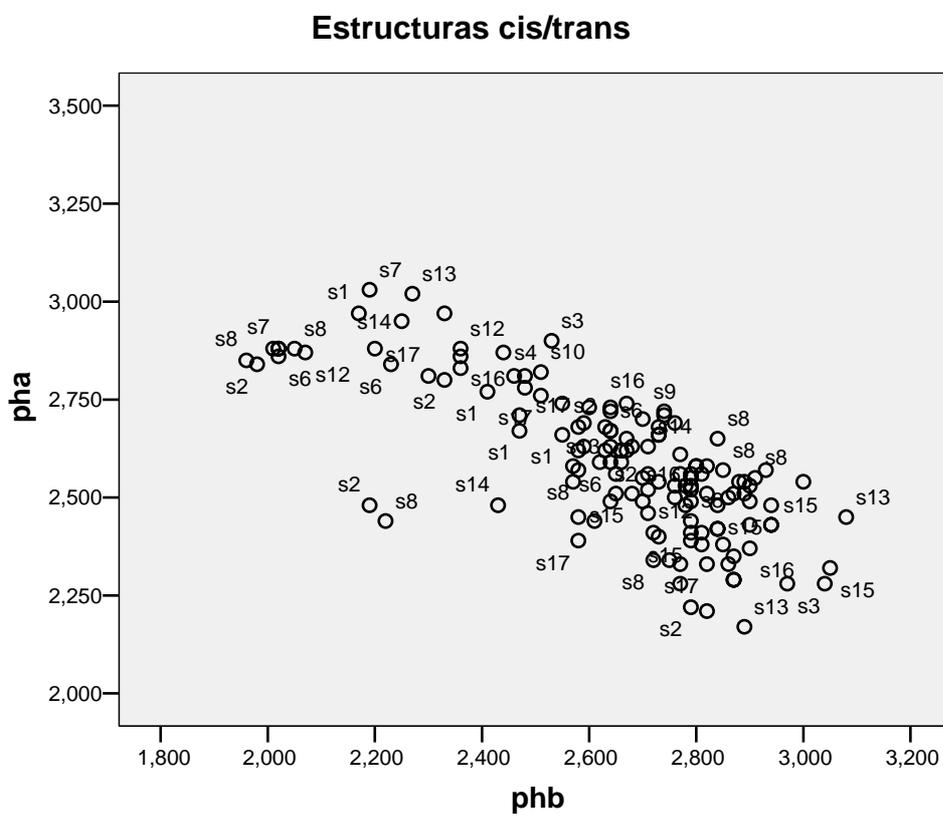


Figura 5.5.4 Tendencia pha respecto de phb (c).

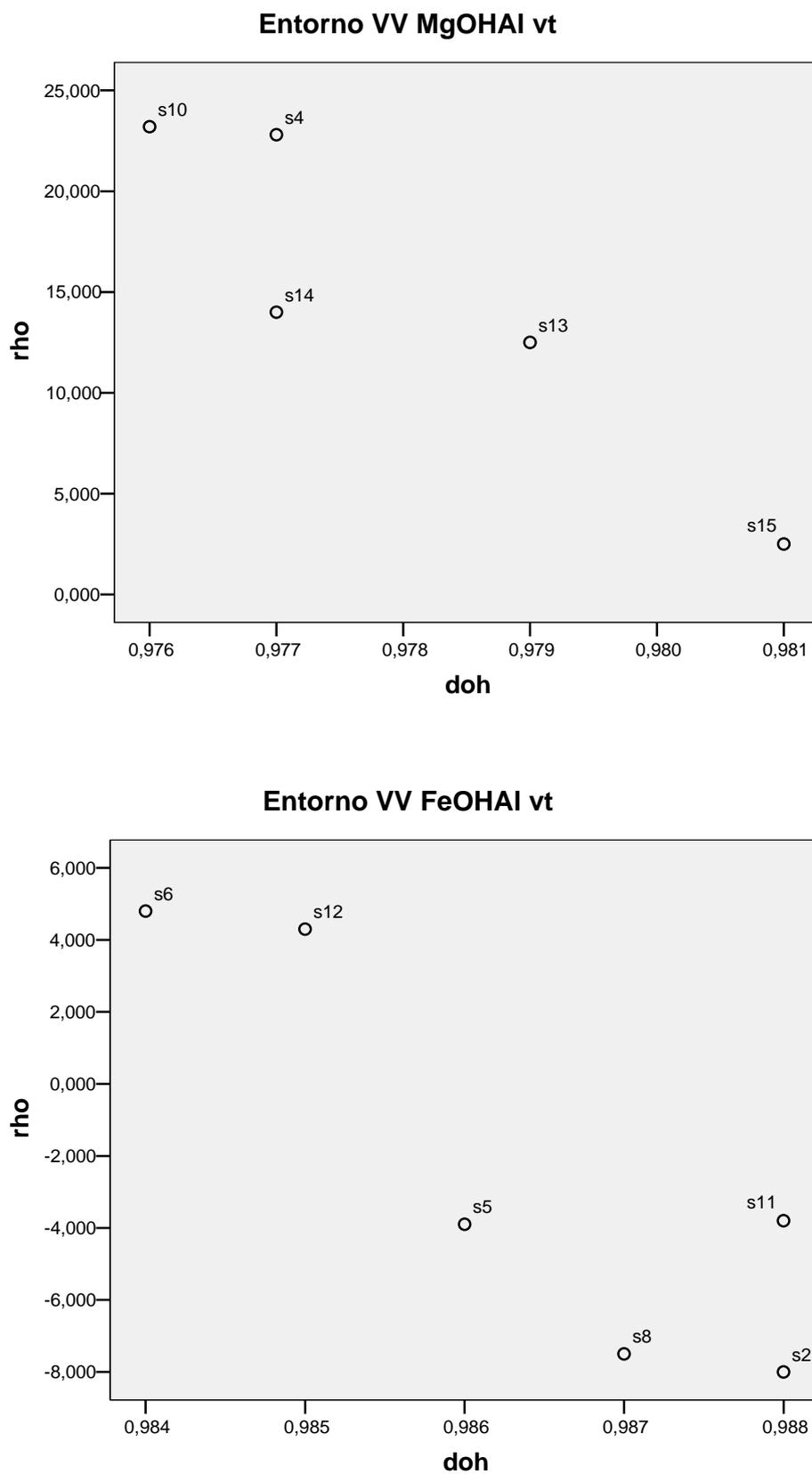


Figura 5.5.5 Comportamiento de ρ ($^{\circ}$) respecto a la distancia de enlace (\AA) OH de las parejas MgOHAl y FeHOAl en el entorno $\Phi\Phi$.

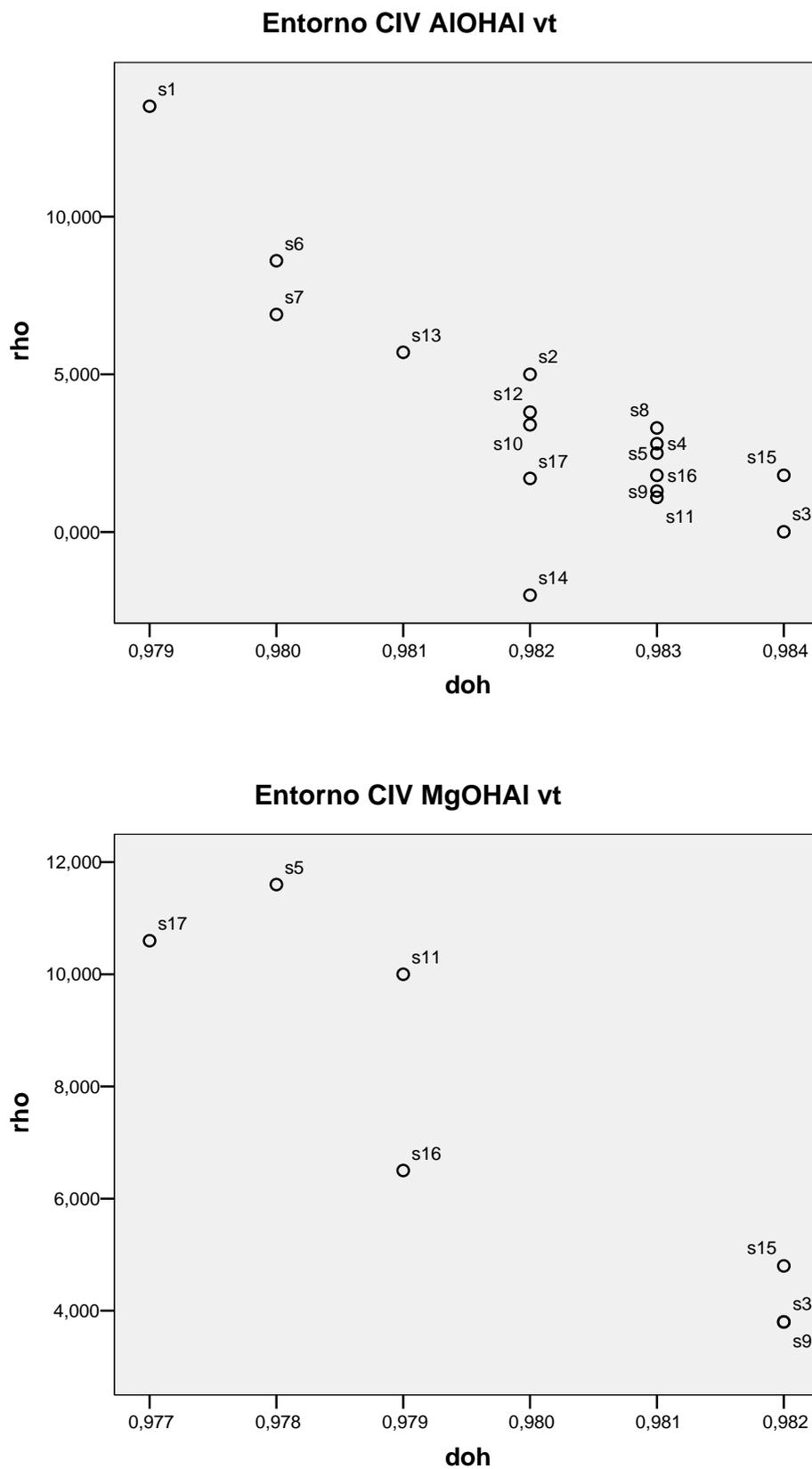


Figura 5.5.6 Comportamiento de ρ ($^{\circ}$) respecto a la distancia de enlace (\AA) OH de las parejas AIOHAI y MgHOAI en el entorno CIV.

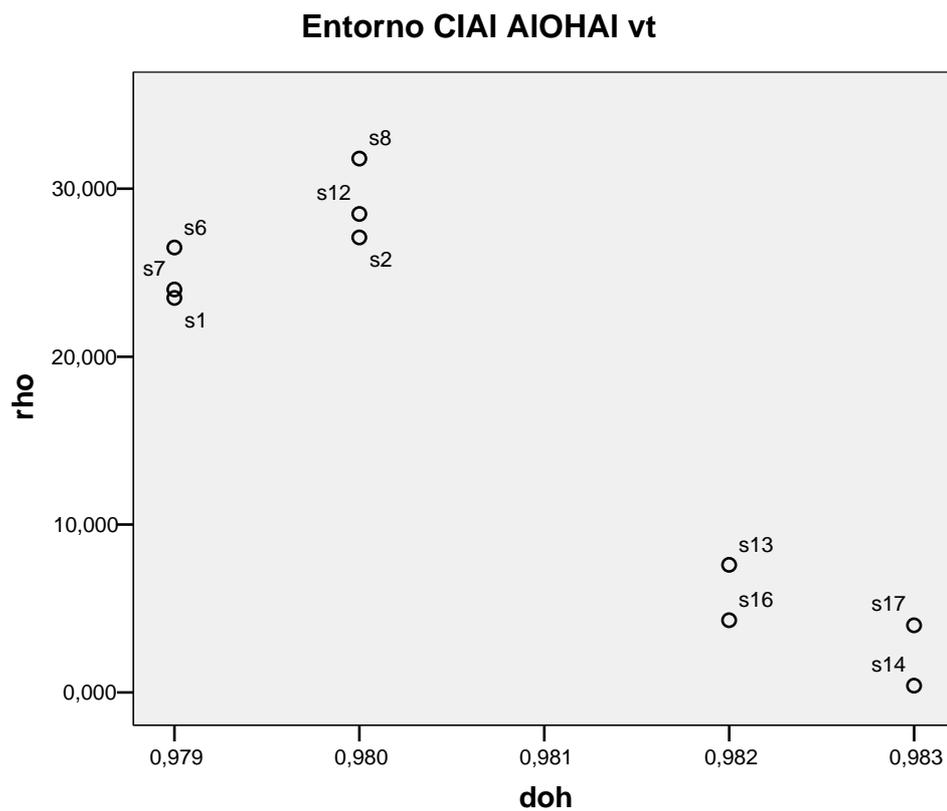


Figura 5.5.7 Comportamiento de ρ (°) respecto a la distancia de enlace (Å) OH de las parejas AIOHAI y MgHOAI en el entorno CIAI.

5.5.2.- Análisis de los grupos OH en los polimorfos 'vacante en *cis*'

La geometría de los grupos OH en las configuraciones “vacante en *cis*” también depende del entorno que rodea a los cuatro OH en la celda unidad. Estos factores determinan las interacciones puente de hidrógeno, las distancias de enlace OH y el ángulo ρ . De acuerdo con los resultados observados en las estructuras con vacante en *trans*, la posición que guarda el Al^{IV} respecto del OH determina, en gran medida, la geometría relacionada con los grupos OH. Estos entornos son los **CIAI** y **ΦAI**. La diferencia está en la posición del catión tetraédrico ya que la interacción del oxígeno que forma el puente de hidrógeno más fuerte b_1 será mayor o menor dependiendo de la posición del Al^{IV} substituido. En las estructuras con vacante en *trans*, la posición T₁ corresponde al entorno **CIAI** y T₂ al **ΦAI**, mientras que en las “vacante en *cis*” la distribución tetraédrica se invierte, la posición T₁ se localiza en el ambiente **ΦAI** y la T₂ corresponde al ambiente **CIAI** (ver Figura 5.5.1 a y f, respectivamente). La posición de la substitución Al^{IV} tienen una gran influencia en el comportamiento y la geometría relacionada con los OH.

El efecto del CI sobre la distancia de enlace OH y la interacción noenlazada (H...O) depende de la posición relativa del Al^{IV}. Cuando la substitución es en T₂ en las estructuras con vacante en *cis*, el efecto atractivo del oxígeno con el H del OH es menor y el CI tienen una mayor repulsión sobre el H del OH que cuando está en T₁, disminuyendo así la distancia OH y aumentando la distancia noenlazada (H...O) b_1 . Este efecto se aprecia al comparar los entornos **CIAI** y **ΦAI** (ver Tabla 5.5.4).

En la Tabla 5.5.5 se muestran las estructuras que tienen los cuatro tipos de entornos (**CIAI**, **ΦAI**, **ΦΦ** y **CIΦ**). Las estructuras que sólo tienen substitución tetraédrica S1 y S7 tienen cuatro entornos distintos que están en función del aluminio tetraédrico. En todos los entornos el OH se encuentra ligado a las parejas de Al³⁺ y sólo encontramos grupos AlOHAl. La descripción de los entornos se inicia con el entorno que está libre de substitución, **ΦΦ**, donde los parámetros son los siguientes: la distancia $d(\text{OH}) = 0.979 \text{ \AA}$, este valor permanece constante en todos los entornos, excepto en el **ΦAI**, que es el valor más grande (0.988 \AA); en cuanto al ángulo de declinación (ρ), el

valor es intermedio al resto de los entornos (16.5°), el valor $d(\text{O}\dots\text{H})$ es el mayor (2.64 \AA) y se presenta en b_1 . Cuando se introduce el efecto del catión interlaminar ($\text{CI}\Phi$) el CI afecta principalmente al ángulo ya que lo disminuye 5.0° (ver Tabla 5.5.4) y la distancia no enlazada también disminuye (0.09 \AA). Sin embargo, la distancia de enlace OH permanece constante. Al introducir el efecto del Al^{IV} (ΦAl) observamos grandes cambios, recordemos que la posición que guarda el Al^{IV} respecto del oxígeno que interactúa con el H del OH se encuentra justo en frente o como primer vecino (T_1), la distancia OH presenta el máximo valor en este entorno (0.988 \AA) de igual forma ρ también presenta el máximo valor (41.5°). Por otro lado, el puente de hidrógeno tiene una relación inversa ya que es el acortamiento de la distancia en el oxígeno basal (b_1) con lo cual el valor es el más pequeño del resto de los entornos. En el entorno CIAI , el CI contrarresta la interacción de la sustitución tetraédrica, además en este entorno la sustitución se localiza en posición (T_2) cuyo efecto atractivo sobre el H del OH es menor al de la posición (T_1). La distancia de enlace es similar al de los entornos $\Phi\Phi$ y $\text{CI}\Phi$, el ángulo ρ también se incrementa en este entorno con respecto al $\Phi\Phi$ llegando a valer 20.1° . Respecto a la interacción puente de hidrógeno, el valor también es más cercano al de los entornos $\Phi\Phi$ y $\text{CI}\Phi$. En la estructura S7 los parámetros geométricos son similares a los obtenidos en la S1 (ver Tabla 5.5.4 y 5.5.5).

Tabla 5.5.4.- Distancias noenlazante (OH....O) con los oxígenos basales y apicales de la capa tetraédrica de los distintos grupos OH de las estructuras S1/S7 con Na^+ y K^+ interlaminar, vacante en *cis*.

| | <i>S1</i> | | | | | <i>S7</i> | | | | |
|------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| | b_1 | b_2 | b_3 | a_1 | a_2 | b_1 | b_2 | b_3 | a_1 | a_2 |
| $\text{OH}_{1\Phi\text{Al}}$ | 2.02 | 3.37 | 3.49 | 2.88 | 2.99 | 2.07 | 3.37 | 3.46 | 2.88 | 3.01 |
| $\text{OH}_{2\text{CIAI}}$ | 2.47 | 3.33 | 3.13 | 2.78 | 2.67 | 2.50 | 3.36 | 3.36 | 2.78 | 2.71 |
| $\text{OH}_3 \Phi\Phi$ | 2.64 | 3.31 | 3.45 | 2.72 | 2.82 | 2.65 | 3.34 | 3.42 | 2.73 | 2.82 |
| $\text{OH}_{4\text{CI}\Phi}$ | 2.55 | 3.37 | 3.29 | 2.66 | 2.73 | 2.59 | 3.42 | 3.28 | 2.68 | 2.74 |

b_1 basal frontal b_2 y b_3 son basales laterales y a_i oxígeno frontal.

De acuerdo con los parámetros geométricos se observa que en ambos polimorfos la geometría en el entorno ΦAl presenta puentes de hidrógeno más fuertes y distancias OH más largas, ángulos grandes y las distancias no enlazadas cortas, lo cual es un efecto acorde con las hipótesis de partida de los cambios estructurales previstos en el entorno. Sin embargo, en el “vacante en *cis*”, la distancia OH es más larga que en la *trans* (0.005 Å) y la distancia de no enlazada es más corta que en la *trans* (0.17 Å) y en ρ , el valor es un poco mayor.

Las muestras S2/S8_{para} tienen parejas FeOHAl que se localizan en todos los entornos, al analizar los parámetros geométricos en los entornos observamos el mismo comportamiento que en las estructuras S1 y S7. En el entorno $\Phi\Phi$ de la estructura S2/S8 la distancia de enlace d(OH) aumenta a 0.985 Å, este valor es el mismo al del entorno $\text{CI}\Phi$; el ángulo ρ es pequeño (-1.1 y -1.8° en S2/S8) de acuerdo al mismo comportamiento que se observa cuando sustituimos un Fe^{3+} en los polimorfos “vacante en *trans*”; y la distancia H...O en este entorno es similar al de los entornos $\text{CI}\Phi$ y CIAI (2.58 Å), siendo la menor de las distancias H...O en uno de los oxígenos apicales. Al introducir el efecto del CI ($\text{CI}\Phi$) no afecta la distancia de enlace OH ya que permanece constante, el ángulo ρ disminuye (0.8/2.3° en S2/S8 respectivamente) lo cual está de acuerdo al efecto repulsivo que ejerce el CI sobre el H del OH. La distancia no enlazada también disminuye (0.13 y 0.06 Å). Cuando se introduce el efecto de la sustitución tetraédrica (ΦAl) los cambios son más drásticos, el ángulo de declinación se incrementa sensiblemente (35.9/36.5 ° en S2/S8) respecto al entorno $\Phi\Phi$, la distancia de enlace en este entorno es la más larga (0.990 Å en S2/S8) y de acuerdo con los anteriores parámetros la distancia no enlazada presenta el valor más corto con una diferencia respecto del entorno $\Phi\Phi$ de -0.57 y -0.5 Å. Hay que destacar que estos cambios geométricos tan grandes no se producían en el polimorfo “vacante en *trans*”. En el entorno CIAI , la distancia de enlace es la más corta de los entornos, ρ presenta valores altos aunque por debajo del entorno ΦAl (23°), la distancia no enlazada es similar a la de los entornos $\Phi\Phi$ y $\text{CI}\Phi$. No se puede comparar los parámetros obtenidos en estas estructuras con las obtenidas en la S2/S8_{trans}, ya que estas parejas se localizan en la distribución *orto* con lo cual los rasgos geométricos son distintos.

Las estructuras S2/S8, también tienen los cuatro entornos distintos. Sin embargo, las parejas de cationes MOHM' no se localizan en todos los entornos. En las estructuras S2_{orto} y S8_{orto} hay dos tipos de parejas distribuidos de la siguiente forma: en los entornos $\Phi\Phi/\Phi\text{Al}$ la pareja es AlOHAl y en los $\text{CAl}/\text{C}\Phi$ la pareja es la FeOHFe. En el entorno ΦAl de la muestra S2, la pareja AlOHAl presenta los valores más altos en la distancia de enlace OH 0.99 Å con un aumento de 0.01 Å respecto del entorno $\Phi\Phi$ y el ángulo ρ aumenta 26°, además, la distancia no enlazada es la más corta disminuyendo - 0.65 Å, con respecto a los del entorno $\Phi\Phi$. En la S8, los valores son similares. Es evidente, una vez más, que la geometría de los grupos OH está determinada por los cationes de sustitución y los entornos que determinan la fortaleza de los puentes de hidrógeno. En efecto, veíamos en los polimorfos “vacante en *trans*” que cuando se introducía un Fe³⁺ en la pareja de cationes de sustitución aumenta la distancia d(OH), siendo el entorno constante. Lo mismo puede observarse aquí en el entorno $\Phi\Phi$ al comparar AlOHAl con FeOHAl. Sin embargo, en el entorno ΦAl el valor de la distancia OH en el grupo AlOHAl ya presenta un valor muy largo, que apenas aumenta al introducir un Fe³⁺ en la pareja e incluso uno de los valores AlOHAl en la muestra S8_{orto} presenta valores más largos. Dichos valores más largos van aparejados con los valores más cortos de la distancia no enlazada H...O, y altos valores de ρ . En este último siempre se cumple, en mayor o menor medida, que baja el valor de ρ al introducir el Fe³⁺ como sustituyente, pareciendo pues que éste parámetro geométrico es el más sensible y diferencial con respecto al sustituyente.

El valor de la distancia de enlace OH de las parejas FeOHFe en el entorno CAl , presenta valores incluso menores que en el grupo AlOHAl, indicándonos que el valor de la distancia OH no es uno de los rasgos con los que el sustituyente se caracteriza, sino un conjunto de todo lo que lo rodea.

Las parejas AlOHAl de las muestras S6 y S12 se encuentran en los entornos $\Phi\Phi/\Phi\text{Al}$. La presencia de la sustitución tetraédrica ΦAl incrementa la distancia de enlace (ver Tabla 5.5.5), de igual forma aumenta el ángulo ρ y la distancia no enlazada disminuye de forma clara respecto al entorno $\Phi\Phi$. En el caso de las parejas FeOHAl, éstas se localizan en los entornos $\text{CAl}/\text{C}\Phi$ (ver Tabla 5.5.5) y los valores de la distancia de enlace OH y la distancia no enlazada son similares en ambos entornos. Sin embargo, el ángulo aumenta entre 10 - 20° desde el entorno $\text{C}\Phi$, pero con incrementos

no tan altos como en los entornos sin Cl, indicándonos que el Cl ejerce una fuerza que disminuye las pendientes de los incrementos.

En las estructuras S13 y S14 existen dos tipos de parejas las AlOHAl y las MgOHAl que se encuentran en los siguientes entornos: la AlOHAl se localiza en los entornos $\Phi\Phi/\Phi\text{Al}$ y la MgOHAl en los entornos $\text{ClAl}/\text{Cl}\Phi$ (ver Tabla 5.5.5). La geometría que muestran la pareja AlOHAl en S13 tiene la distancia OH más larga en el entorno afectado por la sustitución tetraédrica, también la interacción puente de hidrógeno es más fuerte en este entorno y se localiza sobre uno de los oxígenos apicales y el ángulo ρ aumenta en el entorno ΦAl . En la estructura S14 la distancia de enlace OH permanece constante en los dos entornos, el ángulo de declinación se incrementa en el entorno ΦAl , mientras que la distancia no enlazada disminuye en el entorno $\Phi\Phi$, probablemente este efecto sea ocasionado por el radio iónico mayor que presenta el Cl, en este caso el Ca^{2+} .

Por otro lado las parejas MgOHAl presentan un comportamiento un tanto irregular a las anteriores, en la S13 la distancia OH incrementa su valor en el entorno ClAl , el ángulo se incrementa en el entorno $\text{Cl}\Phi$ y la distancia no enlazada es similar en ambos entornos. La estructura S14 tiene la distancia $d(\text{OH})$ de enlace más larga en el entorno $\text{Cl}\Phi$, los otros parámetros son similares en ambos entornos.

Las estructuras S3 y S9 tienen la peculiaridad de que el entorno $\text{Cl}\Phi$ es constante en todas las configuraciones. En la configuración *meta*, encontramos al grupo MgOHAl. En la configuración *orto*, encontramos dos grupos MgOHMg y AlOHAl. Las distancias OH de las parejas no substituidas son las más largas, acortándose al introducir uno o dos Mg^{2+} . Los ángulos de declinación son semejantes en los tres grupos. Las distancias H...O son más cortas en las parejas no substituidas o sea en las que tienen distancias OH más largas. Estos puentes de hidrógeno se refiere a los oxígenos apicales ver Tabla 5.5.6.

La estructura S15 tiene la misma composición que la S3 y S9, sin embargo, hay dos entornos ($\text{Cl}\Phi$, $\Phi\Phi$) debido a que hay un solo Cl por celdilla unidad. La geometría de los grupos OH en la pareja MgOHAl (*meta*) del entorno $\text{Cl}\Phi$ es similar al de las parejas encontradas en la S3/S9. En la distribución *orto* las parejas MgOHMg tiene la

distancia de enlace OH ligeramente más larga que en la S3/S9_{orto}, por otro lado el ángulo ρ y la distancia no enlazada (H...O) son más pequeños. En el entorno $\Phi\Phi$ las parejas son: MgOHAl (*meta*) y AlOHAl (*orto*). El grupo con cationes no substituidos AlOHAl presenta la distancia OH más larga y la H...O más corta. Al introducir un Mg^{2+} se acorta la distancia OH y se alarga H...O, ocurriendo lo mismo en el entorno $CI\Phi$. Sin embargo, el ángulo de declinación no presenta un comportamiento normal.

Las estructuras S4 y S10 presentan dos entornos $CI\Phi$, $\Phi\Phi$ y dos tipos de parejas MgOHAl y AlOHAl, sobre cada entorno respectivamente. En ambas, los parámetros geométricos son similares. En el entorno $\Phi\Phi$, únicamente tenemos la pareja sin substitución con geometría similar en ambas muestras. Al introducir un Mg^{2+} y el CI, la distancia OH se acorta, los ángulos ρ bajan un poco y la distancia H...O se alarga, presentando un comportamiento normal con la substitución y el CI; sin embargo, la variación del ángulo de declinación es pequeña.

Los parámetros geométricos de los grupos OH de las estructuras S5/S11 dependen del tipo de parejas localizadas en las dos configuraciones: *meta* y *orto* y de los dos entornos $CI\Phi$ y $\Phi\Phi$. En el entorno $\Phi\Phi$ /*meta* al introducir un Fe^{3+} como substituyente (FeOHMg) se alarga la distancia OH, respecto del grupo AlOHAl $\Phi\Phi$ /*orto*, como ya hemos visto en otros casos, el ángulo de declinación no varía prácticamente y la distancia H...O disminuye. Sin embargo, el ángulo de declinación debería adoptar menores valores, de acuerdo al comportamiento del polimorfo “vacante en *trans*”. Al pasar al entorno $CI\Phi$ encontramos los grupos MgOHAl/*meta* y FeOHMg/*orto* y que el Mg^{2+} acorta la distancia OH desde 0.985 a 0.978 Å, permaneciendo los ángulos de declinación aproximadamente iguales, y el efecto que ejerce el Mg^{2+} en la FeOHMg con respecto a FeOHAl es acortar un poco la distancia OH y disminuir ligeramente el ángulo ρ y alargar H...O.

Las estructuras S16/S17 tienen substitución tetraédrica y octaédrica (Mg^{2+}) este exceso de carga se compensa con dos cationes Na^+/K^+ en la interlámina por celdilla unidad, con lo cual se generan dos tipos de entornos: $CI\Phi$, $CIAl$ y hay dos tipos de parejas: MgOHAl, AlOHAl. En el entorno $CI\Phi$, al introducir Mg^{2+} como substituyente se acorta la distancia OH y se alarga la distancia H...O permaneciendo valores similares

de los ángulos ρ . Al pasar al entorno **CIAl** aumentan los ángulos de declinación, pero no tanto como lo hacen en otros ejemplos.

Tabla 5.5.2.- Distancias de enlace OH, no enlazadas (OH...O) y ángulos ρ en diferentes entornos, “vacante en *cis*”.

| | | ΦAl | | | $\Phi\Phi$ | | |
|---------------------------|---------------|-----------------|------------|-------------------|---------------|------------|-------------------|
| <i>Muestra</i> | <i>Pareja</i> | <i>dOH(Å)</i> | ρ (°) | <i>H...O(Å)</i> | <i>dOH(Å)</i> | ρ (°) | <i>H...O(Å)</i> |
| <i>S_{1T1}</i> | AlOHAl | 0.988 | 41.5 | 2.02 _b | 0.979 | 16.5 | 2.64 _b |
| <i>S_{7T1}</i> | AlOHAl | 0.988 | 42.5 | 2.07 _b | 0.979 | 17.2 | 2.65 _b |
| <i>S_{2 orto}</i> | AlOHAl | 0.989 | 42.1 | 1.98 _b | 0.979 | 16.2 | 2.63 _b |
| <i>S_{2 para}</i> | FeOHAl | 0.990 | 37.7 | 2.01 _b | 0.985 | -1.8 | 2.58 _a |
| <i>S_{8 orto}</i> | AlOHAl | 0.990 | 40.3 | 1.96 _b | 0.980 | 10.2 | 2.65 _a |
| <i>S_{8 para}</i> | FeOHAl | 0.990 | 37.6 | 2.05 _a | 0.985 | -1.1 | 2.55 _a |
| <i>S₆</i> | AlOHAl | 0.988 | 41.3 | 2.02 _b | 0.980 | 15.5 | 2.64 _b |
| <i>S₁₂</i> | AlOHAl | 0.987 | 41.4 | 2.07 _b | 0.979 | 12.9 | 2.66 _a |
| <i>S₁₃</i> | AlOHAl | 0.991 | 18.4 | 2.17 _a | 0.983 | 11.3 | 2.46 _a |
| <i>S₁₄</i> | AlOHAl | 0.985 | 18.7 | 2.43 _b | 0.985 | 6.0 | 2.35 _a |
| | | CIAl | | | CIΦ | | |
| <i>Muestra</i> | <i>Pareja</i> | <i>dOH(Å)</i> | ρ (°) | <i>H...O(Å)</i> | <i>dOH(Å)</i> | ρ (°) | <i>H...O(Å)</i> |
| <i>S_{1T2}</i> | AlOHAl | 0.979 | 20.1 | 2.47 _b | 0.979 | 11.5 | 2.55 _b |
| <i>S_{7T2}</i> | AlOHAl | 0.978 | 21.7 | 2.50 _b | 0.979 | 9.3 | 2.59 _b |
| <i>S_{2 orto}</i> | FeOHFe | 0.986 | 5.2 | 2.56 _a | 0.986 | -4.2 | 2.55 _a |
| <i>S_{2 para}</i> | FeOHAl | 0.983 | 12.5 | 2.54 _a | 0.985 | -2.6 | 2.45 _a |
| <i>S_{8 orto}</i> | FeOHFe | 0.986 | 4.1 | 2.57 _a | 0.986 | 5.5 | 2.55 _a |
| <i>S_{8 para}</i> | FeOHAl | 0.984 | 17.0 | 2.57 _a | 0.987 | -3.4 | 2.49 _a |
| <i>S₆</i> | FeOHAl | 0.981 | 13.5 | 2.57 _b | 0.983 | 3.1 | 2.59 _a |
| <i>S₁₂</i> | FeOHAl | 0.982 | 15.0 | 2.58 _b | 0.983 | 2.1 | 2.52 _a |
| <i>S₁₃</i> | MgOHAl | 0.979 | 4.1 | 2.63 _a | 0.976 | 12.2 | 2.64 _b |
| <i>S₁₄</i> | MgOHAl | 0.978 | 5.3 | 2.63 _a | 0.980 | 2.5 | 2.62 _a |

b como subíndice indica oxígenos basales y **a** apicales de la capa tetraédrica.

Tabla 5.5.6.- Distancias de enlace OH, no enlazadas (OH...O) y ángulos ρ en diferentes entornos, vacante en *cis*.

| CIΦ | | | | |
|----------------------------|---------------|---------------|--------------|-------------------|
| <i>Muestra</i> | <i>Pareja</i> | <i>dOH(Å)</i> | <i>ρ (°)</i> | <i>H...O(Å)</i> |
| <i>S_{3 meta}</i> | MgOHAl | 0.981 | 4.7 | 2.44 _a |
| <i>S_{3 orto}</i> | MgOHMg | 0.978 | 5.6 | 2.59 _b |
| <i>S_{3 orto}</i> | AlOHAl | 0.988 | 5.6 | 2.28 _a |
| <i>S_{9 meta}</i> | MgOHAl | 0.981 | 4.2 | 2.49 _a |
| <i>S_{9 orto}</i> | MgOHMg | 0.979 | 1.9 | 2.61 _a |
| <i>S_{9 orto}</i> | AlOHAl | 0.988 | 6.1 | 2.28 _a |
| <i>S₄</i> | MgOHAl | 0.978 | 8.4 | 2.65 _a |
| <i>S₁₀</i> | MgOHAl | 0.978 | 7.2 | 2.66 _a |
| <i>S_{5 meta}</i> | MgOHAl | 0.978 | 8.0 | 2.63 _a |
| <i>S_{5 orto}</i> | FeOHMg | 0.985 | 4.0 | 2.50 _a |
| <i>S_{11 meta}</i> | MgOHAl | 0.979 | 7.5 | 2.70 _a |
| <i>S_{11 orto}</i> | FeOHMg | 0.985 | 3.4 | 2.51 _a |
| <i>S_{15 meta}</i> | MgOHAl | 0.982 | -6.3 | 2.41 _a |
| <i>S_{15 orto}</i> | MgOHMg | 0.980 | 2.9 | 2.51 _a |
| <i>S₁₆</i> | MgOHAl | 0.977 | 9.6 | 2.72 _a |
| <i>S₁₆</i> | AlOHAl | 0.986 | 5.0 | 2.37 _a |
| <i>S₁₇</i> | MgOHAl | 0.977 | 11.1 | 2.58 _b |
| <i>S₁₇</i> | AlOHAl | 0.986 | 5.1 | 2.33 _a |
| ΦΦ | | | | |
| <i>Muestra</i> | <i>Pareja</i> | <i>dOH(Å)</i> | <i>ρ (°)</i> | <i>H...O(Å)</i> |
| <i>S₄</i> | AlOHAl | 0.982 | 9.35 | 2.40 _a |
| <i>S₁₀</i> | AlOHAl | 0.983 | 9.00 | 2.41 _a |
| <i>S_{5 meta}</i> | FeOHAl | 0.988 | 7.7 | 2.28 _a |
| <i>S_{5 orto}</i> | AlOHAl | 0.985 | 7.6 | 2.34 _a |
| <i>S_{11 meta}</i> | FeOHAl | 0.986 | 7.6 | 2.29 _a |
| <i>S_{11 orto}</i> | AlOHAl | 0.985 | 7.9 | 2.38 _a |
| <i>S_{15 meta}</i> | MgOHAl | 0.980 | 5.6 | 2.48 _a |
| <i>S_{15 orto}</i> | AlOHAl | 0.988 | 5.9 | 2.32 _a |

| CIAI | | | | |
|-----------------------|---------------|---------------|--------------|-------------------|
| <i>Muestra</i> | <i>Pareja</i> | <i>dOH(Å)</i> | <i>ρ (°)</i> | <i>H...O(Å)</i> |
| <i>S₁₆</i> | MgOHAl | 0.977 | 9.7 | 2.67 _b |
| <i>S₁₆</i> | AlOHAl | 0.986 | 12.1 | 2.44 _a |
| <i>S₁₇</i> | MgOHAl | 0.977 | 14.7 | 2.51 _b |
| <i>S₁₇</i> | AlOHAl | 0.986 | 11.7 | 2.39 _a |

b como subíndice indica oxígenos basales y **a** apicales de la capa tetraédrica.

5.5.2.1.- Relaciones de los parámetros geométricos de los grupos OH en los distintos entornos de las estructuras con vacante en *cis*

Como ya vimos en las estructuras “vacante en *trans*”, los parámetros entre sí muestran una cierta tendencia, esto se observa principalmente en la disminución del ángulo de declinación con el incremento de la distancia de enlace OH y la sustitución. De manera general estas relaciones tienen una gran dispersión, por lo que se ha analizado el comportamiento de cada grupo MOHM’ en cada uno de los entornos. No todas las parejas MOHM’ se presentan en todos los entornos ya que dependiendo de la población será analizado el grupo MOHM’ con el entorno correspondiente.

d) Entorno vacío-vacío (ΦΦ)

En este entorno el grupo con mayor población es: AlOHAl, que además es el entorno con la mayor población de éstas parejas. En la Figura 5.5.8 se observa la tendencia en la disminución del ángulo de declinación cuando aumenta la distancia OH. En las parejas AlOHAl vemos que el máximo valor en la distancia OH corresponde a la muestra S15 en la cual existen 2Mg²⁺ octaédricos. Los valores intermedios los presentan las estructuras que tienen Mg²⁺ con valores que oscilan entre 0.982 a 0.985 Å. El resto de muestras no poseen Mg²⁺ octaédrico y corresponden a muestras férricas / ^{IV}Al (S2/S8, S6/S12) y aluminicas (S1/S7), con valores que van de 0.979 a 0.980 Å. Se podría decir que el incremento y la

disminución en la distancia de enlace OH podrían estar relacionadas con la sustitución en la estructura, como muestra la relación representada en la Figura 5.5.8.

e) Entorno CI-vacío (CI Φ)

Los grupos con más población en este entorno son: AlOHAl, FeOHAl y MgOHAl, en la Figura 5.5.9 se ve que, en general, la tendencia cuando baja el ángulo de declinación aumenta la distancia OH. En las parejas AlOHAl, existe cierta tendencia en el incremento de la distancia OH con el incremento en el número de sustituyentes en la capa octaédrica. Con lo cual la distancia OH más corta corresponde a la estructura S1/S7 en la que sólo hay sustitución tetraédrica (0.979 Å). En 0.986 Å se encuentran las estructuras que tienen un Mg²⁺ en la capa octaédrica y un ^{IV}Al (S16/S17). Las muestras con dos sustituyentes octaédricos tienen valores de 0.988 Å (S3/S9). Sin embargo, el ángulo ρ tiene el menor valor con las muestras de un sustituyente. Al igual que las parejas del entorno anterior, se podría decir que existe una cierta tendencia entre el incremento en la distancia de enlace OH, la disminución del ángulo ρ y el número de Mg²⁺ en la estructura

En el grupo FeOHAl la tendencia del incremento de la distancia OH respecto del número de sustituyentes, también se observa en este grupo. A diferencia del anterior grupo, las estructuras tienen sustituciones de Fe³⁺ en la capa octaédrica, por lo tanto las distancias más largas y los ángulos más pequeños corresponden a estructuras con dos Fe³⁺ (0.985 a 0.987 Å) y las muestras con un Fe³⁺ tienen distancias OH de 0.983 Å.

En el grupo MgOHAl la característica de las muestras de este entorno está en la sustitución de la capa octaédrica, ya que todas las muestras tienen por lo menos un Mg²⁺. Al igual que en los entornos anteriores se mantiene la tendencia del incremento de la distancia OH y la disminución de ρ respecto del número de sustituyentes octaédricos. El intervalo para las muestras monosustituidas es de 0.976 a 0.980 Å y de las disustituidas 0.981 a 0.982 Å.

f) Entorno CI-Aluminio (CIAI)

En este entorno sólo se encuentran dos grupos con población suficiente para ser estudiada, AIOHAI y MgOHAI. En la Figura 5.5.10 se observa que se mantiene la tendencia en la disminución del ángulo ρ al incrementar la distancia de enlace OH. El grupo AIOHAI, tiene un comportamiento similar al de los otros entornos, ya que también se aprecia una tendencia directa del incremento en la distancia de enlace OH y disminución de ρ con el número de Mg^{2+} en la estructura. Así, las estructuras sin magnesio octaédricos (S1 y S7) tienen los ángulos más grandes y las distancias OH más cortas entre 0.978 a 0.979 Å. Mientras que, las que presentan un Mg^{2+} tienen el ángulo más corto y la distancia más larga (0.986 Å).

En el grupo MgOHAI las estructuras son homogéneas ya que todas presentan un Mg^{2+} octaédrico. Se mantiene la tendencia en la disminución de ρ al incrementar la distancia OH. Sin embargo, en este grupo no podemos hablar de la relación con el número de sustituyentes debido a que la composición de las estructuras es similar. Además, los intervalos entre las muestras son pequeños.

Los mismos grupos MOHM' de las mismas muestras en diferentes entornos muestran valores de $d(OH)$ semejantes, sin embargo, el ángulo ρ es distinto. Este comportamiento es normal, ya que el ángulo de declinación es más influenciado por el entorno estructural y químico lejanos que la distancia OH, coordinada con constantes de fuerza mucho mayores. El hecho de que en muchos casos aparezcan números crecientes de sustituyentes en la capa octaédrica a igualdad de grupos MOHM', y entorno constante cuando tiende a aumentar distancia OH y disminuir ρ parece indicarnos un efecto a más largo alcance por el entorno del sustituyente en la capa octaédrica.

Muchas de las muestras con la misma sustitución y distinto CI, los grupos MOHM', en entornos constantes aparecen a distinto ρ pero a la misma distancia OH, indicándonos la nula influencia que tiene la naturaleza del CI sobre $d(OH)$ y lo poco significativo sobre ρ , si bien en algún caso aparecen algunos resultados discrepantes.

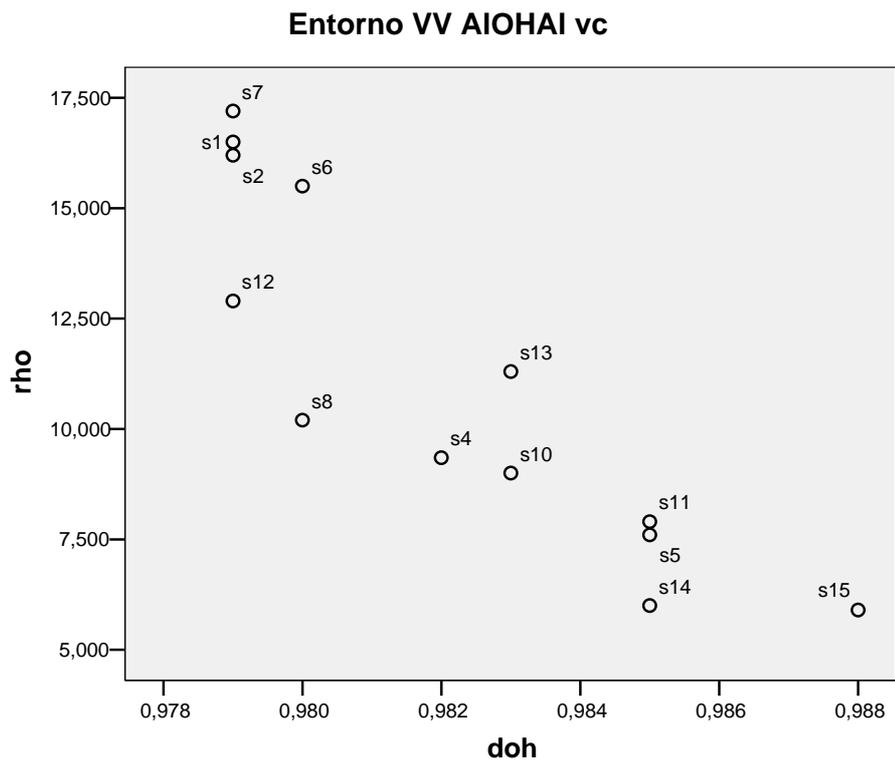


Figura 5.5.8 Comportamiento de ρ (°) respecto a la distancia de enlace (Å) OH de las parejas AlHOAl en el entorno $\Phi\Phi$.

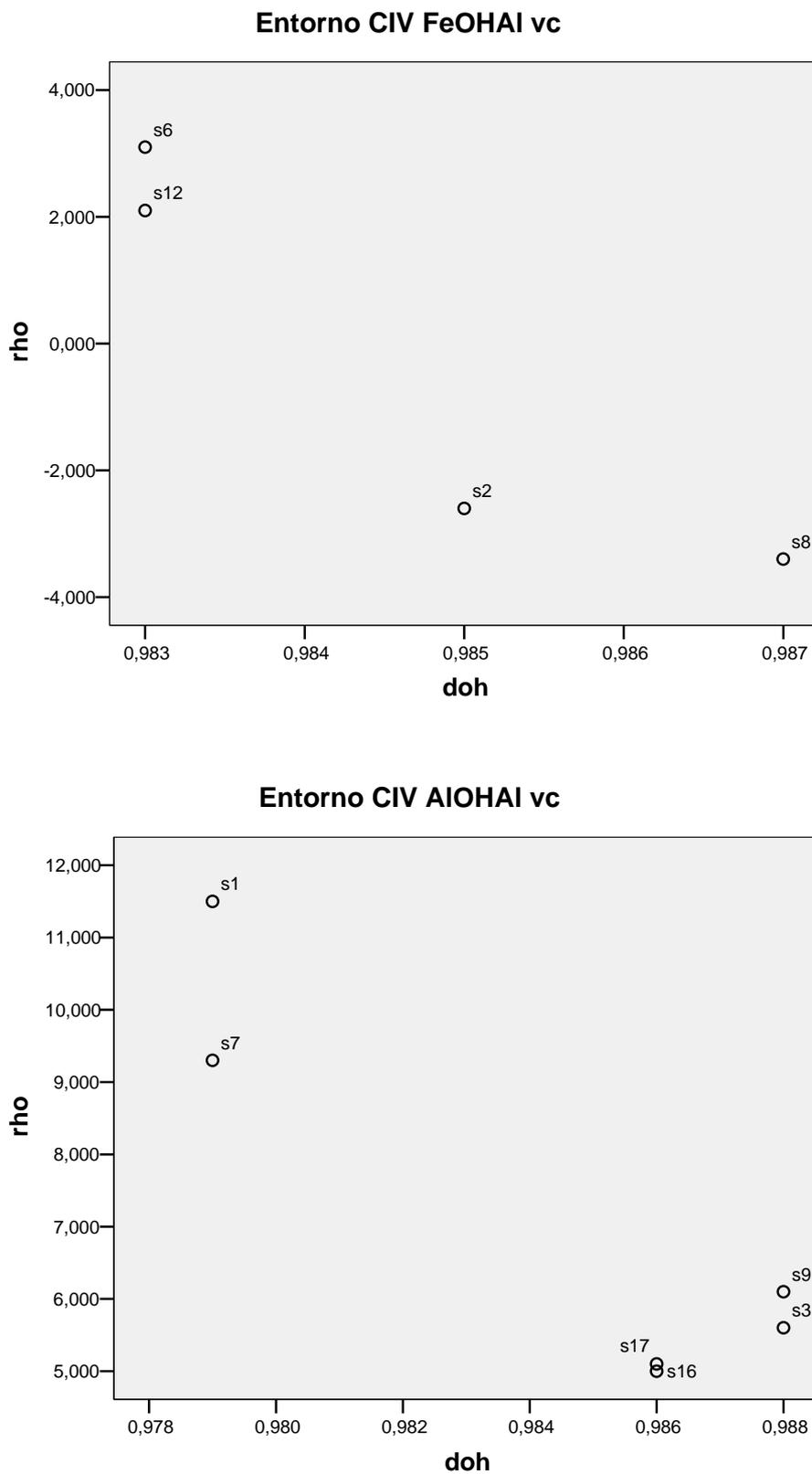


Figura 5.5.9 Comportamiento de ρ (°) respecto a la distancia de enlace (Å) OH de las parejas FeOHAI, AlOHAI en el entorno CIV.

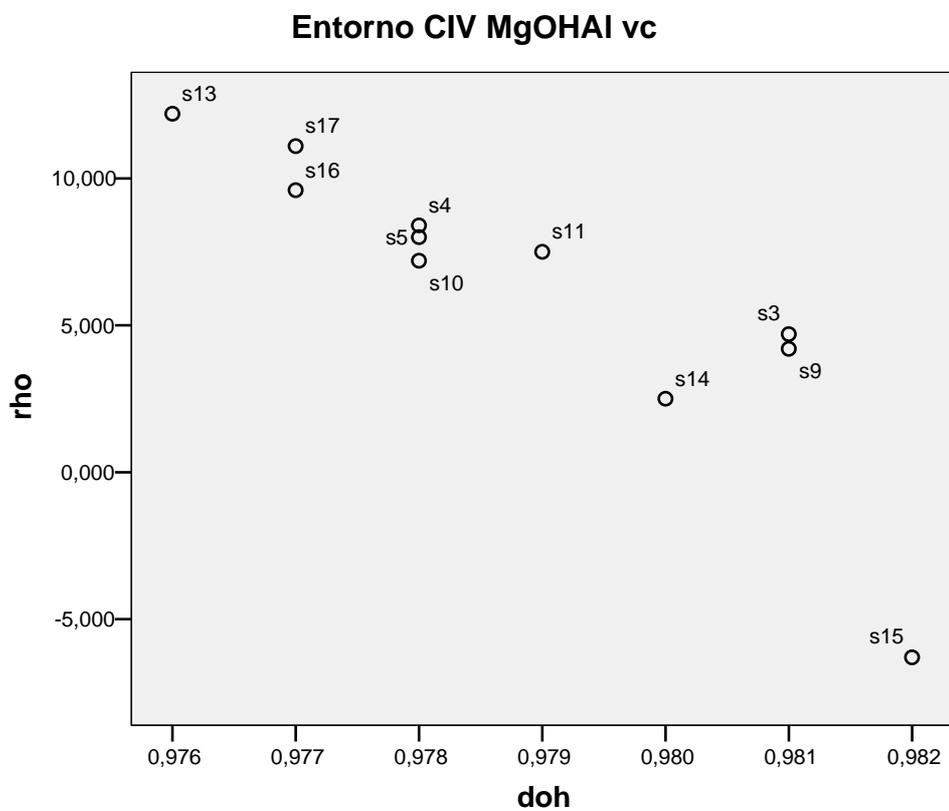


Figura 5.5.9 Comportamiento de ρ ($^{\circ}$) respecto a la distancia de enlace (\AA) OH de las parejas MgHOAI en el entorno CIV.

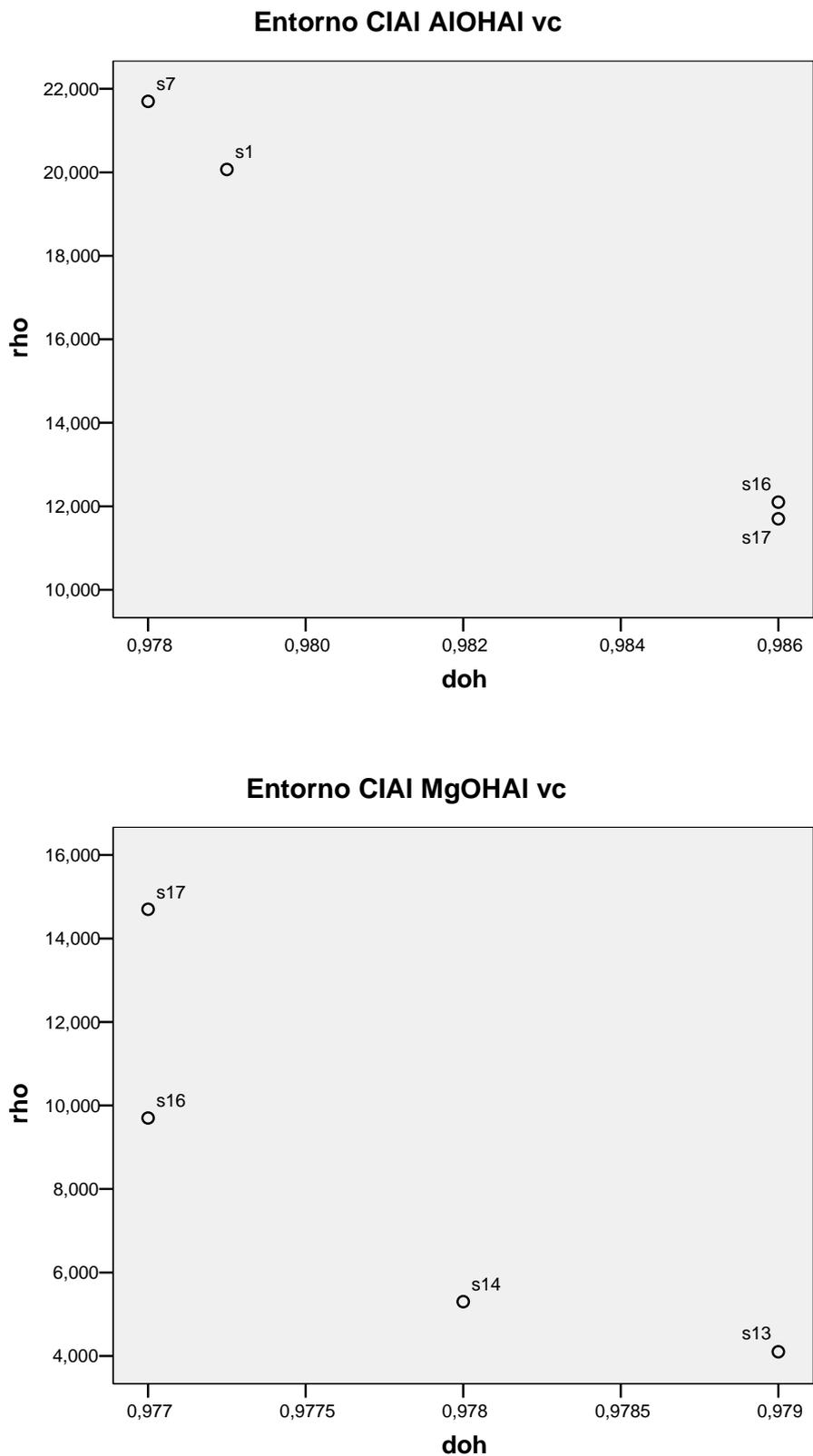


Figura 5.5.10 Comportamiento de ρ ($^\circ$) respecto a la distancia de enlace (Å) OH de las parejas AlOHAl y MgHOAl en el entorno CIAI.

5.5.3.- Diferencias de los grupos OH en los polimorfos “vacante en *cis* y en *trans*”

En general los parámetros geométricos relacionados con los grupos OH son similares en las dos configuraciones “vacante en *cis*” y “vacante en *trans*”. Estos parámetros están en función del tipo de sustitución isomórfica. En general no se han encontrado diferencias significativas entre los polimorfos vacante en *cis* y *trans*.

El efecto del Fe^{3+} en la distancia OH se aprecia en la Figura 5.5.11 y Figura 5.5.12 que muestra la variación de la distancia de enlace OH al incrementar el número de Fe^{3+} presentes en las diferentes estructuras. Ambos tipos de configuración *cis/trans* presentan la misma tendencia. Sin embargo, el incremento es mayor en las estructuras con vacante en *trans*. La tendencia entre las estructuras con Na^+ y K^+ en la interlamina es similar.

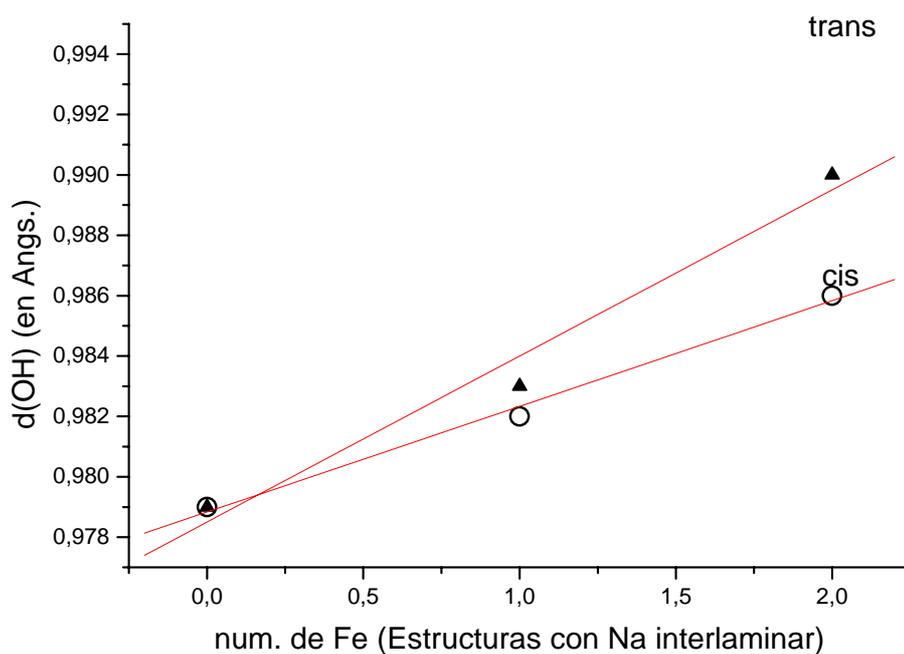


Figura 5.5.11 Incremento en la distancia OH respecto del número de Fe^{3+} (*cis/trans*) estructuras con Na^+ en la interlamina.

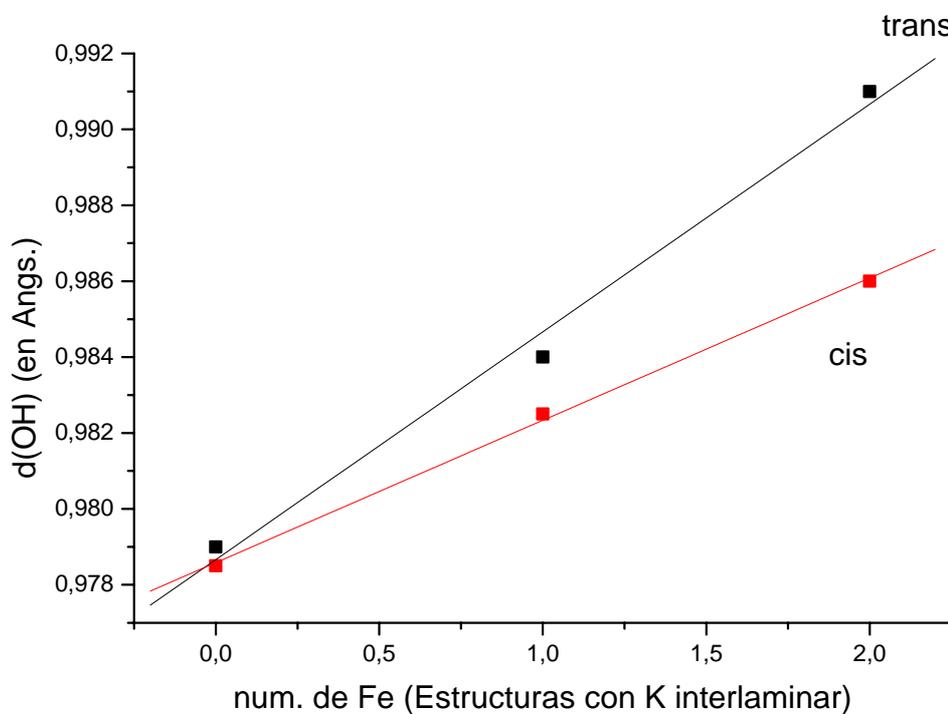


Figura 5.5.12 Incremento en la distancia OH respecto del número de Fe^{3+} (*cis/trans*) estructuras con K^+ en la interlamina.

5.6.-PROPIEDADES VIBRACIONALES DE FILOSILICATOS DIOCTAÉDRICOS 2:1

Experimentalmente la estructura de estos minerales se ha estudiado mediante difracción de rayos X, encontrándose una gran dificultad en la detección de los **hidrógenos** de los grupos OH. También se han realizado estudios de IR en muestras de muscovita^{37, 38, 39, 40} y cálculos electrostáticos,⁴¹ Todos sugieren que la orientación de los grupos OH es sensible a la estructura de la lámina octaédrica. Además, en este trabajo los cálculos mecano-cuánticos nos confirman este hecho. Sabemos que los grupos OH juegan un papel importante en la reactividad de estos minerales, en las interacciones con moléculas de agua y cationes, además de la importancia en los procesos de adsorción, disolución de minerales y en las reacciones de deshidroxilación de estos minerales.

Los métodos de espectroscopia determinan indirectamente el ordenamiento catiónico a corto alcance, sin embargo, es difícil obtener una identificación cuantitativa a mayor alcance de la distribución catiónica. Con los métodos de espectroscopia IR y Raman se han detectado las bandas correspondientes a los grupos OH que dan información sobre las posiciones de los cationes octaédricos y tetraédricos. Esto es muy útil ya que nos permite caracterizar el grado de orden/desorden del sistema. En las vibraciones estudiadas mediante espectroscopia IR, las frecuencias de vibración se ven influenciadas por las masas de los átomos, la fortaleza, naturaleza y las longitudes de enlace y el entorno y geometría de la estructura³⁸.

Dado que la espectroscopia IR es sensible al entorno del grupo molecular, se han diferenciado vibraciones estructurales de los grupos OH de la estructura cristalina y vibraciones características de los OH de las moléculas de agua que se encuentran en el espacio interlamina de esmectitas. Las vibraciones OH estructurales son las siguientes: vibraciones de tensión de enlace $\nu(\text{OH})$, que oscilan entre $3700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ^{42, 39} y las vibraciones de deformación en el plano $\delta(\text{OH})$, que van de $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ²². Las vibraciones de deformación fuera del plano $\gamma(\text{OH})$ no se han detectado hasta el momento a nivel experimental por coincidir con las vibraciones SiO que se encuentran siempre en este tipo de minerales.

El efecto de la sustitución isomórfica sobre las vibraciones OH estructurales se analizó a través de las propiedades vibracionales de los grupos OH utilizando métodos experimentales²¹ y teóricos^{30, 43, 36}. Los modos vibracionales que se presentan en este trabajo se comparan con los datos experimentales^{37, 38, 39, 21, 40} y con cálculos ab initio previos realizados en este tipo de minerales^{30, 43, 36}.

5.6.1.-FRECUENCIAS OH EN LAS CONFIGURACIONES "VACANTE EN *TRANS*"

La sustitución isomórfica se manifiesta en el espectro IR de los grupos OH mediante la influencia de los cationes primeros vecinos sobre la frecuencia de la banda de tensión (ν), de deformación en el plano (δ) y de deformación fuera del plano (γ). La bibliografía de la espectroscopia IR nos suministra datos experimentales para las bandas AlOHAl, FeOHFe, etc. (ver Tabla 5.6.1).

Las frecuencias de tensión OH calculadas por nosotros se separan perfectamente del resto de las tensiones de la celdilla unidad, pudiendo distinguirse claramente de las otras a frecuencias semejantes. Para iniciar esta sección podemos partir de las bandas AlOHAl de la pirofilita que no posee sustitución isomórfica alguna, la frecuencia de tensión se localiza a 3655 cm^{-1} algo más baja que la experimental (3675 cm^{-1} ^{38, 39}). Además las bandas de AlOHAl calculadas en los polimorfos vacante en *trans* se encuentran en un rango de 3580 a 3674 cm^{-1} (ver Tabla 5.6.1) que concuerdan con las experimentales encontradas en micas por diversos autores en un rango más estrecho ($3620 - 3658\text{ cm}^{-1}$) que el encontrado en este trabajo. La dispersión de nuestros valores se debe a la variedad de compuestos y a los distintos entornos sobre los que se localizan estos grupos, mientras que los valores experimentales están promediados por el orden/desorden y los distintos entornos de los cristales de las muestras reales.

Tabla 5.6.1.- Frecuencias de tensión $\nu(\text{OH})$ en cm^{-1} , estructuras con vacante en *trans*.

| Parejas | $\nu(\text{OH})_{\text{mínimo}}$ | $\nu(\text{OH})_{\text{máximo}}$ | $\nu(\text{OH})_{\text{media}}^1$ | σ^2 | Número ³ | Experimental |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------|---------------------|--------------------------------------|
| Al/Al _{piro} | 3655 | 3655 | 3655 | | | 3675 ^a |
| Al/Al | 3580 | 3674 | 3623 | 24 | 31 | 3620 ^a -3658 ^b |
| Fe/Fe | 3467 | 3489 | 3482 | 10 | 4 | 3533-3538 ^b |
| Mg/Mg | 3629 | 3706 | 3663 | 39 | 3 | 3580-3585 ^b |
| Fe/Al | 3525 | 3657 | 3579 | 43 | 14 | 3571 ^b -3647 ^a |
| Mg/Al | 3592 | 3724 | 3669 | 38 | 16 | 3601 ^b -3687 ^a |
| Fe/Mg | 3562 | 3563 | 3563 | 0.71 | 2 | 3559 ^b |

¹ Valores medios

² Desviación típica estándar

³ Número de muestras

^a Farmer (1974) ³⁸
^b micas (Besson 1997) ³⁹

No obstante, las frecuencias más numerosas (ver Figura 5.6.1) se encuentran en el intervalo de 3600 a 3660 cm^{-1} que está algo más de acuerdo con el valor experimental.

Por otra parte, las frecuencias de tensión OH de los grupos FeOHFe presentan unos valores calculados más bajos que los anteriores, aproximadamente 141 cm^{-1} en el valor promedio (ver Tabla 5.6.1). Los valores experimentales entre 3533 y 3538 cm^{-1} en micas (Besson 1997) ³⁹ también son más bajos que los del grupo anterior en 104 cm^{-1} y son más altos que los calculados en 54 cm^{-1} en los valores promedio que está de acuerdo con lo encontrado por Besson ³⁹. Ya que la valencia (Vedder) ³⁷ de los Fe^{3+} es la misma que los Al^{3+} de los grupos anteriores, la menor frecuencia de las bandas de tensión de los grupos OH con parejas de Fe^{3+} podría deberse a la distinta masa de los átomos de Fe^{3+} que deben actuar disminuyendo la frecuencia, si bien en un orden distinto a la que lo hace la del propio grupo OH.

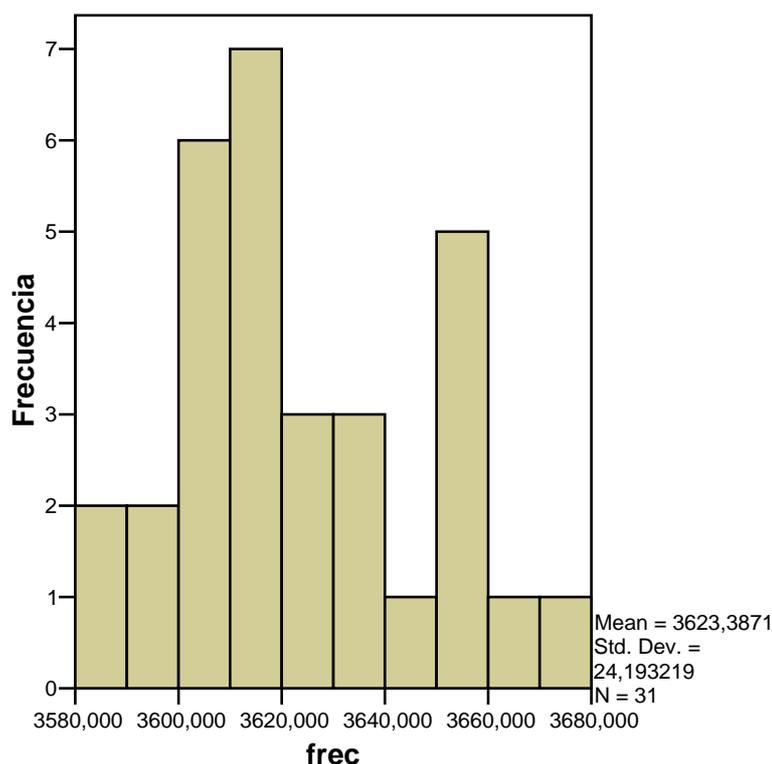


Figura 5.6.1 Histograma de las frecuencias de tensión (cm^{-1}) AIOHAl.

Las frecuencias de tensión calculadas de los grupos de sustitución dicatiónica MgOHMg se presentan en el intervalo de $3629 - 3706 \text{ cm}^{-1}$, 80.5 cm^{-1} en el valor promedio por encima de los valores experimentales de $3580 - 3585 \text{ cm}^{-1}$ en minerales tipo mica³⁹. Las experimentales se presentan con valores intermedios entre las frecuencias AIOHAl y FeOHFe, y los calculados se presentan como las más altas. La mayor discrepancia entre los valores experimentales y teóricos de este grupo podría ser debida a la alta carga negativa que se introduce en el modelo de celda unidad y de condiciones periódicas, mientras que en la naturaleza existe poca probabilidad de encontrar estos grupos, estando diluidos entre otros de menor carga, y la alta carga que generan debe de estar mucho más difuminada en la estructura. Esta elevada carga negativa en la estructura octaédrica de nuestro modelo podría localizarse parcialmente en los grupos OH, haciéndolos más fuertes y con más tensión de enlace, de tal manera que encontramos una frecuencia más alta.

En las parejas FeOHAl las frecuencias de tensión se localizan entre 3525 y 3657 cm^{-1} , y con respecto al valor experimental, el valor medio se encuentra dentro del intervalo experimental, aunque, por debajo del experimental (30 cm^{-1}). Las frecuencias de esta

pareja están intermedias entre la AlOHAl y la FeOHFe, si bien estos valores son más próximos a los encontrados en las parejas AlOHAl. En la Figura 5.6.2. Se observa que un número importante de muestras presenta frecuencias entre 3520 y 3580 cm^{-1} , es decir en el rango más bajo de las frecuencias, y por lo tanto fuera del rango de las AlOHAl que se encuentra, según nuestros cálculos, a partir de 3580 cm^{-1} . Como decíamos la masa de dichos cationes debe pesar para disminuir sus frecuencias, sin embargo, su comportamiento no será lineal.

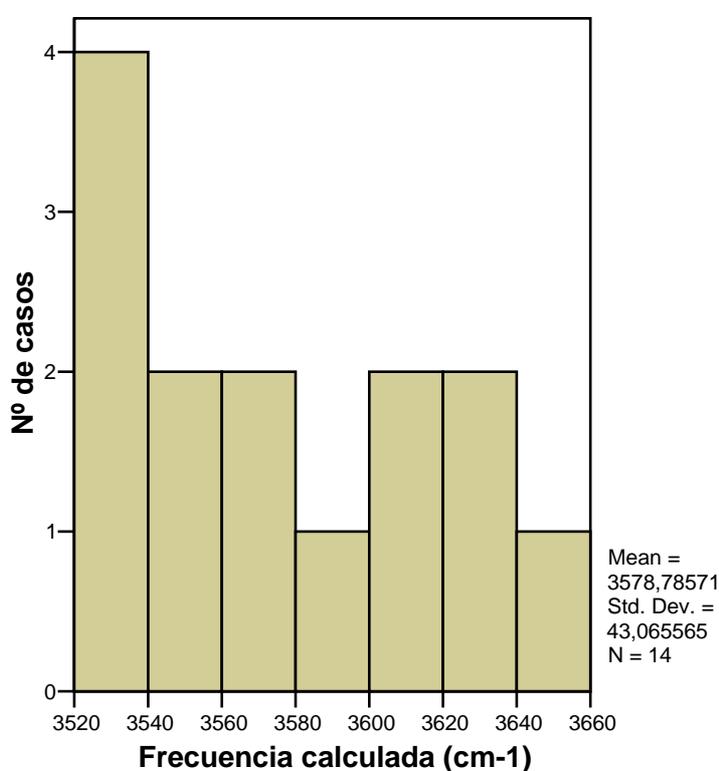


Figura 5.6.2 Histograma de las frecuencias de tensión (cm^{-1}) FeOHAl.

La siguiente pareja MgOHAl presenta también un rango de frecuencias entre 3592 – 3724 cm^{-1} , el experimental se encuentra entre 3601 – 3687 cm^{-1} , el valor está desviado 25 cm^{-1} por encima del promedio de los valores experimentales, como ha ocurrido con las frecuencias dicatiónicas magnésicas, y estos valores de frecuencias heterocatiónicas están más cercanos a las frecuencias MgOHMg. Sin duda el argumento

anterior de la carga por celdilla unidad puede que determine la desviación hacia valores altos.

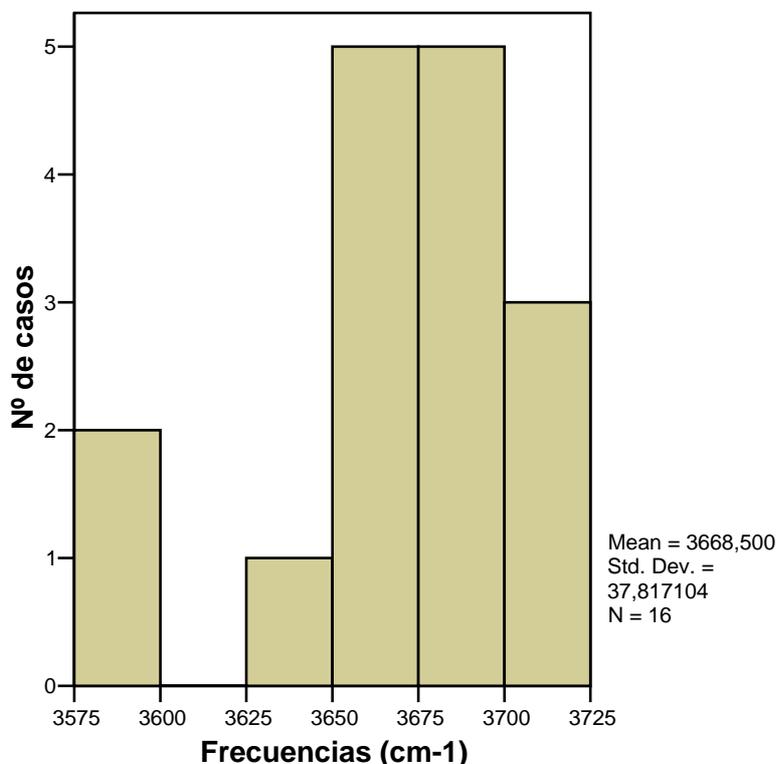


Figura 5.6.3 Histograma de las frecuencias de tensión (cm⁻¹) MgOHA1.

Además, los valores de las frecuencias de este grupo se localizan fundamentalmente a valores altos (Figura 5.6.3), más de acuerdo a los valores de las frecuencias MgOHMg.

Sólo presentamos dos valores de los grupos FeOHMg (3562 y 3563 cm⁻¹). Del mismo modo, en la literatura se encuentra un único valor experimental 3559 cm⁻¹, bastante próximo al calculado. Puede ser que la tendencia de las frecuencias con Mg²⁺ hacia valores altos y las de Fe³⁺ hacia valores bajos se compensen en este caso y de un valor muy próximo al experimental conocido.

Al comparar los valores promedio de $\nu(\text{OH})$ calculadas con las $\nu(\text{OH})$ experimentales se observa una buena relación lineal ($R=0.959$). En las Figuras 5.6.4 se muestra la relación lineal de las estructuras que tienen distintas sustituciones isomórficas. Sin embargo, la correlación lineal no tiene en cuenta el valor de las parejas MgOHMg ya que como lo mencionamos anteriormente las estructuras analizadas en este trabajo son modelos basados en celda unidad, con lo cual la concentración de las parejas MgOHMg es muy alta y los valores de estas frecuencias no representan valores reales.

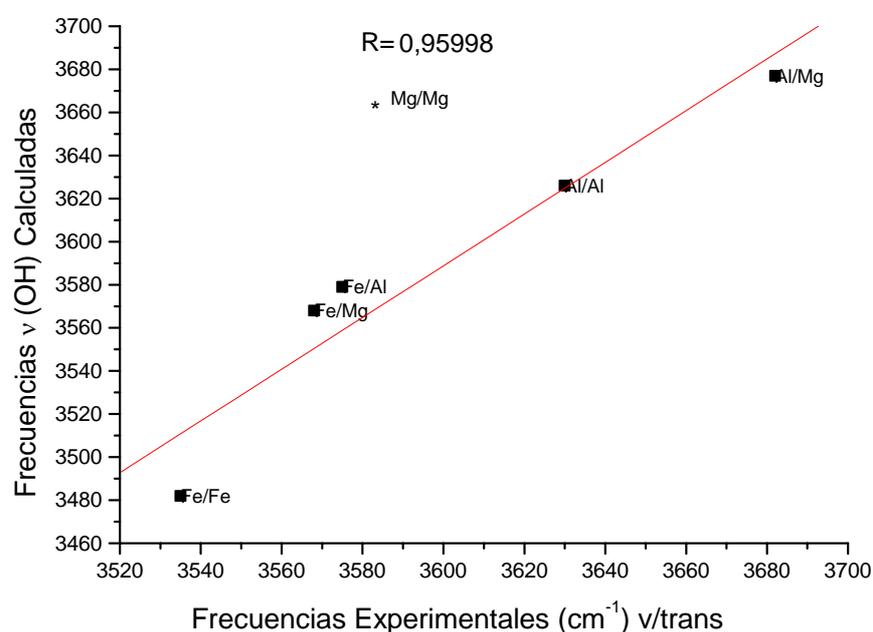


Figura 5.6.4 Relación lineal entre las frecuencias promedio calculadas $\nu(\text{OH})$ y las frecuencias experimentales $\nu(\text{OH})$ en las estructuras con distinta sustitución isomórfica con vacante en *trans*.

5.6.1.1- Frecuencias $\nu(\text{OH})$ y Parámetros Geométricos

Además de comparar las frecuencias calculadas con los valores experimentales, se analizan las distintas correlaciones con los parámetros geométricos que guardan una estrecha relación con los modos vibracionales (ángulo ρ , distancia de enlace OH e interacción puente de hidrógeno). Como se sabe, la frecuencia de las bandas de tensión es función de la constante de fuerza y de la masa reducida del grupo OH, sin embargo, también pueden correlacionarse con parámetros experimentales de la estructura del grupo OH y su entorno. Veamos la correlación existente entre la frecuencia de tensión y la distancia de enlace del grupo OH. En la Figura 5.6.5 se presentan las frecuencias en función de dicha distancia de enlace de todas las muestras *trans*. Se ve una pendiente negativa indicándonos que a mayor distancia de enlace menor frecuencia, relacionando la fuerza del enlace en su manifestación en la distancia de enlace con la frecuencia de tensión.

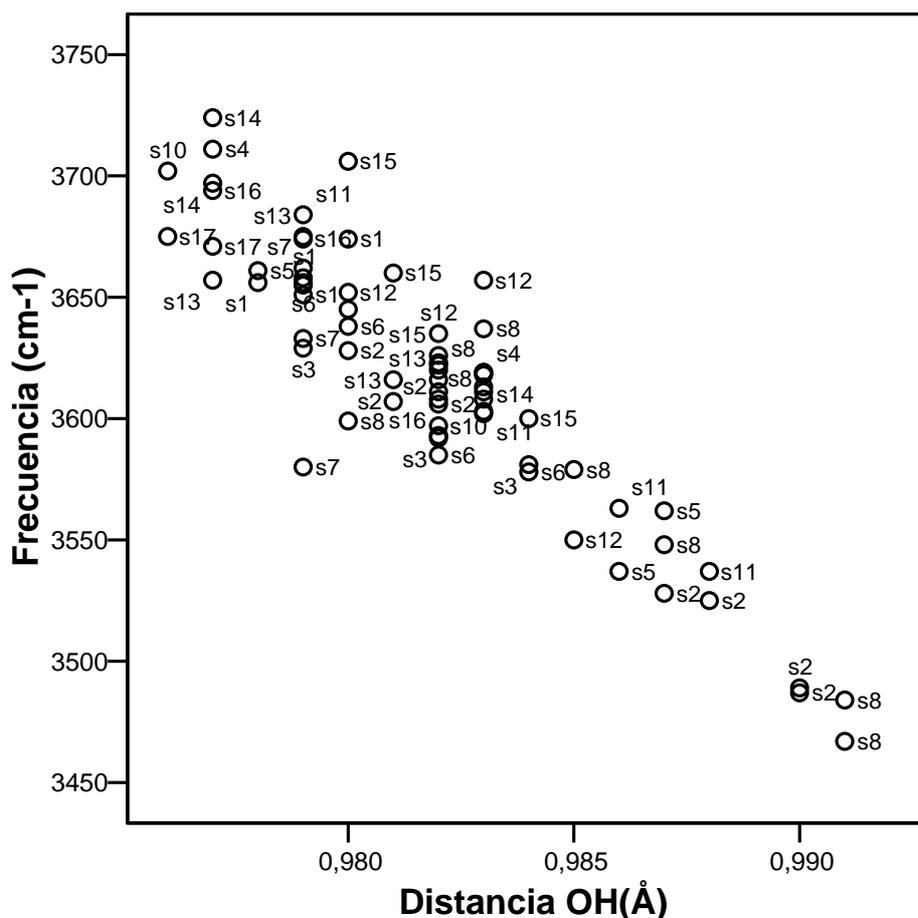


Figura 5.6.5 Frecuencias de tensión (cm^{-1}) vs distancia de enlace OH.

Naturalmente influyen otros factores, prueba de ello es la dispersión que obtenemos en la figura. Encontrando muchas muestras con la misma distancia de enlace y frecuencias distintas. Puede observarse una clara correlación, de tal manera que un análisis de regresión lineal nos suministra un coeficiente de correlación de $R = 0.919$. En la Figura 5.6.6 muestra la relación de las frecuencia de tensión de las parejas AIOHAl con la distancia de enlace OH, el coeficiente de correlación de $R = 0.919$, en dicha correlación se eliminaron tres frecuencias de las estructuras (S1, S7 y S8) ya que estas muestras presentan las máximas desviaciones. Como era de esperar la tendencia es similar al de la regresión anterior (Figura 5.6.5). La ecuación de ajuste indica que la pendiente es negativa, observada en el anterior caso. Respecto al resto de los parámetros geométricos (ángulo ρ , interacción puente de hidrógeno) no se ha encontrado correlación alguna.

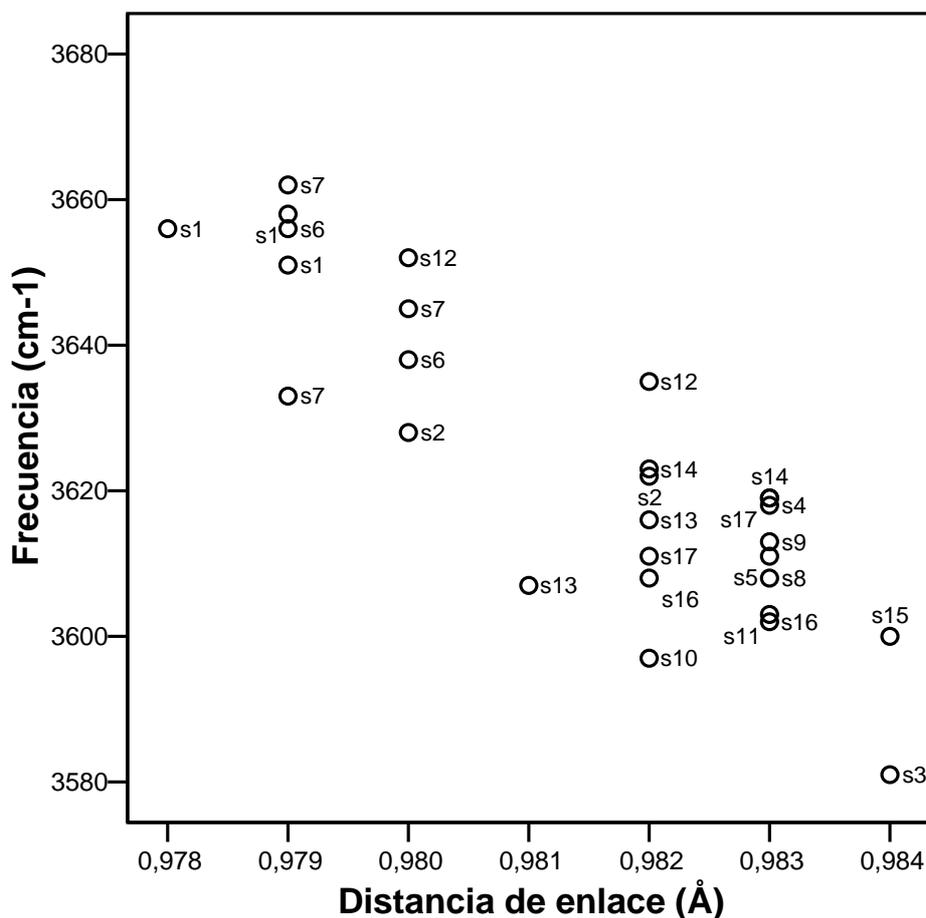


Figura 5.6.6 Frecuencias de tensión (cm^{-1}) AIOHAl vs distancia de enlace OH.

La correlación de las frecuencias de las parejas FeOHA1 con la distancia de enlace OH presenta un valor 0.938, en la Figura 5.6.7 representa el comportamiento de estos valores, la ecuación de ajuste indica que la pendiente es negativa.

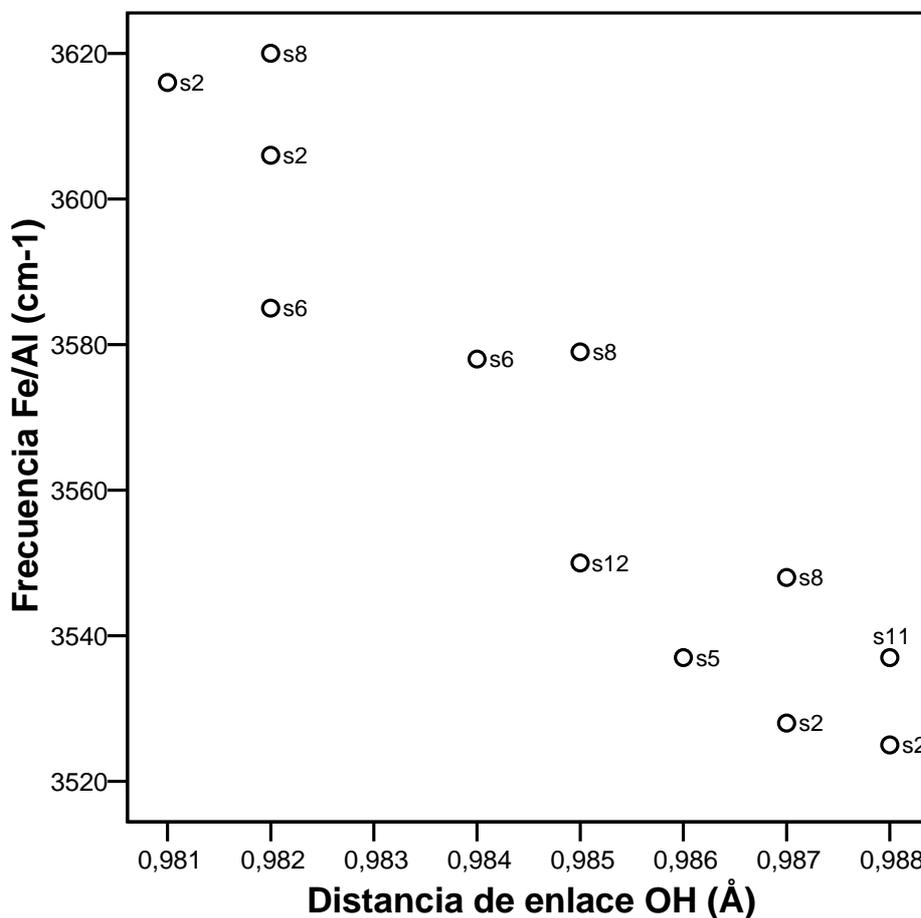


Figura 5.6.7 Frecuencias de tensión (cm⁻¹) FeOHA1 vs distancia de enlace OH.

Las parejas FeOHA1 muestran una buena correlación con el valor del ángulo de declinación (0.951). En la ecuación de ajuste se aprecia una pendiente positiva con lo cual la relación de la frecuencia respecto a este parámetro es directa (ver Figura 5.6.8).

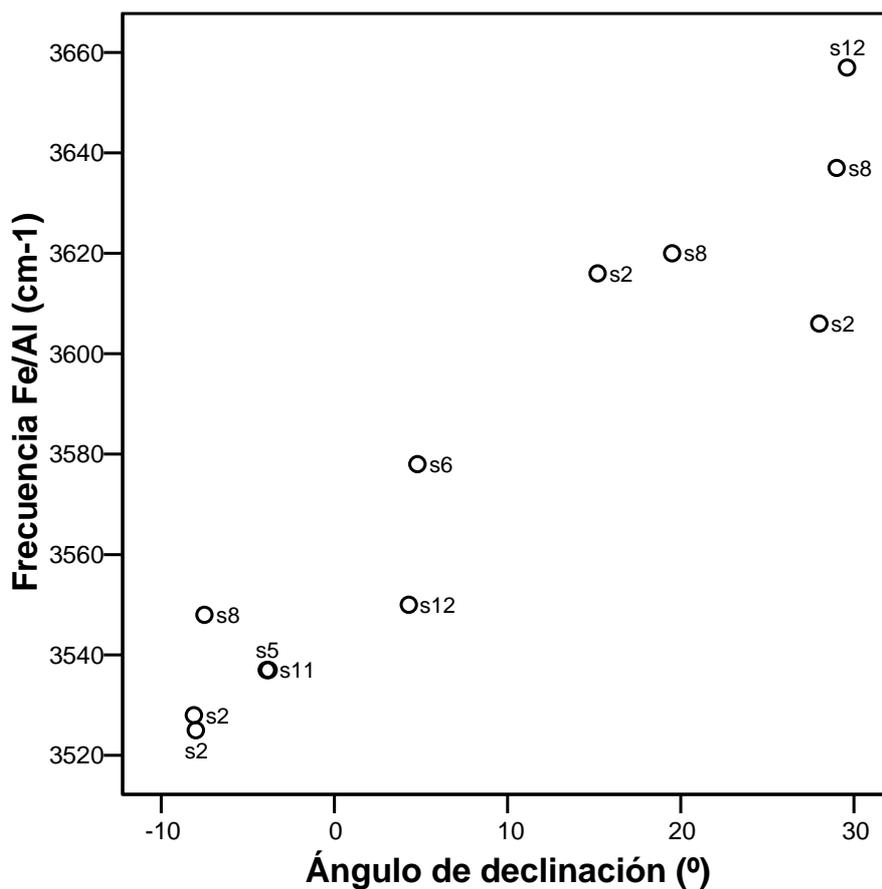


Figura 5.6.8 Frecuencias de tensión (cm⁻¹) FeOHAl vs ángulo ρ .

La correlación de las frecuencias del grupo MgOHAl con el valor de la distancia de enlace OH es de 0.906 según se muestra en la Figura 5.6.9.

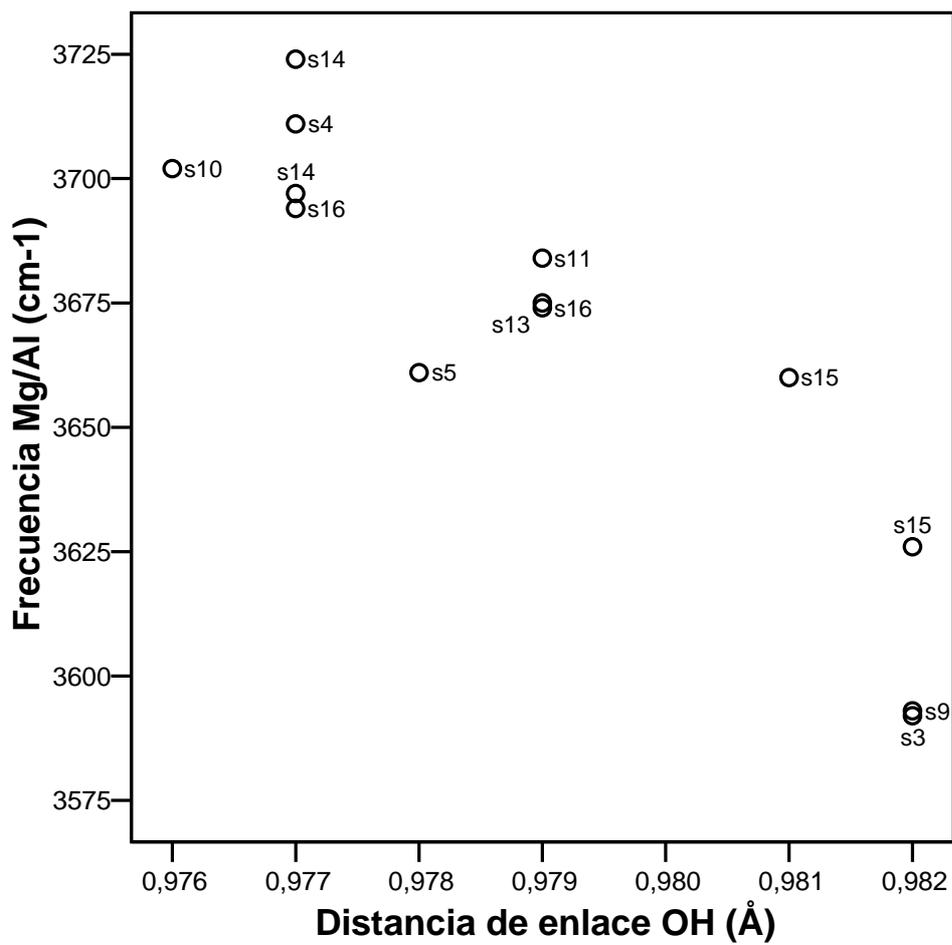


Figura 5.6.9. Frecuencias de tensión (cm⁻¹) MgOHA1 vs distancia de enlace OH.

La correlación de las frecuencias de las parejas MgOHAl respecto al ángulo ρ es de 0.821 (ver Figura 5.6.10), la pendiente es positiva según lo muestra la ecuación de ajuste, y de acuerdo a lo encontrado en los grupos anteriores.

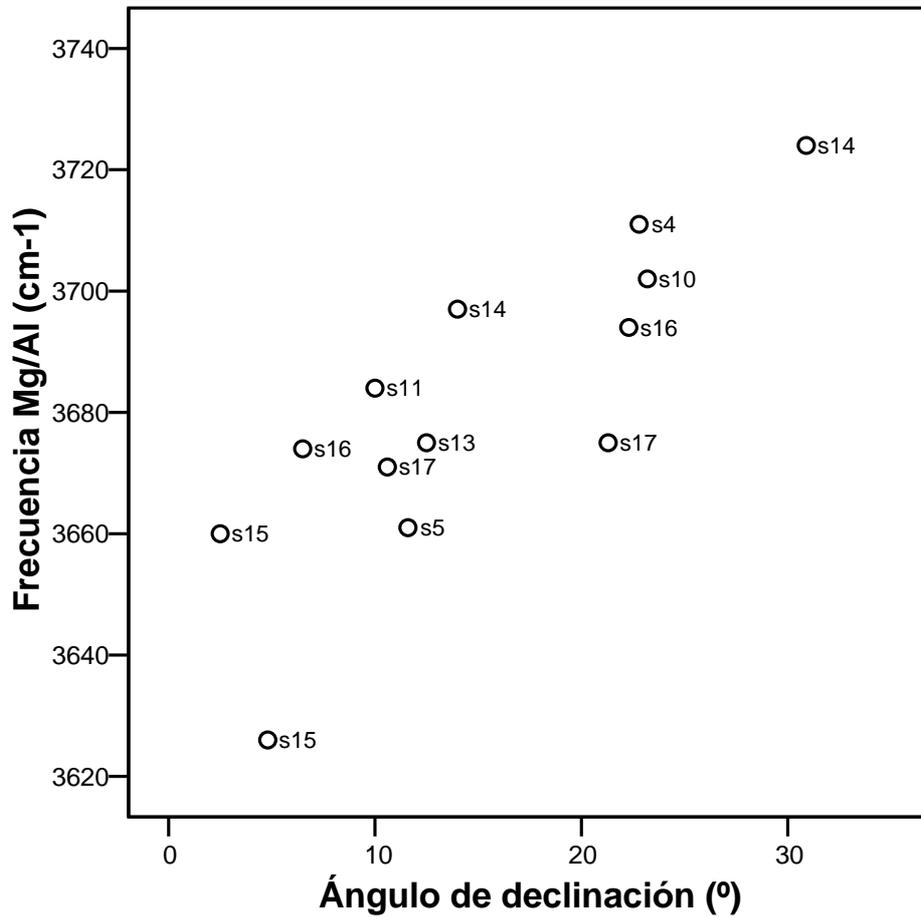


Figura 5.6.10 Frecuencias de tensión (cm⁻¹) MgOHAl vs ángulo ρ .

Las correlaciones de los parámetros geométricos de las parejas MgOHAl se han ajustado de la siguiente forma: para el ángulo de declinación se eliminaron algunas frecuencias de las estructuras S3, S9 y S13, en la correlación con la distancia de enlace se eliminaron algunas frecuencias son las muestras S13 y S17 ya que son los valores que presentan una mayor dispersión.

5.6.1.2.-Frecuencias de deformación en el plano, $\delta(\text{OH})$, y fuera del plano, $\gamma(\text{OH})$.

Las vibraciones de deformación del ángulo de enlace MOH en el plano, $\delta(\text{OH})$, han sido estudiadas experimentalmente en los silicatos laminares como alternativa a las vibraciones de tensión en aquellos casos donde la resolución en las frecuencias $\nu(\text{OH})$ no era suficientemente buena. Consiste en aquella vibración donde el átomo de hidrógeno se mueve aproximadamente en el mismo plano que el MOH y aparecen en el rango de $915 - 660 \text{ cm}^{-1}$. Las vibraciones de deformación del ángulo de enlace MOH fuera del plano, $\gamma(\text{OH})$, son vibraciones de más baja frecuencia, donde el átomo H se mueve aproximadamente en el plano perpendicular al del MOH. Su asignación en los espectros de infrarrojo es difícil ya que aparecen en la zona donde se asignan las vibraciones de tipo rotación interna y de la estructura cristalina, por lo que los datos experimentales apenas existen y son poco fiables. El análisis de los modos normales de vibración indica que en estas vibraciones aparece la participación de otros átomos en los movimientos atómicos y no sólo participan los átomos del grupo OH como en las vibraciones de tensión. Esto es especialmente relevante en el modo $\gamma(\text{OH})$.

De la misma forma que en el análisis de los modos vibracionales de tensión OH, el análisis de estas frecuencias se hace en función del tipo de sustitución en la capa octaédrica. En las Tablas 5.6.2 y 5.6.3 se muestran los valores máximos y mínimos así como la media de las frecuencias $\delta(\text{OH})$ y $\gamma(\text{OH})$ en cada pareja de MOHM'.

Las frecuencias de deformación en el plano $\delta \text{ OH}$ tienen cierta contribución de los movimientos de la red y no se encuentran tan bien separados como en el caso de las frecuencias de tensión. En las parejas AlOHAl la mayor cantidad de muestras se encuentra entre los $880-960 \text{ cm}^{-1}$ según lo muestra el histograma de la Figura 5.6.11. El valor medio coincide con el valor experimental. El alto rango de frecuencias de $\delta(\text{AlOHAl})$ es debido al mayor número de muestras y al efecto de los entornos de dichos OH en las diferentes estructuras.

En el histograma de la Figura 5.6.12, las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ de estas parejas (AlOHAl) presenta el mayor número de casos entre 450-500 y 600-750 cm^{-1} , el valor medio es de 616 cm^{-1} , si bien parece que nos encontramos dos distribuciones superpuestas, una a bajo valor, alrededor de 450 cm^{-1} , y otra alrededor de 650 cm^{-1} , lo cual nos está indicando la elevada dispersión a la que se encuentran.

Tabla 5.6.2 Frecuencias en el plano $\delta(\text{OH})$ en cm^{-1} , estructuras con vacante en *trans*.

| Parejas | $\delta(\text{OH})_{\text{mínimo}}$ | $\delta(\text{OH})_{\text{máximo}}$ | $\delta(\text{OH})_{\text{media}}^1$ | σ^2 | Número ³ | Experimental |
|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------|---------------------|--------------------------------------|
| Al/Al _{piro} | | | | | | |
| Al/Al | 860 | 998 | 915 | 32 | 31 | 914 ^a -915 ^b |
| Fe/Fe | 784 | 925 | 863 | 59 | 4 | 820 ^c |
| Mg/Mg | 686 | 772 | 735 | 44 | 3 | 798-800 ^d |
| Fe/Al | 867 | 986 | 923 | 44 | 14 | 875 ^{e,f} -888 ^d |
| Mg/Al | 786 | 907 | 848 | 36 | 16 | 796-820 ^g |
| Fe/Mg | 900 | 890 | 911 | 15 | 2 | 800 ^a |

¹ Valores medios

² Desviación típica estándar

³ Número de muestras

^a Farmer (1974) ³⁸

^b Esmeclitas/ilitas (Cuadros 1998) ²²

^c Nantronita (Goodman 1976) ⁴⁴

^d Drits (2003) ¹⁶

^e Bishop (2002) ⁴⁰

^f Pelletier (2003) ⁴⁵

^g van der Marel y Beutelspacher (1976) ⁴⁶

Tabla 5.6.3 Frecuencias fuera del plano $\gamma(\text{OH})$ en cm^{-1} , estructuras con vacante en *trans*.

| Parejas | $\gamma(\text{OH})_{\text{mínimo}}$ | $\gamma(\text{OH})_{\text{máximo}}$ | $\gamma(\text{OH})^1_{\text{media}}$ | σ^2 | Número ³ |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------|----------------------------|
| Al/Al_{piro} | | | | | |
| Al/Al | 419 | 776 | 616 | 101 | 31 |
| Fe/Fe | 566 | 609 | 588 | 25 | 4 |
| Mg/Mg | 623 | 725 | 668 | 52 | 3 |
| Fe/Al | 415 | 745 | 601 | 115 | 14 |
| Mg/Al | 456 | 766 | 600 | 93 | 16 |
| Fe/Mg | 642 | 677 | 660 | 25 | 2 |

¹ Valores medios

² Desviación típica estándar

³ Número de muestras

Las frecuencias de deformación en el plano $\delta(\text{OH})$ de las parejas FeOHFe se encuentran igualmente dispersas, en un intervalo de 141 cm^{-1} , en la Figura 5.6.13, hay tres muestras que se encuentran entre $850\text{-}925 \text{ cm}^{-1}$, el valor medio (ver Tabla 5.6.2) está ligeramente por encima del valor experimental (43 cm^{-1}). Las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ tienen valores entre $566\text{-}609 \text{ cm}^{-1}$, el valor medio es de 588 cm^{-1} (ver Tabla 5.6.3).

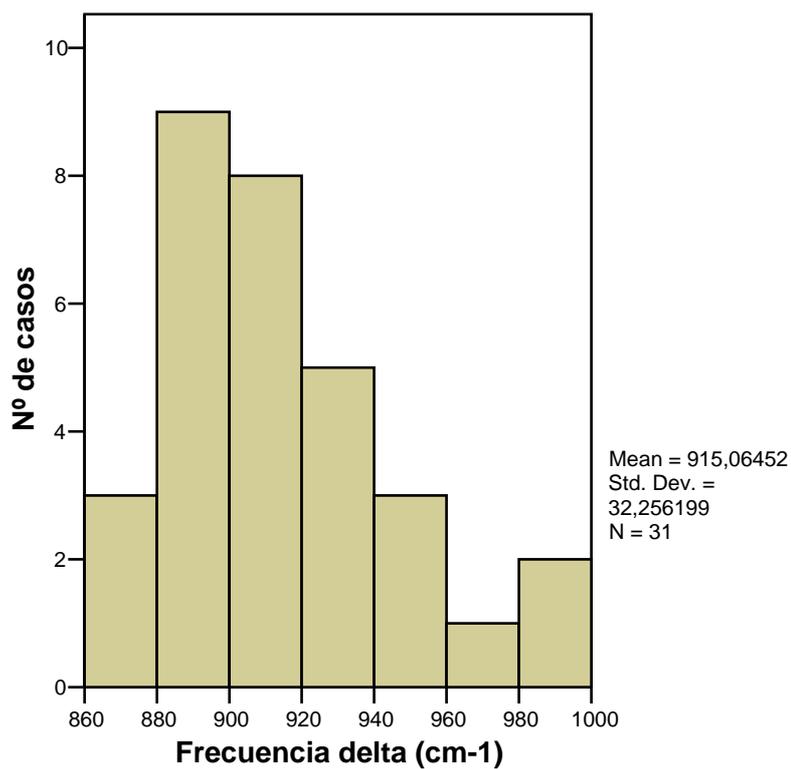


Figura 5.6.11 Histograma de las frecuencias delta (cm^{-1}) AIOHAL.

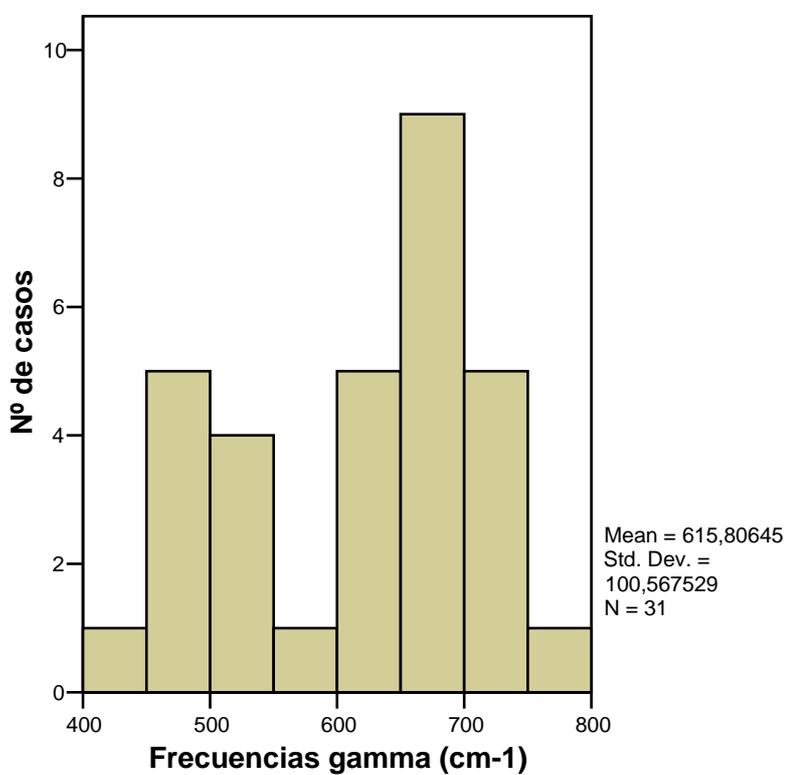


Figura 5.6.12 Histograma de las frecuencias gamma (cm^{-1}) AIOHAL.

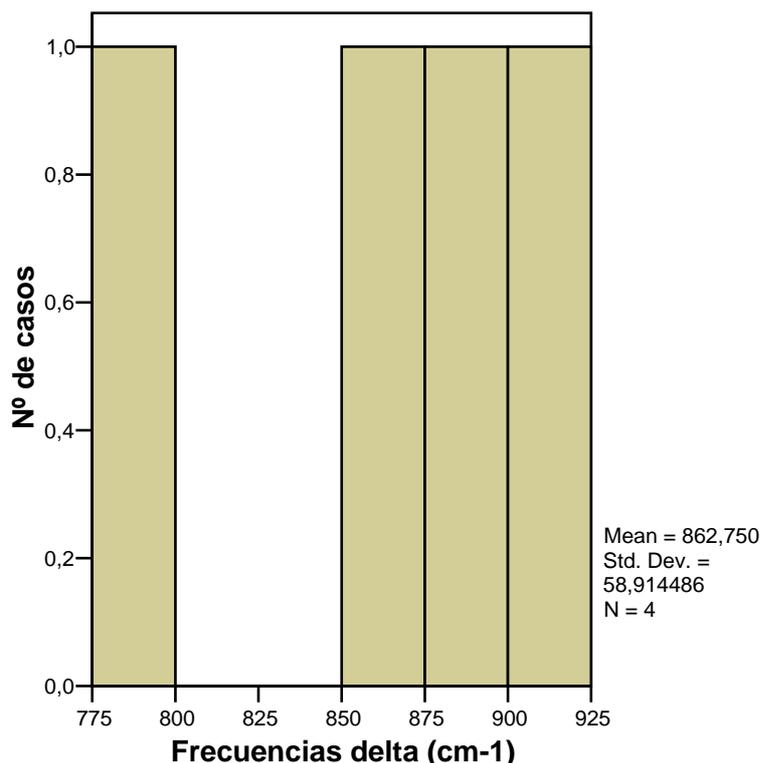


Figura 5.6.13 Histograma de las frecuencias delta (cm^{-1}) FeOHFe.

Las frecuencias $\delta(\text{OH})$ de las parejas MgOHMg se encuentran entre $686\text{-}772\text{ cm}^{-1}$, por debajo del intervalo experimental. El valor medio está 65 cm^{-1} por debajo del valor experimental (ver Tabla 5.6.2). Las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ se localizan entre $623\text{-}725\text{ cm}^{-1}$, el valor medio es de 668 cm^{-1} .

En las parejas FeOHAl la Figura 5.6.14 indica las frecuencias $\delta(\text{OH})$ de las muestras que se localizan en el mismo número de casos en dos regiones, la primera comprende de $860\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ y la segunda va de $940\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, el valor medio (923 cm^{-1}) está ligeramente por encima del valor experimental (35 cm^{-1}), luego, podría parecer dos distribuciones con siete valores y otra con otros siete. El intervalo es muy parecido al de los grupos AlOHAl.

En cuanto a las frecuencias relacionadas con los movimientos fuera del plano $\gamma(\text{OH})$ el mayor número de casos se localiza entre $550\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ el valor medio es de 601 cm^{-1} (ver Figura 5.6.15), indicando igualmente lo que parece ser dos distribuciones.

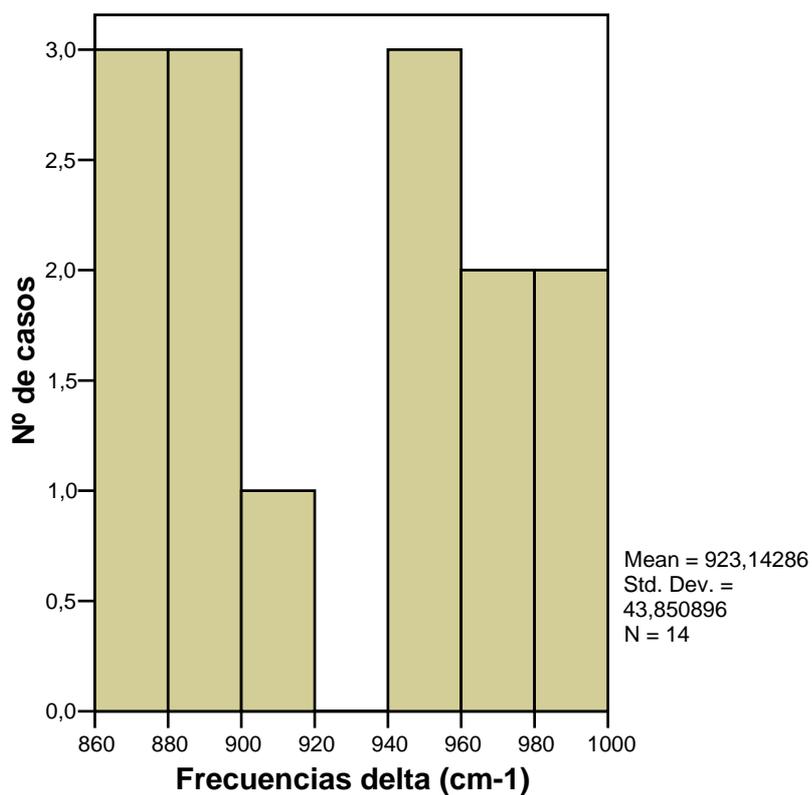


Figura 5.6.14 Histograma de las frecuencias delta (cm⁻¹) FeOHAl.

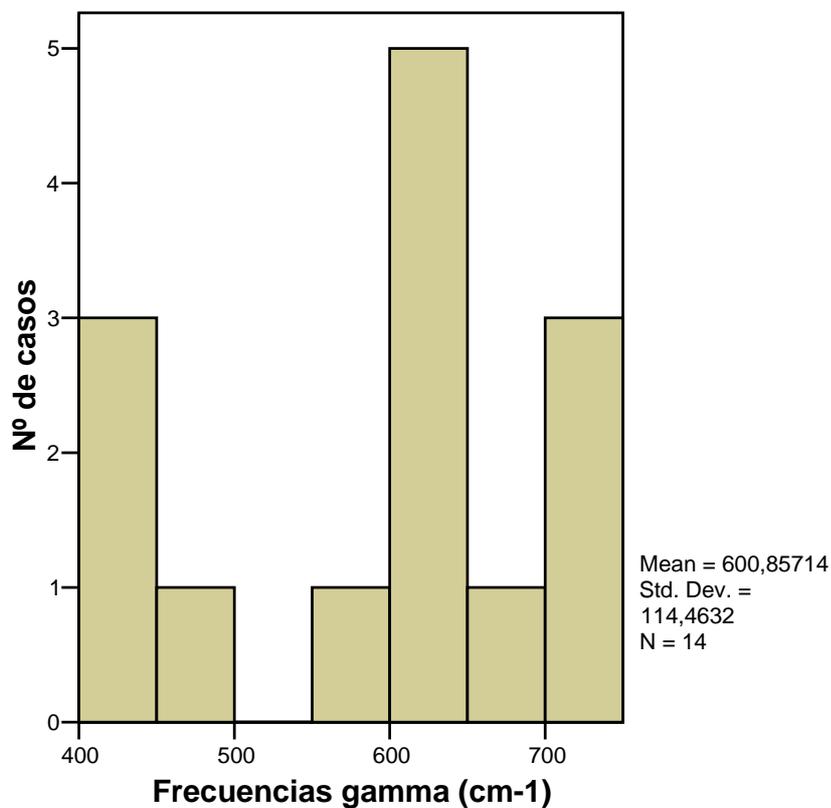


Figura 5.6.15 Histograma de las frecuencias gamma (cm⁻¹) FeOHAl.

La Figura 5.6.16 se indica el histograma de las frecuencias $\delta(\text{OH})$ de las parejas MgOHA1 el mayor número de muestras se localiza en el intervalo que comprende de 780-880 cm^{-1} , el valor medio está por encima del valor experimental (28 cm^{-1}). Las frecuencias relacionadas con los movimientos fuera del plano $\gamma(\text{OH})$ presentan el mayor número de casos en el intervalo de 450-600 cm^{-1} y el valor medio está en 600 cm^{-1} (ver Figura 5.6.17).

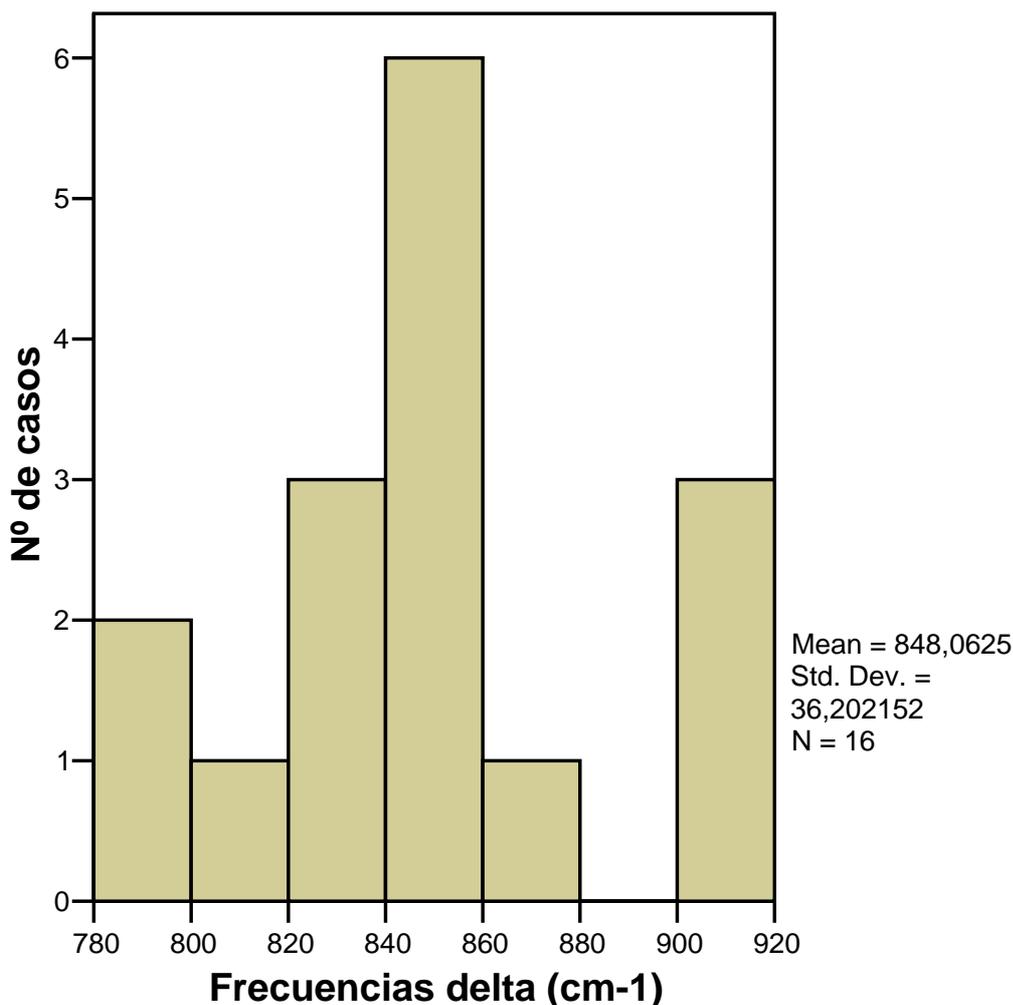


Figura 5.6.16 Histograma de las frecuencias delta (cm^{-1}) MgOHA1.

Las parejas FeOHMg se encuentran en dos muestras con lo cual mencionamos los dos valores encontrados 890 y 911 cm^{-1} , el valor medio (901 cm^{-1}) es mayor en 111 cm^{-1} respecto del valor experimental.

Como puede verse, los cálculos teóricos presentan ciertos rangos de frecuencia. Esto está de acuerdo con la gran anchura que presentan estas bandas experimentalmente, donde sólo se reportan las frecuencias donde aparece el máximo de un conjunto de bandas que se convolucionan para dar la banda real. Por tanto, esto indica que no sólo existe un tipo de MOHM' con su frecuencia sino que existen varios grupos MOHM' cuya frecuencia depende de su entorno. Así, la mayor parte de las desviaciones encontradas entre los valores de frecuencia calculados y experimentales son inferiores a la anchura de las bandas retraídas experimentalmente, si bien, en algunos casos están más desviados, FeOHMg y MgOHMg. Siempre que encontramos el Mg²⁺ aparece una mayor desviación, sobre todo al encontrarse en posiciones *orto* en una celda unidad, donde la carga generada en esta sustitución está especialmente localizada. Las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ al no tener una réplica experimental, puede considerarse como una estimación a las reales.

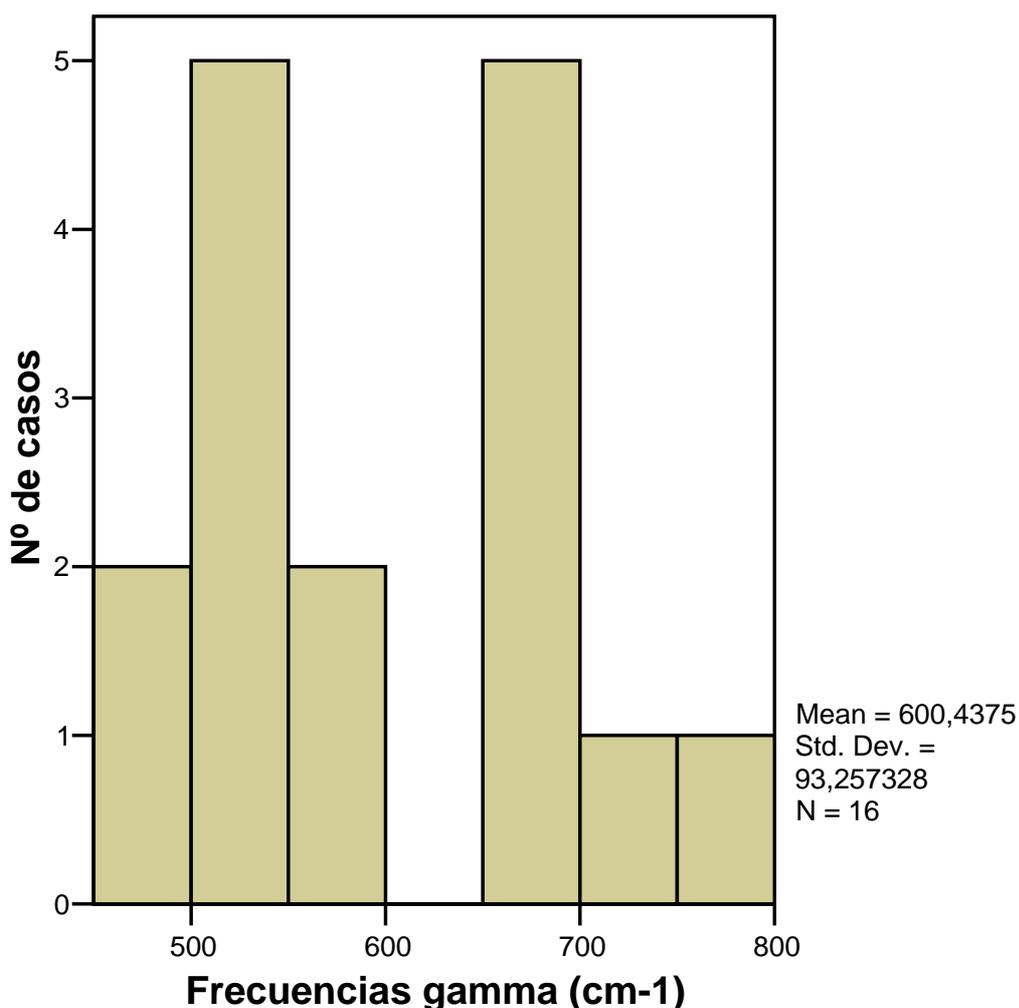


Figura 5.6.17 Histograma de las frecuencias gamma (cm⁻¹) MgOHA1.

Las frecuencias $\delta(\text{OH})$ calculadas muestran una buena correlación con los valores experimentales ($R=0.963$). Estos valores no tienen en cuenta el valor de la frecuencia de las parejas FeOHFe y FeOHMg debido a que presentan una mayor dispersión respecto al valor experimental, que probablemente se debe al modelo utilizado (celda unidad) en el cual es muy alta la concentración respecto de los sistemas reales (ver Figura 5.6.18).

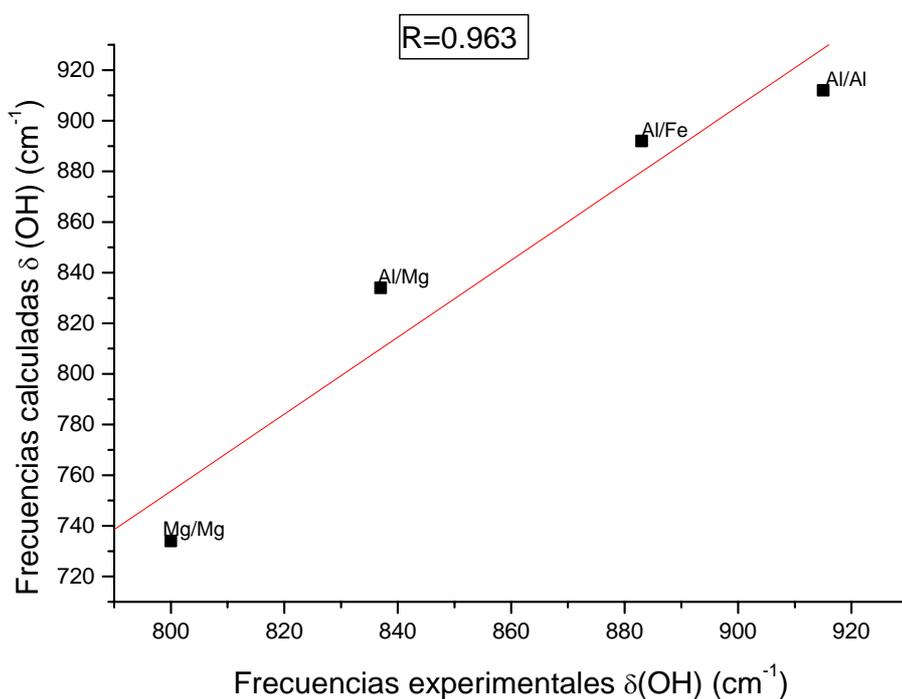


Figura 5.6.18 Relación lineal entre las frecuencias calculadas $\delta(\text{OH})$ y las frecuencias experimentales en las estructuras con distinta substitución isomórfica “vacante en *trans*”.

5.6.2.- FRECUENCIAS OH EN LAS CONFIGURACIONES "VACANTE EN *CIS*"

El análisis de las estructuras con vacante en *cis* se hace de la misma forma que en la "vacante en *trans*", esto es, en función del tipo de sustitución isomórfica y del tipo de distribución: *orto meta y para*, que como ya vimos cada una de estas distribuciones contiene las distintas parejas de cationes que rodean a los grupos OH. El análisis de los modos normales de vibración se dividen en tres partes en la primera parte se analizan las frecuencias de tensión $\nu(\text{OH})$, posteriormente las de deformación en el plano $\delta(\text{OH})$ y las de deformación fuera del plano $\gamma(\text{OH})$.

Las parejas de cationes AlOHAl, se encuentran distribuidos entre 3442 y 3710 cm^{-1} , el valor medio se encuentra por debajo del valor medio de las estructuras *trans*, también el valor medio se encuentra por debajo del valor experimental (ver Tabla 5.6.4). En la Figura 5.6.19 se representa la distribución de acuerdo al número de casos, el mayor número de casos se presenta entre 3525-3700 cm^{-1} .

Tabla 5.6.4 Frecuencias de tensión $\nu(\text{OH})$ en cm^{-1} , estructuras con vacante en *cis*.

| Parejas | $\nu(\text{OH})_{\text{mínimo}}$ | $\nu(\text{OH})_{\text{máximo}}$ | $\nu(\text{OH})_{\text{media}}^1$ | σ^2 | Número ³ | Experimental |
|---------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------|---------------------|--------------------------------------|
| Al/Al | 3442 | 3710 | 3581 | 85 | 31 | 3620 ^a -3658 ^b |
| Fe/Fe | 3522 | 3573 | 3547 | 21 | 4 | 3533-3538 ^b |
| Mg/Mg | 3521 | 3671 | 3576 | 83 | 3 | 3580-3585 ^b |
| Fe/Al | 3452 | 3674 | 3575 | 68 | 14 | 3571 ^b -3647 ^a |
| Mg/Al | 3531 | 3709 | 3642 | 62 | 16 | 3601 ^b -3687 ^a |
| Fe/Mg | 3569 | 3576 | 3573 | 5 | 2 | 3559 ^b |

¹ Valores medios

² Desviación típica estándar

³ Número de muestras

^a Farmer (1974) ³⁸

^b micas (Besson 1997) ³⁹

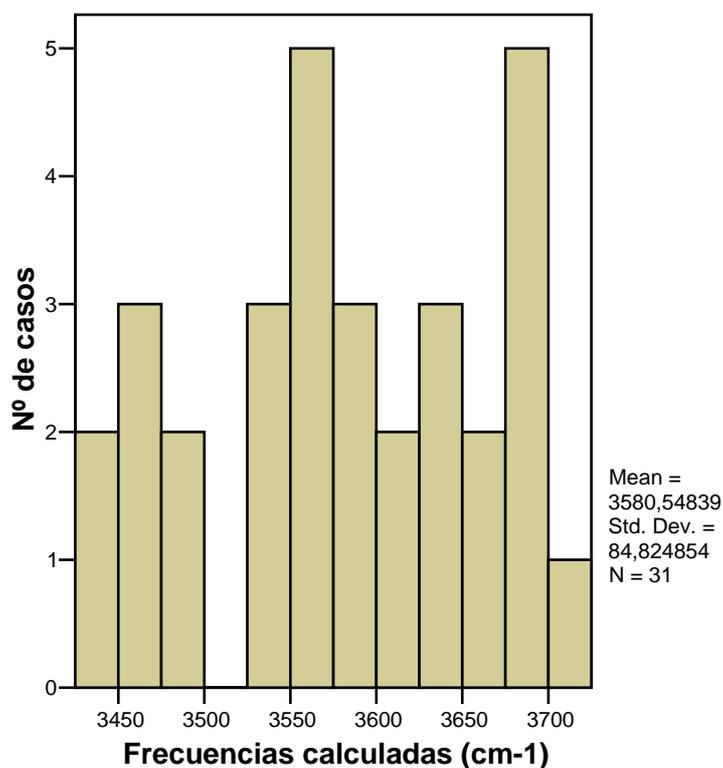


Figura 5.6.19 Histograma de las frecuencias de tensión (cm^{-1}) AIOHAl estructuras con vacante en *cis*.

Los valores medios de las frecuencias de tensión OH de los grupos FeOHFe presentan unos valores calculados ligeramente más bajos que en la pareja AIOHAl (34 cm^{-1}), comparado con las estructuras *trans* esta diferencia es más pequeña. El valor medio (ver Tabla 5.6.4) está ligeramente por encima del valor medio de las estructuras *trans* (65 cm^{-1}), por otra parte se encuentra que el valor promedio es cercano al que se reporta en los experimentos. Como ya hemos visto en las estructuras *trans*, la presencia del Fe^{3+} disminuye el valor de la frecuencia de tensión, si bien hay valores por encima de algunos AIOHAl. También hay que decir que la población es menor.

En las parejas MgOHMg las frecuencias de tensión calculadas se presentan en el intervalo de $3521 - 3671 \text{ cm}^{-1}$ (ver Tabla 1), al comparar el valor medio de esta pareja con el de la pareja en *trans* vemos que el valor medio disminuye en 87 cm^{-1} . Sin embargo el valor medio es cercano al valor experimental.

Al igual que en las muestras homocatiónicas (MgOHMg y FeOHFe) las parejas FeOHMg son muy escasas (4) según se muestra en la Tabla 5.6.4. Las frecuencias se encuentran en el intervalo $3569 - 3576 \text{ cm}^{-1}$ y el valor medio en 3573 cm^{-1} , el valor medio está ligeramente por encima del valor de las parejas *trans* (10 cm^{-1}), y 14 cm^{-1} por encima del valor experimental.

La Figura 5.6.20 muestra el histograma de las parejas FeOHAl y se observa que un gran número de muestras presenta valores entre $3550 - 3650 \text{ cm}^{-1}$. El valor medio se encuentra en 3575 cm^{-1} , a diferencia de las anteriores parejas el valor medio es similar (-4 cm^{-1}) al de las FeOHAl_{*trans*}. Al igual que en la pareja *trans*, el valor medio está por debajo del valor medio experimental (34 cm^{-1}).

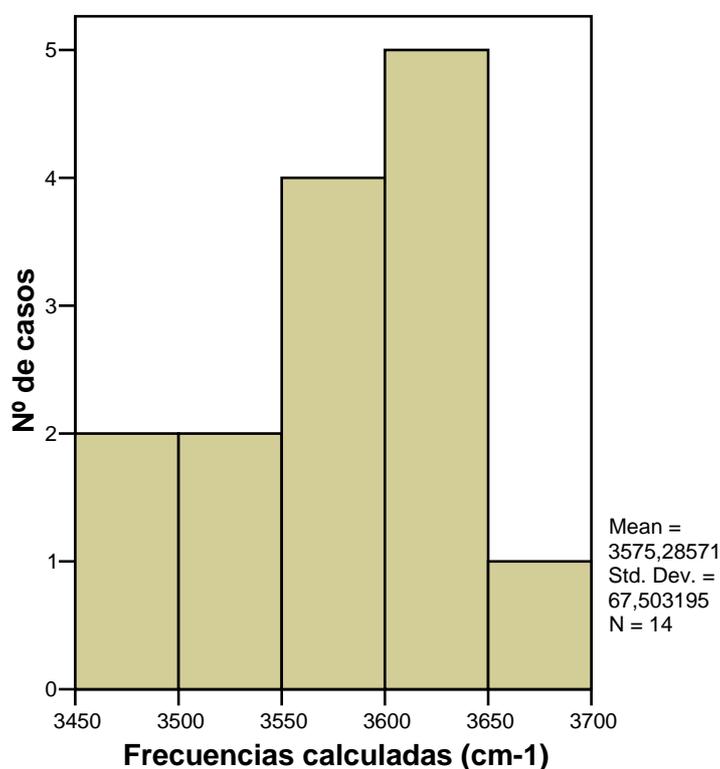


Figura 5.6.20 Histograma de las frecuencias de tensión (cm^{-1}) FeOHAl estructuras vacante en *cis*.

De acuerdo al histograma de la Figura 5.6.21, los grupos MgOHAl presentan el mayor número de casos entre $3675 - 3725 \text{ cm}^{-1}$. El valor medio se encuentra en 3642 cm^{-1} , este valor está 27 cm^{-1} por debajo del valor medio del de la vacante en *trans*. Los valores experimentales encontrados en la bibliografía se encuentran entre $3601 - 3687 \text{ cm}^{-1}$ ^{38, 39} por lo que el valor medio calculado se encuentra dentro del rango reportado por los experimentales.

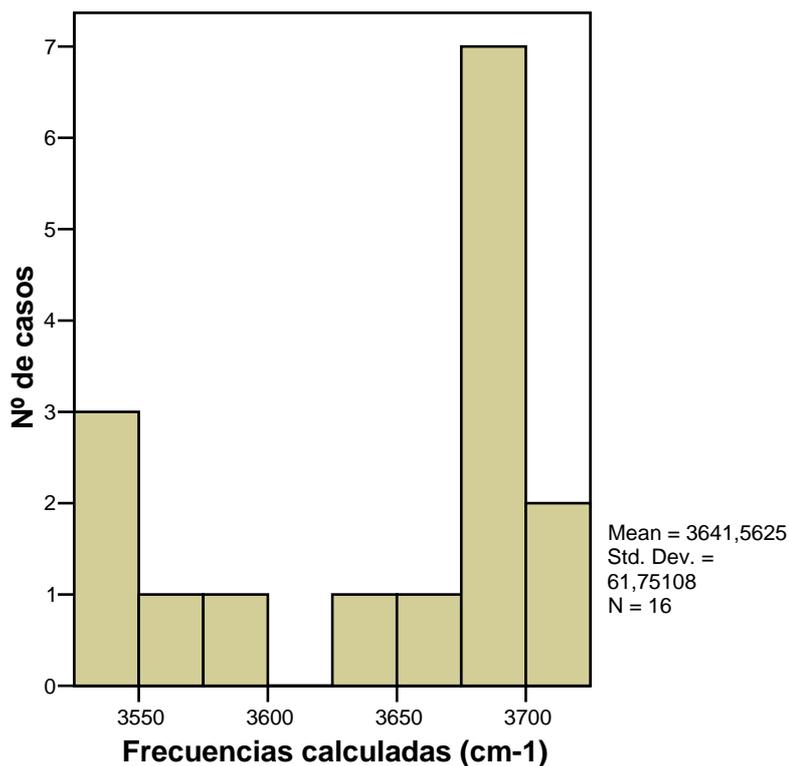


Figura 5.6.21 Histograma de las frecuencias de tensión (cm^{-1}) MgOHAl estructuras vacante en *cis*.

Los valores medios de las frecuencias calculadas $\nu(\text{OH})$ de las estructuras con vacante en *cis*, muestran una buena correlación con los datos provenientes de los experimentos ($R = 0.9982$), ver Figura 5.6.22. De la misma forma que en las estructuras *trans*, la correlación linear no tiene en cuenta el valor de las parejas MgOHMg.

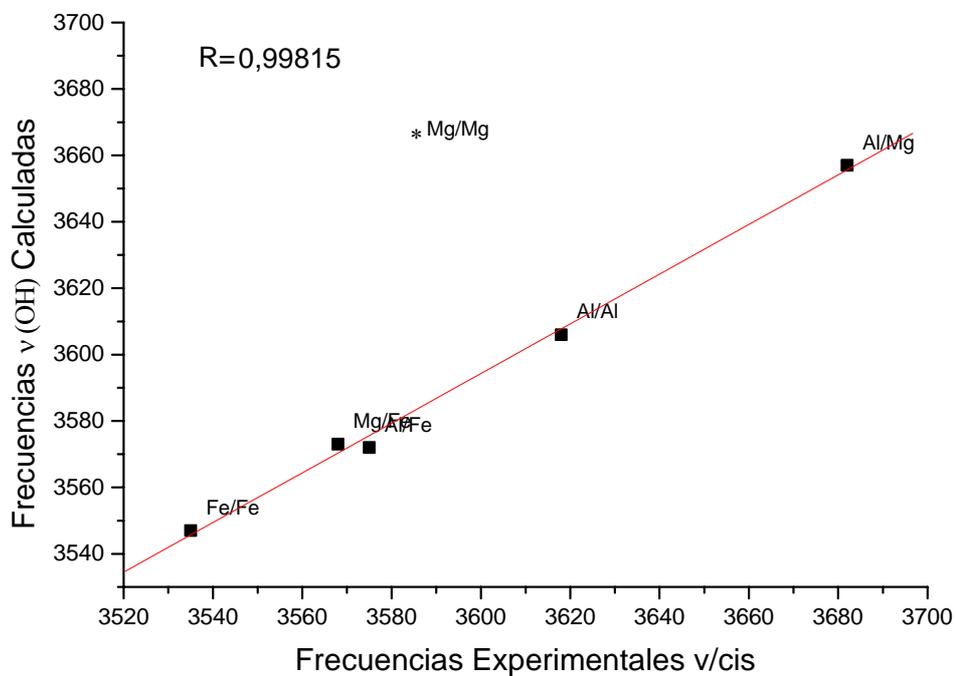


Figura 5.6.22 Relación lineal entre las frecuencias calculadas $\nu(\text{OH})$ y las frecuencias experimentales $\nu(\text{OH})$ de los polimorfos con vacante en *cis* en las estructuras con distinta substitución isomórfica.

5.6.2.1-Frecuencias $\nu(\text{OH})$ y parámetros geométricos

Como ya vimos anteriormente (estructuras con vacante en *trans*) los modos vibracionales tienen una estrecha relación con los parámetros geométricos en especial con la distancia de enlace OH.

La correlación de las frecuencias de tensión con la distancia de enlace OH se muestra en la Figura 5.6.23, el incremento de la distancia de enlace OH disminuye el valor de la frecuencia $\nu(\text{OH})$, con lo cual el valor de la pendiente es negativa. Las frecuencias más altas corresponden a las parejas que presentan Mg^{2+} y las frecuencias más pequeñas corresponden a las parejas que contienen Fe^{3+} . Este tipo de correlación también lo presentan las estructuras con vacante en *trans*. La correlación lineal ($R=0.944$) no tiene en cuenta el valor de las parejas: MgOHMg (S3,S9 y S15), algunas MgOHAl (S5, S9, S11 y S15), AlOHAl (S3) y FeOHAl (S11) ya que presentan la mayor desviación.

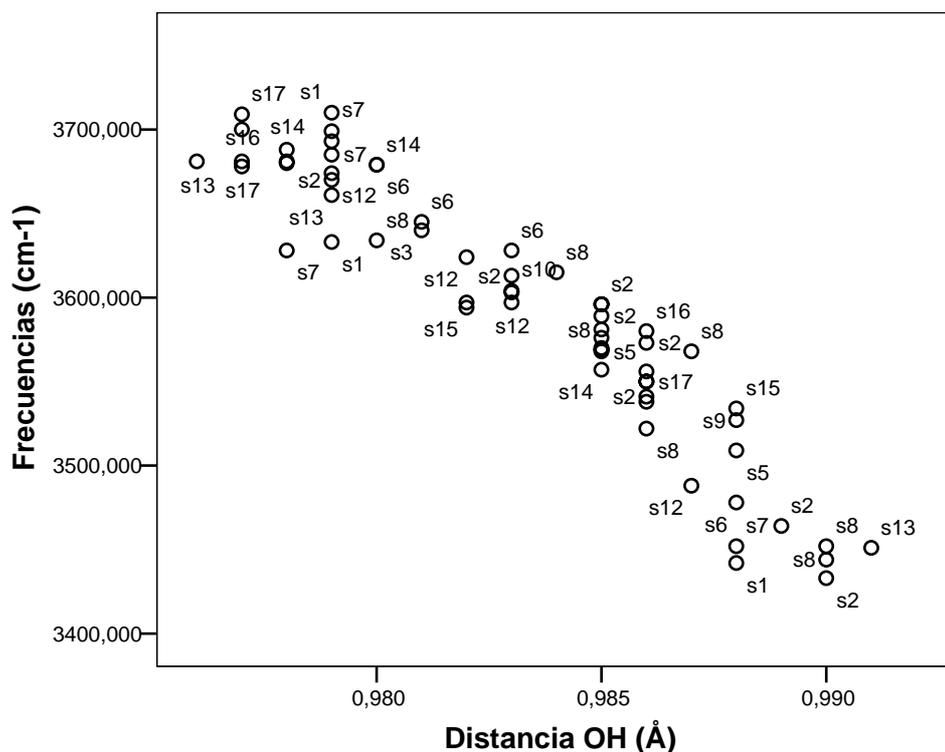


Figura 5.6.23 Relación lineal entre la distancia de enlace y la frecuencia $\nu(\text{OH})$ en las estructuras con vacante en *cis*.

En las estructuras que presentan las parejas AIOHAl se encuentra una buena correlación de las frecuencias con las distancias de enlace OH, en la Figura 5.6.24. Se muestra el comportamiento de dicha relación, en el cual el coeficiente de correlación es de 0.953, en la correlación se eliminaron las frecuencias de las estructuras (S3 y S7) ya que estas muestras presentan las máximas desviaciones. La pendiente es negativa como en la anterior correlación.

Respecto al resto de los parámetros geométricos (ángulo ρ , interacción puente de hidrógeno) no hay correlación. En cuanto al resto de las parejas no se encuentra ningún tipo de correlación.

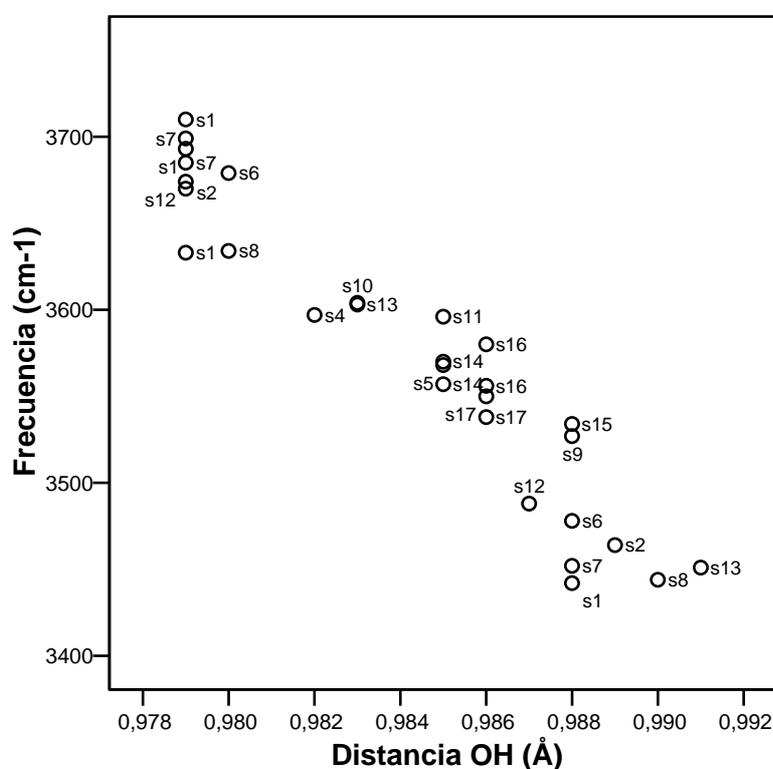


Figura 5.6.24 Frecuencias de tensión (cm⁻¹) AIOHAl vs distancia de enlace OH en las estructuras con vacante en *cis*.

5.6.2.2-Frecuencias de deformación en el plano, $\delta(\text{OH})$, y fuera del plano, $\gamma(\text{OH})$.

Las frecuencias obtenidas en las estructuras “vacante en *cis*” son frecuencias en las que los modos vibracionales tienen contribuciones de los movimientos de otros grupos catiónicos y este efecto es mayor en las frecuencias fuera del plano $\gamma(\text{OH})$. De la misma forma en las estructuras “vacante en *trans*”, el análisis se hace en función del tipo de sustitución en la capa octaédrica (parejas MOHM’). En las Tablas 5.6.5 y 5.6.6 se muestran los valores máximos y mínimos así como la media de las frecuencias $\delta(\text{OH})$ y $\gamma(\text{OH})$ de los distintos pares de cationes.

Las frecuencias $\delta(\text{OH})$ de las parejas AlOHAl presentan el mayor número de casos entre los 900 – 975 cm^{-1} según lo muestra el histograma de la Figura 5.6.25. El valor medio se encuentra por encima (32 cm^{-1}) del valor medio de las estructuras *trans* y del valor experimental. Por otro lado las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ de estas parejas presenta el mayor número de casos, entre 466 – 666 cm^{-1} , el valor medio está en 21 cm^{-1} por encima del valor medio de las muestras con vacante en *trans* (ver Figura 5.6.26).

Tabla 5.6.5 Frecuencias en el plano $\delta(\text{OH})$ en cm^{-1} estructuras con vacante en *cis*.

| Parejas | $\delta(\text{OH})_{\text{mínimo}}$ | $\delta(\text{OH})_{\text{máximo}}$ | $\delta(\text{OH})_{\text{media}}^1$ | σ^2 | número ³ | Experimental |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------|---------------------|--------------------------------------|
| Al/Al | 835 | 1100 | 947 | 32 | 31 | 914 ^a -915 ^b |
| Fe/Fe | 870 | 925 | 863 | 59 | 4 | 820 ^c |
| Mg/Mg | 680 | 763 | 723 | 42 | 3 | 798-800 ^d |
| Fe/Al | 797 | 1073 | 916 | 44 | 14 | 875 ^{e,f} -888 ^d |
| Mg/Al | 787 | 869 | 829 | 29 | 16 | 796-820 ^g |
| Fe/Mg | 875 | 911 | 893 | 25 | 2 | 800 ^a |

¹ Valores medios

² Desviación típica estándar

³ Número de muestras

^a Farmer (1974) ³⁸

^b Esmeclitas/ilitas (Cuadros 1998) ²²

^c Nantronita (Goodman 1976) ⁴⁴

^d Drits (2003) ¹⁶

^e Bishop (2002) ⁴⁰

^f Pelletier (2003) ⁴⁵

^g van der Marel y Beutelspacher (1976) ⁴⁶

Tabla 5.6.6 Frecuencias fuera del plano $\gamma(\text{OH})$ en cm^{-1} , estructuras con vacante en *cis*.

| Parejas | $\delta(\text{OH})_{\text{mínimo}}$ | $\delta(\text{OH})_{\text{máximo}}$ | $\delta(\text{OH})^1_{\text{media}}$ | σ^2 | número ³ |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------|---------------------|
| Al/Al | 431 | 759 | 595 | 92 | 31 |
| Fe/Fe | 571 | 732 | 654 | 82 | 4 |
| Mg/Mg | 634 | 768 | 684 | 73 | 3 |
| Fe/Al | 507 | 734 | 626 | 73 | 14 |
| Mg/Al | 476 | 699 | 595 | 73 | 16 |
| Fe/Mg | 627 | 668 | 648 | 29 | 2 |

¹ Valores medios

² Desviación típica estándar

³ Número de muestras

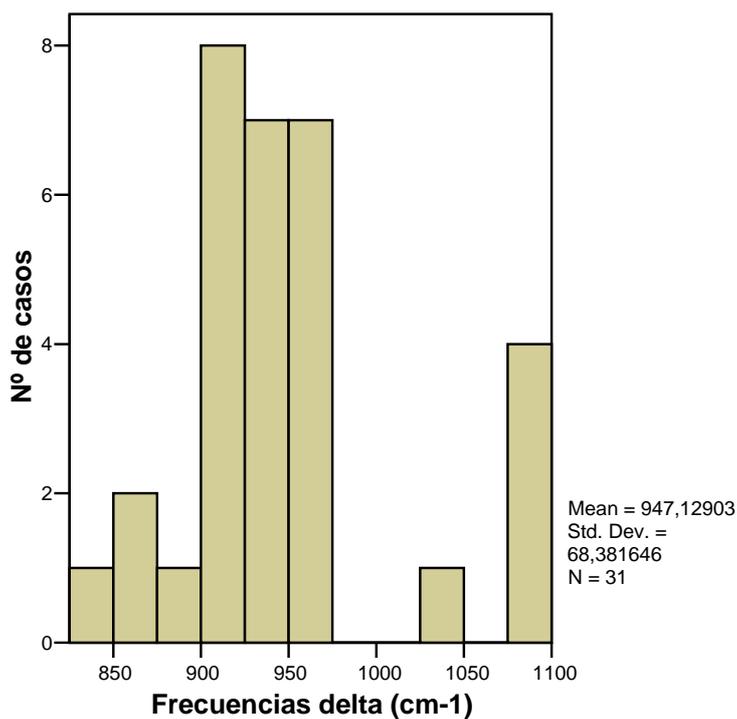


Figura 5.6.25 Histograma de las frecuencias delta (cm^{-1}) AIOHAl en estructuras con vacante en *cis*.

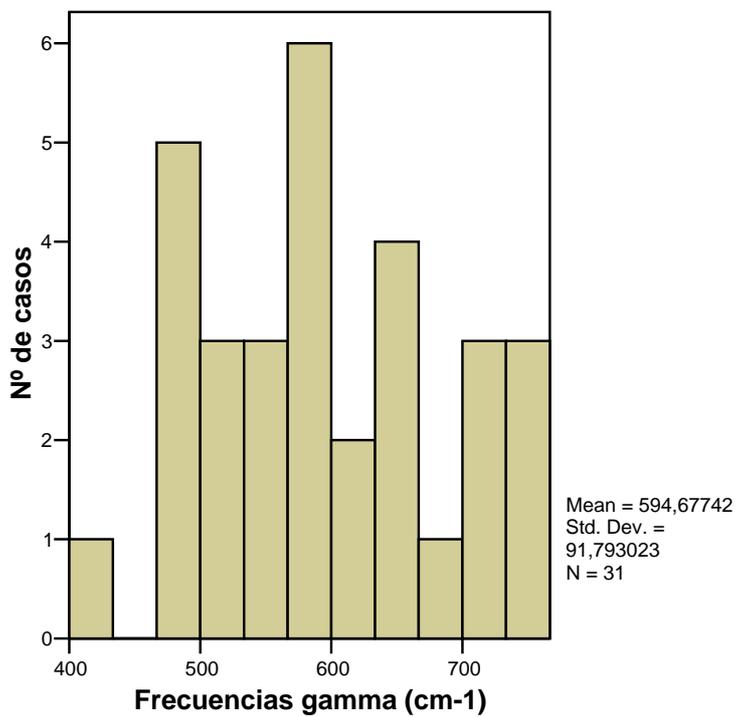


Figura 5.6.26 Histograma de las frecuencias gamma (cm^{-1}) AIOHAl en estructuras con vacante en *cis*.

El valor medio (ver Tabla 5.6.5) de las frecuencias de deformación en el plano de las parejas FeOHFe, está por encima del valor medio de las *trans* (33 cm^{-1}) y en 76 cm^{-1} por encima del experimental. Las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ tienen valores entre $571 - 732\text{ cm}^{-1}$ (ver Tabla 5.6.6), el valor medio está en 66 cm^{-1} por encima del valor medio de las estructuras con vacante en *trans*.

Las frecuencias $\delta(\text{OH})$ de las parejas MgOHMg se encuentran entre $680 - 763\text{ cm}^{-1}$ (ver Tabla 2). El valor medio está 12 cm^{-1} por debajo del valor de las parejas en *trans* y 76 cm^{-1} también por debajo del valor medio de la frecuencia experimental. Las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ se localizan entre $634 - 768\text{ cm}^{-1}$ (ver Tabla 5.6.6) el valor medio está 16 cm^{-1} por encima del valor medio obtenido en las parejas *trans*.

El mayor número de casos de las frecuencias $\delta(\text{OH})$ de las parejas FeOHAl se localizan en las bandas que están entre de $850 - 950\text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 5.6.27), el valor medio (916 cm^{-1}) está ligeramente por debajo del valor medio de las parejas en *trans* (7 cm^{-1}) y por encima del valor medio experimental (35 cm^{-1}). En cuanto a las frecuencias relacionadas con los movimientos fuera del plano $\gamma(\text{OH})$ el mayor número de casos se localiza entre $600 - 650\text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 5.6.28). El valor medio es de 626 cm^{-1} , 25 cm^{-1} por encima del valor medio de las parejas FeOHAl con vacante en *trans*.

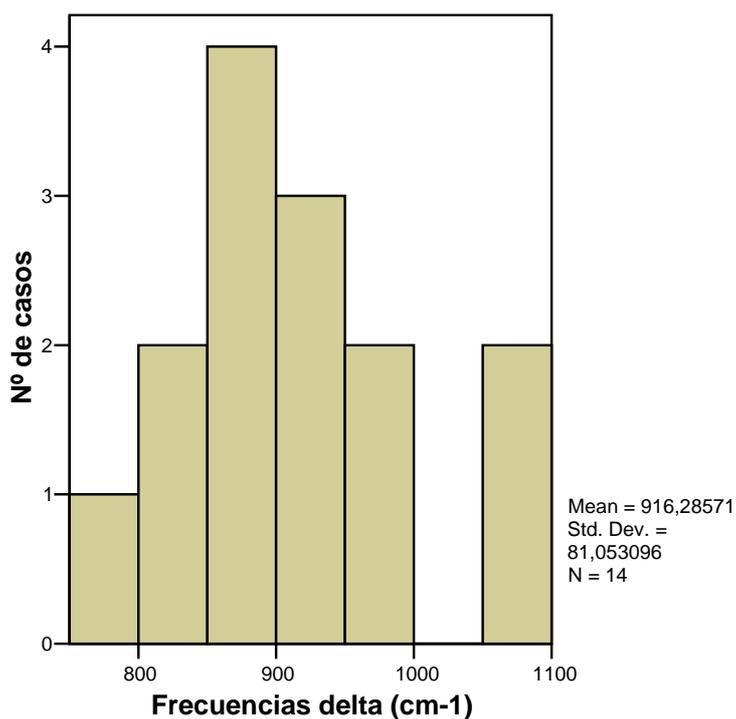


Figura 5.6.27 Histograma de las frecuencias delta (cm^{-1}) FeOHA1 en estructuras con vacante en *cis*.

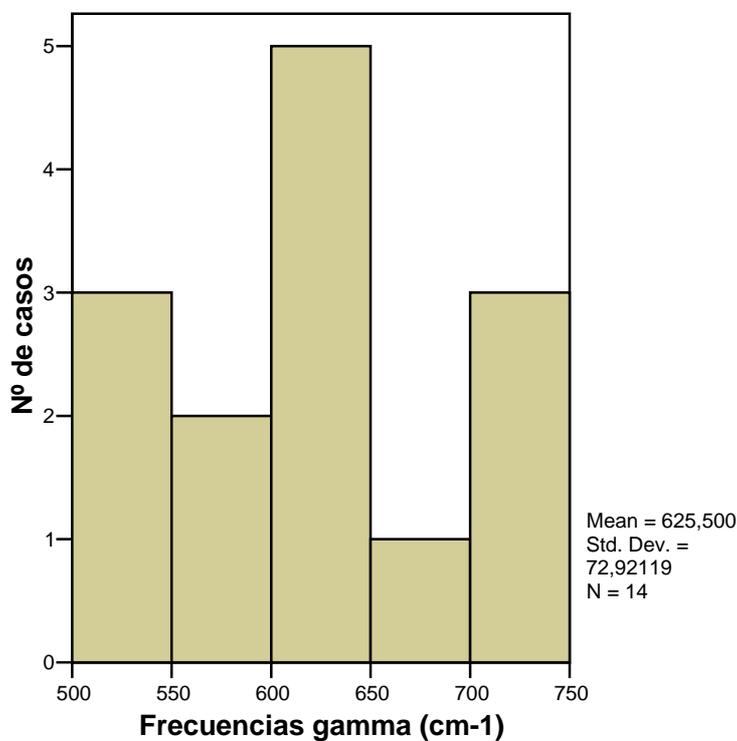


Figura 5.6.28 Histograma de las frecuencias gamma (cm^{-1}) FeOHA1 en estructura con vacante en *cis*.

En el histograma de las frecuencias $\delta(\text{OH})$ de las parejas MgOHA1 el mayor número de muestras se localiza en el intervalo de 780 - 840 cm^{-1} (ver Figura 5.6.29). El valor medio está ligeramente por debajo del valor medio de las estructuras *trans* (19 cm^{-1}) y es ligeramente mayor que el valor medio de los experimentos (21 cm^{-1}). Las frecuencias que describen las flexiones fuera del plano $\gamma(\text{OH})$ presentan el mayor número de casos en el intervalo de 550 - 700 cm^{-1} (ver Figura 5.6.30), el valor medio es similar al de las estructuras con vacante en *trans*.

Las dos parejas FeOHMg presentan frecuencias $\delta(\text{OH})$ que se encuentran entre 875 y 911 cm^{-1} . El valor medio (893 cm^{-1}) es menor en 18 cm^{-1} respecto del valor medio de las parejas en *trans* y está por encima del experimental (93 cm^{-1}).

En el caso de las frecuencias $\gamma(\text{OH})$, las dos parejas se encuentran en el intervalo de 627 - 668 cm^{-1} y el valor medio está 12 cm^{-1} por debajo del valor medio de las estructuras con vacante en *trans*.

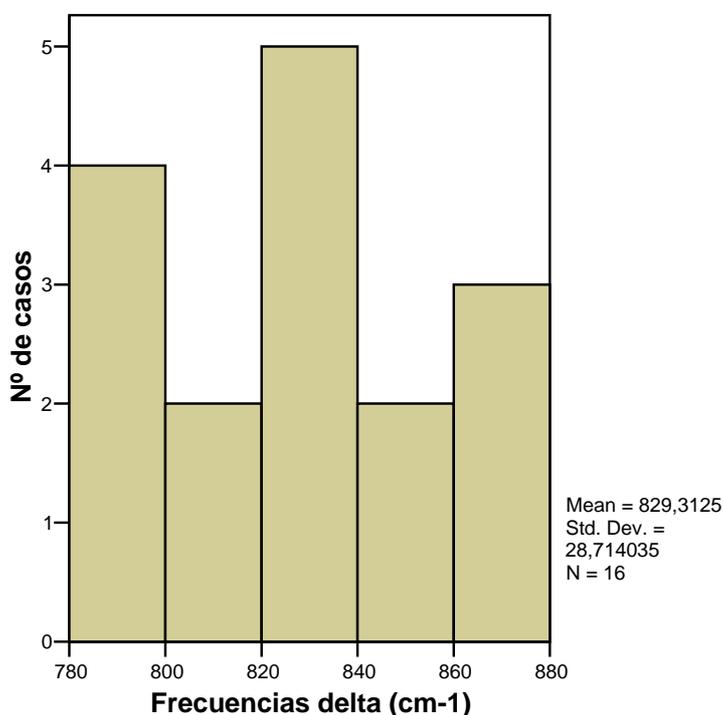


Figura 5.6.29 Histograma de las frecuencias delta (cm^{-1}) MgOHA1 en estructuras con vacante en *cis*.

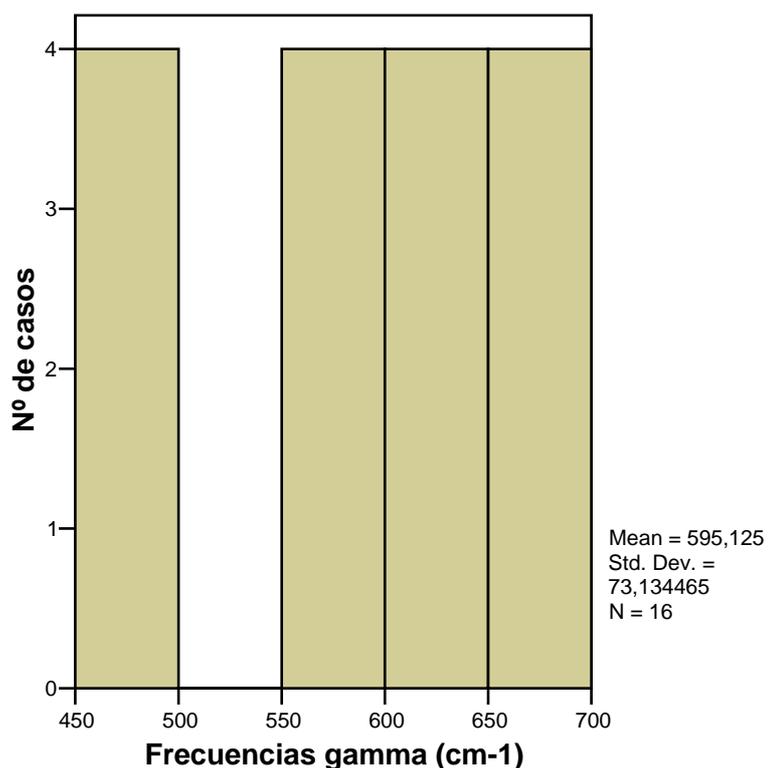


Figura 5.6.30 Histograma de las frecuencias gamma (cm^{-1}) MgOHAl en estructuras con vacante en *cis*.

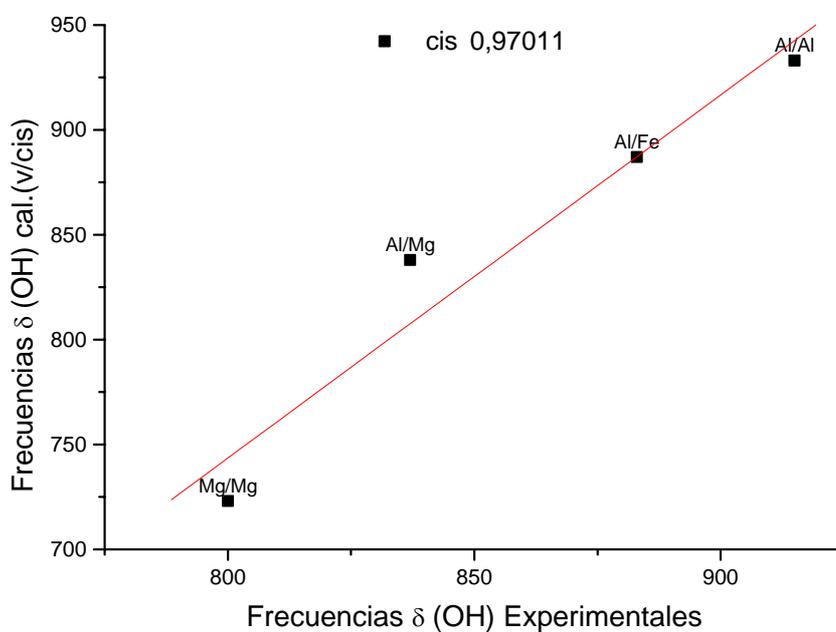


Figura 5.6.31 Relación lineal entre las frecuencias calculadas $\delta(\text{OH})$ y las frecuencias experimentales en las estructuras con distinta substitución isomórfica “vacante en *cis*”.

Al comparar los valores medios de las frecuencias delta calculadas (*cis*) con los valores experimentales observamos que existe una buena correlación ($R=0.97$) cuando no se tienen en cuenta el valor de las frecuencias $\delta(\text{OH})$ de las parejas FeOHFe y FeOHMg (ver Figura 5.6.31), ya que estas parejas tienen una gran desviación, este efecto también se observó en las estructuras con vacante en *trans*.

5.6.2.3.- Frecuencias δ y $\gamma(\text{OH})$ y los Parámetros Geométricos

Las frecuencias de deformación en el plano y fuera del plano (δ y γ) en conjunto no muestran correlaciones significativas con los parámetros geométricos (ángulo de declinación, distancia de enlace OH e interacción puente de hidrógeno). Sin embargo, en algunas parejas MOHM' se han encontrado correlaciones con determinados parámetros.

Al comparar las frecuencias $\delta(\text{OH})$ de las parejas FeOHA1 con el ángulo ρ se obtienen una buena relación lineal $R= 0.912$, (ver Figura 5.6.32). Se observa una pendiente positiva con lo cual el incremento de la frecuencia es proporcional al incremento del valor del ángulo ρ . En esta correlación se han eliminado algunas muestras que son las que tienen más desviación (S2, S6 y S8), la ecuación de ajuste se muestra a continuación.

Otra de las parejas que presenta correlación con el puente de hidrógeno en "a" y la frecuencia $\gamma(\text{OH})$ es la MgOHA1, que tienen un coeficiente de correlación de 0.938 (ver Figura 5.6.33). De esta correlación se han eliminado las parejas de las muestras: S10, S13 y S16 ya que se encuentran más dispersas. En la ecuación de ajuste la pendiente es negativa, con lo cual al incrementar la frecuencia $\gamma(\text{OH})$ disminuye la distancia de interacción con el puente de hidrógeno sobre uno de los átomos apicales.

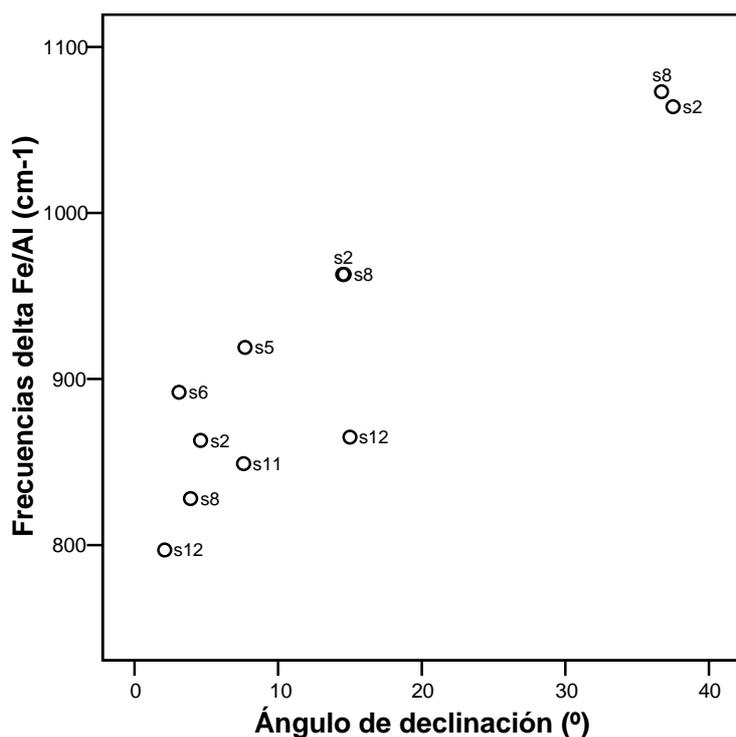


Figura 5.6.32 Frecuencias de deformación el plano $\delta(\text{OH})$ en cm^{-1} vs ángulo de declinación ρ .

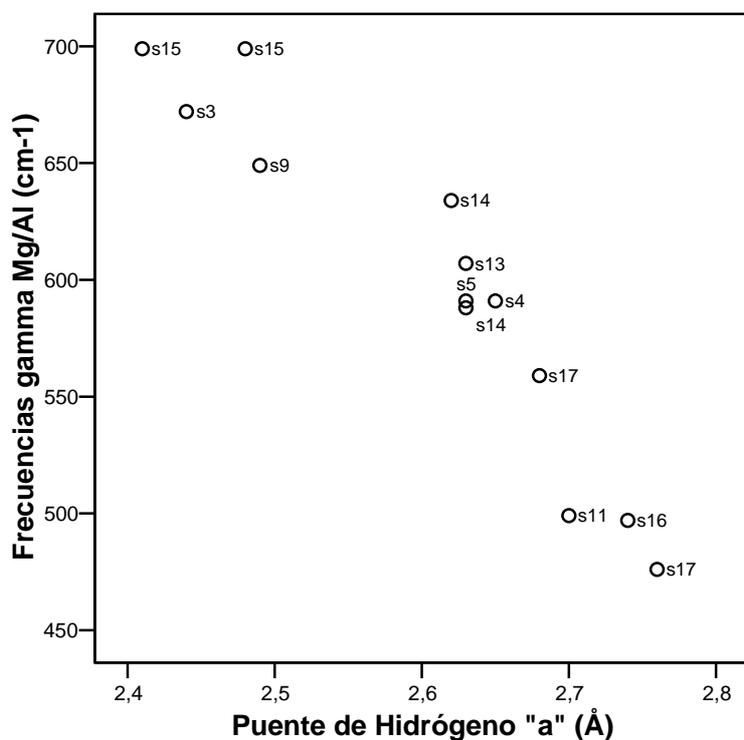


Figura 5.6.33 Frecuencias de deformación el plano $\gamma(\text{OH})$ en cm^{-1} vs distancia puente de hidrógeno "a" (sobre uno de los oxígenos apicales).

5.6.3.- EFECTO DE LA SUSBTITUCIÓN ISOMÓRFICA SOBRE LAS FRECUENCIAS VIBRACIONALES DE LAS ESTRUCTURAS CIS/TRANS

En este apartado analizaremos el efecto que tiene la substitución isomórfica sobre los diferentes modos vibracionales, además, se comparan las frecuencias de las dos configuraciones polimórficas “vacantes en *cis*” y “vacante en *trans*”. La frecuencia $\nu(\text{OH})$ varían de una forma lineal con la distancia de enlace OH. Así, cuando las distancias de enlace OH son pequeñas las frecuencias son altas. Este resultado es consistente con los cálculos mecano-cuánticos previos realizados en modelos de cluster que representan la capa octaédrica de estos minerales.^{47, 30} En las Figuras 5.6.34 y 5.6.35 se muestran la relación de las frecuencia medias $\nu(\text{OH})$ respecto de la distancia media de enlace OH de las estructuras “vacante en *trans*” y “vacante en *cis*”, respectivamente. Ambas configuraciones tienen la misma tendencia y muestran una buena correlación lineal (0.997 y 0.980 *trans* y *cis*, respectivamente).

El efecto de la substitución isomórfica sobre las distancias de enlace OH de las estructuras *cis/trans* es acorde con anteriores estudios teóricos^{47,30}, donde los grupos de cationes que contienen Mg^{2+} tienen frecuencias altas con distancias de enlace $d(\text{OH})$ cortas, mientras que las estructuras que tienen Fe^{3+} tienen distancias $d(\text{OH})$ más largas y frecuencias más bajas.

Se han ponderado los promedios de las frecuencias de las muestras por distintos entornos, teniendo en cuenta una baja probabilidad de encontrarlos en las muestras experimentales. Esto se ha realizado a efecto comparativo con los datos experimentales.

Al comparar los promedios ponderados de las frecuencias $\nu(\text{OH})$ calculadas por grupos con las experimentales se observa una buena relación lineal, de 0.960 y 0.998 en las estructuras *trans* y *cis*, respectivamente. Figuras 5.6.36 y 5.6.37 para las distintas substituciones isomórficas de cationes en las configuraciones *trans* y *cis*, respectivamente. En ambos casos no se han incluido las parejas MgOHMg en la correlación lineal. Estas estructuras calculadas no convergen a la concentración de Mg^{2+} existente en las muestras reales de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos, incluyendo los de mayor contenido en Mg^{2+} . Las frecuencias calculadas (3665 cm^{-1}) son muy superiores a

la encontrada en esmectitas e ilitas (3585 cm^{-1}), a pesar de una escasa probabilidad e inestabilidad de los grupos MgOHMg . No obstante, los valores calculados están más próximos a los experimentales observados en esmectitas trioctaédricas (3700 cm^{-1}), donde composición de Mg^{2+} es mayor.

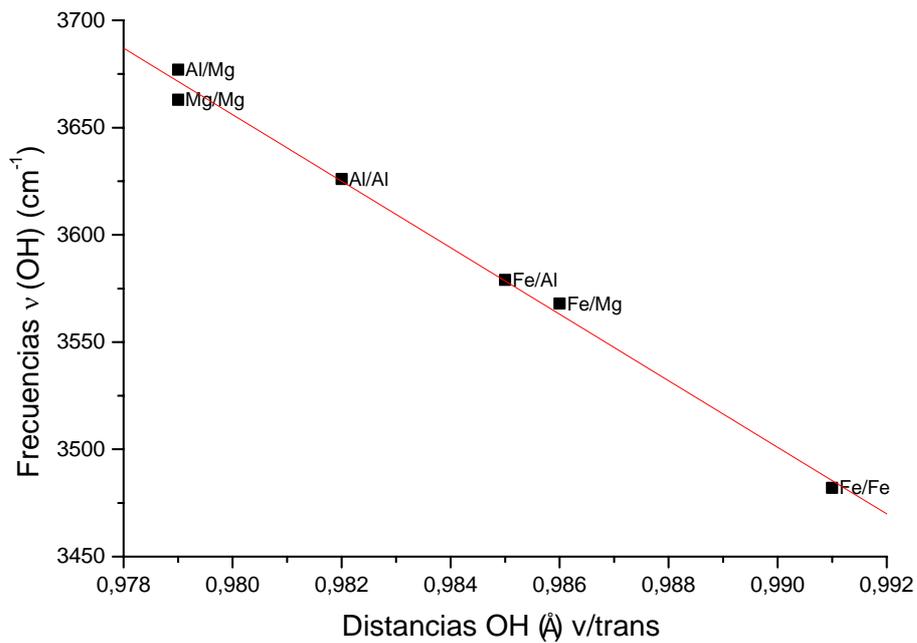


Figura 5.6.34 Relación lineal entre la distancia de enlace y la frecuencia $\nu(\text{OH})$ en las estructuras con vacante en *trans*.

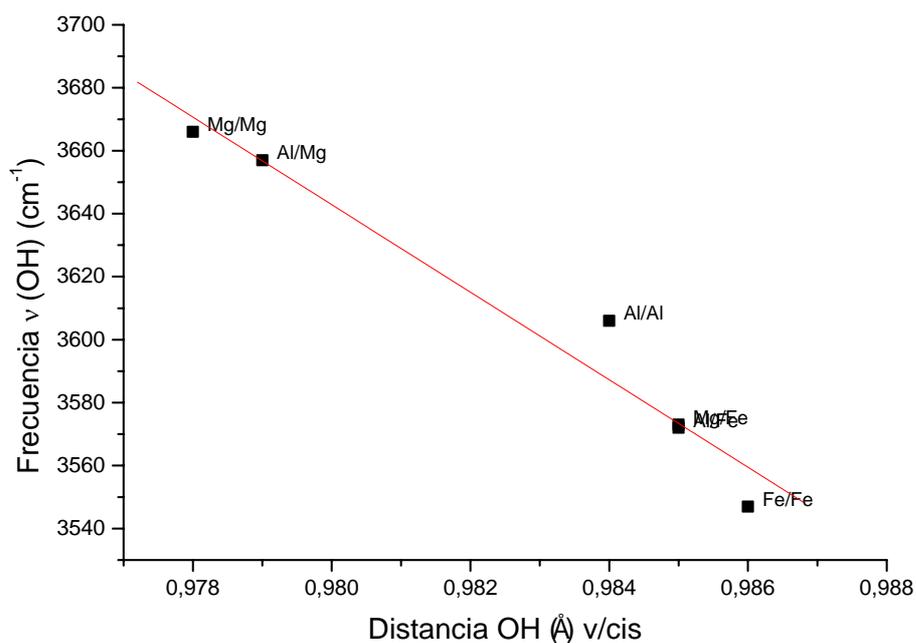


Figura 5.6.35 Relación lineal entre la distancia de enlace y la frecuencia $\nu(\text{OH})$ en las estructuras con vacante en *cis*.

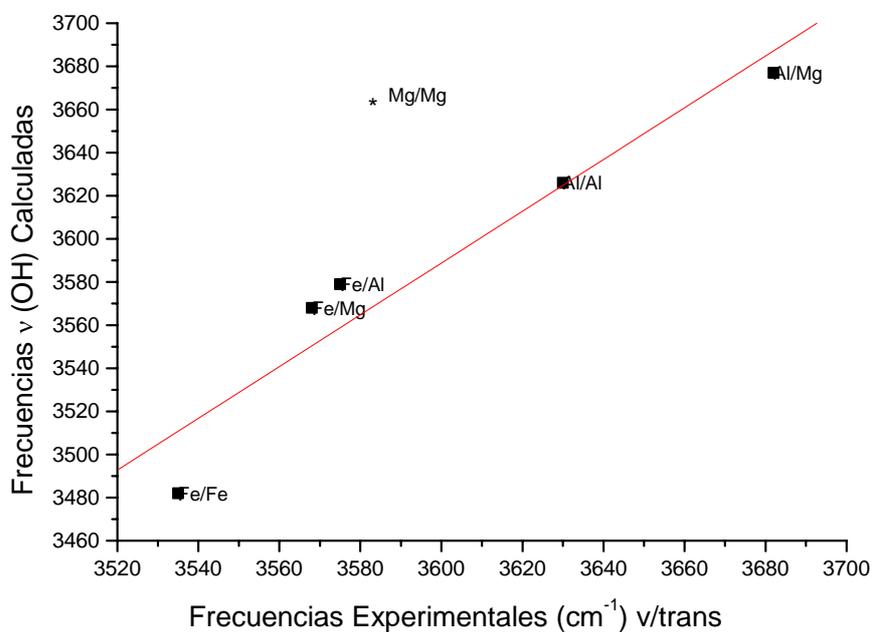


Figura 5.6.36 Relación lineal entre las frecuencias calculadas $\nu(\text{OH})$ y las frecuencias experimentales $\nu(\text{OH})$ en las estructuras con distinta sustitución isomórfica con vacante en *trans*.

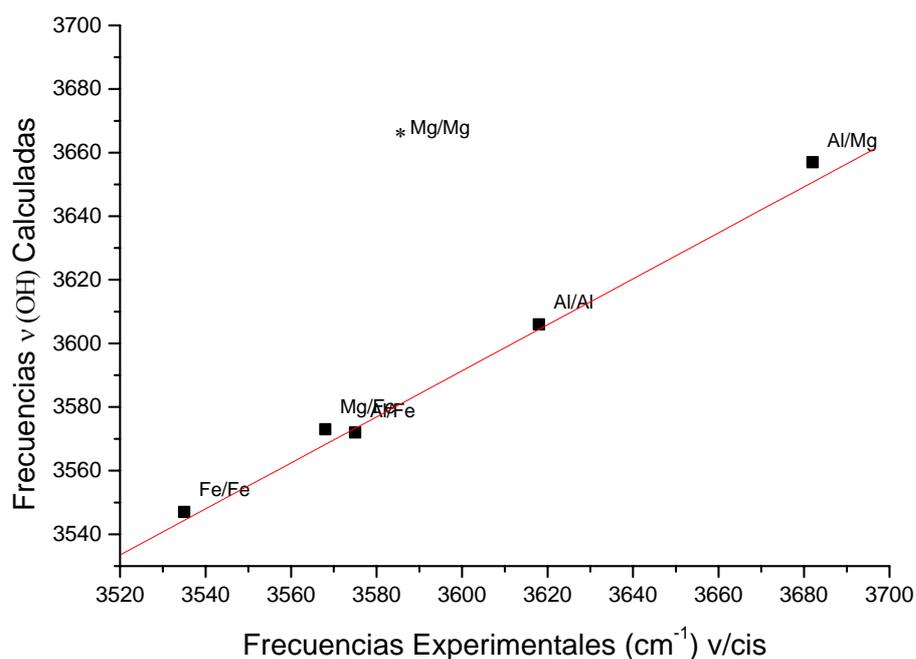


Figura 5.6.37 Relación lineal entre las frecuencias calculadas $\nu(\text{OH})$ y las frecuencias experimentales $\nu(\text{OH})$ en las estructuras con distinta sustitución isomórfica con vacante en *cis*.

Comparando los promedios ponderados de las frecuencias calculadas $\nu(\text{OH})$ de las configuraciones *trans* respecto a las de la *cis*, encontramos una aceptable relación lineal ($r=0.935$), indicando que el efecto de sustitución isomórfica de cationes en la capa octaédrica es similar en ambas configuraciones *cis/trans* (Figura 5.6.38). Como ya se había deducido con los resultados estructurales reales.

El efecto de la sustitución isomórfica catiónica en la capa octaédrica sobre las frecuencias de vibración $\nu(\text{OH})$ puede estar relacionada con la suma de las masas y la suma de las valencias de los pares de cationes unidos al grupo OH. Este efecto se ha estudiado previamente mediante técnicas experimentales.⁴⁸ También se han realizados estudios teóricos^{43, 30} en modelos de clusters y han encontrado que las $\nu(\text{OH})$ no están acopladas a las $\nu(\text{MO})$; concluyendo que las masas de los cationes octaédricos unidos a los grupos OH no tienen efecto significativo en la $\nu(\text{OH})$. Otro estudios teóricos relacionados con las propiedades vibracionales de este tipo de arcillas³⁴ no encuentran

acoplamiento significativo entre $\nu(\text{OH})$ y el $\nu(\text{MO})$. Sin embargo, el átomo de hidrógeno no es el único entorno que se mueve en dicho modo normal de vibración $\nu(\text{OH})$, sino que el átomo de oxígeno tiene cierto desplazamiento, con lo cual debe existir una cierta contribución del peso de los átomos vecinos a los OH, aunque este efecto es difícil de cuantificar.

En el trabajo de Martínez-Alonso et. al.⁴³ justifican la variación de $\nu(\text{OH})$ para los diferentes pares de cationes con la misma valencia, sumando las diferentes electronegatividades de los distintos cationes, encuentran que este parámetro muestra el efecto opuesto cuando se considera pares de diferente carga al observado en las parejas de la misma carga. La confusión en la interpretación de este efecto se debe a que estos cationes tienen distintos pesos atómicos y propiedades atómicas. En este caso, el Fe^{3+} es un metal de transición (orbitales *d*), mientras que el Al^{3+} y Mg^{2+} no. La presencia de Fe^{3+} produce un incremento de la densidad electrónica a lo largo del enlace Fe-O haciéndolo más covalente y menos polarizable, con lo cual el átomo de oxígeno se polariza menos alargando la distancia de enlace OH y disminuye así la frecuencia $\nu(\text{OH})$. Como las propiedades electrónicas del Fe^{3+} son diferentes al resto de los cationes, el análisis del efecto de la valencia en las frecuencias vibracionales se debe analizar en las parejas de cationes que no contienen Fe^{3+} (Mg/Mg, Al/Mg y Al/Al). En la Figura 5.6.39 se muestran los promedios ponderados de las frecuencias $\nu(\text{OH})$ de los pares de cationes respecto a la suma de las valencias de dichos parejas de cationes unidos al grupo OH. En general en las dos configuraciones las frecuencias no presentan un comportamiento claro al incrementar la suma de la valencia de los pares de cationes. Sin embargo, en las frecuencias de las parejas homoiónicas disminuye al incrementar una de las valencias de los pares de cationes. Experimentalmente y con modelos teóricos se ha observado este comportamiento.^{37, 39, 30, 43, 36}

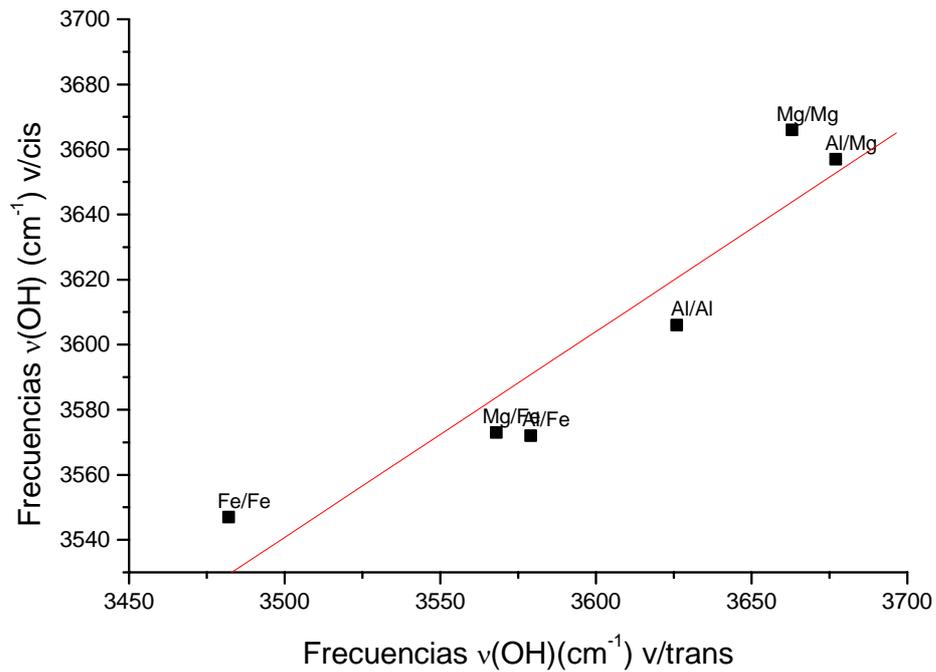


Figura 5.6.38 Comparación entre las frecuencias calculadas $\nu(\text{OH})$ de las configuraciones *cis* y *trans*.

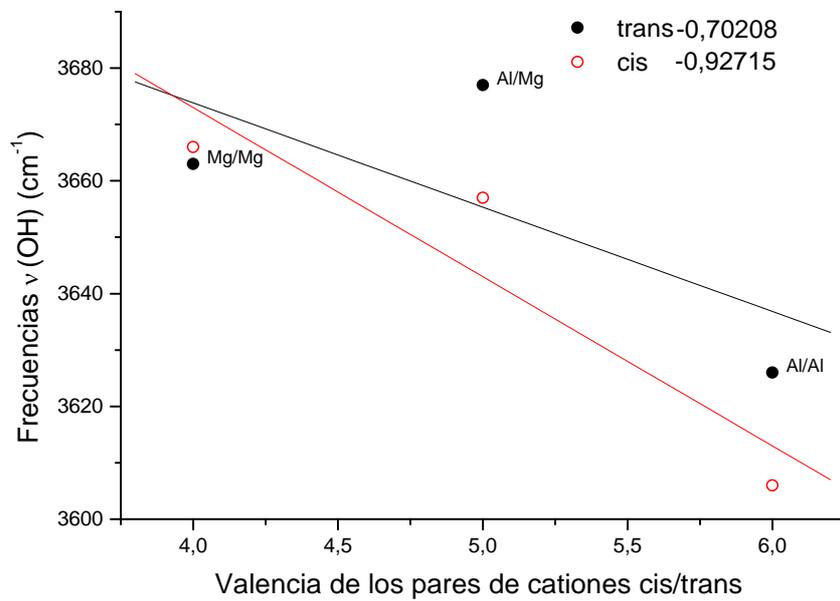


Figura 5.6.39 Efecto de la valencia de los pares de cationes MOHM' en las frecuencias calculadas $\nu(\text{OH})$. Estructuras vacante en *cis* (círculos rojos) y estructuras vacante en *trans* (cuadrados en color negro).

El efecto del Fe^{3+} sobre las frecuencias $\nu(\text{OH})$ se muestra en las Figuras 5.6.40 y 5.6.41 de las estructuras con vacante en *trans* y en *cis*, respectivamente. Las frecuencias disminuyen cuando el número de Fe^{3+} que se une a los grupos OH aumenta. En las dos configuraciones *cis/trans* la tendencia es similar a la encontrada con los datos experimentales (círculos huecos), las dos configuraciones presentan buena correlación ($R_{\text{trans}}=0.979$, $R_{\text{cis}}=0.996$). Las frecuencias $\nu(\text{OH})$ de las parejas FeOHFe en ambas configuraciones se alejan del valor experimental.

La tendencia de la frecuencia $\nu(\text{OH})$ respecto del incremento de Fe^{3+} es consistente con anteriores estudios experimentales y teóricos.^{39, 43, 30}

Además de la frecuencia $\nu(\text{OH})$, se analiza el efecto de la sustitución isomórfica sobre las frecuencias de deformación en el plano $\delta(\text{OH})$ y fuera del plano $\gamma(\text{OH})$. En el caso de $\delta(\text{OH})$ existen datos experimentales. En la Figura 5.6.42 se muestra la correlación entre los datos experimentales y los calculados, en ambas configuraciones la correlación es buena ($R_{\text{trans}}=0.963$ y $R_{\text{cis}}=0.970$). Sin embargo, los valores de las parejas FeOHFe, MgOHFe no se toman en cuenta debido a que presentan gran dispersión respecto de los valores experimentales, ya que los valores calculados en el modelo de celda unidad no corresponden con las muestras analizadas experimentalmente.

Las frecuencias $\delta(\text{OH})$ muestran un comportamiento inverso al de las frecuencias $\nu(\text{OH})$ ya que tienen una relación directa con el incremento de la valencia de los pares de cationes. En la Figura 5.6.43 se muestra la relación de las estructuras *cis* y *trans*, respecto de los valores experimentales. Las estructuras del tipo *cis* tienen valores ligeramente por encima de los valores experimentales (ver Figura 5.6.43). Al comparar el efecto de la valencia de los pares de cationes en las frecuencias $\delta(\text{OH})$ de las dos vacantes se encuentra que las rectas con vacante en *cis* y *trans* (ver Figura 5.6.44) se cruzan aproximadamente en la sustitución heterocatiónica.

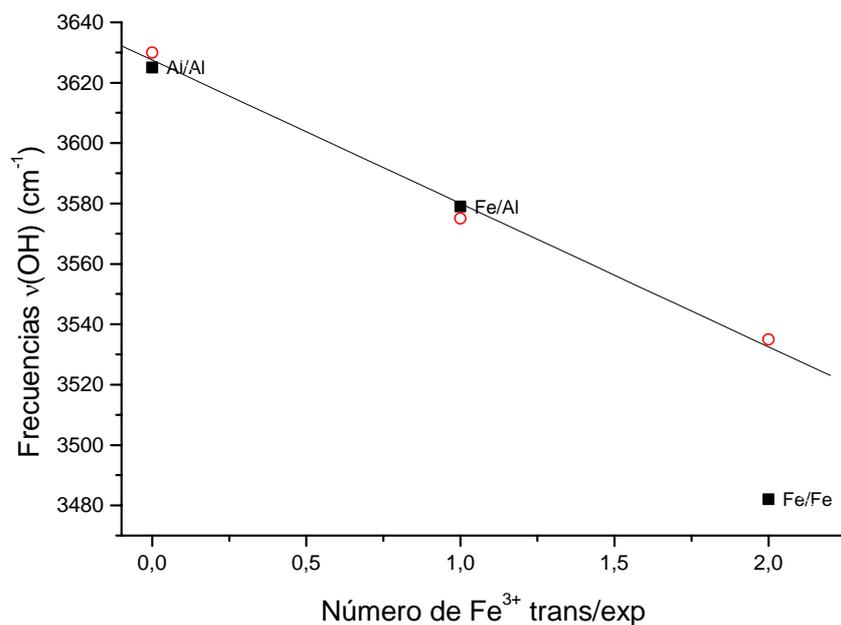


Figura 5.6.40 Relación entre la presencia de cationes Fe³⁺ (por celda unidad) y las frecuencias calculadas ν(OH) (cuadros negros) y los valores experimentales (círculos rojos) en las estructuras con vacante en *trans*.

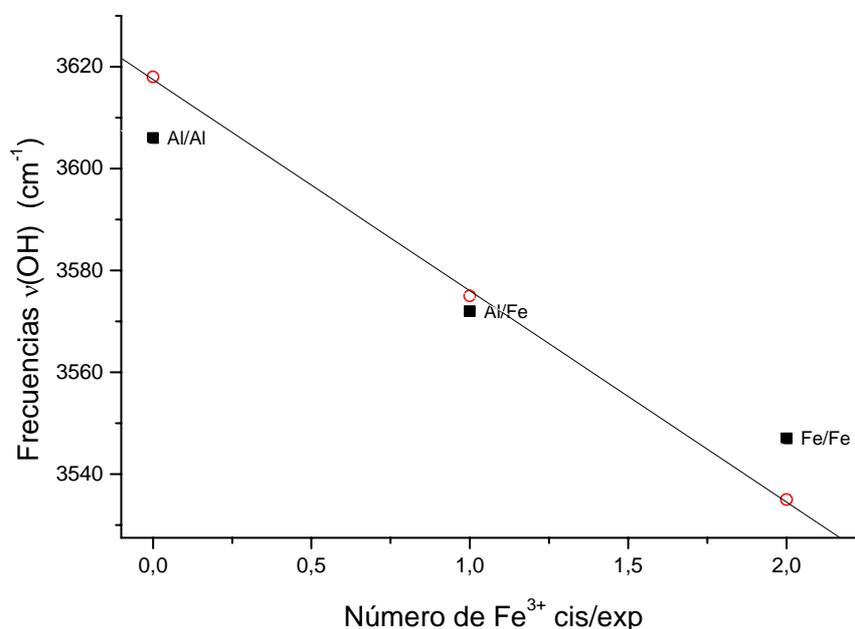


Figura 5.6.41 Relación entre la presencia de cationes Fe³⁺ (por celda unidad) y las frecuencias calculadas ν(OH) (cuadros negros) y los valores experimentales (círculos rojos) en las estructuras con vacante en *cis*.

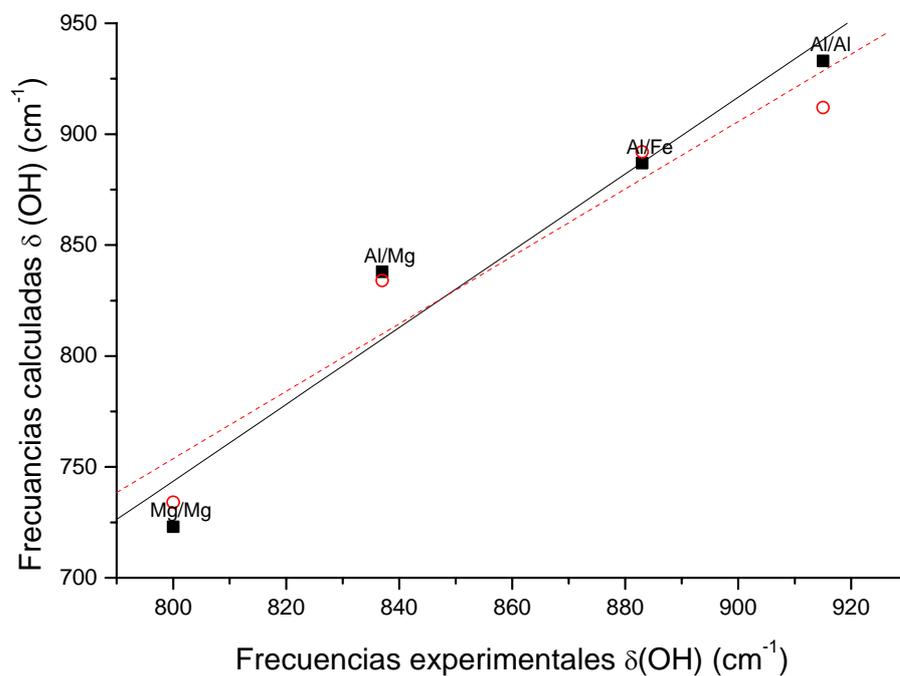


Figura 5.6.42 Relación entre las frecuencias calculadas (por celda unidad) $\delta(\text{OH})$ en la vacante en *cis* (cuadros negros) y *trans* (círculos abiertos) respecto de los valores experimentales.

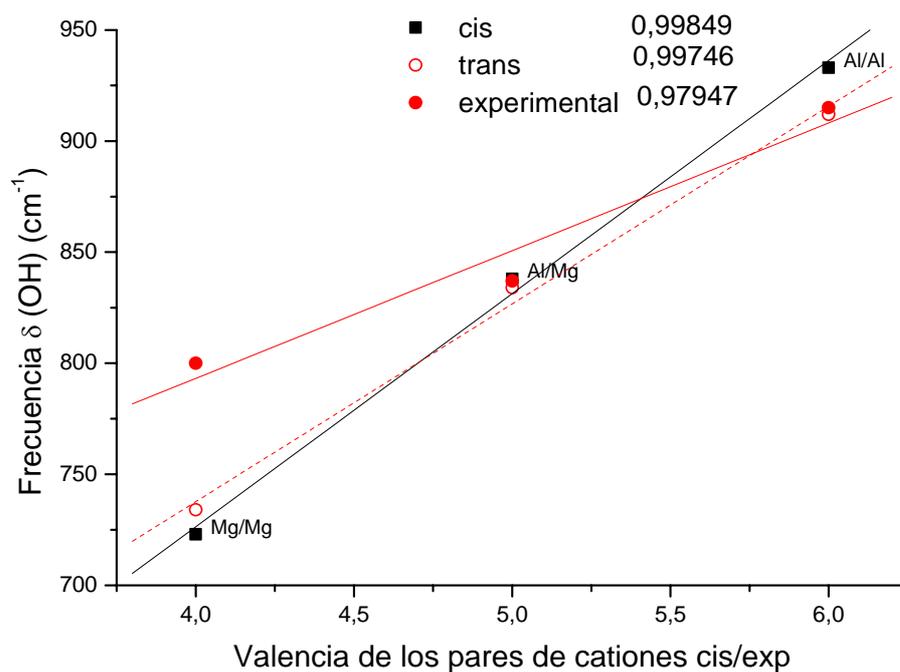


Figura 5.6.43 Efecto de la valencia de los pares de cationes en las frecuencias calculadas $\delta(\text{OH})$ para las configuraciones *cis* (cuadrados negros) y *trans* (círculos huecos) y experimentales (círculos rojos).

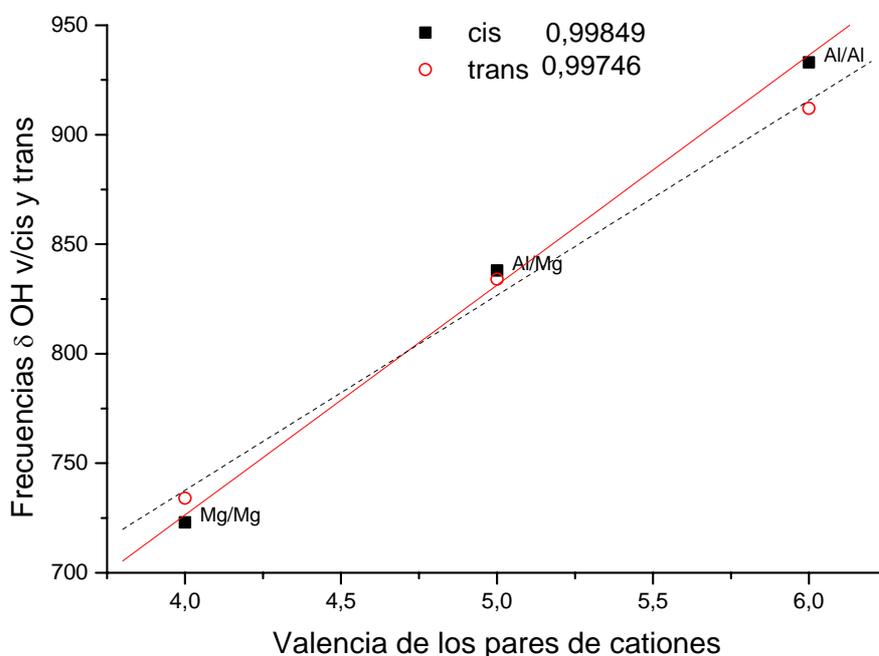


Figura 5.6.44 Efecto de la valencia de los pares de cationes en las frecuencias $\delta(\text{OH})$ vacante en *cis* (cuadrados negros) y vacante en *trans* (círculos huecos).

Las frecuencias que describen movimientos fuera del plano $\gamma(\text{OH})$ son difíciles de detectar por métodos experimentales, debido a que aparecen en la misma región M-O-M' además, de estar acopladas con las vibraciones de red con lo cual no existen valores experimentales asignados. Las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ de este trabajo concuerdan con anteriores estudios teóricos en modelos de cluster y periódicos^{30, 2, 43}. La relación de las frecuencia $\gamma(\text{OH})$ con el incremento de la valencia de los pares de cationes sigue la misma tendencia que en las frecuencias $\delta(\text{OH})$ (ver Figura 5.6.45) en esta figura se observa que las estructuras que tienen vacante en *trans* presentan mejor correlación ($R_{\text{trans}}=0.999$) que las de la vacante en *cis*, a excepción de las parejas Mg/Al los valores son cercanos.

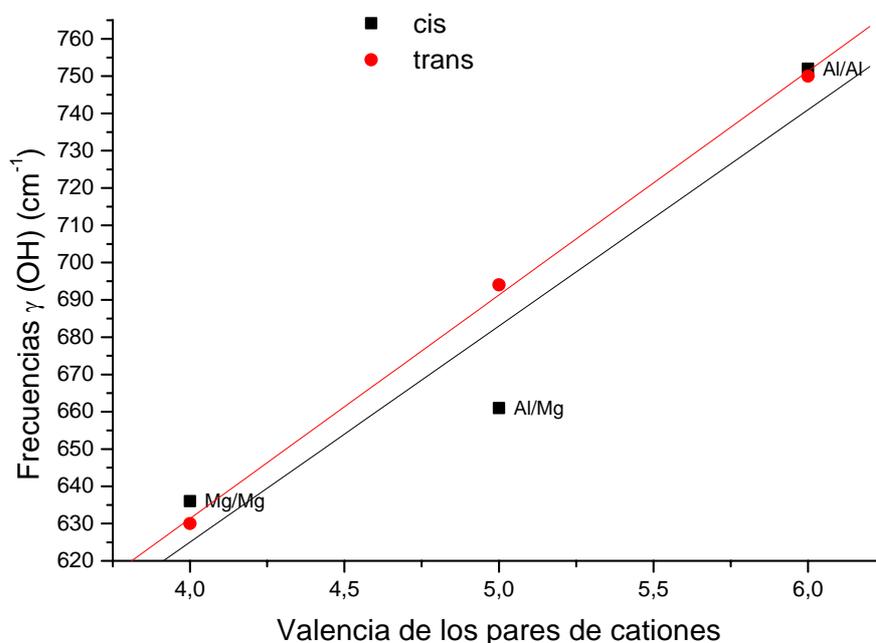


Figura 5.6.45 Efecto de la valencia de los pares de cationes en las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ “vacante en *cis*” (cuadrados negros) y “vacante en *trans*” (círculos huecos).

Otro efecto estudiado en las frecuencias dentro y fuera del plano es la presencia del Fe^{3+} . En las frecuencias $\delta(\text{OH})$ el efecto es similar al encontrado en las frecuencias $\nu(\text{OH})$, las frecuencias disminuyen al incrementar la concentración de Fe^{3+} en la estructura. Las Figuras 5.6.46 y 5.6.47 muestran la relación de los valores calculados y los experimentales respecto del incremento de la concentración de Fe^{3+} en las estructuras con vacante en *trans* y en *cis* respectivamente. Las estructuras con vacante en *trans* presentan mejor correlación ($R_{\text{trans}}=-0.994$) que las de la vacante en *cis*, en ambas vacantes los valores calculados se localizan por encima de los valores experimentales.

Las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ tienen comportamientos distintos de una vacante a otra, en las estructuras con vacante en *cis* el efecto del Fe^{3+} incrementa la frecuencia $\gamma(\text{OH})$, pero cuando las estructuras tienen la vacante en *trans* la frecuencia disminuye al incrementar el número de Fe^{3+} . En la Figura 5.6.48 se muestra el comportamiento de las frecuencias fuera del plano respecto del incremento en la concentración de Fe^{3+} , en ambas vacantes se encuentra buena correlación ($R_{\text{trans}}=-0.976$ y $R_{\text{cis}}=0.980$).

En estudios teórico previos se han encontrado relaciones similares (Sainz-Díaz et. al.).³⁰ Sin embargo, Sainz-Díaz et. al.³⁰ encontraron una relación directa en las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ en estructuras con vacante en *trans*. Las diferencias en los dos tipos de vacante se debe probablemente a que el entorno es distinto, estas diferencias muestran que las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ son más sensibles al tipo de entorno que rodea a los grupos OH.

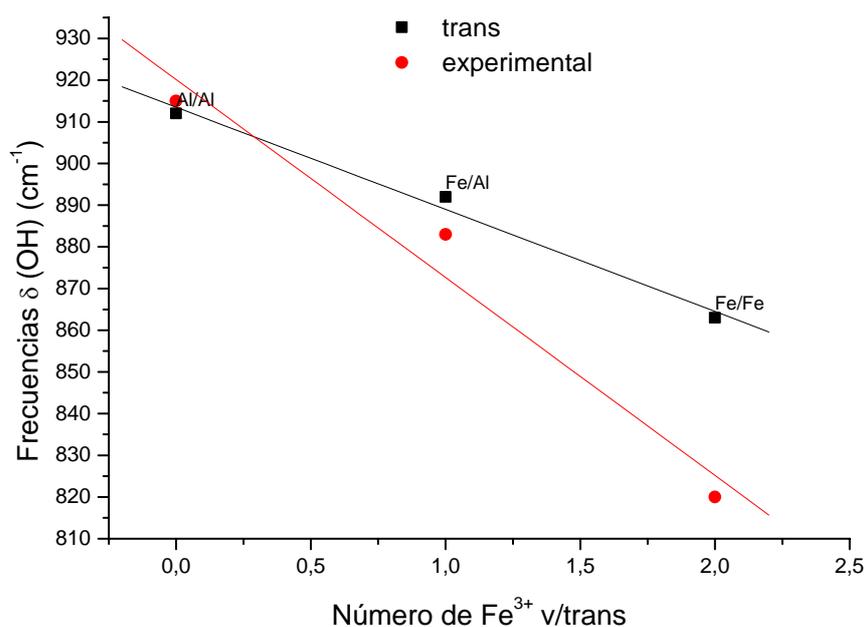


Figura 5.6.46 Efecto de la presencia de cationes Fe^{3+} (por celda unidad) en las frecuencias calculadas $\delta(OH)$ (cuadros negros) y los valores experimentales (círculos rojos) en las estructuras con vacante en *trans*.

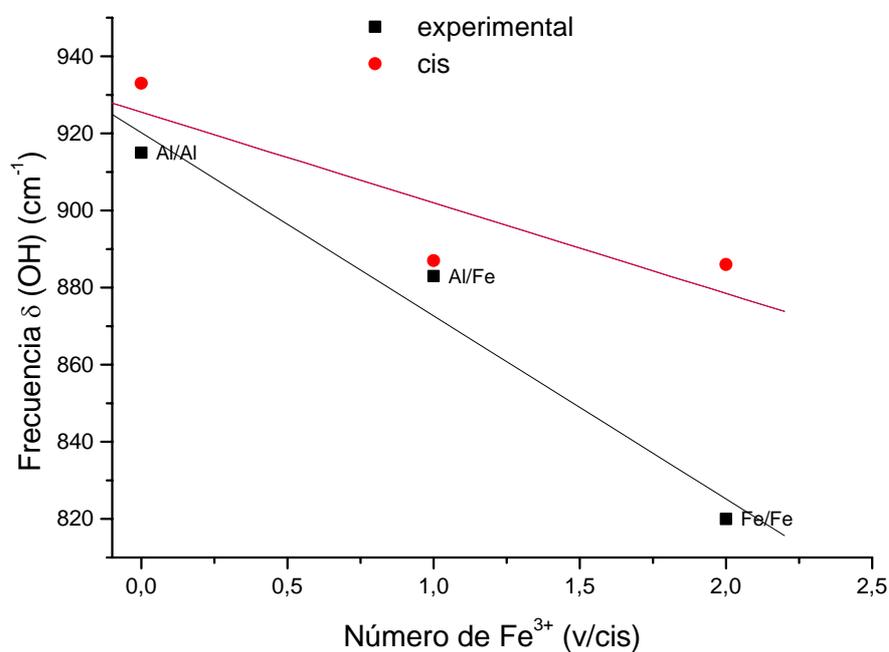


Figura 5.6.47 Efecto de la presencia de cationes Fe^{3+} (por celda unidad) en las frecuencias calculadas $\delta(OH)$ (cuadros negros) y los valores experimentales (círculos rojos) en las estructuras con vacante en *cis*.

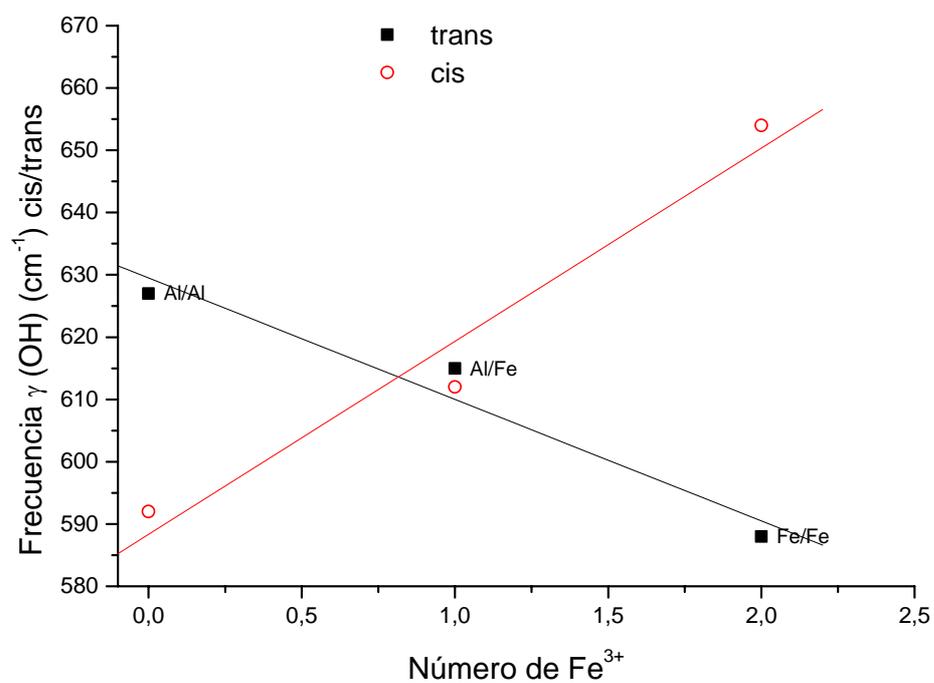


Figura 5.6.48 Efecto de Fe^{3+} (por celda unidad) en las frecuencias $\gamma(\text{OH})$ vacante en *cis* (círculos huecos) y vacante en *trans* (cuadrados negros).

5.7.- REACCIÓN DE DESHIDROXILACIÓN DE LA PIROFILITA

Después de estudiar la estructura y las propiedades vibracionales de los grupos OH, el presente trabajo se extiende a la reactividad o comportamiento de dichos grupos hidroxilo ante tratamientos térmicos. Un ejemplo de los más representativos e interesantes de estos procesos es la conocida reacción de deshidroxilación, que consiste en la reacción de los grupos OH octaédricos para formar una molécula de H₂O, que sale por difusión del hueco dioctaédrico y posteriormente del espacio interlaminar.

La estructura cristalina de la pirofilita [Al₄Si₈O₂₀ (OH)₄] se encuentra en la clasificación de filosilicatos dioctaédricos 2:1.⁴⁹ La estabilidad de estos minerales es importante para evaluar, sus aplicaciones ya que el tratamiento térmico puede producir deshidrataciones, procesos de deshidroxilación, cambios estructurales y cambios en las propiedades físico-químicas de estos minerales. Como hemos visto en la descripción de las arcillas tipo 2:1, la capa octaédrica tiene seis átomos de oxígeno, dos de los cuales corresponden a grupos OH (Figura 5.7.1a). Las propiedades físico-químicas de estos grupos y la estabilidad de estas arcillas depende de la estabilidad de los OH. En el proceso de deshidroxilación de la pirofilita, los OH juegan un papel determinante ya que, durante el proceso, estos grupos reaccionan y se desprenden de la red cristalina formando moléculas de agua, una molécula de agua por media celda unidad.

Experimentalmente se sabe que la pirofilita deshidroxilada forma una estructura distorsionada con unidades AlO₅ en la lámina octaédrica, donde el Al está penta-coordinado formando una bipiramide trigonal (Figura 5.7.1b). Esto se ha encontrado mediante estudios de espectroscopia infrarroja,⁵⁰ resonancia magnética nuclear (RMN)⁵¹ y difracción de rayos X (DRX)⁴⁹. A pesar de estos estudios, algunos aspectos del proceso de deshidroxilación de la pirofilita continúan sin entenderse. Estudios termogravimétricos de este proceso detectan la liberación de agua en dos etapas del proceso¹⁰. El rango de temperatura de este proceso es muy grande entre 450 °C y 850 °C. Recientes estudios espectroscópicos de este proceso señalan la formación de un intermedio durante la deshidroxilación de la pirofilita, pero no encuentran su estructura⁵⁰. En otros estudios de rehidroxilación reportan la posible formación de un intermedio

durante el proceso de rehidroxilación de la pirofilita deshidroxilada, aunque tampoco han podido identificar dicho intermedio.⁵²

La pirofilita se ha estudiado teóricamente utilizando potenciales empíricos^{9, 53}, obteniéndose datos estructurales acordes con los datos experimentales. Sin embargo, con esta metodología no se describe bien las interacciones débiles en el espacio interlaminar. También se ha investigado propiedades de los grupos OH en pirofilita, esmectita e illita, utilizando la metodología mecano-cuántica en el modelo de cluster,³⁰ y con modelos periódicos.^{2, 36}

Para estudiar el proceso de deshidroxilación de la pirofilita se calculan las estructuras: producto inicial (pirofilita), producto final (pirofilita deshidroxilada) y algunos intermedios posibles de la reacción, tales como, el derivado semihidroxilado y otros intermedios con moléculas de agua en el espacio interlaminar. La geometría inicial se toma de datos experimentales de difracción de rayos X de la pirofilita y pirofilita deshidroxilada.^{54, 49}

Se propone un derivado semideshidroxilado como el detectado experimentalmente. La geometría inicial de la pirofilita semi-deshidroxilada se obtuvo de los datos experimentales de pirofilita incluyendo la posición del grupo Al-O-Al de la estructura deshidroxilada. En los derivados semi-deshidroxilados y deshidroxilados con moléculas de agua en el espacio interlaminar, las moléculas de agua se optimizan antes de incluirlas en la estructura del mineral y posteriormente se optimiza todo el complejo hidratado.

Como ya se indicó en capítulos anteriores se han explorado algunas condiciones de cálculo tanto para la optimización de las estructuras como para el cálculo de la energía total. Se han ensayado diferentes condiciones del cálculo, llegando a las siguientes condiciones: energía mesh-cut-off (de 150 a 400 Ry) y el K-grid sampling o número de puntos-k (desde el punto Γ hasta 8 puntos-k). La optimización completa de estas estructuras, posiciones atómicas y parámetros de red, no mejoraba con valores de Energía mesh-cut-off superiores a 150 Ry, ni más de 4 puntos-k. Con estas condiciones, se mejoraba el valor del parámetro c dando más próximo al experimental que

calculando sólo el punto Γ , las energías totales de estas estructuras ya optimizadas se calcularon con un mesh-cut-off de 400 Ry y 4 puntos-k.

Debido a que la optimización de estructuras se realiza en distintas etapas y el sistema de cálculo está basado en orbitales atómicos, es preciso hacer la corrección de *counterpoise*⁵⁵ para poder estimar el error de superposición de base (BSSE) producido en el conjunto de bases finitas. La corrección usualmente da valores positivos, la superposición de dos conjuntos de base sobreestiman los cambios en la energía. Esta corrección disminuye el valor de la energía calculada para una reacción: $AB = A + B$, en este caso son necesarios cinco cálculos para determinar la energía de una estructura AB: 1) optimización de A, B y AB, 2) cálculo de la energía total de AB considerando los átomos de la parte B como átomos mudos, E_2 , 3) cálculo de la energía total de AB considerando los átomos de la parte A como átomos mudos, E_3 , 4) energía total de los átomos de la parte A en la misma posición que en AB, E_4 , y 5) energía total de los átomos de la parte B en la misma posición que en AB, E_5 . La energía real de AB sería $E'_{AB} = E_{AB} + BSSE$ y BSSE se determina por la ecuación:

$$BSSE = (E_4 + E_5) - (E_2 + E_3)$$

Además de los estudios energéticos, se han calculado las constantes de fuerza para analizar los modos vibracionales de los grupos OH, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado (5.6 sobre vibraciones).

Los parámetros estructurales de la pirofilita y sus derivados deshidroxilados (Figura 1) muestran buena concordancia con los valores experimentales (ver Tabla 5.7.1). Los parámetros calculados *a*, *b* y *c* reproducen los valores experimentales, lo mismo ocurre con la distancia M-O y M-OH (M = catión octaédrico). Las distancias de enlace T-O calculadas (T = catión tetraédrico) son ligeramente mayores que los valores experimentales. En general, la diferencia entre los valores experimentales y los valores calculados es inferior al 2%. Cálculos previos que utilizaron pseudopotenciales y el método DFT mediante la aproximación de ondas planas^{56, 57} obtuvieron valores también similares, sin embargo obtuvieron un valor del parámetro *c* diferente del experimental de 9.84 Å⁵⁶ y 10.0 Å.⁵⁷

En el derivado deshidroxilado (Figura 5.7.1b), el parámetro calculado c y los ángulos entre cada uno de los ejes de la celda unidad son iguales a los valores experimentales. Los parámetros a y b son ligeramente más grande que los valores experimentales. Los parámetros a y b son más pequeños en la pirofilita que en el derivado deshidroxilado debido a la reorganización de los cationes Al^{3+} penta-coordinados ($^{\vee}\text{Al}$) formando una bipirámide trigonal, donde uno de los oxígenos es puente entre dos $^{\vee}\text{Al}$, con el enlace Al-O de 1.71 Å, más corto que el experimental.⁴⁹ Este valor es drásticamente más corto que la distancia de enlace Al-OH de la pirofilita (1.90 Å), esto justifica el acortamiento en la distancia Al-O en la deshidroxilada (1.82 y 1.85 Å, experimental y calculado, respectivamente) respecto al de la pirofilita (1.94 Å).

El ángulo Al-O-Al en la estructura de bipirámide trigonal es de 180°, similar a los datos experimentales.⁴⁹ Es de resaltar que el valor del parámetro c que es mayor en la estructura deshidroxilada que en la pirofilita. Esto puede ser debido a que la estructura penta-coordinada produce un mayor número de distorsiones de los tetraedros cercanos, incrementando también la corrugación de los oxígenos basales y el grosor de la capa octaédrica (Tabla 5.7.1). La ruptura y eliminación de los grupos OH hace que los oxígenos tetraédricos basales, que están muy cerca del $^{\vee}\text{Al}$ -O- $^{\vee}\text{Al}$ se muevan hacia el oxígeno puente de la bipirámide. Por tanto, esto hará que la variabilidad en la coordenada z de los oxígenos tetraédricos (efecto conocido como corrugación) aumente como se ha observado experimentalmente.⁴⁹

El derivado semideshidroxilado se propone en la presente memoria como un intermedio del proceso de deshidroxilación de la pirofilita. Este derivado tiene una estructura cristalina similar al de la pirofilita y al del producto deshidroxilado, donde la mitad de los grupos $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}$ se alternan con los grupos $^{\vee}\text{Al}$ -O- $^{\vee}\text{Al}$ (Figura 5.7.2a y 2b). Sin embargo, los parámetros a , b y c se incrementan de acuerdo a la siguiente secuencia: pirofilita < semideshidroxilada < deshidroxilada. Esto puede ser debido al incremento del número de Al penta-coordinados que producen un incremento de los parámetros de red. La estructura bipirámide trigonal produce un incremento significativo de la distancia Al..Al (3.40 Å) con respecto a la pirofilita (3.03 Å) (Tabla 5.7.1). Este alargamiento es en dirección de a y b produciendo un incremento de a y b . Análogamente, el deshidroxilado produce una distorsión en los tetraedros cercanos aumentando la distancia Si...Si (3.23 Å) con respecto a la pirofilita (3.13 Å).

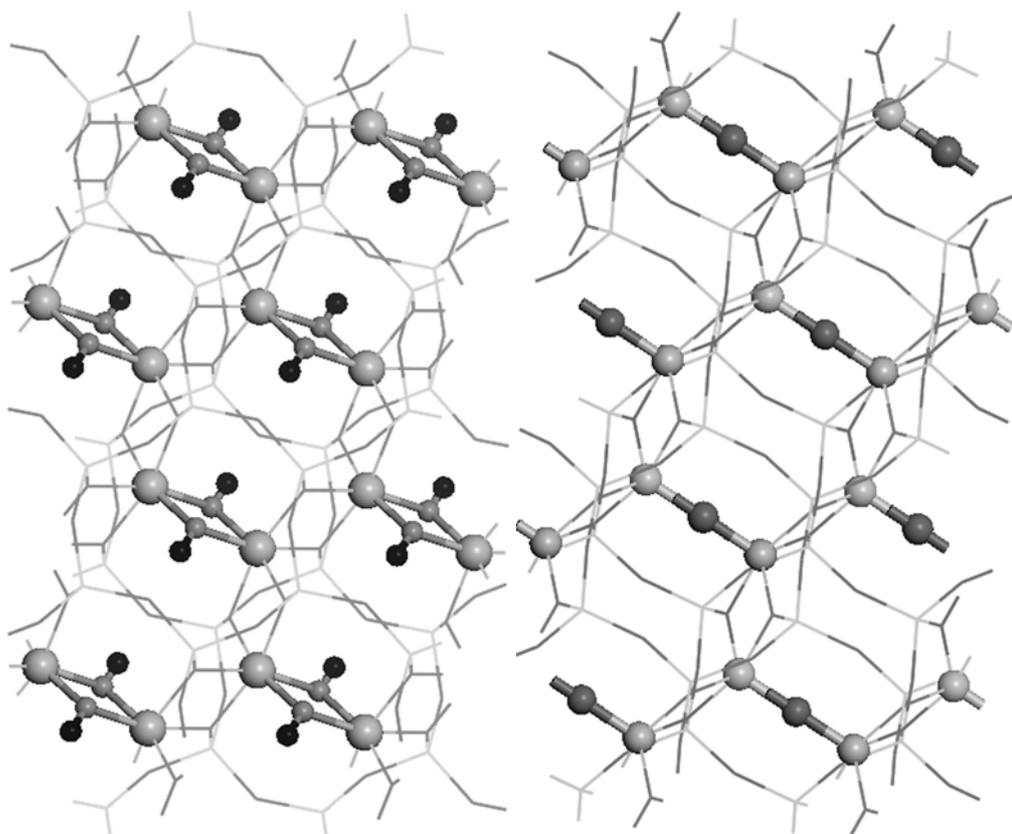


Figura 5.7.1.- Estructura cristalina optimizada de la pirofilita (a) y derivado deshidroxilado (b) vista desde el plano 001. . Los átomos de H, los O de los OH y los de Al se representan como esferas de color negro, gris oscuro y gris claro, respectivamente.

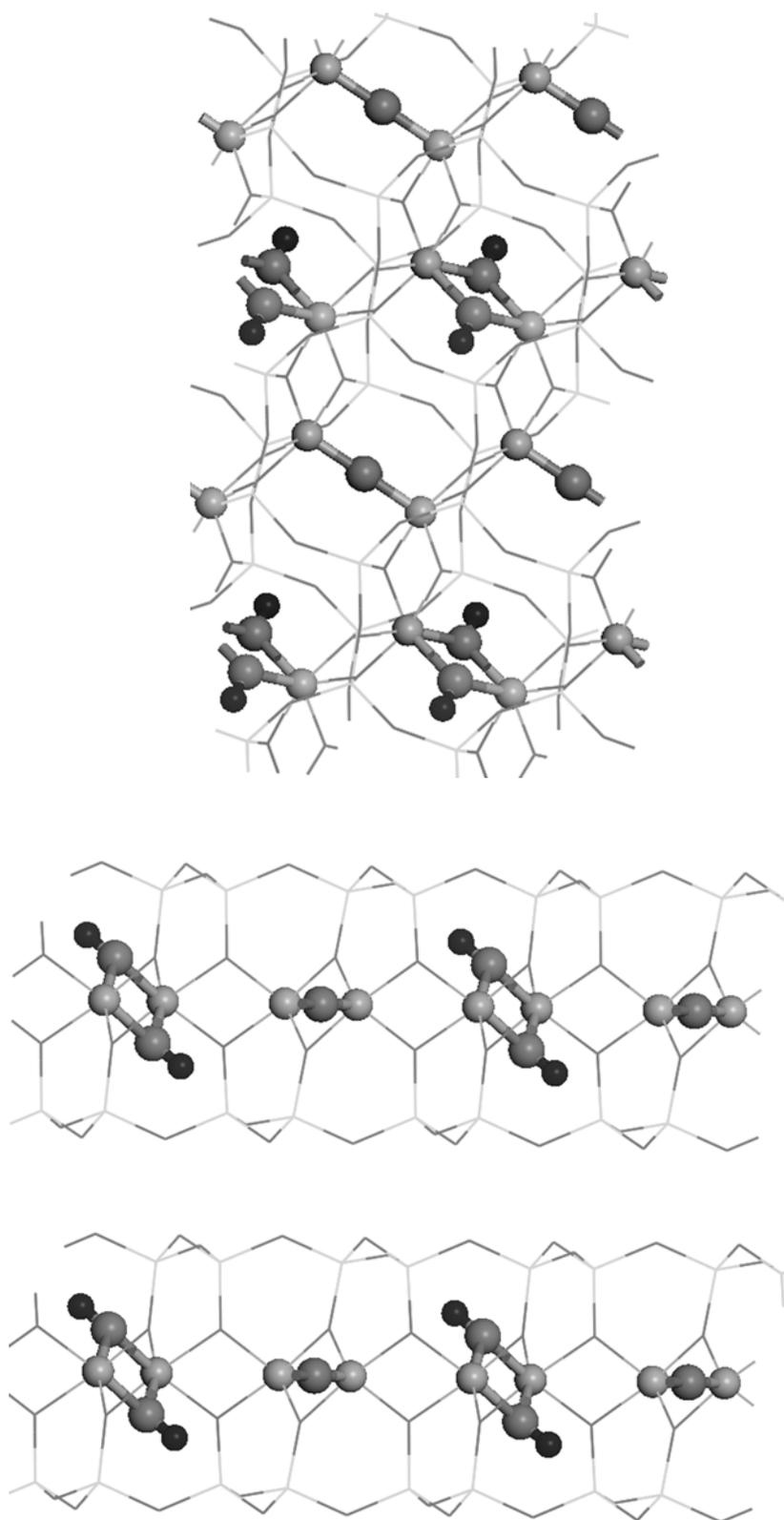


Figura 5.7.2.- Estructura cristalina optimizada del derivado semideshidroxilado vista desde el plano 001 (a) y desde el plano 100 (b). Los átomos de H, los O de los OH y los de Al se representan como esferas de color negro, gris oscuro y gris claro, respectivamente.

Tabla 5.7.1.-Parámetros estructurales experimentales y calculados de la pirofilita y sus derivados deshidroxilado y semideshidroxilado (distancias en Å y ángulos en grados).

| Muestra | pirofilita | | | Deshidroxilada | | semideshidroxilada | |
|---------------------------------|------------|-------|-------|----------------|-------|--------------------|------------------|
| | Bases * | Exp† | DZP | DZPK‡ | exp | DZPK | DZPK |
| <i>a</i> | | 5.16 | 5.16 | 5.25 (5.24) | 5.19 | 5.32 | 5.28 |
| <i>b</i> | | 8.97 | 9.02 | 9.09 (9.09) | 9.12 | 9.33 | 9.22 |
| <i>c</i> | | 9.35 | 9.16 | 9.32 (10.0) | 9.50 | 9.53 | 9.36 |
| α | | 91.2 | 89.0 | 90.1 (90.0) | 91.2 | 90.2 | 90.2 |
| β | | 100.5 | 101.5 | 100.8 (101.5) | 100.2 | 99.0 | 100.2 |
| γ | | 89.6 | 90.0 | 89.9 | 88.6 | 88.8 | 89.6 |
| Grosor de la capa tetraédrica | | 2.15 | 2.17 | 2.23 | | 2.20 | 2.21 |
| Grosor de la capa octaédrica | | 2.08 | 2.13 | 2.14 | | 2.33 | 2.22 |
| Grosor del espacio Interlaminar | | 2.75 | | 2.56 | | 2.69 | 2.57 |
| $\Delta Z\text{\S}$ | | 0.24 | 0.31 | 0.28 | | 0.39 | 0.42 |
| $\tau \parallel$ | | 109.2 | 108.6 | 109.7 | | 109.3 | 109.4 |
| $\psi \#$ | | 57.0 | 56.7 | 56.5 | | 61.9 | 54.5 |
| Promedio O-H | | - | 0.977 | 0.977 | | | 0.977 |
| Promedio Si-O** | | 1.62 | 1.67 | 1.67 | 1.62 | 1.67 | 1.67 |
| Promedio Al-O** | | 1.94 | 1.94 | 1.94 | 1.82 | 1.85 | 1.91 |
| Promedio Al-OH** | | 1.89 | 1.90 | 1.90 | 1.80 | 1.71 | 1.70 |
| Al...Al | | | | 3.03 | | 2.95, 3.41 | 3.00, 3.40 |
| Si...Si | | | | 2.99, 3.13 | | 3.03, 3.23 | 3.01, 3.14, 3.21 |

* Energía de mesh-cut-off = 150 Ry, DZP: Conjunto de bases de doble-zeta con funciones de polarización en todos los átomos excepto el hidrógeno; DZPK: DZP con 4 puntos-k. † Datos experimentales con errores inferiores a 0.01 Å y 0.1 ° ($\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02})(\text{Al}_{1.97}\text{Fe}^{3+}_{0.03})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Lee and Guggenheim 1981, Wardle and Brindley 1972). ‡ Los valores entre paréntesis vienen de cálculos DFT con ondas planas (Refson et al 2003). § Efecto de corrugación de los oxígenos tetraédricos basales. || τ corresponde al ángulo $\text{O}_{\text{basal}} - \text{T} - \text{O}_{\text{apical}}$. # Ángulo de achatamiento de los octaedros, ψ , $\cos \psi = \text{O. th.} / 2(\text{M-O})$. ** T y M representan al cation de la capa tetraédrica y octaédrica, respectivamente.

Las posiciones atómicas de la estructura cristalina se describen en la Tabla 5.7.2, donde se comparan los valores calculados y los experimentales de la pirofilita y el derivado deshidroxilado encontrando un buen acuerdo entre lo teórico y lo experimental. Ligeras diferencias se encuentran en las coordenadas de los oxígenos basales y los OH de la pirofilita y en átomos de Al y oxígenos apicales (O_1 y O_2) del derivado deshidroxilado. No obstante, estas diferencias son muy inferiores a las encontradas en cálculos previos con DFT y ondas planas sobre pirofilita.^{56, 57}

A partir de los datos estructurales teóricos se ha calculado su difractograma de rayos-X correspondiente y se ha encontrado un gran acuerdo con el experimental (Tabla 5.7.3), en la posición e intensidad relativa de las reflexiones más intensas. En las Figuras 5.7.3 – 5 se muestra la simulación de los difractogramas de las estructuras optimizadas junto con algunos difractogramas experimentales. Al comparar el derivado semideshidroxilado y la pirofilita o el derivado deshidroxilado no se encuentran diferencias significativas. Esto puede explicar el porqué dicho intermedio no se ha detectado por medio de DRX durante el proceso de deshidroxilación.

Los principales rasgos geométricos de los grupos OH de la estructura cristalina optimizada de la pirofilita y el derivado semideshidroxilado se muestra en la Tabla 5.7.4: la orientación del ángulo (ρ), las distancias de enlace OH en el plano (001)⁴¹ y las principales distancias de enlace entre el H y los oxígenos del entorno tetraédrico.

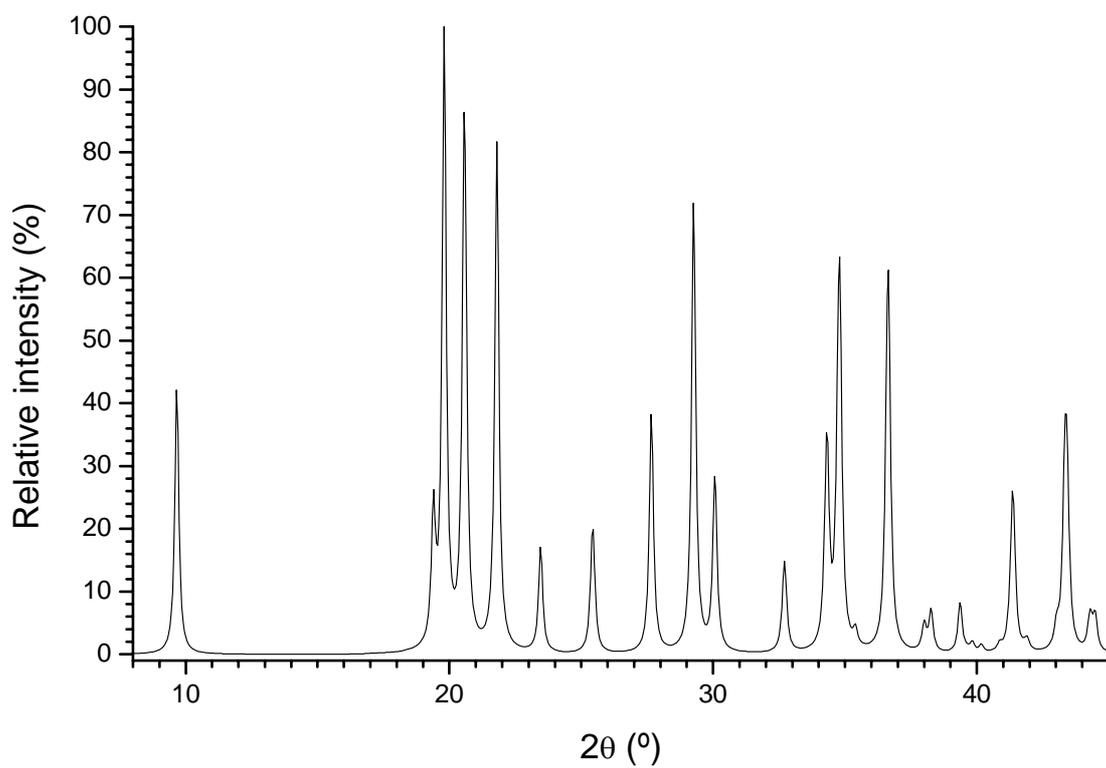
Tabla 5.7.2.-Posiciones atómicas en la unidad asimétrica (coordenadas fraccionales en Å, basadas en los parámetros de red de la Tabla 1) de las estructuras cristalinas optimizadas y valores experimentales en paréntesis (*).

| Atom † | Pirofilita | | | Deshidroxilado | | |
|--------|---------------------|----------------------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| | x | y | z | x | y | z |
| Al | 0.4987 (0.4995) | 0.1676 (0.1671) | 0.0002 (0.0000) | 0.5291 (0.552) | 0.1572 (0.149) | -0.0003 (0.000) |
| Si (1) | 0.7505 (0.7480) | -0.0067 (-0.0030) | 0.2975 (0.2917) | 0.2216 (0.225) | 0.4892 (0.486) | 0.2978 (0.286) |
| Si (2) | 0.7675 (0.7595) | 0.3222 (0.3257) | 0.2994 (0.2923) | 0.7515 (0.749) | 0.3131 (0.312) | 0.2992 (0.286) |
| O (1) | 0.65035 (0.6495) | 0.00129 (0.0018) | 0.11610 (0.1155) | 0.1057 (0.123) | 0.5032 (0.492) | 0.1232 (0.115) |
| O (2) | 0.7356 (0.7314) | 0.3058 (0.3079) | 0.1171 (0.1158) | 0.7547 (0.728) | 0.2853 (0.292) | 0.1243 (0.115) |
| O(H) | 0.2355 (0.2263) | 0.1973 (0.1927) | 0.1154 (0.1130) | 0.2500 (0.250) | 0.2500 (0.250) | 0.0000 (0.000) |
| Ob (1) | 0.0679 (0.0550) | 0.3768 (0.3870) | 0.3703 (0.3589) | 0.0271 (0.037) | 0.3844 (0.378) | 0.3704 (0.355) |
| Ob (2) | 0.7178 (0.7240) | 0.1592 (0.1637) | 0.3702 (0.3584) | 0.7215 (0.717) | 0.1524 (0.152) | 0.3712 (0.355) |
| Ob (3) | 0.5653 (0.550) | 0.4517 (0.4480) | 0.3393 (0.3360) | 0.5152 (0.522) | 0.4218 (0.425) | 0.3294 (0.320) |
| H | 0.1772 | 0.1196 | 0.1738 | | | |

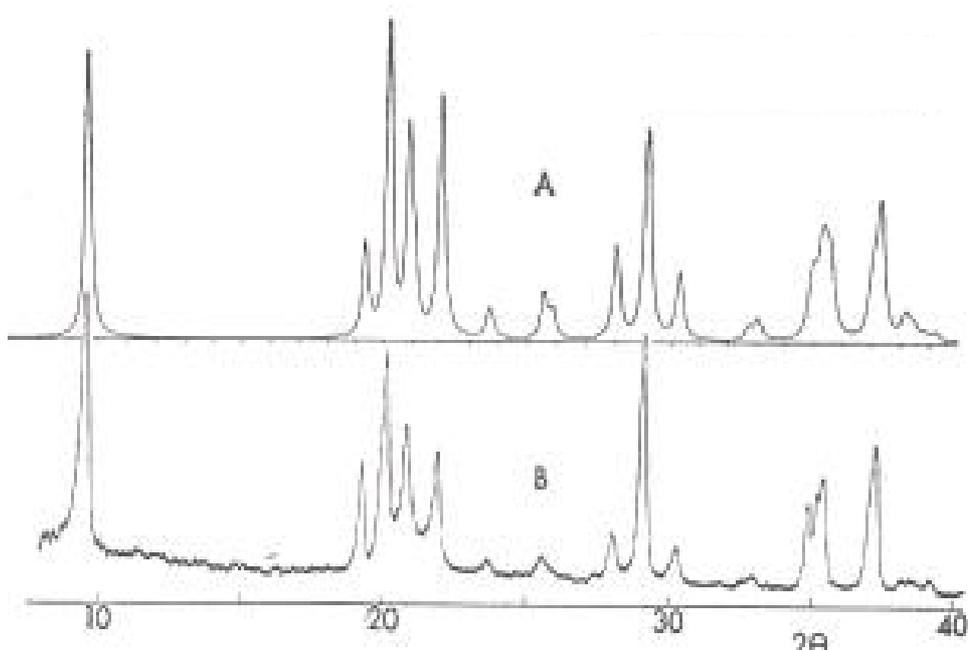
* Wardle y Brindley 1972, ⁴⁹ Lee y Guggenheim 1981. ⁵⁴ † Grupo espacial C-1, Ob oxígeno basal, O(H) que es el oxígeno puente del Al penta-coordinado en el derivado deshidroxilado.

Tabla 5.7.3.-Principales reflexiones de DRX de las estructuras optimizadas teóricamente y las experimentales (Wardle and Brindley 1972) ⁴⁹ de pirofilita y derivado deshidroxilado.

| reflexión Hkl | Pirofilita | | | | Deshidroxilado | | | |
|------------------|--------------|------|---------|------|----------------|------|---------|------|
| | Experimental | | teórico | | Experimental | | teórico | |
| | d (Å) | Int. | d (Å) | Int. | d (Å) | Int. | d (Å) | Int. |
| 001 | 9.20 | 95 | 9.16 | 45 | 9.35 | 36 | 9.41 | 9 |
| 002 | 4.60 | 31 | 4.58 | 23 | 4.68 | 15 | 4.70 | 8 |
| 110 | 4.42 | 11 | 4.49 | 6 | 4.50 | 7 | 4.62 | 5 |
| 1-10 | 4.42 | 90 | 4.48 | 100 | 4.42 | 100 | 4.54 | 100 |
| 11-1 | 4.26 | 64 | 4.32 | 74 | 4.34 | 42 | 4.39 | 44 |
| 1-1-1 | 4.23 | 19 | 4.31 | 24 | 4.24 | 31 | 4.32 | 21 |
| 02-1 | 4.05 | 81 | 4.08 | 87 | 4.13 | 36 | 4.18 | 48 |
| 021 | | | | | 4.08 | 9 | 4.18 | 4 |
| 11-2 | 3.49 | 16 | 3.50 | 15 | 3.54 | 10 | 3.55 | 8 |
| 022 | 3.18 | 36 | 3.22 | 42 | 3.24 | 12 | 3.31 | 16 |
| 003 | 3.07 | 82 | 3.05 | 80 | 3.12 | 60 | 3.13 | 54 |
| 112 | 2.95 | 26 | 2.97 | 27 | 3.01 | 11 | 3.09 | 15 |
| 13-1 | 2.55 | 23 | 2.58 | 26 | 2.61 | 7 | 2.65 | 7 |
| 20-1 | 2.57 | 11 | 2.61 | 15 | 2.58 | 10 | 2.64 | 7 |
| 200 | 2.54 | 22 | 2.57 | 26 | 2.55 | 10 | 2.62 | 4 |
| 131 | 2.41 | 30 | 2.45 | 30 | 2.47 | 15 | 2.54 | 14 |
| 1-31/20-2 | 2.41 | 48 | 2.45 | 45 | 2.440 | 14 | 2.47 | 14 |
| 13-3 | 2.08 | 14 | 2.09 | 19 | 2.126 | 14 | 2.13 | 12 |
| 134/3-1-2 | | | | | 1.663 | 16 | 1.70 | 14 |

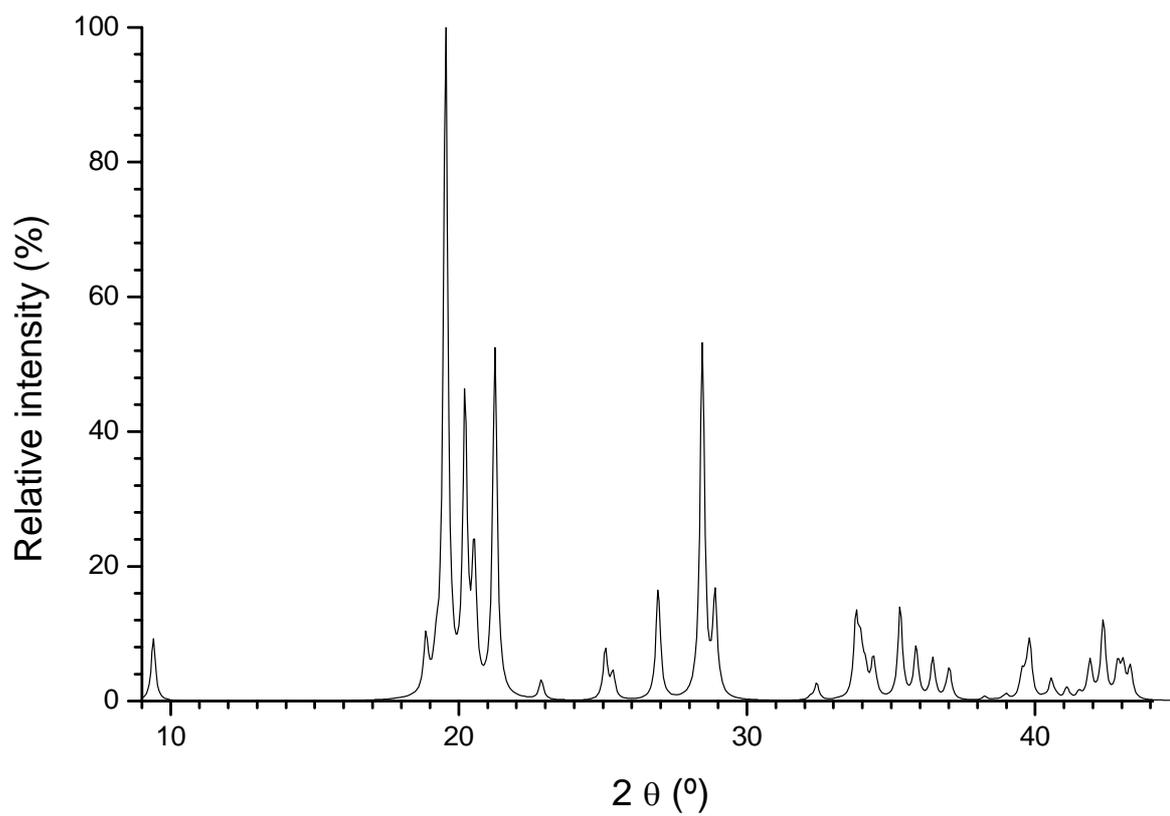


a)

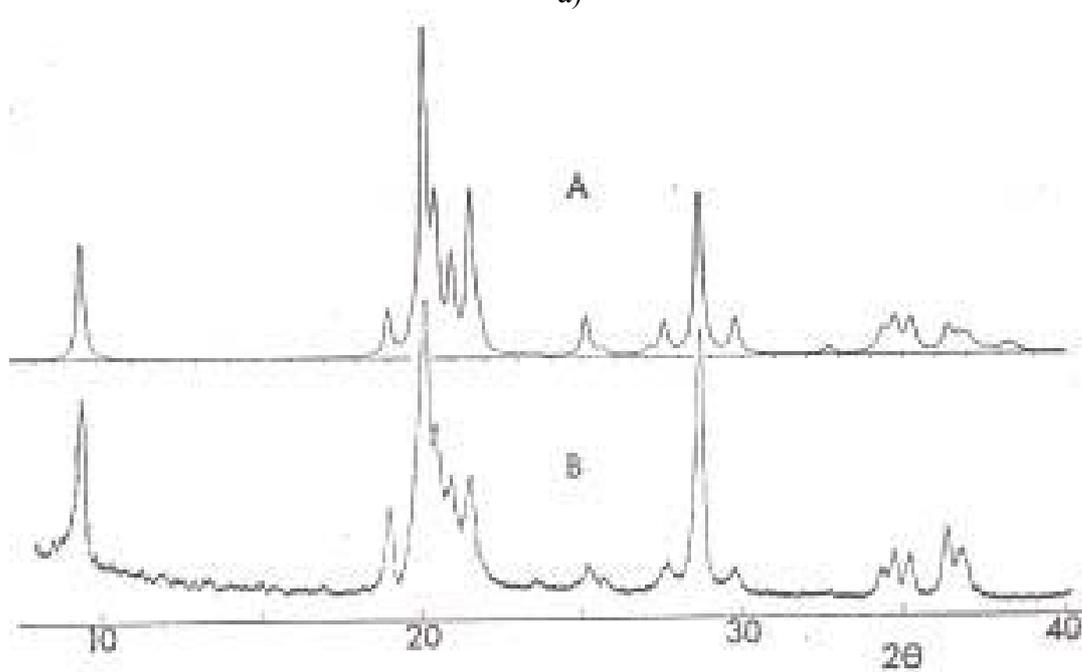


b)

Figura 5.7.3 Difractograma de Rayos-X de la pirofilita optimizada (a) y de la experimental (b) (Wardle y Brindley 1972).⁴⁹



a)



b)

Figura 5.7.4.- Difractograma de Rayos-X de la pirofilita deshidroxilada optimizada (a) y de la experimental (b) (Wardle and Brindley 1972).⁴⁹

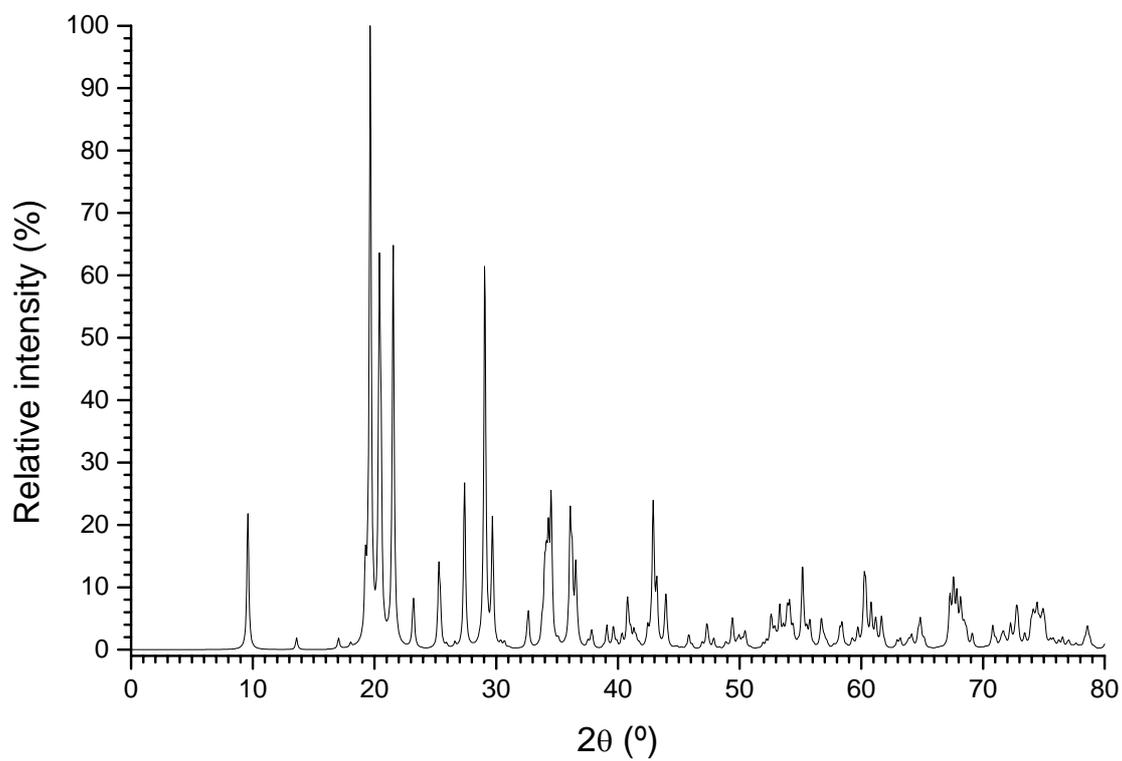


Figura 5.7.5 Difractograma de Rayos-X de la pirofilita semideshidroxilada optimizada.

Tabla 5.7.4.- Principales parámetros geométricos de los grupos OH en la estructura cristalina optimizada de pirofilita y su derivado semideshidroxilado (distancias en Å y ángulos en grados).

| Estructura | pirofilita | Semideshidroxilada |
|-----------------|------------|--------------------|
| d(OH) | 0.977 | 0.977 |
| ρ (OH) | 33.0 | 35.0 |
| H _{b1} | 2.10 | 2.35 |
| H _{a1} | 2.76 | 3.15 |
| H _{a2} | 2.86 | 3.06 |

Ambas estructuras presentan valores similares en la distancia del enlace OH [d(OH)] y en el ángulo (ρ). El valor calculado del ángulo (ρ) de la pirofilita (33°) se acerca al valor encontrado en estudios previos (31.5°, ⁴¹). Las distancias de no-enlace H..O son más largas en el semideshidroxilado que en la pirofilita, lo que puede tener una consecuencia directa en la frecuencia de vibración de los grupos OH.

5.7.1.- Frecuencias Vibracionales

Las principales frecuencias de los modos vibracionales se describen en la Tabla 5.7.5. Los modos normales de vibración ν (OH) no están mezcladas con otros modos, es decir, sólo el oxígeno y el hidrógeno de los grupos OH son los que se desplazan en el modo normal de vibración ν (OH). Los modos normales de vibración δ (OH) y γ (OH), en general están poco contaminadas con los desplazamientos de otro tipo de átomos.

Las frecuencias de vibración ν (OH) calculadas para la pirofilita reproducen los valores experimentales (3675 cm⁻¹ ⁵⁰). La frecuencia ν (OH) en el intermedio semideshidroxilado es 14 cm⁻¹ mayor que en la pirofilita, siendo consistente con el valor

experimental, ⁵⁰ en el que se detectó la existencia de un intermedio durante el proceso de deshidroxilación de la pirofilita con una frecuencia $\nu(\text{OH})$ a 15 cm^{-1} más alta que en la pirofilita.

En cuanto a las distancias de enlace, son idénticas en ambas estructuras deshidroxilada y pirofilita. Sin embargo, la distancia de no-enlazada H..O son más largas en la estructura semideshidroxilada que indica una baja interacción entre el H y el oxígeno tetraédrico por lo que la frecuencia $\nu(\text{OH})$ es más alta que en la pirofilita.

En las frecuencias $\delta(\text{OH})$ y $\gamma(\text{OH})$ se han podido distinguir modos normales de vibración simétricos y antisimétricos. Las frecuencias son ligeramente más altas en el intermedio semideshidroxilado que en la pirofilita. En el derivado deshidroxilado se observa claramente la vibración $\nu(\text{Al-O})$ del Al penta-coordinado. Sin embargo, en esta misma zona aparece $\nu(\text{Si-O})$, con lo cual experimentalmente es muy difícil de distinguir. No obstante los cálculos teóricos posibilitan esta determinación. También se detectan estas vibraciones en el intermedio semideshidroxilado.

En la pirofilita, la frecuencia $\nu(\text{Si-O})$ aparece en el rango de $1073\text{-}957 \text{ cm}^{-1}$ de acuerdo con el valor experimental ($1070\text{-}970 \text{ cm}^{-1}$ ³⁸). En el derivado semideshidroxilado algunas vibraciones $\nu(\text{Si-O})$ y $\nu(\text{SiO-Al})$ aparecen a frecuencias ligeramente más altas que en la pirofilita, probablemente se debe al incremento de la rotación de los tetraedros y la distorsión producida por la deformación de la estructura de bipirámide trigonal de los aluminios penta-coordinados.

Tabla 5.7.5.- Principales frecuencias de vibración de pirofilita y derivados (*s* y *as* indican frecuencias de vibración simétrica y asimétrica, respectivamente).

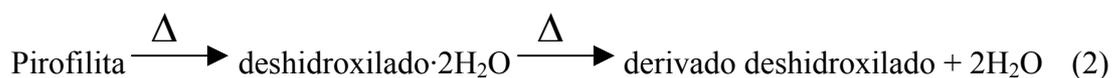
| Modo de vibración | Pirofilita | Deshidroxilado | Semideshidroxilado |
|---|---|--|--|
| $\nu(\text{OH})$ | 3655 | | 3669, 3662 |
| $\nu(\text{Si} - \text{O})$ | 1073 – 957 | 1113 – 940 | 1091 – 948 |
| $\nu(\text{}^{\text{V}}\text{Al}-\text{O})$ | | 1045, 1023 _s , 1013 _{as} | 1027 |
| $\nu(\text{Si} - \text{O} - \text{Al})$ | 969, 960, 893 – 818 | 1019 _s , 897 _{as} , 880 _s , 828 _s | 946 _{as} , 1023, 1016, 891 – 808 |
| $\nu(\text{Si} - \text{O} - \text{}^{\text{V}}\text{Al})$ | | 931, 840 | |
| $\delta(\text{OH})$ | 951 _s , 921 _{as} | 948 _{as} , | 957 _s , 954 _{as} , 933 _{as} |
| $\gamma(\text{OH})$ | 471 _{as} , 449 _s | | 517 _s , 493 _{as} |

5.7.2.- Reacción de Deshidroxilación

Muchos de los aspectos del proceso de deshidroxilación de la pirofilita aún no se han entendido, tales como, al amplio rango de temperatura (450-900 °C) en el que se produce la reacción y las anomalías en el desarrollo cinético^{58, 50}. El proceso ha sido descrito previamente con la reacción:



El comportamiento cinético de este proceso en pirofilita y otros minerales de arcilla es peculiar de tal manera que el proceso puede también describirse como:



donde en la primera etapa de la reacción, dos moléculas de agua por celda unidad se forman a partir de los grupos OH y se mueven hacia el espacio interlaminar. El segundo paso consistiría en la evacuación de dichas moléculas de agua hacia fuera del espacio interlaminar, siendo la cinética altamente dependiente de la difusión de las moléculas de agua en espacio interlaminar.

Nuestra hipótesis inicial es que el derivado semideshidroxilado de la pirofilita puede ser un intermedio real del proceso de deshidroxilación de la pirofilita. El proceso de deshidroxilación se describiría con la siguiente secuencia de reacción:



Para evaluar la energía de esta reacción, el agua se calcula como un producto de reacción. Así, una molécula de agua se incluyó en el centro de una celda unidad con los mismos parámetros de red que la pirofilita y se optimizó completamente y la energía total se calculó en las mismas condiciones de la estructura cristalina previa ($E = -466.6967$ eV).

Teniendo en cuenta la energía total calculada para reactivos y productos (Tabla 5.7.6), el balance de energía para la reacción (1) será:

$$\Delta E_1 = E_{\text{deshidroxilada}} + 2E_{\text{agua}} - (E + \text{BSSE})_{\text{pirofilita}} = 1.2366 \text{ eV} = 28.53 \text{ kcal/mol}$$

Esto indica que la reacción (1) es endotérmica, y la pirofilita es más estable que el producto deshidroxilado y por lo tanto, es necesario incrementar la temperatura para activar la reacción. Esto justifica el proceso de rehidroxilación del derivado deshidroxilado que en presencia de agua conduce a los reactivos, de acuerdo a lo observado experimentalmente.

Análogamente el balance de energía de la reacción (3) será :

$$\Delta E_3 = (E + \text{BSSE})_{\text{semideshidroxilada}} + E_{\text{agua}} - (E + \text{BSSE})_{\text{pirofilita}} = 0.8102 \text{ eV} = 18.68 \text{ kcal/mol}$$

Por tanto, la energía de reacción para formar el intermedio semideshidroxilado durante la deshidroxilación de la pirofilita es mucho más baja que la reacción completa (1), requiriendo una temperatura más baja para producir dicho intermedio que para la completa reacción de deshidroxilación. Este hecho apoya nuestra hipótesis de que este intermedio pueda ser el detectado experimentalmente por Wang y col.⁵⁰ cuya estructura no fue identificada.

Para la deshidroxilación del derivado semideshidroxilado (reacción 4) puede observarse por combinación de la reacción 1 con la 3 tal como $(1) - (3) = (4)$ y el

balance de energía de la reacción total es $\Delta E_4 = \Delta E_1 - \Delta E_3 = 9.83$ kcal/mol. Por tanto el semideshidroxilado es más estable que el producto deshidroxilado y puede ser necesario elevar la temperatura para completar el proceso de deshidroxilación. Esto es consistente con el experimento, donde el intermedio fue detectado a 650 °C y fue necesario incrementar la temperatura hasta 900 °C para completar la deshidroxilación.⁵⁰ La elevada estabilidad del semideshidroxilado explica el hecho experimental de la espontánea rehidroxilación del derivado deshidroxilado en presencia de agua, donde también se detectó por IR un intermedio diferente de la pirofilita y similar al semideshidroxilado propuesto.^{52, 50}

Los resultados que se obtienen en este trabajo están de acuerdo con los resultados experimentales, cuyo análisis térmico indica dos procesos endotérmicos con la pérdida de agua en dos pasos.⁵⁰ Por tanto, los resultados espectroscópicos y nuestros cálculos concluyen que se forma un intermedio durante la deshidroxilación de la pirofilita y que dicho intermedio es el derivado semideshidroxilado (Figura 5.7.2).

Sin embargo, para explicar el comportamiento cinético de este proceso hay que considerar que en ambas etapas, la liberación de moléculas de agua a lo largo del espacio interlaminar hasta salir de la red cristalina es altamente dependiente de las condiciones térmicas (velocidad de calentamiento, etc...) y del tamaño de la partícula.

En el siguiente estudio, consideramos que el escape de agua debe ser considerado en ambas etapas de la reacción, la formación del semideshidroxilado y la deshidroxilación de este intermedio. En este trabajo se ha calculado y optimizado la estructura cristalina de los diferentes posibles intermedios definidos en las reacciones mostradas anteriormente (Tabla 5.7.6). Estos intermedios con moléculas de agua en el espacio interlaminar presentan una red cristalina similar al del derivado sin moléculas de agua. Los parámetros *b*, *c* y *a* son mayores y γ menor en el semideshidroxilado con moléculas de agua que en el mismo sin agua.

En el deshidroxilado.2H₂O (Figura 5.7.6), el semideshidroxilado.H₂O (Figura 5.7.7) y el deshidroxilado.H₂O (Figura 5.7.8), las moléculas de agua se estabilizan por enlaces de hidrógeno entre los átomos de H y los oxígenos tetraédricos. Sin embargo, en el deshidroxilado.2H₂O las moléculas de agua están dentro del hueco hexagonal

tetraédrico, con una débil coordinación entre los átomos de oxígeno del agua y los cationes Al [$d(\text{O}..\text{Al})=2.4 \text{ \AA}$] y un ángulo $^{\vee}\text{Al-O-}^{\vee}\text{Al}$ de 124.1° lejos de los 180° en una estructura deshidroxilada final. Una estructura similar se encontró en el intermedio deshidroxilado. H_2O . El espacio interlaminar es demasiado pequeño para acomodar estas moléculas de agua. Por el contrario, en el semideshidroxilado. H_2O , las moléculas de agua están en el espacio interlaminar con un enlace de H fuerte con los oxígenos basales tetraédricos [$d(\text{O}..\text{H})=1.7 \text{ \AA}$] y con una interacción electrostática con los átomos de Si [$d(\text{O}..\text{Si})=1.98 \text{ \AA}$] (Figura 5.7.7).

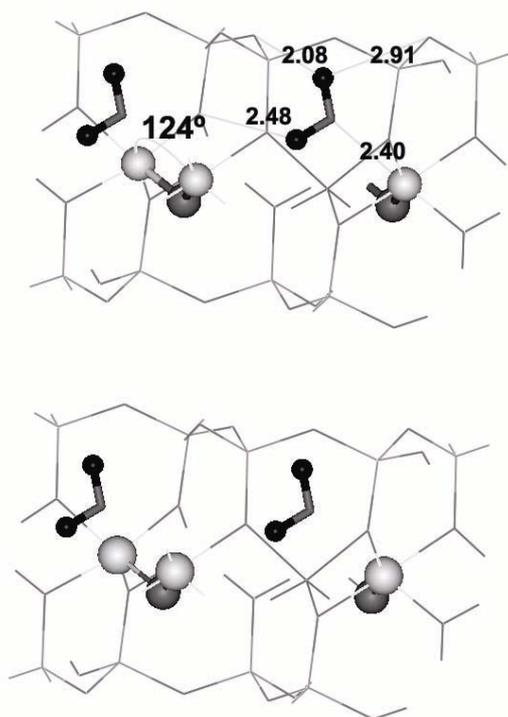
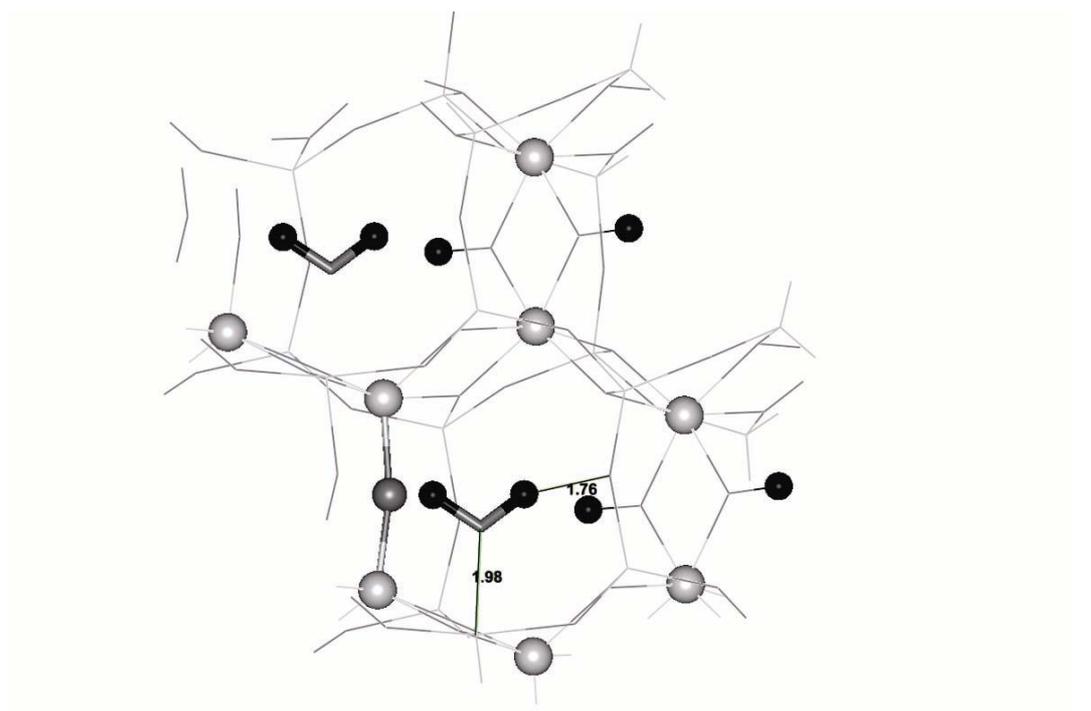
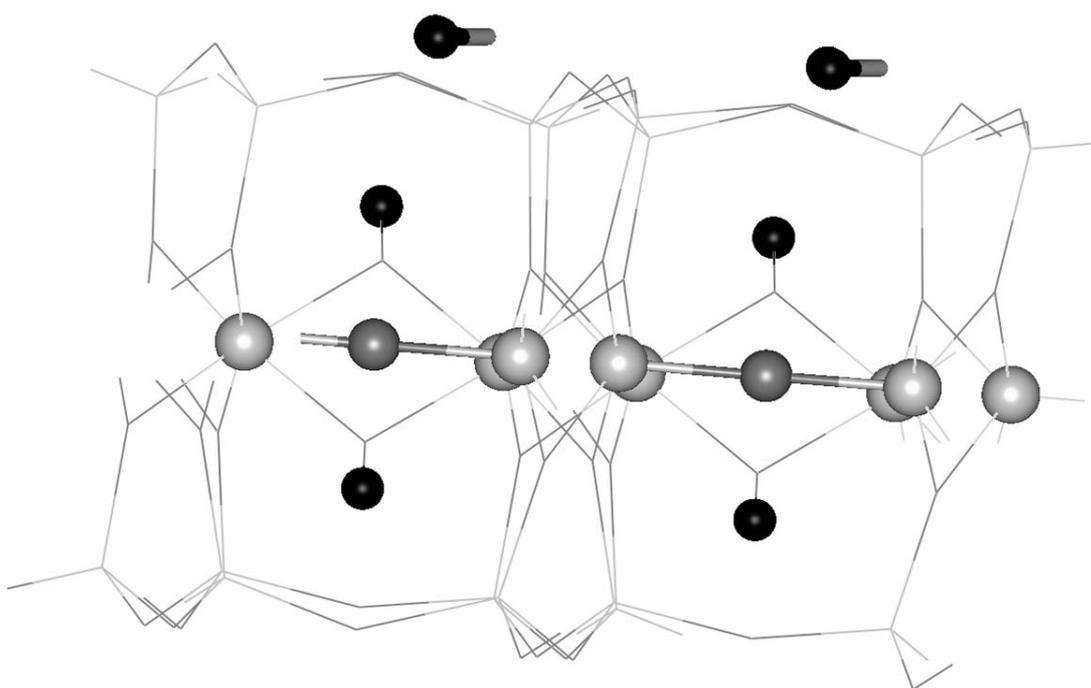


Figura 5.7.6 Posible intermedio del proceso de deshidroxilación de la pirofilita: deshidroxilada. $2\text{H}_2\text{O}$. Los átomos de H y los átomos de O y Al de los grupos $^{\vee}\text{Al-O-}^{\vee}\text{Al}$ se representan como esferas de color negro, gris oscuro y gris claro, respectivamente.

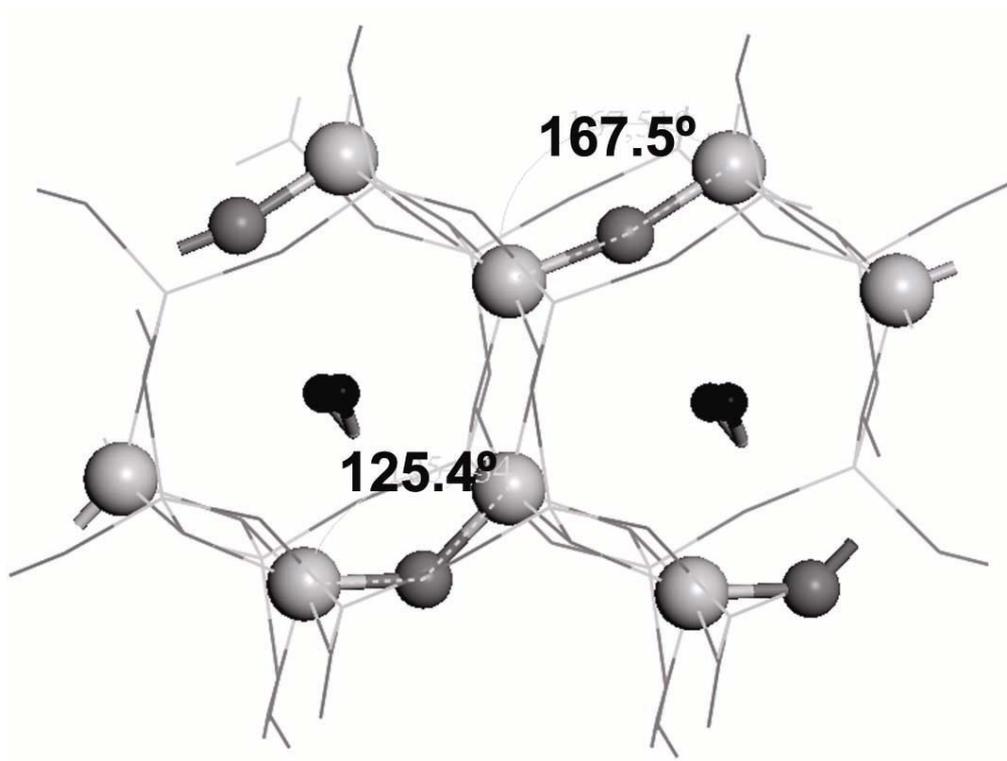


a)

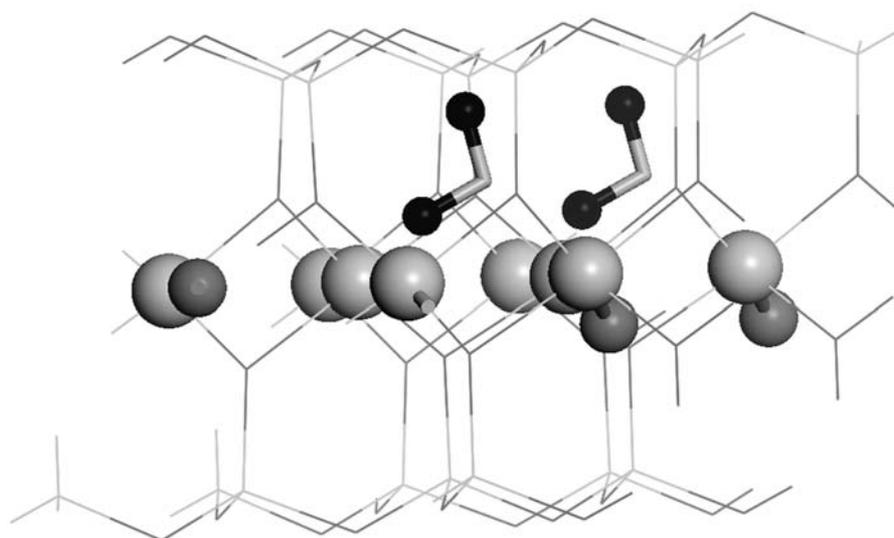


b)

Figura 5.7.7 Posible intermedio del proceso de deshidroxilación de la pirofilita: semideshidroxilada.H₂O, visto desde el plano 001 (a) y desde el plano 010 (b). Los átomos de H y los átomos de O y Al de los grupos ^VAl-O-^VAl se representan como esferas de color negro, gris oscuro y gris claro, respectivamente.



a)



b)

Figura 5.7.8.- Estructura cristalina del intermedio deshidroxilado.H₂O del proceso de deshidroxilación de la pirofilita visto desde el plano 001 (a) y desde el plano 010 (b). Los átomos de H y los átomos de O y Al de los grupos ^VAl-O-^VAl se representan como esferas de color negro, gris oscuro y gris claro, respectivamente.

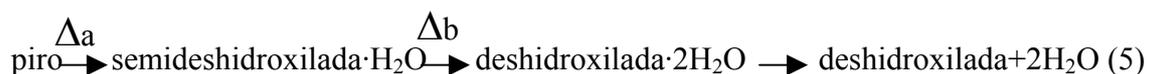
Considerando la segunda parte de la reacción (2), es decir, deshidroxilado.2H₂O → deshidroxilado + 2H₂O se ha calculado la energía total de las especies de la reacción y el balance de energía de esta reacción será:

$$\Delta E_{2b} = E_{\text{deshidroxilada}} + 2E_{\text{agua}} - (E + \text{BSSE})_{\text{deshidroxilada} \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = -0.8599 \text{ eV} = -19.83 \text{ kcal/mol}$$

Esta reacción es exotérmica, la elevada energía del intermedio deshidroxilado.2H₂O se debe a la elevada repulsión entre los oxígenos que neutraliza los enlaces de hidrógeno entre los hidrógenos de la molécula de agua y los oxígenos tetraédricos. Esta repulsión es la que fuerza al enlace puente ^VAl-O-^VAl tomar un valor significativamente menor de 180° (Figura 5.7.6). Por lo tanto, la pérdida de agua del espacio interlaminar es termodinámicamente favorecida y sólo está controlada con la cinética del proceso.

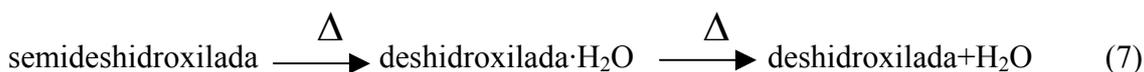
Teniendo en cuenta la primera parte de la reacción (1) y la segunda parte de la reacción (2), (ΔE_{2b}); (1) – (2b) = piro → deshidroxilado. 2H₂O = (2a). El balance de energía de la primera parte de la reacción (2) puede ser $\Delta E_{2a} = \Delta E_1 - \Delta E_{2b} = 48.36$ Kcal/mol. Por tanto, el deshidroxilado.2H₂O puede ser un intermedio de elevada energía donde es necesario elevar la temperatura para su formación y después producir espontáneamente el producto deshidroxilado, siguiendo el esquema de la Figura 5.7.9a.

Considerando la formación del semideshidroxilado como intermedio, podemos describir el proceso como:



, donde el balance energético se describe en la Figura 5.7.9a.

En el caso de que la salida de la primera molécula de agua se termine antes de que se forme la segunda molécula de agua por celda unidad (a bajo rango de temperatura y con tamaño de partícula muy pequeño), la siguiente reacción puede también ser considerada:



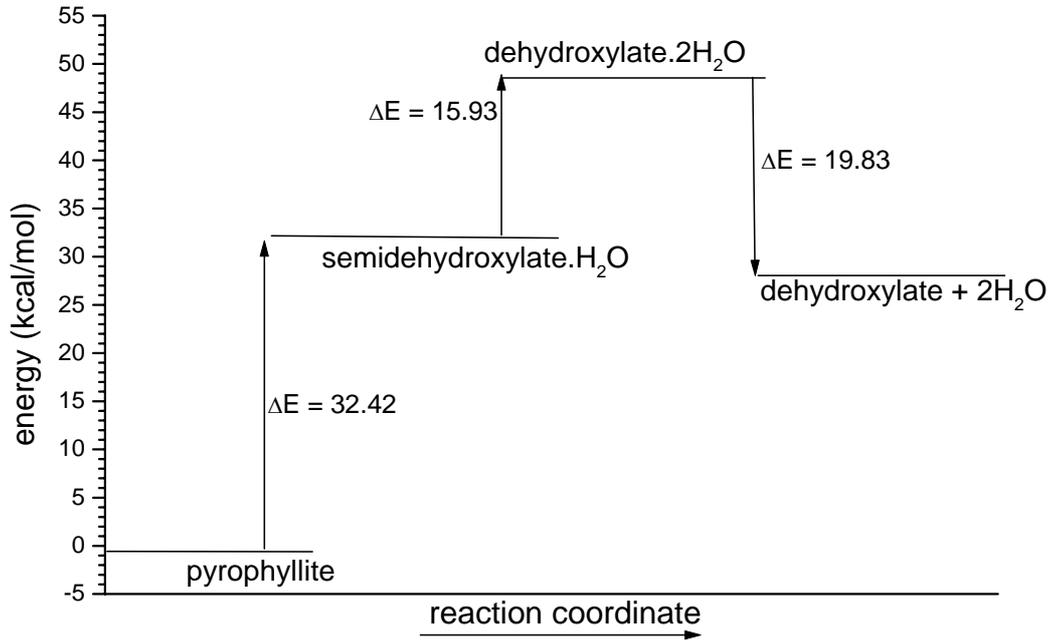
En este caso el derivado semideshidroxilado puede ser también el principal intermedio del proceso de deshidroxilación junto con otros dos intermedios de energías elevadas: el semideshidroxilado y la estructura deshidroxilada ambas con una molécula de agua por celda unidad en el espacio interlaminar. Por lo tanto, el perfil energético de este mecanismo es el que se describe en la Figura 5.7.9b.

En ambos casos el derivado semideshidroxilado es el principal intermedio en la deshidroxilación de la pirofilita, independientemente del mecanismo de pérdida de agua. Este hecho confirma los resultados espectroscópicos encontrados experimentalmente durante el proceso, identificando el intermedio detectado previamente en esta reacción. El perfil de energía de la reacción es consistente con la posible rehidroxilación y el ancho rango de temperaturas del proceso de deshidroxilación encontrado experimentalmente. Este estudio sirve de precedente para el estudio del mecanismo y el estado de transición de cada paso de la reacción.

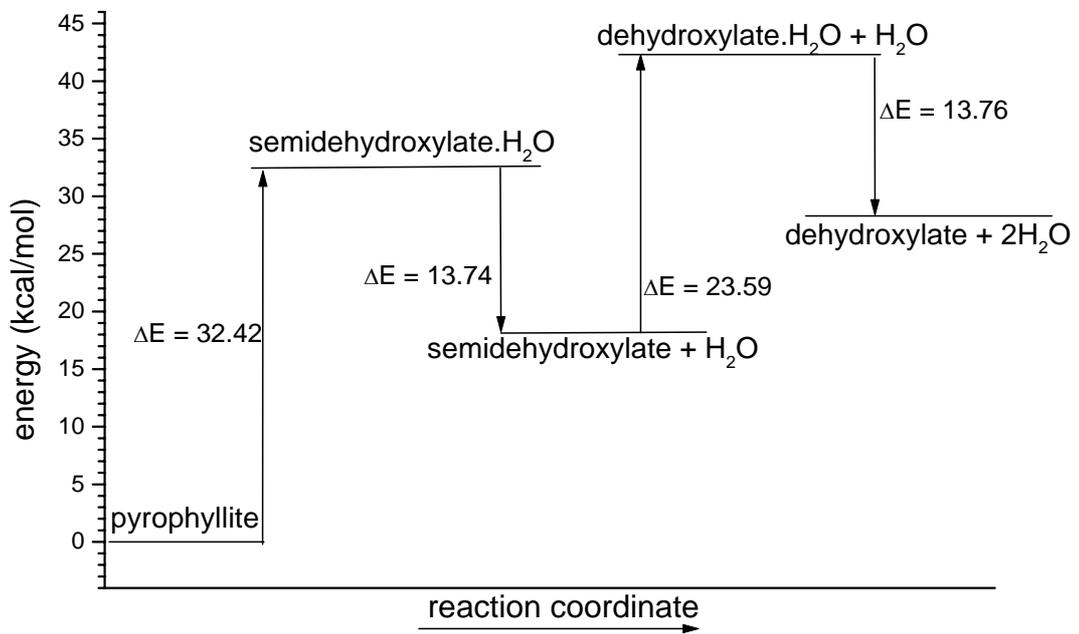
Tabla 5.7.6.- Energía total y parámetros de la red cristalina (distancia en Å y ángulos en grados) de las estructuras optimizadas correspondientes al proceso de deshidroxilación de la pirofilita*.

| compuesto | Energía† | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | α | β | γ |
|-------------------------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|
| Pirofilita | -11642.4845 | 5.25 | 9.09 | 9.32 | 90.1 | 100.8 | 90 |
| Semideshidroxilada | -11173.0758 | 5.28 | 9.22 | 9.36 | 90.2 | 100.2 | 89.6 |
| Semideshidroxilada·H ₂ O | -11640.3782 | 5.22 | 9.39 | 9.54 | 92.5 | 100.0 | 87.6 |
| Deshidroxilada·2H ₂ O | -11638.9548 | 5.29 | 9.21 | 9.36 | 90.1 | 98.3 | 90.2 |
| Deshidroxilada·H ₂ O | -11171.3042 | 5.33 | 9.24 | 9.39 | 90.2 | 99.9 | 89.5 |
| Deshidroxilada | -10703.8765 | 5.32 | 9.33 | 9.53 | 90.2 | 99.0 | 88.8 |

* Optimizada con energía cut-off = 150 Ry y 4 puntos-k. † En eV, calculado con energía cut-off = 400 Ry y 4 puntos-k en la estructura optimizada.



a)



b)

Figura 5.7.9 Perfiles de energía (Kcal/mol) de la reacción de deshidroxilación de la pirofilita.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Perdew J. P; Burke K; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ² Sainz-Díaz C. I., Timón V., Botella V., Artacho E., y Hernández-Laguna A., *Am. Mineral.* **87**, 1 (2002).
- ³ Sankey F. O.; Niklewski D. J.; *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- ⁴ Artacho E; Sánchez-Portal D; Ordejon P; García A; Soler J. M; *Phys. Stat. Sol.* **215**, 817 (1999).
- ⁵ Hamann D. R., Schlüter, M., Chiang, C., *Phys. Rev. Lett.*, **43**(20):1494 (1979).
- ⁶ Louie S. G., Froyen, S., Cohen, M. L., *Phys. Rev. B*, **26**(4):1738 (1982).
- ⁷ Fuchs M., Scheffler, M., *Comp. Phys. Commun*; **119**, 67 (1999).
- ⁸ Tsipursky S.I., Drits V.A., *Clay Minerals*, **19**, 177 (1984).
- ⁹ Sainz-Díaz C. I., Hernández-Laguna A. y Dove M.T., *Phys. Chem. Minerals*, **28**, 130 (2001).
- ¹⁰ Guggenheim S., Chang Y. H., Koster van Groos A. F., *Am. Mineral.* **72**, 537 (1987).
- ¹¹ Weir, A. H; Greene-Kelly, R; *Am. Mineral.* **47**,137 (1962).
- ¹² Horton D. Argillitic alteration associated with the amethyst vein system. Creede Mining District, Colorado. PhD dissertation, University of Illinois, Urbana-Champaign, Illinois, USA 1983.
- ¹³ Lanson B; Beaufort D; Berger G; Baradat J; Lacharpace J. C. *J. Sedimentary Res.* **66**, 501, (1996).
- ¹⁴ Moore, D. M; Reynolds, R. C; “*X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*”, Oxford University Press (1989).

- ¹⁵ Güven, N; Carney, L. L; *Clays Clay Minerals*, **27**, 253 (1979).
- ¹⁶ Drits V. A; *Clay Minerals*, **38**, 403 (2003).
- ¹⁷ Drits, V.A., Kossovskaya A. G; *Litologiya i poleznye iskopayemye*, **1**, 84, (1980).
- ¹⁸ Rieder, M; Gorazzini, G; *Clays and Clay Minerals*, **46**, 586, (1998).
- ¹⁹ www.irocks.com
- ²⁰ Bayley S. W; “Structure of layer Silicates”, Cap. I, Eds. Min. Soc. London, (1980).
- ²¹ Cuadros, J, Sainz-Díaz C. I., Ramírez R. y Hernández-Laguna A., *Am. J. Sci.* **299**, 289 (1999).
- ²² Cuadros, J. Altaner, *Eur J Mineral*; **10**, 111 (1998).
- ²³ Sainz-Díaz C. I., Cuadros y Hernández-Laguna A., *Phys. Chem. Minerals*, **28**, 445 (2001).
- ²⁴ Sainz-Díaz C. I; Palin, E. J; Dove, M. T; Hernández-Laguna, A; *Am. Miner.* **88**, 1033 (2003).
- ²⁵ Palin, E. J; Dove, M. T; Hernández-Laguna, A; Sainz-Díaz C. I; *Am. Miner.* **89**, 164 (2004).
- ²⁶ Besson G; De la Calle C; Rautureau M; Tchoubar C; Tsipursky, S. I. & Drits V. A. “X-Ray and electron diffraction Study of the Structure of the Garfield nontronite”. *Proc. Seventh Int. Clay Conf; Bologna and Pavia. 29-40, (1982).*
- ²⁷ Besson G; Drits V.A; Daynyak L. G; Smoliar B. B; *Clay Minerals*; **22** 465 (1987).
- ²⁸ Drits, V. A; Dainyak G; Muller, F; Besson, G; Manceau, A; *Clay Minerals*; **32**, 153 (1997).
- ²⁹ Sherman D. M; *Phys. Chem. Minerals* **12**, 161 (1985).

- ³⁰ Sainz-Díaz C. I; Timon, V; Botella, V; Hernández-Laguna, A; *Am. Miner.* **85**, 1038 (2000).
- ³¹ Drits, V. A., R., McCarty, D. K., *Am. Mineral.*, **81**, 852 (1996).
- ³² Reynolds, R.C. Three dimensional diffraction from disordered illite. In: Computer applications to X-ray powder diffraction analysis of clay minerals. R.C. Reynolds and J.R. Walker Eds. The Clay Minerals Society (1993).
- ³³ McCarty, D. K., Reynolds, R. C. *Clays Clay Minerals* **43**, 271, (1995).
- ³⁴ Reyment R; Jöreskog K. G; “*Applied Factor Analysis in the Natural Sciences*”, Cambridge University Press 1996.
- ³⁵ Cooley W. W; Lohnes P. R; “*Multivariate Data Analysis*”, John Wiley & Sons, USA 1971.
- ³⁶ Botella V; Timon V; Escamilla-Roa E; Hernández-Laguna A; Sainz-Díaz C. I; *Phy. Chem. Minerals*, **31**, 1 (2004).
- ³⁷ Vedder W; *Am. Mineral* **49**, 736, (1964).
- ³⁸ Farmer V. C. The layer silicates. In: Farmer VC, (ed) *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, pp. 331–363. London, (1974).
- ³⁹ Besson G; Drits V. A; *Clays Clay Miner*, **45**, 170, (1997).
- ⁴⁰ Bishop J; Madejová J; Komadel P; Fröschl H; *Clay Minerals* **37**, 607, (2002).
- ⁴¹ Giese, R. F. Jr., *Clays Clay Min.* **27**: 213 (1979).
- ⁴² Madejová, J., Komadel, P., Cícel, B., *Clay Miner.*, **29**, 319 (1994).
- ⁴³ Martínez-Alonso S; Rustad J.R; Goetz A. F. H; *Am. Mineral.* **87**, 1215, (2002)
- ⁴⁴ Goodman B.A; Russell J. D; Fraser A. R. *Clays Clay Miner.* **24**, 53, (1976).

- ⁴⁵ Pelletier M; Michot L. J; Humbert B; Barre´ s O. D’Espinoze de laCaillerie J-B, Robert J-L. *Am. Mineral* **88**,1801, (2003).
- ⁴⁶ van der Marel H.W; Beutelspacher H. “Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures”. Elsevier, Amsterdam (1976).
- ⁴⁷ Kubicki J. D; Aplitz S. E; *Am. Mineral.* **83**; 1054, (1998).
- ⁴⁸ Vedder W; *Am. Mineral* **49**, 736, (1964).
- ⁴⁹ Wardle R; Brindley G.W. *Am. Mineral.* **57**, 732, (1972).
- ⁵⁰ Wang L., Zhang M., Redfern S.A.T., Zhang, Z. *Clays and Clay Minerals.* **50**, 272, (2002).
- ⁵¹ Fitzgerald J. J., Hamza A. I., Dec S. F., Bronnimann C. E. *J. Phys. Chem.* **88**, 6206, (1996).
- ⁵² Heller L., Farmer V. C., Mackenzie R. C., Mitchell B. D., Taylor H. F. W. *Clay Miner. Bull.* **5**, 56, (1962).
- ⁵³ Sainz-Díaz C. I., Hernández-Laguna A., Dove M. T. *Phys. Chem. Miner.* **28**, 322, (2001b).
- ⁵⁴ Lee J. H; Guggenheim S. *Am. Miner.* **66**, 350, (1981).
- ⁵⁵ Boys and Bernardi 1970 Boys S. F; Bernardi F. *Mol. Phys.* **19**, 553, (1970).
- ⁵⁶ Bickmore B. R; Rosso K. M; Nagy K. L; Cygan R. T; Tadanier C. J. *Clays and Clay Minerals*, **51**, 359, (2003).
- ⁵⁷ Refson K; Park S-H; Sposito G. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13376; (2003).
- ⁵⁸ Bray H. J; Redfern S. A.T. *Mineralogical Magazine*, **64**, 337, (2000).

Capítulo 6

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 de su discusión se pueden extraer las siguientes conclusiones:

6.1.- DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

1º) La estructura cristalina calculada para las distintas composiciones de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos presentados en esta memoria están de acuerdo con los datos experimentales procedentes de la bibliografía.

2º) Las muestras con Mg como catión interlaminar presentan dos polimorfos debido a dos diferentes valores del ángulo β : uno a alto y otro a bajo ángulo.

3º) Las diferencias geométricas y cristalográficas que distinguen las distintas composiciones no son sencillas, sino que, por el contrario, y a partir del análisis de factores, parecen ser combinaciones de los distintos parámetros cristalinos, geometrías y potencial iónico del catión interlaminar.

6.2.- DE LOS CATIONES INTERLAMINARES

4º) Los cationes interlaminares llevan a cabo la expansión del espacio interlaminar de acuerdo a su potencial iónico, encontrando que dicha expansión es baja con respecto a la variación del potencial iónico y de pendiente negativa.

5º) Las relaciones de expansión respecto al potencial iónico varían de acuerdo a la sustitución en las capas tetraédrica y octaédrica.

6º) Las sustituciones octaédricas tienden a presentar expansiones menores del espacio interlaminar que las tetraédricas, debido al origen más interno de la carga en la lámina.

6.3.- DE LAS CONFIGURACIONES CON DOS CATIONES DE SUBSTITUCIÓN

7º) Las distintas configuraciones catiónicas de una misma composición no afectan de forma decisiva a los parámetros cristalinos.

8º) Las muestras con dos Mg^{2+} como cationes de substitución octaédrica presentan como configuraciones más estables las *meta*, donde los Mg^{2+} tienden a estar lo más alejados posible, dentro de los modelos empleados, al objeto de dispersar la carga creada, de acuerdo con las observaciones experimentales.

9º) Las muestras con Fe^{3+} como cationes de substitución octaédrica presentan como configuraciones más estables las *orto*, mostrando tendencia a la agregación de los Fe^{3+} en la capa octaédrica, confirmando los resultados experimentales.

10º) Las muestras con Al^{3+} como catión de substitución tetraédrica y Mg^{2+} como catión de substitución octaédrica tiende a estar lo más alejados posible, al objeto de dispersar la carga creada.

11º) Las diferencias energéticas teóricas entre distintas configuraciones de la misma composición en todas las muestras van desde, aproximadamente, 0.1 kcal/mol hasta 7 Kcal/mol.

6.4.- DE LOS POLIMORFOS “VACANTE EN CIS” Y “VACANTE EN TRANS”

12º) Las diferencias cristalográficas entre ambos polimorfos “vacante en *cis*” y en “*trans*” se centran en distintos valores del parámetro *c* y el ángulo β , siendo los más bajos los de los polimorfos “vacante en *cis*”.

13°) Las diferencias energéticas entre ambos polimorfos de la misma composición son del mismo orden, o en algunos casos incluso menores, que las diferencias energéticas entre las distintas configuraciones catiónicas.

14°) Los difractogramas de ambos polimorfos presentan reflexiones y variaciones en la intensidad características que podrían hacer factible su identificación en los difractogramas de Rayos X de polvo.

6.5.- DE LA ESTRUCTURA DE LOS GRUPOS HIDROXILOS

15°) Los grupos hidroxilo presentan una geometría dependiente del entorno estructural y químico, es decir, de los cationes octaédricos y del hueco dioctaédrico.

16°) A entorno constante, y en general, el ángulo de declinación, la distancia de enlace del grupo hidroxilo OH y la substitución catiónica octaédrica están relacionados entre sí.

17°) En general, y a entorno constante, a menor ángulo de declinación mayor distancia de enlace del grupo hidroxilo.

6.6.- DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN DE LOS GRUPOS HIDROXILO

18°) Los valores medios de las frecuencias de vibración de los hidroxilo están de acuerdo con los valores experimentales.

19^a) Las frecuencias dependen de los substituyentes octaédricos inmediatos, presentando un amplio intervalo de frecuencia. Por lo tanto, en un espectro FT-IR de arcilla no se puede hablar de una sola frecuencia $\nu(\text{OH})$ de tipo MOHM' sino que aparecerán varias bandas dependiendo del entorno de cada OH, contribuyendo a la anchura de las bandas observadas experimentalmente.

6.7.- DE LA REACCIÓN DE DESHIDROXILACIÓN

20°) Las energías, estructuras de reactivos y productos de la reacción de deshidroxilación en la pirofilita están de acuerdo con los resultados experimentales.

21°) Se presenta, por primera vez, la estructura de un derivado semideshidroxilado, como un intermedio de la reacción de deshidroxilación, donde se alternan huecos deshidroxilados con huecos sin reaccionar.

22°) Las frecuencias infrarrojo de los grupos hidroxilo de este derivado semideshidroxilado están de acuerdo con resultados experimentales recientes.

23°) Los mecanismos de reacción propuestos son factibles y fundamentados en el nuevo derivado semideshidroxilado y en los conocimientos experimentales de dicha reacción.

Apêndice I

LISTADO PARA LOS PROGRAMAS ELABORADOS (F77/F90):***a) Para el análisis de la estructura cristalina***

Dentro de este apartado se han incluido los siguientes programas:

angP: Calcula los parámetros de los ángulos, distancias interatómicas en la pirofilita.

angPdes: Calcula los parámetros de los ángulos, distancias interatómicas en la pirofilita deshidroxilada, en este programa las variaciones están en la numeración de átomos el cual varía respecto a la pirofilita.

dyantc: Calcula las distancias de los oxígenos a los cationes tetraédricos y el ángulo O-Si-O de los polimorfos “vacante en *cis*” y “vacante en *trans*” de las arcillas.

grosorP: Calcula los grosores de las capas tetraédricas y octaédricas, espacio interlaminar y el de la corrugación de la pirofilita.

grosorP: Calcula los grosores de las capas tetraédricas y octaédricas, espacio interlaminar y el de la corrugación de la pirofilita.

grosorPdes: Calcula los grosores de las capas tetraédricas y octaédricas, espacio interlaminar y el de la corrugación, adaptando las posiciones atómicas al derivado deshidroxilado de la pirofilita.

grosor: Calcula los grosores de las capas tetraédricas y octaédricas, espacio interlaminar y el de la corrugación, en los polimorfos “vacante en *cis*” y “vacante en *trans*” de esmectitas e ilitas.

pdiocoP: Calcula las distancias de los oxígenos a los cationes octaédricos de la pirofilita.

pdiocoT: Calcula las distancias de los oxígenos a los cationes octaédricos en los polimorfos “vacante en *trans*” de esmectitas e ilitas.

pdiocoC: Calcula las distancias de los oxígenos a los cationes octaédricos en los polimorfos “vacante en *cis*” de esmectitas e ilitas.

A continuación se describen el listado de estos programas excepto aquellos que son similares (**angP**, **dyantc**, **grosorP**, **grosor**, **pdiocoP**).

angP

c **Programa que calcula los parámetros: ángulos y distancias en la lamina PIROFILITA**

```

program angulo
implicit real*8 (a-h,o-z)
character*2 name(200),nu(50)
dimension oh(4),to1(1,20),to2(1,20),oo(1,30),ooh(1,30)
dimension a(100)
common/ieti/i1(200),i2(200),i3(200)
common/coord/r(200,3)
read(5,*)n
    
```

c LECTURA DE LAS COORDENADAS(FRACCIONALES) DE LOS CATIONES

```
call LEEMAT (n, name)
```

c call ESCMAT (n,name)

```

do i=1,4
  oh(i)=0.0d0
end do
do j=1,13
  to1(1,j)=0.0d0
  to2(1,j)=0.0d0
enddo
do j=1,18
  oo(1,j)=0.0d0
enddo
    
```

c distancia OH

```

do i=1,3
oh(1)=oh(1)+ (r(11,i)-r(19,i))**2
oh(2)=oh(2)+ (r(12,i)-r(20,i))**2
oh(3)=oh(3)+ (r(31,i)-r(39,i))**2
oh(4)=oh(4)+ (r(32,i)-r(40,i))**2
enddo
    
```

c distancia Si-O (capa baja=1) "celda unidad"

```

do i=1,3
  to1(1,1)=to1(1,1)+ (r(3,i)-r(15,i))**2
  to1(1,2)=to1(1,2)+ (r(3,i)-r(7 ,i))**2
c   to1(1,14)=to1(1,14)+ (r(3,i)-r(14,i))**2
  to1(1,3)=to1(1,3)+ (r(4,i)-r(8,i))**2
  to1(1,4)=to1(1,4)+ (r(4,i)-r(17,i))**2
  to1(1,5)=to1(1,5)+ (r(4,i)-r(13,i))**2
  to1(1,6)=to1(1,6)+ (r(4,i)-r(16,i))**2
  to1(1,7)=to1(1,7)+ (r(5,i)-r(15,i))**2
  to1(1,8)=to1(1,8)+ (r(5,i)-r(17,i))**2
  to1(1,9)=to1(1,9)+ (r(5,i)-r(9,i))**2
  to1(1,10)=to1(1,10)+ (r(6,i)-r(10,i))**2
  to1(1,11)=to1(1,11)+ (r(6,i)-r(14,i))**2
  to1(1,12)=to1(1,12)+ (r(6,i)-r(16,i))**2
  to1(1,13)=to1(1,13)+ (r(6,i)-r(18,i))**2
enddo
    
```

c distancia Si-O (capa alta=2)"celda unidad"

```

do i=1,3
  to2(1,1)=to2(1,1)+ (r(24,i)-r(28,i))**2
  to2(1,2)=to2(1,2)+ (r(24,i)-r(33,i))**2
  to2(1,3)=to2(1,3)+ (r(24,i)-r(36,i))**2
  to2(1,4)=to2(1,4)+ (r(24,i)-r(37,i))**2
  to2(1,5)=to2(1,5)+ (r(25,i)-r(29,i))**2
  to2(1,6)=to2(1,6)+ (r(25,i)-r(37,i))**2
    
```

```

to2(1,7)=to2(1,7)+ (r(25,i)-r(35,i))**2
to2(1,8)=to2(1,8)+ (r(26,i)-r(30,i))**2
to2(1,9)=to2(1,9)+ (r(26,i)-r(34,i))**2
to2(1,10)=to2(1,10)+ (r(26,i)-r(36,i))**2
to2(1,11)=to2(1,11)+ (r(26,i)-r(38,i))**2
to2(1,12)=to2(1,12)+ (r(23,i)-r(34,i))**2
c   to2(1,13)=to2(1,13)+ (r(23,i)-r(27,i))**2
c   to2(1,14)=to2(1,14)+ (r(23,i)-r(35,i))**2
enddo

```

```

do i=1,4
oh(i) =dsqrt(oh(i))
enddo
c   write(6,*)(oh(i),i=1,4)
rmoh=0.0d0
do i=1,4
rmoh = rmoh + oh(i)
enddo
rmoh= rmoh/4.0d0
c   write(6,*)'media de los oh',rmoh

```

```

do j=1,13
to1(1,j) =dsqrt(to1(1,j))
to2(1,j) =dsqrt(to2(1,j))
enddo
write(6,*)(to1(1,j),j=1,13)
write(6,*)'distancias'
write(6,*)(to2(1,j),j=1,12)
rmt01=0.0d0
rmt02=0.0d0
do j=1,13
rmt01 = rmt01 + to1(1,j)
enddo
do j=1,12
rmt02 = rmt02 + to2(1,j)
enddo
rmt01= rmt01/13.0d0
rmt02= rmt02/12.0d0
rmt0= (rmt01+rmt02)/2.0d0
c   write(6,*)'media de los ot',rmt0
do i=1,9
oo(1,i) = dsqrt(oo(1,i))
enddo
c   write(6,*)'distancas oo octaedricas, OJO'
do i=1,9
write(6,*)i,oo(1,i)
enddo

```

```

c lectura de los AI-OH
ohAI=oo(1,1)+oo(1,7)+oo(1,9)
pohAI=ohAI/3.0
rmoo=0.0
do i=1,18
rmoo=rmoo+oo(1,i)
end do
rmoo =rmoo-ohAI
rmoo=rmoo/6.0d0

```

c CALCULO DEL ANGULO TAU Obasal-T-Oapical

```

c angulos de la capa baja, solo se toman estos 4 atomos de Si
  a(1)=ang(15,5,9 )
  a(2)=ang(9,5,17)
  a(3)= ang(14,6,10)
  a(4)= ang(16,6,10)
  a(5) = ang (10,6,18)
  a(6) = ang (17,4,8)
  a(7) = ang (13,4,8)
  a(8) = ang (16,4,8)
  a(9) = ang (15,3,7)
c   a(10) = ang (14,3,7)
  write(6,*)'angulos capa baja',(a(i),i=1,10)

c angulos de la capa alta, solo se toman estos 4 atomos de Si
  a(11)=ang(29,25,35)
  a(12)=ang(29,25,37)
  a(13)= ang(34,26,30)
  a(14)= ang(36,26,30)
  a(15) = ang (38,26,30)
  a(16) = ang (28,24,33)
  a(17) = ang (28,24,36)
  a(18) = ang (28,24,37)
c   a(19) = ang (34,23,27)
c   a(20) = ang (27,23,35)
  write(6,*)'angulos capa alta',(a(i),i=11,20)

c promedio de los TAU CAPA ALTA/BAJA
  rma=0.0
  rmb=0.0
  do i=1,9
    rmb=rmb+a(i)/9 .0
  end do
  do i=11,19
    rma=rma+a(i)/8.0
  end do
  rptau=(rma+rmb)/2.0

  write(6,*)'promedio de los angulos capa tetra TAU',rma
  write(6,*)'promedio de los angulos capa tetra TAU',rmb
  write(6,*)'promedio de los angulos capa tetra ayb TAU',rptau
  write(6,*)'media de los oh',rmoh
c   write(6,*)'media de los Si-o, Capa baja',rmto1
c   write(6,*)'media de los Si-o Capa alta',rmto2
  write(6,*)'media de los Si-o de las 2 capas',rmto
  write(6,*)'media de los cationes octaedricos oxigeno no oh',rmoo
  write(6,*)'ditanca del oh en la Octa Ocoh',pohAl
  stop
end

c#####

SUBROUTINE LEEMAT(n,name)
  implicit real*8(a-h,o-z)
  character*2 name(200),ielem
  common/ieti/i1(200),i2(200),i3(200)
  common/coord/r(200,3)
  do i=1,n
c   read(5,10)name(i),(r(i,j),j=1,3),i1(i),i2(i)

```

```

    read(5,10)name(i),(r(i,j),j=1,3)
    end do
c 10  format(a7,3f14.8,i4,6x,i4)
10  format(a2,2x,3(1x,f11.6))
    return
    end
c  SUBRRUTINA PARA ESCRIBIR MATRICES
  SUBROUTINE ESCMAT(n,name)
  implicit real*8(a-h,o-z)
  character*2 name(200)
  common/ieti/i1(200),i2(200),i3(200)
  common/coord/r(200,3)
c  write(6,*)'programa matrices aleatorias'
  m=3
  do i=1,n
c    write(6,24)name(i),(r(i,j),j=1,m),i1(i),i2(i)
      write(6,24)name(i),(r(i,j),j=1,m)
  end do
c 24  Format(a7,3F14.8,I4,6x,I4,2x,I4)
24  format(a2,2x,3(1x,f11.6))
    return
    end

  function ang(i,j,k)
  implicit real*8(a-h,o-z)
  common/coord/r(200,3)
  proco= 0.0d0
  do l=1,3
  proco = proco + (r(i,l)-r(j,l))*(r(k,l)-r(j,l))
  enddo
  v1=0.0d0
  v2=0.0d0
  do l=1,3
  v1= v1 + (r(i,l)-r(j,l))**2
  v2 = v2 + (r(k,l)-r(j,l))**2
  enddo
  v1=dsqrt(v1)
  v2=dsqrt(v2)
  cs=proco/(v1*v2)
  ang = (dacosd(cs))
  return
  end

```

dyantc

- c **SISTEMAS CRISTALINOS CIS/TRANS VACANT(09 OCTUBRE 2003)**
- c **ESTE PROGRAMA CALCULA LAS DISTANCIAS DE LOS OXIGENOS AL CATION TETRAEDRICOS Y ANGULO (O-Si-O)**
- ```

program doxite
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),nra(100),rh1(100,3),ne(100),nvi(100)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (100,3)::r2
real, dimension (4, 1)::dit1,dit2,dit3,dit4,dit5,dit6,
& dit7,dit8,dit9,dit10,dit11,dit12
real, dimension (4, 3)::df1,df2,df3,df4,df5,df6,
& df7,df8,df9,df10,df11,df12
read(5,*)n
read(5,*)a,b,c
read(5,*)alfa,beta,gamma

write(6,*)'numero',n
print'(f10.5)', a,b,c
print'(3(f10.5))', alfa,beta,gamma

call LEEMAT(n,r,ne,rame,nvi)
call ESCMAT(n,r,ne,rame,nvi)

```
- c **DISTANCIAS Si-O SIN CORREGIR**
- ```

CALL LEVA(n,rame,r,3,4,5,6,13,19,9 ,10,8,10,13,16,
& 11,17,9 ,12,8,11,12,18,psc1,dit1,dit2,dit3,dit4,
& df1,df2,df3,df4,p5)

CALL LEVA(n,rame,r,25,24,27,26,33,39,29,30,28,31,32,38
& ,31,37,29,32,28,30,33,36,psc2,dit5,dit6,dit7,dit8,
& df5,df6,df7,df8,p6)

```
- c **DISTANCIAS H-O**
- ```

CALL LEVA(n,rame,r,14,15,34,35,20,20,20,20,21,21,21,21
& ,40,40,40,40,41,41,41,41,poh,dit9,dit10,dit11,dit12,
& df9,df10,df11,df12,p7)

```
- c **SUBROUTINAS PARA MODIFICAR COORDENADAS (FRACCIONALES)**
- ```

write(6,*)'Silicio 3/9,10'
call MODC(n,rame,r,3,9,10,pd1,s1,s2,df1,dit1,p1)

write(6,*)'Silicio 5/9,12'
call MODC(n,rame,r,5,9,12,pd2,s3,s4,df3,dit3,p2)

write(6,*)'Silicio 25/29,30'
call MODC(n,rame,r,25,29,30,pd3,s5,s6,df5,dit5,p3)

write(6,*)'Silicio 27/29,32'
call MODC(n,rame,r,27,29,32,pd4,s7,s8,df7,dit7,p4)

```
- c **CALCULO DE PROMEDIOS FINALES**
- ```

pac=(pd1+pd2+pd3+pd4)/4.0
pasc=(psc1 + psc2)/2.0
pt=(pasc+pac)/2.0

```

```

panco=(p1+p2+p3+p4)/4.0
pansc=(p5+p6)/2.0
pant=(panco+pansc)/2.0
print *, 'Distancias promedio totales Si-O/corregido'
print '////1(10x,f15.6)', pac
print *, 'Distancias promedio totales Si-O/sin corregido'
print '////1(10x,f15.6)', pasc
print *, 'Distancias promedio totales Si-O'
print '////1(10x,f15.6)', pt
print *, 'Distancias promedio totales O-H '
print '////1(10x,f15.6)', poh
print *, 'Angulos promedio totales O-Si-O'
print '////1(10x,f15.6)', pant
stop
end

```

c SUBRUTINAS PARA LEER MATRICES

c ESTE PROGRAMA LEE FICHEROS FRACIONALES (SIESTA)

```

subroutine LEEMAT(n,r,ne,rame,nvi)
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),nvi(100),ne(100)
do i=1,n
read(5,100)(r(i,j), j=1,3),ne(i), rame(i),nvi(i)
end do
return
100 format(3(f14.8),2x,i2,2x,a2,6x,i3)
end

```

c SUBRUTINAS PARA ESCRIBIR MATRICES

```

subroutine ESCMAT(n,r,ne,rame,nvi)
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),ne(100),nvi(100)
write(6,*)'coordenadas fraccionales salida pr/siesta(xtl)'
do i=1,n
write(6,100)(r(i,j), j=1,3),ne(i), rame(i),nvi(i)
end do
return

```

c formato para coordenadas fraccionales

```

100 format(3(f14.8),2x,i2,2x,a2,6x,i3)
end

```

c#####

c SUBRUTINAS PARA obtener distancias Si-O

```

subroutine LEVA(n,rame,r,i1,i2,i3,i4,j1,j2,j3,j4,j5,
&j6,j7,j8,j9,j10,j11,j12,j13,j14,j15,j16,psc,dist1,dist2,
&dist3,dist4,rd1,dr2,rd3,rd4,pant)

```

```

implicit real*8(a-h,o-z)
dimension r(100,100),rh1(100,100)
character*2 rame(100)

```

```

integer, dimension (4)::a1,a2,a3,a4
integer, dimension (4)::o1 ,o2 ,o3 ,o4
real , dimension (4 ,3)::ra1,ra2,ra3,ra4

```

```

real , dimension (4,3)::ro1 ,ro2 ,ro3,ro4
real , dimension (4,3)::rd1,rd2,rd3,rd4
real , dimension (4,3)::rdc1,rdc2,rdc3,rdc4
real, dimension (4,1)::dist1,dist2,dist3,dist4
real, dimension(4,4)::an1,an2,an3,an4

```

c Vector de oxigenos cation octaedrico aluminio

```

a 1=(/i1,i1,i1,i1/)
a 2=(/i2,i2,i2,i2/)
a 3=(/i3,i3,i3,i3/)
a 4=(/i4,i4,i4,i4/)

```

c Vector de oxigenos apicales (capa alta/baja)

```

o1 =(/j1,j2,j3,j4/)
o2 =(/j5,j6,j7,j8/)
o3 =(/j9 ,j10,j11,j12/)
o4 =(/j13,j14,j15,j16/)

```

c Calculo de las diferencias de coordenadas

c ASIGNACION O RELLENO DE UNA TABLA DE 2o ORDEN,MATRIZ rh1=r

c rh1 creada como tabla de datos

```

c print *, 'rh1'
do i=1,n
do j=1,3
rh1(i,j)= r(i,j)
end do
end do
do i=1,4

```

```

c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rh1(i,j),j=1,3)
end do

```

c Asignacion de las nuevas tablas (matrices)

```

ra1=rh1(a1,(/1,2,3/))
ra2=rh1(a2,(/1,2,3/))
ra3=rh1(a3,(/1,2,3/))
ra4=rh1(a4,(/1,2,3/))
ro1 =rh1 (o1,(/1,2,3/))
ro2 =rh1 (o2,(/1,2,3/))
ro3=rh1 (o3,(/1,2,3/))
ro4=rh1 (o4,(/1,2,3/))

```

c Diferencias Cuadradas en las coordenadas de las matrices

c (elemento a elemento)

c el orden se basa en las diferencias de los cation tetra(Si) y los

c oxigenos apicales y basales de la capa alta/baja

```

rd1= (ra1-ro1)
rd2= (ra2-ro2)
rd3= (ra3-ro3)
rd4= (ra4-ro4)

```

```

rdc1= ((ra1-ro1)**2)
rdc2= ((ra2-ro2)**2)
rdc3= ((ra3-ro3)**2)
rdc4= ((ra4-ro4)**2)

```

```

c print *, 'verificando res rd1'
c do i=1,6
c print '(////i3,3(10x,f15.6))',i,(rd1(i,j),j=1,3)
c end do

CALL DIST(rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3,rdc4,p1,p2,p3,p4,
&dist1,dist2,dist3,dist4)

pdc=(p1+p2+p3+p4)/4.0
print *, 'PROMEDIO ATOMOS SIN CORREGIR'
print '(////1(10x,f15.6))', pdc

print *, 'ANGULOS O-Si-O Si2 no corregidos'
CALL PENOR(rd2,dist2,an1)

print *, 'ANGULOS O-Si-O Si4 no corregidos'
CALL PENOR(rd4,dist4,an2)

c 'Suma y Promedio de angulos'
su1=0.0
su2=0.0
do i=1,4
do j=i+1,4
su1=su1+an1(i,j)
su2=su2+an2(i,j)
end do
end do

pang1=su1/6.0
pang2=su2/6.0
pant=(pang1+pang2)/2.0
print *, 'Promedio de angulos atomo Si2 y Si4'
print '(////(10x,f15.6))',pang1
print '(////(10x,f15.6))',pang2
print '(////(10x,f15.6))',pant

return
end

#####

c ESTE PROGRAMA UTILIZA COORDENADAS FRACCIONALES
c DEBIDO A QUE SE TRASLADA COORDENADAS DEL OXIGENO A LA CAPA ALTA
c Y SE DEBE TOMAR EN CUENTA TODOS LOS PARAMETROS PARA OBTENER LAS
C DISTANCIAS
c En esta subrutina se modifican las coordenadas de cada oxigeno sumando o restando
c 1 en cada coordenada fraccional, esto se hace mediante una matriz o tabla de
c correccion en este caso es "rc", esta correccion se basa en las traslaciones de los atomos
c en la res cristalina (27 posiciones del cristal)

c SUBRUTINAS PARA MODIFICAR COORDENADAS DE LOS OXIGENOS (9,10,12,29,30,32)
subroutine MODC(n,rame,r,i1,i4,i7,pd,s1,s2,c1,e1,pang)

implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100)
real , dimension (100,3)::r3

real, dimension (27, 1)::dist,dist2,dist3,dist4
real, dimension (27,3)::rc

```



```
rc(10,1)= 1.0;rc(10,2)=0.0;rc(10,3)=1.0
rc(11,1)= 0.0;rc(11,2)=1.0;rc(11,3)=1.0
rc(12,1)= 0.0;rc(12,2)=0.0;rc(12,3)=-1.0
rc(13,1)= 1.0;rc(13,2)=0.0;rc(13,3)=-1.0
rc(14,1)= 0.0;rc(14,2)=1.0;rc(14,3)=-1.0
rc(15,1)= -1.0;rc(15,2)=0.0;rc(15,3)=1.0
rc(16,1)= 0.0;rc(16,2)=-1.0;rc(16,3)=1.0
rc(17,1)= 0.0;rc(17,2)=-1.0;rc(17,3)=-1.0
rc(18,1)= -1.0;rc(18,2)= 0.0;rc(18,3)=-1.0
rc(19,1)= -1.0;rc(19,2)=-1.0;rc(19,3)=0.0
```

```
rc(20,1)= -1.0;rc(20,2)= 1.0;rc(20,3)=1.0
rc(21,1)= -1.0;rc(21,2)=-1.0;rc(21,3)=1.0
rc(22,1)= -1.0;rc(22,2)=-1.0;rc(22,3)=-1.0
rc(23,1)= 1.0;rc(23,2)=-1.0;rc(23,3)=-1.0
rc(24,1)= 1.0;rc(24,2)= 1.0;rc(24,3)=-1.0
rc(25,1)= 1.0;rc(25,2)= 1.0;rc(25,3)= 1.0
rc(26,1)= 1.0;rc(26,2)=-1.0;rc(26,3)= 1.0
rc(27,1)= -1.0;rc(27,2)= 1.0;rc(27,3)=-1.0
```

```
c print *, 'rc '
c do i=1,3
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rc(i,j),j=1,3)
c end do
```

```
c Asignacion de nuevas tablas que contienen en rx las coor de vector x
c para las filas y para las columnas se lee con un vector implicito: 1,2,3
c y de la misma forma para ry
c las tablas rcn* que tiene la modif en la coor "x" o en "y"
c las tablas rd* contienen la dif de oxig -hidrog elevados al cuadrado
c en cada coordenada
```

```
ra1= r3(a1,(/1,2,3/))
ro1=r3(o1,(/1,2,3/))
ro2=r3(o2,(/1,2,3/))
c print *, 'ra1 '
c do i=1,3
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(ra1(i,j),j=1,3)
c end do
```

```
rcn1 = ro1-rc
rcn2 = ro2-rc
c print *, 'rcn1'
c do i=1,3
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rcn1(i,j),j=1,3)
c end do
```

```
rd1 =ra1-rcn1
rd2 =ra1-rcn2
rdc1 =(ra1-rcn1)**2
rdc2 =(ra1-rcn2)**2
```

```
c print *, 'rd1 de minimo VAL OBT/LA FUNCION MINLOC(posi)'
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rd1 (6,j),j=1,3)
c print '(///1(10x,f15.6))', ra1(1,2)
c print '(///1(10x,f15.6))', rcn1(1,2)
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i, rdc1 (1,2)
```

```

call DIT2(rd1,rd2,rdc1,rdc2,dt1,dt2)

c print *, 'HOLA AQUI SE VERIFICA LA LECTURA DE DIST TOT EN rd1'
c do i=1,27
c print '(///1(10x,f15.6))', rd1(3 ,3)
c end do

ia=minloc(dt1)
ib=minloc(dt2)

print 50
c print *, 'valor minimo minloc de dt1 y dt2'
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i, ia
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i, ib

s1 =minval(dt1,mask=dt1>1.5)
s2 =minval(dt2,mask=dt2>1.5)

pd=(s1+s2)/2.0

print *, 'Distancias minval'

print *, 'Distancia minima Si1-O9 '
print '(///1(10x,f15.6))', s1
print *, 'Distancia minima Si1-O10'
print '(///1(10x,f15.6))', s2
print *, 'Distancias promedio Si-O corregidos'
print '(///1(10x,f15.6))', pd

ii=ia(1)
jj=ib(1)
do i=1,3
c1(3,i)=rd1(ii,i)
c1(4,i)=rd2(jj,i)
enddo
e1(3,1)=s1
e1(4,1)=s2

print *, 'ANGULOS O-Si-O Si3 '
CALL PENOR(c1,e1,an1)

c 'Suma y Promedio de angulos'
su=0.0
do i=1,4
do j=i+1,4
su=su+an1(i,j)
end do
end do

pang=su/6.0
print *, 'Promedio de angulos'
print '(///(10x,f15.6))',pang

50 FORMAT (//10x," CORRECCION DE COORDENADAS")
return
end

```

```

c#####

c En esta subrutina se aplica la formula para obtener distancias que provienen de
c las coordenadas fraccionales(Introduction to crystalography, Donald E. Sands)
c se obtienen la distancia de cada aluminio con los 6 oxigenos (apicales y basales)
c las coordenadas de las diferencias y diferencias cuadradas de cada coordenada
c se obtienen de la subrutina LEVA y se introducen en esta subrutina como argumento

SUBROUTINE DIST(rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3,rdc4,p1,p2,p3,p4,
&dist1,dist2,dist3,dist4)

implicit real*8(a-h,o-z)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (4,1)::dist1,dist2,dist3,dist4
real, dimension (4,1)::rs1,rs2,rs3,rs4,rs5,rs6,rs7,rs8
real, dimension(4,3)::rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3
& ,rdc4

gar=(gamma*2*3.141592654)/360
alr=(alfa *2*3.141592654)/360
ber=(beta *2*3.141592654)/360
ga=cos(gar)
al=cos(alr)
be=cos(ber)
c g=cos(89.98*0.017453292)
c gar1=gamma*0.017453292
c ber=beta *0.017453292
d=(rd1(1,1)*rd1(1,2)*a*b*ga)
e=(rd1(1,2)*rd1(1,3)*b*c*al)
f=(rd1(1,3)*rd1(1,1)*c*a*be)
c write(6,*)'ga,al,be',ga,al,be
c print '//1(10x,f15.6)', d

do i=1,4
rs1 (i,1)=(rdc1(i,1)* a**2)+(rdc1(i,2)* b**2)+(rdc1(i,3)* c**2)
rs2 (i,1)=2*((rd1(i,1)*rd1(i,2)*a*b*ga)+(rd1(i,2)
& *rd1(i,3)*b*c*al)+(rd1(i,3)*rd1(i,1)*c*a*be))
dist1(i,1)=sqrt(rs1(i,1)+rs2(i,1))
end do

p1=(dist1(1,1)+dist1(2,1))/2.0

print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de a1/13,19,9,10'
do i=1,4
print '//1(10x,f15.6)', dist1(i,1)
end do
print *, 'distancias promedio de a1/13,19'
print '//1(10x,f15.6)', p1

c print *, 'Hola corroborando la formula'
c print '//1(10x,f15.6)', rs1 (1,1)
c print '//1(10x,f15.6)', rs2 (1,1)

c print '//1(10x,f15.6)', e
c print '//1(10x,f15.6)', f

c print *, 'Gar '

```

```

c print '//1(10x,f15.6)', gar

do i=1,4
rs7 (i,1)=(rdc2(i,1)* a**2)+(rdc2(i,2)* b**2)+(rdc2(i,3)* c**2)
rs8 (i,1)=2*((rd2(i,1)*rd2(i,2)*a*b*ga)+(rd2(i,2)
& *rd2(i,3)*b*c*al)+(rd2(i,3)*rd2(i,1)*c*a*be))
dist2(i,1)=sqrt(rs7(i,1)+rs8(i,1))
end do

p2=(dist2(1,1)+dist2(2,1)+dist2(3,1)+dist2(4,1))/4.0

print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de a2/8,10,13,16 '
do i=1,4
print '//1(10x,f15.6)', dist2(i,1)
end do
print *, 'distancias promedio a2/8,10,13,16 '
print '//1(10x,f15.6)', p2

do i=1,4
rs3 (i,1)=(rdc3(i,1)* a**2)+(rdc3(i,2)* b**2)+(rdc3(i,3)* c**2)
rs4 (i,1)=2*((rd3(i,1)*rd3(i,2)*a*b*ga)+(rd3(i,2)
& *rd3(i,3)*b*c*al)+(rd3(i,3)*rd3(i,1)*c*a*be))
dist3(i,1)=sqrt(rs3(i,1)+rs4(i,1))
end do

p3=(dist3(1,1)+dist3(2,1))/2.0

print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de a3/11,17,9,12'
do i=1,4
print '//1(10x,f15.6)', dist3(i,1)
end do
print *, 'distancias promedio de a3/11,17'
print '//1(10x,f15.6)', p3

do i=1,4
rs5 (i,1)=(rdc4(i,1)* a**2)+(rdc4(i,2)* b**2)+(rdc4(i,3)* c**2)
rs6 (i,1)=2*((rd4(i,1)*rd4(i,2)*a*b*ga)+(rd4(i,2)
& *rd4(i,3)*b*c*al)+(rd4(i,3)*rd4(i,1)*c*a*be))
dist4(i,1)=sqrt(rs5(i,1)+rs6(i,1))
end do

p4=(dist4(1,1)+dist4(2,1)+dist4(3,1)+dist4(4,1))/4.0

print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de a4/8,11,12,18 '
do i=1,4
print '//1(10x,f15.6)', dist4(i,1)
end do
print *, 'distancias promedio de a4/8,11,12,18 '
print '//1(10x,f15.6)', p4
return
end

```

```

c#####

c En esta subrutina se obtienen las distancias de 1 atomo de aluminio con cada
c oxigeno(que proviene de la subrutina MODC, que son 16 coordenadas fraccionales
c optimizadas(sumando o restando 1 en x,y,z segun el caso), obteniendo 16 distancias
c en cada en cada uno de los ciclos

SUBROUTINE DIT2(d1,d2,dc1,dc2,dt1,dt2)

implicit real*8(a-h,o-z)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (27,1)::dt1,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6
real, dimension (27,1)::rs1,rs2,rs3,rs4,rs5,rs6,rs7,
&rs8,rs9,rs10,rs11,rs12
real, dimension(27,3)::d1,d2,d3,d4,d5,d6,dc1,dc2,dc3
&,dc4,dc5,dc6

gar=(gamma*2*3.141592654)/360
alr=(alfa *2*3.141592654)/360
ber=(beta *2*3.141592654)/360
ga=cos(gar)
al=cos(alr)
be=cos(ber)

do i=1,27
rs1 (i,1)=(dc1(i,1)* a**2)+(dc1(i,2)* b**2)+(dc1(i,3)* c**2)
rs2 (i,1)=2*((d1(i,1)*d1(i,2)*a*b*ga)+(d1(i,2)
&*d1(i,3)*b*c*al)+(d1(i,3)*d1(i,1)*c*a*be))
dt1(i,1)=sqrt(rs1(i,1)+rs2(i,1))
end do
c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al2/8,11,13,16,18 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt1(i,1)
c end do

do i=1,27
rs7 (i,1)=(dc2(i,1)* a**2)+(dc2(i,2)* b**2)+(dc2(i,3)* c**2)
rs8 (i,1)=2*((d2(i,1)*d2(i,2)*a*b*ga)+(d2(i,2)
&*d2(i,3)*b*c*al)+(d2(i,3)*d2(i,1)*c*a*be))
dt2(i,1)=sqrt(rs7(i,1)+rs8(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al2/8,11,13,16,18 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt2(i,1)
c end do

return
end

c#####

c SUBROUTINA PARA OBTENER EL PRODUCTO ESCALAR NO ORTOGONAL
SUBROUTINE PENOR(d1,dist1,an1)
implicit real*8(a-h,o-z)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma

```

```

real, dimension(4,3)::d1
real, dimension(4,1)::dist1
real, dimension(4,4)::an1

gar=(gamma*2.0*3.141592654)/360.0
alr=(alfa *2.0*3.141592654)/360.0
ber=(beta *2.0*3.141592654)/360.0
ga= cos(gar)
al= cos(alr)
be= cos(ber)
do i=1,4
do j=1,4
an1(i,j)=0.0
enddo
enddo

do i=1,4
do j=i+1,4
s1par= (d1(i,1)*d1(j,1)*a*a) +(d1(i,2)
& *d1(j,2)*b*b) +(d1(i,3)*d1(j,3)*c*c)

s2par=(d1(i,1)*d1(j,2)*a*b*ga)+(d1(i,1)
& *d1(j,3)*a*c*be)+(d1(i,3)*d1(j,2)*c*b*al)
& +(d1(i,2)*d1(j,1)*a*b*ga)+(d1(i,3)
& *d1(j,1)*a*c*be)+(d1(i,2)*d1(j,3)*c*b*al)
spe11= s1par + s2par

b11=(spe11)/(dist1(i,1)*dist1(j,1))
an1(i,j)=(ACOS(b11))*360.0/(2.0*3.141592634)
print *,'angulo OK i,j',i,j,an1(i,j)
an1(j,i)=an1(i,j)
end do
end do

c print *, 'hola d1 a verificar d1(3,3) y dist1(3,3)'
c print '(///3(10x,f15.6))', d1 (3,3)
c print '(///3(10x,f15.6))',dist1(3,1)

return
end

grosorP

c Programa que calcula los parametros de los grosores capa T, O, gI y
c corrugacion EN LA PIROFILITA
program grosor
implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension zab(50),zbb(50),zaa(50),zba(50)
read(5,*)n
read(5,*)c,beta
betar=beta*0.017453292
c LECTURA DE LAS COORDENADAS DE LOS CATIONES T,O,CI
do i=1,6
read(5,*)x,y,z
enddo
c LECTURA DE LA CAPA TETRAEDRICA(coor) CAPA BAJA OXIGENOS APICALES
do i=1,4
read(5,*)x,y,zab(i)
enddo

```

```

c LECTURA DE LAS COORDENADAS DE LOS OXIGENOS (OH) CAPA BAJA
do i=1,2
read (5,*)x,y,z
end do
c LECTURA DE LA CAPA TETRAEDRICA(coor) CAPA BAJA OXIGENOS BASALES
do i=1,6
read(5,*)x,y,zbb(i)
enddo
c LECTURA DE LAS COORDENADAS DE LOS CATIONES T,O,H
do i=1,8
read(5,*)x,y,z
enddo
c LECTURA DE LA CAPA TETRAEDRICA(coor) CAPA ALTA OXIGENOS APICALES
do i=1,4
read(5,*)x,y,zaa(i)
enddo
c LECTURA DE LAS COORDENADAS DE LOS OXIGENOS (OH) CAPA ALTA
do i=1,2
read (5,*)x,y,z
end do
c LECTURA DE LA CAPA TETRAEDRICA(coor) CAPA ALTA OXIGENOS BASALES
do i=1,6
read(5,*)x,y,zba(i)
enddo
c write(6,*)'z de basal bajo',(zbb(i),i=1,6)
c write(6,*)'z de apical bajo',(zab(i),i=1,4)
c write(6,*)'z de basal alto',(zba(i),i=1,6)
c write(6,*)'z de apical alto',(zaa(i),i=1,4)

c "calculo de los promedios de las capas tetraedricas"

a1=0.0
a2=0.0
do i=1,6
a1=a1+zbb(i)
end do
do i=1,4
a2=a2+zab(i)
enddo
pzbb=a1/6.0
pzab=a2/4.0
pzbbm=max(zbb(1),zbb(2),zbb(3),zbb(4),zbb(5),zbb(6))
pzbbmi=min(zbb(1),zbb(2),zbb(3),zbb(4),zbb(5),zbb(6))
pzabm=min(zab(1),zab(2),zab(3),zab(4))
b1=0.0
b2=0.0
do i=1,4
b2=b2+zaa(i)
end do
do i=1,6
b1 = b1 + zba(i)
enddo
pzba=b1/6.0
pzaa=b2/4.0
pzbam=min(zba(1),zba(2),zba(3),zba(4),zba(5),zba(6))
pzbami=max(zba(1),zba(2),zba(3),zba(4),zba(5),zba(6))
pzaam=max(zaa(1),zaa(2),zaa(3),zaa(4))
c write(6,*)'media basal bajo',pzbb
c write(6,*)'media apical bajo',pzab
c write(6,*)'media basal alto',pzba

```

```

c write(6,*)'media apical alto',pzaa

c "calculo de los grosores de la capa TETRAEDRICA, OCTAEDRICA, INTERLAMINAR,
c CORRUGACION"

cs = cos (betar- 1.5707963)
tgb=(pzbb-pzab)*c*cs
tga=(pzaa-pzba)*c*cs
tgbm=(pzbbm-pzabm)*c*cs
tgam=(pzaam-pzbam)*c*cs
corbb=(pzbbm -pzbbmi)*c*cs
corba=-(pzbam -pzbami)*c*cs
og=((pzab+1)-pzaa)*c*cs
hi=(pzba-pzbb)*c*cs
hiex=(pzbami -pzbbm)*c*cs

c "Resultados finales de los grosores

tg=(tgb+tga)/2
cor=(corbb+corba)/2
og=og
hi=hi

write(6,1000)tgb,tga
write(6,1001)tgbm,tgam
write(6,1003)corbb,corba
write(6,1004)og,hi,hiex
write(6,1005)tg,cor,og,hi
1000 format(1h ,'grosor medio de la capa tetraedrica baja = ',f8.4/,
*' grosor medio de la capa tetraedrica alta = ',f8.4)
1001 format(1h ,'grosor maximo de la capa tetraedrica baja = ',f8.4/,
*' grosor maximo de la capa tetraedrica alta = ',f8.4)
1003 format(1h ,'corrug basal de la capa tetraedrica baja = ',f8.4/,
*' corrug basal de la capa tetraedrica alta = ',f8.4)
1004 format(1h ,'grosor de la capa octaedrica = ',f8.4/,
*' grosor de la interlamina = ',f8.4/,
*' grosor de la interlamina tomando los valores
*' extremos = ',f8.4)
1005 format(//,1h ,'Resultados finales(medios) de los grosores ',//,
*' grosor medio de la de la capa tetraedrica = ',f8.4/,
*' corrugacion media de la de la capa tetraedrica = ',f8.4/,
*' grosor medio de la de la capa octaedrica = ',f8.4/,
*' grosor medio de la interlamina = ',f8.4)
stop
end

```

*grosor*

```

c Programa que calcula los parametros de los grosores capa T, O, gI y
c corrugacion de los sistemas cristalinos "TRANS VACANT/CIS VACANT"
program grosor
implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension zab(50),zbb(50),zaa(50),zba(50)
read(5,*)n
read(5,*)c,beta
betar=beta*0.017453292
c ESTE PROGRAMA LEE COORDENADAS FRACCIONALES(SIESTA)
c LECTURA DE LAS COORDENADAS DE LOS CATIONES T,O,CI
do i=1,7
read(5,*)x,y,z
enddo
c LECTURA DE LA CAPA TETRAEDRICA(coor) CAPA BAJA OXIGENOS BASALES
do i=1,6
read(5,*)x,y,zbb(i)
enddo
c LECTURA DE LAS COORDENADAS DE LOS OXIGENOS (OH) CAPA BAJA
do i=1,2
read(5,*)x,y,z
enddo
c LECTURA DE LA CAPA TETRAEDRICA(coor) CAPA BAJA OXIGENOS APICALES
do i=1,4
read(5,*)x,y,zab(i)
enddo
c LECTURA DE LAS COORDENADAS DE LOS CATIONES T,O,H
do i=1,8
read(5,*)x,y,z
enddo
c LECTURA DE LA CAPA TETRAEDRICA(coor) CAPA ALTA OXIGENOS BASALES
do i=1,6
read(5,*)x,y,zba(i)
enddo
c LECTURA DE LAS COORDENADAS DE LOS OXIGENOS (OH) CAPA ALTA
do i=1,2
read(5,*)x,y,z
enddo
c LECTURA DE LA CAPA TETRAEDRICA(coor) CAPA ALTA OXIGENOS APICALES
do i=1,4
read(5,*)x,y,zaa(i)
enddo
c write(6,*)'z de basal bajo',(zbb(i),i=1,6)
c write(6,*)'z de apical bajo',(zab(i),i=1,4)
c write(6,*)'z de basal alto',(zba(i),i=1,6)
c write(6,*)'z de apical alto',(zaa(i),i=1,4)

c "calculo de los promedios de las capas tetraedricas"

a1=0.0
a2=0.0
do i=1,6
a1=a1+zbb(i)
enddo
do i=1,4
a2=a2+zab(i)
enddo
pzbb=a1/6.0
pzab=a2/4.0

```

```

pzbbm=max(zbb(1),zbb(2),zbb(3),zbb(4),zbb(5),zbb(6))
pzbbmi=min(zbb(1),zbb(2),zbb(3),zbb(4),zbb(5),zbb(6))
pzabm=min(zab(1),zab(2),zab(3),zab(4))
b1=0.0
b2=0.0
do i=1,4
b2=b2+zaa(i)
end do
do i=1,6
b1 = b1 + zba(i)
enddo
pzba=b1/6.0
pzaa=b2/4.0
pzbam=min(zba(1),zba(2),zba(3),zba(4),zba(5),zba(6))
pzbami=max(zba(1),zba(2),zba(3),zba(4),zba(5),zba(6))
pzaam=max(zaa(1),zaa(2),zaa(3),zaa(4))
c write(6,*)'media basal bajo',pzbb
c write(6,*)'media apical bajo',pzab
c write(6,*)'media basal alto',pzba
c write(6,*)'media apical alto',pzaa

c "calculo de los grosores de la capa TETRAEDRICA, OCTAEDRICA, INTERLAMINAR,
c CORRUGACION"

cs = cos (betar- 1.5707963)
tgb=(pzbb-pzab)*c*cs
tga=(pzaa-pzba)*c*cs
tgbm=(pzbbm-pzabm)*c*cs
tgam=(pzaam-pzbam)*c*cs
corbb=(pzbbm -pzbbmi)*c*cs
corba=-(pzbam -pzbami)*c*cs
og=((pzab+1)-pzaa)*c*cs
hi=(pzba-pzbb)*c*cs
hiex=(pzbami -pzbbm)*c*cs

c "Resultados finales de los grosores

tg=(tgb+tga)/2
cor=(corbb+corba)/2
og=og
hi=hi
write(6,1000)tgb,tga
write(6,1001)tgbm,tgam
write(6,1003)corbb,corba
write(6,1004)og,hi,hiex
write(6,1005)tg,cor,og,hi
1000 format(1h ,'grosor medio de la capa tetraedrica baja = ',f8.4,/,
*' grosor medio de la capa tetraedrica alta = ',f8.4)
1001 format(1h ,'grosor maximo de la capa tetraedrica baja = ',f8.4,/,
*' grosor maximo de la capa tetraedrica alta = ',f8.4)
1003 format(1h ,'corrug basal de la capa tetraedrica baja = ',f8.4,/,
*' corrug basal de la capa tetraedrica alta = ',f8.4)
1004 format(1h ,'grosor de la capa octaedrica = ',f8.4,/,
*' grosor de la interlamina = ',f8.4,/,
*' grosor de la interlamina tomando los valores
* extremos = ',f8.4)
1005 format(/,1h ,'Resultados finales(medios) de los grosores ',/,
*' grosor medio de la de la capa tetraedrica = ',f8.4,/,
*' corrugacion media de la de la capa tetraedrica = ',f8.4,/,
*' grosor medio de la de la capa octaedrica = ',f8.4,/,

```

```
*' grosor medio de la interlamina = ',f8.4)
stop
end
```

*pdicoP*

```
c SISTEMAS CRISTALINOS "PIROFILITA"(OCTUBRE 2003)
c ESTE PROGRAMA CALCULA LAS DISTANCIAS DE LOS
OXIGENOS AL
c CATION OCTAEDRICOS
program doxicoc
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),nra(100),rh1(100,3),ne(100),nvi(100)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (100,3)::r2
real, dimension (6, 1)::dist,dist2,dist3,dist4
real, dimension(6,3)::rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,
& rdc3,rdc4
c real, dimension (16, 1)::dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6
c real, dimension(16,3)::d1,d2,d3,d4,d5,d6,dc1,dc2,dc3
c & ,dc4,dc5,dc6
c common /a/rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3,rdc4
read(5,*)n
read(5,*)a,b,c
read(5,*)alfa,beta,gamma

write(6,*)'numero',n
print'(f10.5)', a,b,c
print'(3(f10.5))', alfa,beta,gamma

call LEEMAT(n,r,ne,rame,nvi)
call ESCMAT(n,r,ne,rame,nvi)
call LEVA(n,rame,r,rh1,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3
&,rdc4)
call DIST1(n,rame,r,dist,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1
&,rdc2,rdc3,rdc4,dist2,dist3,dist4)
write(6,*)'aluminio 1'
call MODC(n,rame,r,1,7,9,11,27,30,32, pd1,d111, d132)
write(6,*)'aluminio 2'
call MODC(n,rame,r,2,8,10,12,28,29,31, pd2,d212,d231)
write(6,*)'aluminio 21'
call MODC(n,rame,r,21,7,10,12,27,29,31, pd3,d12,d31)
write(6,*)'aluminio 22'
call MODC(n,rame,r,22,8,9,11,28,30,32, pd4,d11,d32)

palo=(pd1+pd2+pd3+pd4)/4.0
paoh=(d111+d132+d212+d231+d12+d31+d11+d32)/8.0

print *, 'Distancias promedio totales Al-O s/OH'
print '(////1(10x,f15.6))', palo

print *, 'Distancias promedio totales Al-OH'
print '(////1(10x,f15.6))', paoh
stop
end

c SUBRUTINAS PARA LEER MATRICES
c ESTE PROGRAMA LEE FICHEROS FRACIONALES (SIESTA)
```

```

subroutine LEEMAT(n,r,ne,rame,nvi)
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),nvi(100),ne(100)
do i=1,n
c read(5,100)rame(i),(r(i,j), j=1,3)
 read(5,100)(r(i,j), j=1,3),ne(i), rame(i),nvi(i)
 nvi=i
c print *, nvi(i)
 end do
 return
100 format(3(f14.8),2x,i2,2x,a2,6x,i3)
end

c SUBRUTINAS PARA ESCRIBIR MATRICES
subroutine ESCMAT(n,r,ne,rame,nvi)
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),ne(100),nvi(100)
write(6,*)'coordenadas fraccionales salida pr/siesta(xtl)'
do i=1,n
write(6,100)(r(i,j), j=1,3),ne(i), rame(i),nvi(i)
end do
return
c formato para coordenadas fraccionales
100 format(3(f14.8),2x,i2,2x,a2,6x,i3)
end

c#####

c SUBRUTINAS PARA HACER LOS VECTORES DE GRUPO H/OB y OA
subroutine LEVA(n,rame,r,rh1,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2
& ,rdc3,rdc4)
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension r(100,100)
integer, dimension (6)::al1,al2,al21,al22
integer, dimension (6)::o1 ,o2 ,o21,o22
real , dimension (6 ,3)::ral1,ral2,ral21,ral22
real , dimension (6,3)::ro1 ,ro2 ,ro21,ro22
real , dimension (6,3)::rd1,rd2,rd3,rd4
real , dimension (6,3)::rdc1,rdc2,rdc3,rdc4
real , dimension (100,3)::rh1
character*2 rame(100)

c Vector de oxigenos cation octaedrico aluminio

al1=(/1,1,1,1,1,1/)
al2=(/2,2,2,2,2,2/)
al21=(/21,21,21,21,21,21/)
al22=(/22,22,22,22,22,22/)

c Vector de oxigenos apicales (capa alta/baja)

o1 =(/7,9,11,27,30,32 /)
o2 =(/8,10,12,28,29,31 /)
o21 =(/7,10,12,27,29,31 /)
o22 =(/8,9,11,28,30,32 /)

c Calculo de las diferencias de coordenadas

```

```

c ASIGNACION O RELLENO DE UNA TABLA DE 2o ORDEN,MATRIZ rh1=r
c rh1 creada como tabla de datos

c print *, 'rh1'
 do i=1,n
 do j=1,3
 rh1(i,j)= r(i,j)
 end do
 end do
 do i=1,4
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rh1(i,j),j=1,3)
 end do

c Asignacion de las nuevas tablas (matrices)
 ral1=rh1(al1,(/1,2,3/))
 ral2=rh1(al2,(/1,2,3/))
 ral21=rh1(al21,(/1,2,3/))
 ral22=rh1(al22,(/1,2,3/))
 ro1 =rh1 (o1 ,(/1,2,3/))
 ro2 =rh1 (o2 ,(/1,2,3/))
 ro21=rh1 (o21,(/1,2,3/))
 ro22=rh1 (o22,(/1,2,3/))

c Diferencias Cuadradas en las coordenadas de las matrices
c (elemento a elemento)
c el orden se basa en las diferencias de los cation octa (Al) y los
c oxigenos apicales de la capa alta/baja

 rd1= (ral1-ro1)
 rd2= (ral2-ro2)
 rd3= (ral21-ro21)
 rd4= (ral22-ro22)

 rdc1= ((ral1-ro1)**2)
 rdc2= ((ral2-ro2)**2)
 rdc3= ((ral21-ro21)**2)
 rdc4= ((ral22-ro22)**2)

c print *, 'verificando res rd1'
 do i=1,6
c do j=1,3
c print '(//3(10x,f15.6))', rd1(i,j)
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rd1(i,j),j=1,3)
c end do
 end do
 return
 end

c*****

c ESTE PROGRAMA UTILIZA COORDENADAS FRACCIONALES
c DEBIDO A QUE SE TRASLADA COORDENADAS DEL OXIGENO
 A LA CAPA ALTA
c Y SE DEBE TOMAR EN CUENTA TODOS LOS PARAMETROS
 PARA OBTENER LAS
c DISTANCIAS
c En esta subrutina se modifican las coordenadas de cada oxigeno sumando
 o restando
c 1 en cada coordenada fraccional, esto se hace mediante una matriz o tabla de
c correccion en este caso es "rc", esta correccion se basa en las traslaciones de

```



```
do i=1,n
 do j=1,3
 r3(i,j)=r(i,j)
 end do
END DO
```

```
c print *, 'r3 '
c do i=1,3
c print '(/i3,3(10x,f15.6))',i,(r3(i,j),j=1,3)
c end do
```

c Creacion de las tablas que contienen en la coordenada el param I a sumar  
 c o restar en x,y,z y en las combinaciones posibles, donde no se + o - se  
 c lleno de ceros (esta es una asignacion manual de una tabla)

```
rc(1,1)=1.0;rc(1,2)=0.0;rc(1,3)=0.0
rc(2,1)=0.0;rc(2,2)=1.0;rc(2,3)=0.0
rc(3,1)=1.0;rc(3,2)=1.0;rc(3,3)=0.0
rc(4,1)=0.0;rc(4,2)=0.0;rc(4,3)=0.0
rc(5,1)=-1.0;rc(5,2)=0.0;rc(5,3)=0.0
rc(6,1)=0.0;rc(6,2)=-1.0;rc(6,3)=0.0
rc(7,1)=-1.0;rc(7,2)= 1.0;rc(7,3)=0.0
rc(8,1)= 1.0;rc(8,2)=-1.0;rc(8,3)=0.0
rc(9,1)= 0.0;rc(9,2)=0.0;rc(9,3)=1.0
rc(10,1)= 1.0;rc(10,2)=0.0;rc(10,3)=1.0
rc(11,1)= 0.0;rc(11,2)=1.0;rc(11,3)=1.0
rc(12,1)= 0.0;rc(12,2)=0.0;rc(12,3)=-1.0
rc(13,1)= 1.0;rc(13,2)=0.0;rc(13,3)=-1.0
rc(14,1)= 0.0;rc(14,2)=1.0;rc(14,3)=-1.0
rc(15,1)= -1.0;rc(15,2)=0.0;rc(15,3)=1.0
rc(16,1)= 0.0;rc(16,2)=-1.0;rc(16,3)=1.0
rc(17,1)= 0.0;rc(17,2)=-1.0;rc(17,3)=-1.0
rc(18,1)= -1.0;rc(18,2)= 0.0;rc(18,3)=-1.0
rc(19,1)= -1.0;rc(19,2)=-1.0;rc(19,3)=0.0
rc(20,1)= -1.0;rc(20,2)= 1.0;rc(20,3)=1.0
rc(21,1)= -1.0;rc(21,2)=-1.0;rc(21,3)=1.0
rc(22,1)= -1.0;rc(22,2)=-1.0;rc(22,3)=-1.0
rc(23,1)= 1.0;rc(23,2)=-1.0;rc(23,3)=-1.0
rc(24,1)= 1.0;rc(24,2)= 1.0;rc(24,3)=-1.0
rc(25,1)= 1.0;rc(25,2)= 1.0;rc(25,3)= 1.0
rc(26,1)= 1.0;rc(26,2)=-1.0;rc(26,3)= 1.0
rc(27,1)= -1.0;rc(27,2)= 1.0;rc(27,3)=-1.0
```

```
c print *, 'rc '
c do i=1,3
c print '(/i3,3(10x,f15.6))',i,(rc(i,j),j=1,3)
c end do
```

c Asignacion de nuevas tablas que contienen en rx las coor de vector x  
 c para las filas y para las columnas se lee con un vector implicito:1,2,3  
 c y de la misma forma para ry  
 c las tablas rcn\* que tiene la modif en la coor "x" o en "y"  
 c las tablas rd\* contienen la dif de oxig -hidrog elevados al cuadrado  
 c en cada coordenada

```

ra1=r3(a1,(/1,2,3/))
ro14=r3(o14,(/1,2,3/))
ro17=r3(o17,(/1,2,3/))
ro18=r3(o18,(/1,2,3/))
ro34=r3(o34,(/1,2,3/))
ro36=r3(o36,(/1,2,3/))
ro39=r3(o39,(/1,2,3/))

c print *, 'ra1 '
c do i=1,3
c print '(/i3,3(10x,f15.6))',i,(ra1(i,j),j=1,3)
c end do
rcn14 = ro14-rc
rcn17 = ro17-rc
rcn18 = ro18-rc
rcn34 = ro34-rc
rcn36 = ro36-rc
rcn39 = ro39-rc

c print *, 'rcn14 '
c do i=1,3
c print '(/i3,3(10x,f15.6))',i,(rcn14(i,j),j=1,3)
c end do

rd114 =ra1-rcn14
rd117 =ra1-rcn17
rd118 =ra1-rcn18
rd134 =ra1-rcn34
rd136 =ra1-rcn36
rd139 =ra1-rcn39
rdc114 =(ra1-rcn14)**2
rdc117 =(ra1-rcn17)**2
rdc118 =(ra1-rcn18)**2
rdc134 =(ra1-rcn34)**2
rdc136 =(ra1-rcn36)**2
rdc139 =(ra1-rcn39)**2

c print *, 'rd114 '
c do i=1,3
c print '(/i3,3(10x,f15.6))',i,(rd114(i,j),j=1,3)
c end do
c print '(/1(10x,f15.6))', ra1(1,2)
c print '(/1(10x,f15.6))', rcn14(1,2)
c print '(/i3,3(10x,f15.6))',i, rd114(1,2)

print *, 'correccion de coordenadas'
call DIT2(rd114, rd117, rd118, rd134, rd136, rd139
&,rdc114, rdc117, rdc118, rdc134, rdc136, rdc139
&,dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6)

d114 =minval(dt,mask=dt>1.5)
d117 =minval(dt2,mask=dt2>1.5)
d118 =minval(dt3,mask=dt2>1.5)
d134 =minval(dt4,mask=dt2>1.5)
d136 =minval(dt5,mask=dt2>1.5)
d139 =minval(dt6,mask=dt2>1.5)

pd=(d114+d117+d134+d136)/4.0

```

```

print *, 'Distancias minval'

print *, 'Distancia minima A11-O14'
print '(///1(10x,f15.6))', d114
print *, 'Distancia minima A11-O17'
print '(///1(10x,f15.6))', d117
print *, 'Distancia minima A11-O18'
print '(///1(10x,f15.6))', d118
print *, 'Distancia minima A11-O34'
print '(///1(10x,f15.6))', d134
print *, 'Distancia minima A11-O36'
print '(///1(10x,f15.6))', d136
print *, 'Distancia minima A11-O39'
print '(///1(10x,f15.6))', d139
print *, 'Distancias promedio Al-O s/OH'
print '(///1(10x,f15.6))', pd
return
end

```

c#####

c En esta subrutina se aplica la formula para obtener distancias que provienen de  
c las coordenadas fraccionales(Introduction to crystalography, Donald E. Sands)  
c se obtienen la distancia de cada aluminio con los 6 oxigenos (apicales y basales)  
c las coordenadas de las diferencias y diferencias cuadradas de cada coordenada  
c se obtienen de la subrutina LEVA y se introducen en esta subrutina  
c como argumento

```

SUBROUTINE DIST1(n,rame,r,dist,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1
&,rdc2,rdc3,rdc4,dist2,dist3,dist4)
implicit real*8(a-h,o-z)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (6,1)::dist,dist2,dist3,dist4
real, dimension (6,1)::rs1,rs2,rs3,rs4,rs5,rs6,rs7,rs8
real, dimension(6,3)::rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3
& ,rdc4

gar=(gamma*2*3.141592654)/360
alr=(alfa *2*3.141592654)/360
ber=(beta *2*3.141592654)/360
ga=cos(gar)
al=cos(alr)
be=cos(ber)
c g=cos(89.98*0.017453292)
c gar1=gamma*0.017453292
c ber=beta *0.017453292
d=(rd1(1,1)*rd1(1,2)*a*b*ga)
e=(rd1(1,2)*rd1(1,3)*b*c*al)
f=(rd1(1,3)*rd1(1,1)*c*a*be)
c write(6,*)'ga,al,be',ga,al,be
c print '(//1(10x,f15.6))', d

do i=1,6
rs1 (i,1)=(rdc1(i,1)* a**2)+(rdc1(i,2)* b**2)+(rdc1(i,3)* c**2)
rs2 (i,1)=2*((rd1(i,1)*rd1(i,2)*a*b*ga)+(rd1(i,2)
& *rd1(i,3)*b*c*al)+(rd1(i,3)*rd1(i,1)*c*a*be))
dist(i,1)=sqrt(rs1(i,1)+rs2(i,1))
end do

```

```

print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de al1/14,17,18,34,36,39 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist(i,1)
end do

c print *, 'Hola corroborando la formula'
c print '(//1(10x,f15.6))', rs1 (1,1)
c print '(//1(10x,f15.6))', rs2 (1,1)
c print '(//1(10x,f15.6))', e
c print '(//1(10x,f15.6))', f
c print *, 'Gar '
c print '(//1(10x,f15.6))', gar

do i=1,6
rs7 (i,1)=(rdc2(i,1)* a**2)+(rdc2(i,2)* b**2)+(rdc2(i,3)* c**2)
rs8 (i,1)=2*((rd2(i,1)*rd2(i,2)*a*b*ga)+(rd2(i,2)
& *rd2(i,3)*b*c*al)+(rd2(i,3)*rd2(i,1)*c*a*be))
dist2(i,1)=sqrt(rs7(i,1)+rs8(i,1))
end do
print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de al2/8,11,13,16,18 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist2(i,1)
end do

do i=1,6
rs3 (i,1)=(rdc3(i,1)* a**2)+(rdc3(i,2)* b**2)+(rdc3(i,3)* c**2)
rs4 (i,1)=2*((rd3(i,1)*rd3(i,2)*a*b*ga)+(rd3(i,2)
& *rd3(i,3)*b*c*al)+(rd3(i,3)*rd3(i,1)*c*a*be))
dist3(i,1)=sqrt(rs3(i,1)+rs4(i,1))
end do
print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de al3/29,30,32,37,39 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist3(i,1)
end do

do i=1,6
rs5 (i,1)=(rdc4(i,1)* a**2)+(rdc4(i,2)* b**2)+(rdc4(i,3)* c**2)
rs6 (i,1)=2*((rd4(i,1)*rd4(i,2)*a*b*ga)+(rd4(i,2)
& *rd4(i,3)*b*c*al)+(rd4(i,3)*rd4(i,1)*c*a*be))
dist4(i,1)=sqrt(rs5(i,1)+rs6(i,1))
end do
print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de al4/15,17,18,35,36,39 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist4(i,1)
end do
return
end

c#####

c En esta subrutina se obtienen las distancias de 1 átomo de aluminio con cada
c oxígeno(que proviene de la subrutina MODC, que son 16 coordenadas fraccionales
c optimizadas(sumando o restando 1 en x,y,z según el caso), obteniendo 16 distancias
c en cada en cada uno de los ciclos

SUBROUTINE DIT2(d1,d2,d3,d4,d5,d6,dc1

```

```

&,dc2,dc3,dc4,dc5,dc6,dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6)
implicit real*8(a-h,o-z)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (27,1)::dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6
real, dimension (27,1)::rs1,rs2,rs3,rs4,rs5,rs6,rs7,
&rs8,rs9,rs10,rs11,rs12
real, dimension(27,3)::d1,d2,d3,d4,d5,d6,dc1,dc2,dc3
& ,dc4,dc5,dc6

gar=(gamma*2*3.141592654)/360
alr=(alfa *2*3.141592654)/360
ber=(beta *2*3.141592654)/360
ga=cos(gar)
al=cos(alr)
be=cos(ber)

do i=1,19
rs1 (i,1)=(dc1(i,1)* a**2)+(dc1(i,2)* b**2)+(dc1(i,3)* c**2)
rs2 (i,1)=2*((d1(i,1)*d1(i,2)*a*b*ga)+(d1(i,2)
& *d1(i,3)*b*c*al)+(d1(i,3)*d1(i,1)*c*a*be))
dt(i,1)=sqrt(rs1(i,1)+rs2(i,1))
end do
c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al2/8,11,13,16,18 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt(i,1)
c end do

do i=1,27
rs7 (i,1)=(dc2(i,1)* a**2)+(dc2(i,2)* b**2)+(dc2(i,3)* c**2)
rs8 (i,1)=2*((d2(i,1)*d2(i,2)*a*b*ga)+(d2(i,2)
& *d2(i,3)*b*c*al)+(d2(i,3)*d2(i,1)*c*a*be))
dt2(i,1)=sqrt(rs7(i,1)+rs8(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al2/8,11,13,16,18 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt2(i,1)
c end do

do i=1,27
rs3 (i,1)=(dc3(i,1)* a**2)+(dc3(i,2)* b**2)+(dc3(i,3)* c**2)
rs4 (i,1)=2*((d3(i,1)*d3(i,2)*a*b*ga)+(d3(i,2)
& *d3(i,3)*b*c*al)+(d3(i,3)*d3(i,1)*c*a*be))
dt3(i,1)=sqrt(rs3(i,1)+rs4(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al3/29,30,32,37,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt3(i,1)
c end do

do i=1,27
rs5 (i,1)=(dc4(i,1)* a**2)+(dc4(i,2)* b**2)+(dc4(i,3)* c**2)
rs6 (i,1)=2*((d4(i,1)*d4(i,2)*a*b*ga)+(d4(i,2)
& *d4(i,3)*b*c*al)+(d4(i,3)*d4(i,1)*c*a*be))
dt4(i,1)=sqrt(rs5(i,1)+rs6(i,1))
end do

```

```

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al4/15,17,18,35,36,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt4(i,1)
c end do

do i=1,27
rs9(i,1)=(dc5(i,1)* a**2)+(dc5(i,2)* b**2)+(dc5(i,3)* c**2)
rs10(i,1)=2*((d5(i,1)*d5(i,2)*a*b*ga)+(d5(i,2)
& *d5(i,3)*b*c*al)+(d5(i,3)*d5(i,1)*c*a*be))
dt5(i,1)=sqrt(rs9(i,1)+rs10(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al4/15,17,18,35,36,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt5(i,1)
c end do

do i=1,27
rs11(i,1)=(dc6(i,1)* a**2)+(dc6(i,2)* b**2)+(dc6(i,3)* c**2)
rs12(i,1)=2*((d6(i,1)*d6(i,2)*a*b*ga)+(d6(i,2)
& *d6(i,3)*b*c*al)+(d6(i,3)*d6(i,1)*c*a*be))
dt6(i,1)=sqrt(rs11(i,1)+rs12(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al4/15,17,18,35,36,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt6(i,1)
c end do

return
end

```

*a) Programas para calcular las distancias no enlazadas (H...O)*

ppht: Calcula las distancias no enlazadas (interacción puente de hidrógeno) de los hidrógenos de los OH a los oxígenos basales y apicales, en el polimorfo con vacante en *trans*.

pphCs: Calcula las distancias no enlazadas (interacción puente de hidrógeno) de los hidrógenos de los OH a los oxígenos basales y apicales, en el polimorfo con vacante en *cis*.

A continuación se describen el listado de estos programas excepto aquellos que son similares (**ppht**, **pphCs**).

*ppht*

- c **SISTEMAS CRISTALINOS TRANS VACANT  
(28 AGOSTO 2003/ENERO2004)**
- c **ESTE PROGRAMA CALCULA LAS DISTANCIAS DE LOS  
OXIGENOS AL**
- c **CATION OCTAEDRICOS Y CALCULA LAS DISTANCIAS PUENTE  
DE HIDROGENO**

```

program doxicoc
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),nra(100),rh1(100,3),ne(100),nvi(100)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (100,3)::r2
real, dimension (6, 1)::dist,dist2,dist3,dist4
real, dimension(6,3)::rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,
& rdc3,rdc4
c real, dimension (16, 1)::dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6
c real, dimension(16,3)::d1,d2,d3,d4,d5,d6,dc1,dc2,dc3
c & ,dc4,dc5,dc6
c common /a/rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3,rdc4
read(5,*)n
read(5,*)a,b,c
read(5,*)alfa,beta,gamma

write(6,*)'numero',n
print'(f10.5)', a,b,c
print'(3(f10.5))', alfa,beta,gamma

```

```

call LEEMAT(n,r,ne,rame,nvi)
call ESCMAT(n,r,ne,rame,nvi)
call LEVA(n,rame,r,rh1,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3
&,rdc4)
call DIST1(n,rame,r,dist,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1
&,rdc2,rdc3,rdc4,dist2,dist3,dist4)
write(6,*)'aluminio 1'
call MODC(n,rame,r,1,14,17,18,34,36,39,pd1,d114, d134)
write(6,*)'aluminio 2'
call MODC(n,rame,r,2,15,16,19,35,37,38,pd2,d215,d235)
write(6,*)'aluminio 22'
call MODC(n,rame,r,22,14,16,19,34,37,38,pd3,d14,d34)
write(6,*)'aluminio 23'
call MODC(n,rame,r,23,15,17,18,35,36,39,pd4,d15,d35)
palo=(pd1+pd2+pd3+pd4)/4.0
paoh=(d114+d134+d215+d235+d14+d34+d15+d35)/8.0

```

```

print *, 'Distancias promedio totales Al-O s/OH'
print '(////1(10x,f15.6))', palo
print *, 'Distancias promedio totales Al-OH'
print '(////1(10x,f15.6))', paoh

```

- c **Calculo de los PUENTES DE HIDROGENO**
- ```

print *, 'Prueba dist puente hidrogeno H20/9,10,12,17,19'
call MODC(n,rame,r,20,9,10,12,17,19,19,pd4,d15,d35)
print *, 'Prueba dist puente hidrogeno H21/8,11,13,16,18,18'
call MODC(n,rame,r,21,8,11,13,16,18,18,pd4,d15,d35)
print *, 'Prueba dist puente hidrogeno H40/29,30,32,37,39'
call MODC(n,rame,r,40,29,30,32,37,39,39,pd4,d15,d35)

```

```

print *, 'Prueba dist puente hidrogeno H41/28,31,33,36,38'
call MODC(n,rame,r,41,28,31,33,36,38,38,pd4,d15,d35)
stop
end

c  SUBRUTINAS PARA LEER MATRICES
c  ESTE PROGRAMA LEE FICHEROS FRACIONALES (SIESTA)
subroutine LEEMAT(n,r,ne,rame,nvi)
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),nvi(100),ne(100)
do i=1,n
read(5,100)(r(i,j), j=1,3),ne(i), rame(i),nvi(i)
c  write(6,100)(r(i,j), j=1,3),ne(i), rame(i),nvi(i)
end do
return
100 format(3(f14.8),2x,i2,2x,a2,6x,i3)
end

c  SUBRUTINAS PARA ESCRIBIR MATRICES
subroutine ESCMAT(n,r,ne,rame,nvi)
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),ne(100),nvi(100)
write(6,*)'coordenadas fraccionales salida pr/siesta(xtl)'
do i=1,n
write(6,100)(r(i,j), j=1,3),ne(i), rame(i),nvi(i)
end do
return
c formato para coordenadas fraccionales
100 format(3(f14.8),2x,i2,2x,a2,6x,i3)
end

c#####

c  SUBRUTINAS PARA HACER LOS VECTORES DE GRUPO H/OB y OA
subroutine LEVA(n,rame,r,rh1,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2
& ,rdc3,rdc4)
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension r(100,100)
integer, dimension (6)::al1,al2,al22,al23
integer, dimension (6)::o1 ,o2 ,o22,o23
real , dimension (6 ,3)::ral1,ral2,ral22,ral23
real , dimension (6,3)::ro1 ,ro2 ,ro22,ro23
real , dimension (6,3)::rd1,rd2,rd3,rd4
real , dimension (6,3)::rdc1,rdc2,rdc3,rdc4
real , dimension (100,3)::rh1
character*2 rame(100)

c Vector de oxigenos cation octaedrico aluminio

al1=(/1,1,1,1,1,1/)
al2=(/2,2,2,2,2,2/)
al22=(/22,22,22,22,22,22/)
al23=(/23,23,23,23,23,23/)

c Vector de oxigenos apicales (capa alta/baja)

```

```

o1 =(/14,17,18,34,36,39/)
o2 =(/15,16,19,35,37,38/)
o22 =(/14,16,19,34,37,38/)
o23 =(/15,17,18,35,36,39/)

c   Calculo de las diferencias de coordenadas
c   ASIGNACION O RELLENO DE UNA TABLA DE 2o ORDEN,MATRIZ rh1=r
c   rh1 creada como tabla de datos
c   print *, 'rh1'
c   do i=1,n
c     do j=1,3
c       rh1(i,j)= r(i,j)
c     end do
c   end do
c   do i=1,4
c     print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,( rh1(i,j),j=1,3)
c   end do

c   Asignacion de las nuevas tablas (matrices)
ral1=rh1(al1,(/1,2,3/))
ral2=rh1(al2,(/1,2,3/))
ral22=rh1(al22,(/1,2,3/))
ral23=rh1(al23,(/1,2,3/))
ro1 =rh1 (o1 ,(/1,2,3/))
ro2 =rh1 (o2 ,(/1,2,3/))
ro22=rh1 (o22,(/1,2,3/))
ro23=rh1 (o23,(/1,2,3/))

c   Diferencias Cuadradas en las coordenadas de las matrices
c   (elemento a elemento)
c   el orden se basa en las diferencias de los cation octa (Al) y los
c   oxigenos apicales de la capa alta/baja

rd1= (ral1-ro1 )
rd2= (ral2-ro2 )
rd3= (ral22-ro22)
rd4= (ral23-ro23)
rdc1= ((ral1-ro1 )**2)
rdc2= ((ral2-ro2 )**2)
rdc3= ((ral22-ro22)**2)
rdc4= ((ral23-ro23)**2)

c   print *, 'verificando res rd1'
c   do i=1,6
c     do j=1,3
c       print '(//3(10x,f15.6))', rd1(i,j)
c     print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,( rdc1(i,j),j=1,3)
c   end do
c   end do
return
end

c*****
c ESTE PROGRAMA UTILIZA COORDENADAS FRACCIONALES
c DEBIDO A QUE SE TRASLADA COORDENADAS DEL OXIGENO
c A LA CAPA ALTA
c Y SE DEBE TOMAR EN CUENTA TODOS LOS PARAMETROS

```

```

    PARA OBTENER LAS
c  DISTANCIAS
c  En esta subrutina se modifican las coordenadas de cada oxigeno sumando
    o restando
c  1 en cada coordenada fraccional, esto se hace mediante una matriz o tabla de
c  correccion en este caso es "rc", esta correccion se basa en las traslaciones de
    los atomos
c  en la res cristalina (27 posiciones del cristal)

c  SUBROUTINAS PARA MODIFICAR COORDENADAS DE LOS
    OXIGENOS (14,15,16,17,18,19
c  34,35,36,37,38,39)
subroutine MODC(n,rame,r,i1,i4,i7,i8,j4,j6,j9,pd,d114,d134)
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100)
real , dimension (100,3)::r3
real, dimension (27, 1)::dist,dist2,dist3,dist4
real, dimension (27,3)::rc
integer, dimension (27)::a1,o14,o17,o18,o34,o36,o39
real,dimension(27,3)::ra1,ro14,ro17,ro18,ro34,ro36,ro39
real,dimension(27,3)::rcn14,rcn17,rcn18,rcn34,rcn36,rcn39,rcna
real,dimension(27,3)::rd114,rd117,rd118,rd134,rd136,rd139
real, dimension(27,3)::rdc114,rdc117,rdc118,rdc134,rdc136
&,rdc139
real, dimension (27, 1)::dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6
real, dimension(27,3)::d1,d2,d3,d4,d5,d6,dc1,dc2,dc3
&,dc4,dc5,dc6

c  ASIGNACION DE VECTORES QUE INDICAN AL ATOMO
    A CORREGIR(fila=i)
c  en este caso se asigna mediante una variable que entra como argumento
c  de la subrutina, para cada vector de aluminio con sus seis oxigenos a
c  "CORREGIR" en este caso se emplea la nomenclatura del al1 con sus oxigenos
c  pero se aplica en cada llamada y calcula cualquier distancia corregida
c  dando el atomo de aluminio y sus 6 oxigenos como argumento en la llamada

    a1=(/i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1/
&,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1,i1/)

c  Vector de oxigenos apicales (capa alta/baja)

    o14 =(/i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4/
&,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4,i4/)
    o17 =(/i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7/
&,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7,i7/)
    o18 =(/i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8/
&,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8,i8/)
    o34 =(/j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4/
&,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4,j4/)
    o36 =(/j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6/
&,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6/)
    o39 =(/j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9/
&,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9/)

c  print *, 'a1 y o14'
c  do i=1,16
c  print '(///i3,(10x,i15))',i, o14(i)
c  end do

```

- ```

c Asignacion de r1 a la nueva tabla r2 que contiene las coor x,y,z
do i=1,n
 do j=1,3
 r3(i,j)=r(i,j)
 end do
END DO

c print *, 'r3 '
c do i=1,3
c print '////i3,3(10x,f15.6)',i,(r3(i,j),j=1,3)
c end do

c Creacion de las tablas que contienen en la coordenada el param l a sumar
c o restar en x,y,z y en las combinaciones posibles, donde no se + o - se
c lleno de ceros (esta es una asignacion manual de una tabla)

```

```

rc(1,1)=1.0;rc(1,2)=0.0;rc(1,3)=0.0
rc(2,1)=0.0;rc(2,2)=1.0;rc(2,3)=0.0
rc(3,1)=1.0;rc(3,2)=1.0;rc(3,3)=0.0
rc(4,1)=0.0;rc(4,2)=0.0;rc(4,3)=0.0
rc(5,1)=-1.0;rc(5,2)=0.0;rc(5,3)=0.0
rc(6,1)=0.0;rc(6,2)=-1.0;rc(6,3)=0.0
rc(7,1)=-1.0;rc(7,2)= 1.0;rc(7,3)=0.0
rc(8,1)= 1.0;rc(8,2)=-1.0;rc(8,3)=0.0
rc(9,1)= 0.0;rc(9,2)=0.0;rc(9,3)=1.0
rc(10,1)= 1.0;rc(10,2)=0.0;rc(10,3)=1.0
rc(11,1)= 0.0;rc(11,2)=1.0;rc(11,3)=1.0
rc(12,1)= 0.0;rc(12,2)=0.0;rc(12,3)=-1.0
rc(13,1)= 1.0;rc(13,2)=0.0;rc(13,3)=-1.0
rc(14,1)= 0.0;rc(14,2)=1.0;rc(14,3)=-1.0
rc(15,1)= -1.0;rc(15,2)=0.0;rc(15,3)=1.0
rc(16,1)= 0.0;rc(16,2)=-1.0;rc(16,3)=1.0
rc(17,1)= 0.0;rc(17,2)=-1.0;rc(17,3)=-1.0
rc(18,1)= -1.0;rc(18,2)= 0.0;rc(18,3)=-1.0
rc(19,1)= -1.0;rc(19,2)=-1.0;rc(19,3)=0.0
rc(20,1)= -1.0;rc(20,2)= 1.0;rc(20,3)=1.0
rc(21,1)= -1.0;rc(21,2)=-1.0;rc(21,3)=1.0
rc(22,1)= -1.0;rc(22,2)=-1.0;rc(22,3)=-1.0
rc(23,1)= 1.0;rc(23,2)=-1.0;rc(23,3)=-1.0
rc(24,1)= 1.0;rc(24,2)= 1.0;rc(24,3)=-1.0
rc(25,1)= 1.0;rc(25,2)= 1.0;rc(25,3)= 1.0
rc(26,1)= 1.0;rc(26,2)=-1.0;rc(26,3)= 1.0
rc(27,1)= -1.0;rc(27,2)= 1.0;rc(27,3)=-1.0

```

- ```

c   print *, 'rc '
c   do i=1,3
c   print '////i3,3(10x,f15.6)',i,( rc(i,j),j=1,3)
c   end do

```

- ```

c Asignacion de nuevas tablas que contienen en rx las coor de vector x
c para las filas y para las columnas se lee con un vector implicito: 1,2,3
c y de la misma forma para ry
c las tablas rcn* que tiene la modif en la coor "x" o en "y"
c las tablas rd* contienen la dif de oxig -hidrog elevados al cuadrado
c en cada coordenada

```

```

ra1= r3(a1,(/1,2,3/))
ro14=r3(o14,(/1,2,3/))

```

```

ro17=r3(o17,(/1,2,3/))
ro18=r3(o18,(/1,2,3/))
ro34=r3(o34,(/1,2,3/))
ro36=r3(o36,(/1,2,3/))
ro39=r3(o39,(/1,2,3/))

c print *, 'ra1 '
c do i=1,3
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(ra1(i,j),j=1,3)
c end do

rcn14 = ro14-rc
rcn17 = ro17-rc
rcn18 = ro18-rc
rcn34 = ro34-rc
rcn36 = ro36-rc
rcn39 = ro39-rc

c print *, 'rcn14 '
c do i=1,3
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rcn14(i,j),j=1,3)
c end do

rd114 =ra1-rcn14
rd117 =ra1-rcn17
rd118 =ra1-rcn18
rd134 =ra1-rcn34
rd136 =ra1-rcn36
rd139 =ra1-rcn39
rdc114 =(ra1-rcn14)**2
rdc117 =(ra1-rcn17)**2
rdc118 =(ra1-rcn18)**2
rdc134 =(ra1-rcn34)**2
rdc136 =(ra1-rcn36)**2
rdc139 =(ra1-rcn39)**2

c print *, 'rd114 '
c do i=1,3
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rd114(i,j),j=1,3)
c end do
c print '(///1(10x,f15.6))', ra1(1,2)
c print '(///1(10x,f15.6))', rcn14(1,2)
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i, rd114(1,2)
print *, 'correccion de coordenadas'
call DIT2(rd114, rd117, rd118, rd134, rd136, rd139
&,rdc114, rdc117, rdc118, rdc134, rdc136, rdc139
&,&,dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6)

d114 =minval(dt,mask=dt>1.5)
d117 =minval(dt2,mask=dt2>1.5)
d118 =minval(dt3,mask=dt3>1.5)
d134 =minval(dt4,mask=dt4>1.5)
d136 =minval(dt5,mask=dt5>1.5)
d139 =minval(dt6,mask=dt6>1.5)

pd=(d117+d118+d136+d139)/4.0

print *, 'Distancias minval'
print *, 'Distancia minima A11-O14'

```

```

print '(///1(10x,f15.6))', d114
print *, 'Distancia minima A11-O17'
print '(///1(10x,f15.6))', d117
print *, 'Distancia minima A11-O18'
print '(///1(10x,f15.6))', d118
print *, 'Distancia minima A11-O34'
print '(///1(10x,f15.6))', d134
print *, 'Distancia minima A11-O36'
print '(///1(10x,f15.6))', d136
print *, 'Distancia minima A11-O39'
print '(///1(10x,f15.6))', d139
print *, 'Distancias promedio Al-O s/OH'
print '(///1(10x,f15.6))', pd
return
end

c#####

c En esta subrutina se aplica la formula para obtener distancias que provienen de
c las coordenadas fraccionales(Introduction to crystalography, Donald E. Sands)
c se obtienen la distancia de cada aluminio con los 6 oxigenos (apicales y basales)
c las coordenadas de las diferencias y diferencias cuadradas de cada coordenada
c se obtienen de la subrutina LEVA y se introducen en esta subrutina
c como argumento

SUBROUTINE DIST1(n,rame,r,dist,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1
&,rdc2,rdc3,rdc4,dist2,dist3,dist4)
implicit real*8(a-h,o-z)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (6,1)::dist,dist2,dist3,dist4
real, dimension (6,1)::rs1,rs2,rs3,rs4,rs5,rs6,rs7,rs8
real, dimension(6,3)::rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3
& ,rdc4

gar=(gamma*2*3.141592654)/360
alr=(alfa *2*3.141592654)/360
ber=(beta *2*3.141592654)/360
ga=cos(gar)
al=cos(alr)
be=cos(ber)
d=(rd1(1,1)*rd1(1,2)*a*b*ga)
e=(rd1(1,2)*rd1(1,3)*b*c*al)
f=(rd1(1,3)*rd1(1,1)*c*a*be)
c write(6,*)'ga,al,be',ga,al,be
c print '(//1(10x,f15.6))', d

do i=1,6
rs1 (i,1)=(rdc1(i,1)* a**2)+(rdc1(i,2)* b**2)+(rdc1(i,3)* c**2)
rs2 (i,1)=2*((rd1(i,1)*rd1(i,2)*a*b*ga)+(rd1(i,2)
& *rd1(i,3)*b*c*al)+(rd1(i,3)*rd1(i,1)*c*a*be))
dist(i,1)=sqrt(rs1(i,1)+rs2(i,1))
end do

print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de a11/14,17,18,34,36,39 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist(i,1)
end do

c print *, 'Hola corroborando la formula'

```

```

c print '(//1(10x,f15.6))', rs1 (1,1)
c print '(//1(10x,f15.6))', rs2 (1,1)
c print '(//1(10x,f15.6))', e
c print '(//1(10x,f15.6))', f
c print *, 'Gar '
c print '(//1(10x,f15.6))', gar

do i=1,6
rs7 (i,1)=(rdc2(i,1)* a**2)+(rdc2(i,2)* b**2)+(rdc2(i,3)* c**2)
rs8 (i,1)=2*((rd2(i,1)*rd2(i,2)*a*b*ga)+(rd2(i,2)
& *rd2(i,3)*b*c*al)+(rd2(i,3)*rd2(i,1)*c*a*be))
dist2(i,1)=sqrt(rs7(i,1)+rs8(i,1))
end do
print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de al2/8,11,13,16,18 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist2(i,1)
end do

do i=1,6
rs3 (i,1)=(rdc3(i,1)* a**2)+(rdc3(i,2)* b**2)+(rdc3(i,3)* c**2)
rs4 (i,1)=2*((rd3(i,1)*rd3(i,2)*a*b*ga)+(rd3(i,2)
& *rd3(i,3)*b*c*al)+(rd3(i,3)*rd3(i,1)*c*a*be))
dist3(i,1)=sqrt(rs3(i,1)+rs4(i,1))
end do
print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de al3/29,30,32,37,39 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist3(i,1)
end do

do i=1,6
rs5 (i,1)=(rdc4(i,1)* a**2)+(rdc4(i,2)* b**2)+(rdc4(i,3)* c**2)
rs6 (i,1)=2*((rd4(i,1)*rd4(i,2)*a*b*ga)+(rd4(i,2)
& *rd4(i,3)*b*c*al)+(rd4(i,3)*rd4(i,1)*c*a*be))
dist4(i,1)=sqrt(rs5(i,1)+rs6(i,1))
end do
print *, 'resultados de dits dist'
print *, 'distancias de de al4/15,17,18,35,36,39 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist4(i,1)
end do
return
end

c#####

c En esta subrutina se obtienen las distancias de 1 atomo de aluminio con cada
c oxigeno(que proviene de la subrutina MODC, que son 16 coordenadas fraccionales
c optimizadas(sumando o restando 1 en x,y,z segun el caso), obteniendo 16 distancias
c en cada en cada uno de los ciclos

SUBROUTINE DIT2(d1,d2,d3,d4,d5,d6,dc1
&,dc2,dc3,dc4,dc5,dc6,dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6)
implicit real*8(a-h,o-z)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (27,1)::dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6
real, dimension (27,1)::rs1,rs2,rs3,rs4,rs5,rs6,rs7,
&rs8,rs9,rs10,rs11,rs12
real, dimension(27,3)::d1,d2,d3,d4,d5,d6,dc1,dc2,dc3

```

```

& ,dc4,dc5,dc6

gar=(gamma*2*3.141592654)/360
alr=(alfa *2*3.141592654)/360
ber=(beta *2*3.141592654)/360
ga=cos(gar)
al=cos(alr)
be=cos(ber)

do i=1,19
rs1 (i,1)=(dc1(i,1)* a**2)+(dc1(i,2)* b**2)+(dc1(i,3)* c**2)
rs2 (i,1)=2*((d1(i,1)*d1(i,2)*a*b*ga)+(d1(i,2)
& *d1(i,3)*b*c*al)+(d1(i,3)*d1(i,1)*c*a*be))
dt(i,1)=sqrt(rs1(i,1)+rs2(i,1))
end do
c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al2/8,11,13,16,18 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt(i,1)
c end do

do i=1,27
rs7 (i,1)=(dc2(i,1)* a**2)+(dc2(i,2)* b**2)+(dc2(i,3)* c**2)
rs8 (i,1)=2*((d2(i,1)*d2(i,2)*a*b*ga)+(d2(i,2)
& *d2(i,3)*b*c*al)+(d2(i,3)*d2(i,1)*c*a*be))
dt2(i,1)=sqrt(rs7(i,1)+rs8(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al2/8,11,13,16,18 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt2(i,1)
c end do

do i=1,27
rs3 (i,1)=(dc3(i,1)* a**2)+(dc3(i,2)* b**2)+(dc3(i,3)* c**2)
rs4 (i,1)=2*((d3(i,1)*d3(i,2)*a*b*ga)+(d3(i,2)
& *d3(i,3)*b*c*al)+(d3(i,3)*d3(i,1)*c*a*be))
dt3(i,1)=sqrt(rs3(i,1)+rs4(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al3/29,30,32,37,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt3(i,1)
c end do

do i=1,27
rs5 (i,1)=(dc4(i,1)* a**2)+(dc4(i,2)* b**2)+(dc4(i,3)* c**2)
rs6 (i,1)=2*((d4(i,1)*d4(i,2)*a*b*ga)+(d4(i,2)
& *d4(i,3)*b*c*al)+(d4(i,3)*d4(i,1)*c*a*be))
dt4(i,1)=sqrt(rs5(i,1)+rs6(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al4/15,17,18,35,36,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt4(i,1)
c end do

```

```

do i=1,27
rs9(i,1)=(dc5(i,1)* a**2)+(dc5(i,2)* b**2)+(dc5(i,3)* c**2)
rs10(i,1)=2*((d5(i,1)*d5(i,2)*a*b*ga)+(d5(i,2)
& *d5(i,3)*b*c*al)+(d5(i,3)*d5(i,1)*c*a*be))
dt5(i,1)=sqrt(rs9(i,1)+rs10(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al4/15,17,18,35,36,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt5(i,1)
c end do

do i=1,27
rs11(i,1)=(dc6(i,1)* a**2)+(dc6(i,2)* b**2)+(dc6(i,3)* c**2)
rs12(i,1)=2*((d6(i,1)*d6(i,2)*a*b*ga)+(d6(i,2)
& *d6(i,3)*b*c*al)+(d6(i,3)*d6(i,1)*c*a*be))
dt6(i,1)=sqrt(rs11(i,1)+rs12(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al4/15,17,18,35,36,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt6(i,1)
c end do
return
end

```

*pphCs*

- c **SISTEMAS CRISTALINOS CIS VACANT  
(29 OCTUBRE 2003//ENERO2004)**
- c **ESTE PROGRAMA CALCULA LAS DISTANCIAS DE LOS  
OXIGENOS AL**
- c **CATION OCTAEDRICOS Y CALCULA LAS DISTANCIAS PUENTE  
DE HIDROGENO**

```

program doxicoc
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),nra(100),rh1(100,3),ne(100),nvi(100)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (100,3)::r2
real, dimension (6, 1)::dist,dist2,dist3,dist4
real, dimension(6,3)::rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,
& rdc3,rdc4
c real, dimension (16, 1)::dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6
c real, dimension(16,3)::d1,d2,d3,d4,d5,d6,dc1,dc2,dc3
c & ,dc4,dc5,dc6
c common /a/rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3,rdc4
read(5,*)n
read(5,*)a,b,c
read(5,*)alfa,beta,gamma

write(6,*)'numero',n
print'(f10.5)', a,b,c
print'(3(f10.5))', alfa,beta,gamma

```

```

call LEEMAT(n,r,ne,rame,nvi)
call ESCMAT(n,r,ne,rame,nvi)
call LEVA(n,rame,r,rh1,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3
&,rdc4)
call DIST1(n,rame,r,dist,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1
&,rdc2,rdc3,rdc4,dist2,dist3,dist4)
write(6,*)'aluminio 1'
call MODC(n,rame,r,1,15,16,18,35,36,38,pd1,d114, d134)
write(6,*)'aluminio 2'
call MODC(n,rame,r,2,14,17,19,34,37,39,pd2,d215,d235)
write(6,*)'aluminio 22'
call MODC(n,rame,r,22,14,16,19,34,37,38,pd3,d14,d34)
write(6,*)'aluminio 23'
call MODC(n,rame,r,23,15,17,18,35,36,39,pd4,d15,d35)

```

```

palo=(pd1+pd2+pd3+pd4)/4.0
paoh=(d114+d134+d215+d235+d14+d34+d15+d35)/8.0

```

```

print *, 'Distancias promedio totales Al-O s/OH'
print '(////1(10x,f15.6))', palo

```

```

print *, 'Distancias promedio totales Al-OH'
print '(////1(10x,f15.6))', paoh

```

- c **Calculo de los PUENTES DE HIDROGENO**
- print \*, 'Prueba dist puente hidrogeno H20/9,11,12,17,18'
- call MODC(n,rame,r,20,9,11,12,17,18,18,pd4,d15,d35)

```

print *, 'Prueba dist puente hidrogeno H21/8,10,13,16,19'

```

```

call MODC(n,rame,r,21,8,10,13,16,19,19,pd4,d15,d35)

print *, 'Prueba dist puente hidrogeno H40/29,30,33,36,39'
call MODC(n,rame,r,40,29,30,33,36,39,39,pd4,d15,d35)

print *, 'Prueba dist puente hidrogeno H41/28,31,32,37,38'
call MODC(n,rame,r,41,28,31,32,37,38,38,pd4,d15,d35)

stop
end
c SUBRUTINAS PARA LEER MATRICES
c ESTE PROGRAMA LEE FICHEROS FRACIONALES (SIESTA)
subroutine LEEMAT(n,r,ne,rame,nvi)
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),nvi(100),ne(100)
do i=1,n
read(5,100)(r(i,j), j=1,3),ne(i), rame(i),nvi(i)
c write(6,100)(r(i,j), j=1,3),ne(i), rame(i),nvi(i)
end do
return
100 format(3(f14.8),2x,i2,2x,a2,6x,i3)
end

c SUBRUTINAS PARA ESCRIBIR MATRICES
subroutine ESCMAT(n,r,ne,rame,nvi)
implicit real*8(a-h,o-z)
character*2 rame(100)
dimension r(100,100),ne(100),nvi(100)
write(6,*)'coordenadas fraccionales salida pr/siesta(xtl)'
do i=1,n
write(6,100)(r(i,j), j=1,3),ne(i), rame(i),nvi(i)
end do
return
c formato para coordenadas fraccionales
100 format(3(f14.8),2x,i2,2x,a2,6x,i3)
end

c#####

c SUBRUTINAS PARA CALCULAR DISTANCIAS AI-O "SIN CORREGIR COORDENADAS"
subroutine LEVA(n,rame,r,rh1,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2
& ,rdc3,rdc4)
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension r(100,100)
integer, dimension (6)::al1,al2,al22,al23
integer, dimension (6)::o1 ,o2 ,o22,o23
real , dimension (6 ,3)::ral1,ral2,ral22,ral23
real , dimension (6,3)::ro1 ,ro2 ,ro22,ro23
real , dimension (6,3)::rd1,rd2,rd3,rd4
real , dimension (6,3)::rdc1,rdc2,rdc3,rdc4
real , dimension (100,3)::rh1
character*2 rame(100)

c Vector de oxigenos cation octaedrico aluminio

```

```
al1=(/1,1,1,1,1,1/)
al2=(/2,2,2,2,2,2/)
al22=(/22,22,22,22,22,22/)
al23=(/23,23,23,23,23,23/)
```

c Vector de oxigenos apicales (capa alta/baja)

```
o1 =(/15,16,18,35,36,38/)
o2 =(/14,17,19,34,37,39/)
o22 =(/14,16,19,34,37,38/)
o23 =(/15,17,18,35,36,39/)
```

c Calculo de las diferencias de coordenadas

c ASIGNACION O RELLENO DE UNA TABLA DE 2o ORDEN,MATRIZ rh1=r

c rh1 creada como tabla de datos

```
c print *, 'rh1'
do i=1,n
do j=1,3
rh1(i,j)= r(i,j)
end do
end do
do i=1,4
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rh1(i,j),j=1,3)
end do
```

c Asignacion de las nuevas tablas (matrices)

```
ral1=rh1(al1,(/1,2,3/))
ral2=rh1(al2,(/1,2,3/))
ral22=rh1(al22,(/1,2,3/))
ral23=rh1(al23,(/1,2,3/))
ro1 =rh1 (o1 ,(/1,2,3/))
ro2 =rh1 (o2 ,(/1,2,3/))
ro22=rh1 (o22,(/1,2,3/))
ro23=rh1 (o23,(/1,2,3/))
```

c Diferencias Cuadradas en las coordenadas de las matrices

c (elemento a elemento)

c el orden se basa en las diferencias de los cation octa (Al) y los

c oxigenos apicales de la capa alta/baja

```
rd1= (ral1-ro1)
rd2= (ral2-ro2)
rd3= (ral22-ro22)
rd4= (ral23-ro23)
```

```
rdc1= ((ral1-ro1)**2)
rdc2= ((ral2-ro2)**2)
rdc3= ((ral22-ro22)**2)
rdc4= ((ral23-ro23)**2)
```

```
c print *, 'verificando res rd1'
do i=1,6
c do j=1,3
c print '(//3(10x,f15.6))', rd1(i,j)
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rd1(i,j),j=1,3)
c end do
end do
```



```
o36=(/j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6
& ,j6,j6,j6,j6,j6,j6,j6/)
```

```
o39=(/j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9
& ,j9,j9,j9,j9,j9,j9,j9/)
```

```
c print *, 'a1 y o14'
c do i=1,16
c print '(///i3,(10x,i15))',i, o14(i)
c end do
```

c Asignacion de r1 a la nueva tabla r2 que contiene las coor x,y,z

```
do i=1,n
do j=1,3
r3(i,j)=r(i,j)
end do
END DO
```

```
c print *, 'r3 '
c do i=1,3
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(r3(i,j),j=1,3)
c end do
```

c Creacion de las tablas que contienen en la coordenada el param 1 a sumar  
c o restar en x,y,z y en las combinaciones posibles, donde no se + o - se  
c lleno de ceros (esta es una asignacion manual de una tabla)

```
rc(1,1)=1.0;rc(1,2)=0.0;rc(1,3)=0.0
rc(2,1)=0.0;rc(2,2)=1.0;rc(2,3)=0.0
rc(3,1)=1.0;rc(3,2)=1.0;rc(3,3)=0.0
rc(4,1)=0.0;rc(4,2)=0.0;rc(4,3)=0.0
rc(5,1)=-1.0;rc(5,2)=0.0;rc(5,3)=0.0
rc(6,1)=0.0;rc(6,2)=-1.0;rc(6,3)=0.0
rc(7,1)=-1.0;rc(7,2)= 1.0;rc(7,3)=0.0
rc(8,1)= 1.0;rc(8,2)=-1.0;rc(8,3)=0.0
rc(9,1)= 0.0;rc(9,2)=0.0;rc(9,3)=1.0
rc(10,1)= 1.0;rc(10,2)=0.0;rc(10,3)=1.0
rc(11,1)= 0.0;rc(11,2)=1.0;rc(11,3)=1.0
rc(12,1)= 0.0;rc(12,2)=0.0;rc(12,3)=-1.0
rc(13,1)= 1.0;rc(13,2)=0.0;rc(13,3)=-1.0
rc(14,1)= 0.0;rc(14,2)=1.0;rc(14,3)=-1.0
rc(15,1)= -1.0;rc(15,2)=0.0;rc(15,3)=1.0
rc(16,1)= 0.0;rc(16,2)=-1.0;rc(16,3)=1.0
rc(17,1)= 0.0;rc(17,2)=-1.0;rc(17,3)=-1.0
rc(18,1)= -1.0;rc(18,2)= 0.0;rc(18,3)=-1.0
rc(19,1)= -1.0;rc(19,2)=-1.0;rc(19,3)=0.0

rc(20,1)= -1.0;rc(20,2)= 1.0;rc(20,3)=1.0
rc(21,1)= -1.0;rc(21,2)=-1.0;rc(21,3)=1.0
rc(22,1)= -1.0;rc(22,2)=-1.0;rc(22,3)=-1.0
rc(23,1)= 1.0;rc(23,2)=-1.0;rc(23,3)=-1.0
rc(24,1)= 1.0;rc(24,2)= 1.0;rc(24,3)=-1.0
rc(25,1)= 1.0;rc(25,2)= 1.0;rc(25,3)= 1.0
```

```
rc(26,1)= 1.0;rc(26,2)=-1.0;rc(26,3)= 1.0
rc(27,1)= -1.0;rc(27,2)= 1.0;rc(27,3)=-1.0
```

```
c print *, 'rc '
c do i=1,3
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rc(i,j),j=1,3)
c end do
```

```
c Asignacion de nuevas tablas que contienen en rx las coor de vector x
c para las filas y para las columnas se lee con un vector implicito:1,2,3
c y de la misma forma para ry
c las tablas rcn* que tiene la modif en la coor "x" o en "y"
c las tablas rd* contienen la dif de oxig -hidrog elevados al cuadrado
c en cada coordenada
```

```
ra1= r3(a1,(/1,2,3/))
ro14=r3(o14,(/1,2,3/))
ro17=r3(o17,(/1,2,3/))
ro18=r3(o18,(/1,2,3/))
ro34=r3(o34,(/1,2,3/))
ro36=r3(o36,(/1,2,3/))
ro39=r3(o39,(/1,2,3/))
```

```
c print *, 'ra1 '
c do i=1,3
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(ra1(i,j),j=1,3)
c end do
```

```
rcn14 = ro14-rc
rcn17 = ro17-rc
rcn18 = ro18-rc
rcn34 = ro34-rc
rcn36 = ro36-rc
rcn39 = ro39-rc
```

```
c print *, 'rcn14 '
c do i=1,3
c print '(///i3,3(10x,f15.6))',i,(rcn14(i,j),j=1,3)
c end do
```

```
rd114 =ra1-rcn14
rd117 =ra1-rcn17
rd118 =ra1-rcn18
rd134 =ra1-rcn34
rd136 =ra1-rcn36
rd139 =ra1-rcn39
```

```
rdc114 =(ra1-rcn14)**2
rdc117 =(ra1-rcn17)**2
rdc118 =(ra1-rcn18)**2
rdc134 =(ra1-rcn34)**2
rdc136 =(ra1-rcn36)**2
rdc139 =(ra1-rcn39)**2
```

```
c print *, 'rd114 '
c do i=1,3
```

```

c print '(/i3,3(10x,f15.6))',i,(rd114(i,j),j=1,3)
c end do

c print '(/1(10x,f15.6))', ra1(1,2)
c print '(/1(10x,f15.6))', rcn14(1,2)
c print '(/i3,3(10x,f15.6))',i, rd114(1,2)

 print *, 'correccion de coordenadas'
 call DIT2(rd114, rd117, rd118, rd134, rd136, rd139
&,rdc114, rdc117, rdc118, rdc134, rdc136, rdc139
&,dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6)

d114 =minval(dt,mask=dt>1.5)
d117 =minval(dt2,mask=dt2>1.5)
d118 =minval(dt3,mask=dt3>1.5)
d134 =minval(dt4,mask=dt4>1.5)
d136 =minval(dt5,mask=dt5>1.5)
d139 =minval(dt6,mask=dt6>1.5)

pd=(d117+d118+d136+d139)/4.0

print *, 'Distancias minval'

print *, 'Distancia minima A11-O15'
print '(/1(10x,f15.6))', d114
print *, 'Distancia minima A11-O16'
print '(/1(10x,f15.6))', d117
print *, 'Distancia minima A11-O18'
print '(/1(10x,f15.6))', d118
print *, 'Distancia minima A11-O35'
print '(/1(10x,f15.6))', d134
print *, 'Distancia minima A11-O36'
print '(/1(10x,f15.6))', d136
print *, 'Distancia minima A11-O38'
print '(/1(10x,f15.6))', d139
print *, 'Distancias promedio Al-O s/OH'
print '(/1(10x,f15.6))', pd

return
end

c#####

c En esta subrutina se aplica la formula para obtener distancias que provienen de
c las coordenadas fraccionales(Introduction to crystallography, Donald E. Sands)
c se obtienen la distancia de cada aluminio con los 6 oxigenos (apicales y basales)
c las coordenadas de las diferencias y diferencias cuadradas de cada coordenada
c se obtienen de la subrutina LEVA y se introducen en esta subrutina como argumento

SUBROUTINE DIST1(n,rame,r,dist,rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1
&,rdc2,rdc3,rdc4,dist2,dist3,dist4)
implicit real*8(a-h,o-z)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (6,1)::dist,dist2,dist3,dist4
real, dimension (6,1)::rs1,rs2,rs3,rs4,rs5,rs6,rs7,rs8
real, dimension(6,3)::rd1,rd2,rd3,rd4,rdc1,rdc2,rdc3
&,rdc4

```

```

gar=(gamma*2*3.141592654)/360
alr=(alfa *2*3.141592654)/360
ber=(beta *2*3.141592654)/360
ga=cos(gar)
al=cos(alr)
be=cos(ber)
c g=cos(89.98*0.017453292)
c gar1=gamma*0.017453292
c ber=beta *0.017453292
d=(rd1(1,1)*rd1(1,2)*a*b*ga)
e=(rd1(1,2)*rd1(1,3)*b*c*al)
f=(rd1(1,3)*rd1(1,1)*c*a*be)
c write(6,*)'ga,al,be',ga,al,be
c print '(//1(10x,f15.6))', d

do i=1,6
rs1 (i,1)=(rdc1(i,1)* a**2)+(rdc1(i,2)* b**2)+(rdc1(i,3)* c**2)
rs2 (i,1)=2*((rd1(i,1)*rd1(i,2)*a*b*ga)+(rd1(i,2)
& *rd1(i,3)*b*c*al)+(rd1(i,3)*rd1(i,1)*c*a*be))
dist(i,1)=sqrt(rs1(i,1)+rs2(i,1))
end do

print *, 'resultados de las distancias sin corregir'
print *, 'distancias de al1/15,16,18,35,36,38 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist(i,1)
end do

c print *, 'Hola corroborando la formula'
c print '(//1(10x,f15.6))', rs1 (1,1)
c print '(//1(10x,f15.6))', rs2 (1,1)

c print '(//1(10x,f15.6))', e
c print '(//1(10x,f15.6))', f

c print *, 'Gar '
c print '(//1(10x,f15.6))', gar

do i=1,6
rs7 (i,1)=(rdc2(i,1)* a**2)+(rdc2(i,2)* b**2)+(rdc2(i,3)* c**2)
rs8 (i,1)=2*((rd2(i,1)*rd2(i,2)*a*b*ga)+(rd2(i,2)
& *rd2(i,3)*b*c*al)+(rd2(i,3)*rd2(i,1)*c*a*be))
dist2(i,1)=sqrt(rs7(i,1)+rs8(i,1))
end do
print *, 'distancias de al2/14,17,19,34,37,39 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist2(i,1)
end do

do i=1,6
rs3 (i,1)=(rdc3(i,1)* a**2)+(rdc3(i,2)* b**2)+(rdc3(i,3)* c**2)
rs4 (i,1)=2*((rd3(i,1)*rd3(i,2)*a*b*ga)+(rd3(i,2)
& *rd3(i,3)*b*c*al)+(rd3(i,3)*rd3(i,1)*c*a*be))
dist3(i,1)=sqrt(rs3(i,1)+rs4(i,1))
end do
print *, 'distancias de al3/14,16,19,34,37,38 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist3(i,1)
end do

```

```

do i=1,6
rs5 (i,1)=(rdc4(i,1)* a**2)+(rdc4(i,2)* b**2)+(rdc4(i,3)* c**2)
rs6 (i,1)=2*((rd4(i,1)*rd4(i,2)*a*b*ga)+(rd4(i,2)
& *rd4(i,3)*b*c*al)+(rd4(i,3)*rd4(i,1)*c*a*be))
dist4(i,1)=sqrt(rs5(i,1)+rs6(i,1))
end do
print *, 'distancias de al4/15,17,18,35,36,39 '
do i=1,6
print '(//1(10x,f15.6))', dist4(i,1)
end do
return
end

```

c#####

c En esta subrutina se obtienen las distancias de 1 átomo de aluminio con cada  
c oxígeno(que proviene de la subrutina MODC, que son 16 coordenadas fraccionales  
c optimizadas(sumando o restando 1 en x,y,z según el caso), obteniendo 16 distancias  
c en cada en cada uno de los ciclos

```

SUBROUTINE DIT2(d1,d2,d3,d4,d5,d6,dc1
&,dc2,dc3,dc4,dc5,dc6,dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6)
implicit real*8(a-h,o-z)
common/param/a,b,c,alfa,beta,gamma
real, dimension (27,1)::dt,dt2,dt3,dt4,dt5,dt6
real, dimension (27,1)::rs1,rs2,rs3,rs4,rs5,rs6,rs7,
&rs8,rs9,rs10,rs11,rs12
real, dimension(27,3)::d1,d2,d3,d4,d5,d6,dc1,dc2,dc3
&,dc4,dc5,dc6

```

```

gar=(gamma*2*3.141592654)/360
alr=(alfa *2*3.141592654)/360
ber=(beta *2*3.141592654)/360
ga=cos(gar)
al=cos(alr)
be=cos(ber)

```

```

do i=1,19
rs1 (i,1)=(dc1(i,1)* a**2)+(dc1(i,2)* b**2)+(dc1(i,3)* c**2)
rs2 (i,1)=2*((d1(i,1)*d1(i,2)*a*b*ga)+(d1(i,2)
& *d1(i,3)*b*c*al)+(d1(i,3)*d1(i,1)*c*a*be))
dt(i,1)=sqrt(rs1(i,1)+rs2(i,1))
end do

```

c print \*, 'resultados de dits dist'  
c print \*, 'distancias de de al2/8,11,13,16,18 '

```

do i=1,27
rs7 (i,1)=(dc2(i,1)* a**2)+(dc2(i,2)* b**2)+(dc2(i,3)* c**2)
rs8 (i,1)=2*((d2(i,1)*d2(i,2)*a*b*ga)+(d2(i,2)
& *d2(i,3)*b*c*al)+(d2(i,3)*d2(i,1)*c*a*be))
dt2(i,1)=sqrt(rs7(i,1)+rs8(i,1))
end do

```

c print \*, 'resultados de dits dist'  
c print \*, 'distancias de de al2/8,11,13,16,18 '

```

c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt2(i,1)
c end do

do i=1,27
rs3 (i,1)=(dc3(i,1)* a**2)+(dc3(i,2)* b**2)+(dc3(i,3)* c**2)
rs4 (i,1)=2*((d3(i,1)*d3(i,2)*a*b*ga)+(d3(i,2)
& *d3(i,3)*b*c*al)+(d3(i,3)*d3(i,1)*c*a*be))
dt3(i,1)=sqrt(rs3(i,1)+rs4(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al3/29,30,32,37,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt3(i,1)
c end do

do i=1,27
rs5 (i,1)=(dc4(i,1)* a**2)+(dc4(i,2)* b**2)+(dc4(i,3)* c**2)
rs6 (i,1)=2*((d4(i,1)*d4(i,2)*a*b*ga)+(d4(i,2)
& *d4(i,3)*b*c*al)+(d4(i,3)*d4(i,1)*c*a*be))
dt4(i,1)=sqrt(rs5(i,1)+rs6(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al4/15,17,18,35,36,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt4(i,1)
c end do

do i=1,27
rs9 (i,1)=(dc5(i,1)* a**2)+(dc5(i,2)* b**2)+(dc5(i,3)* c**2)
rs10(i,1)=2*((d5(i,1)*d5(i,2)*a*b*ga)+(d5(i,2)
& *d5(i,3)*b*c*al)+(d5(i,3)*d5(i,1)*c*a*be))
dt5(i,1)=sqrt(rs9(i,1)+rs10(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al4/15,17,18,35,36,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt5(i,1)
c end do

do i=1,27
rs11(i,1)=(dc6(i,1)* a**2)+(dc6(i,2)* b**2)+(dc6(i,3)* c**2)
rs12(i,1)=2*((d6(i,1)*d6(i,2)*a*b*ga)+(d6(i,2)
& *d6(i,3)*b*c*al)+(d6(i,3)*d6(i,1)*c*a*be))
dt6(i,1)=sqrt(rs11(i,1)+rs12(i,1))
end do

c print *, 'resultados de dits dist'
c print *, 'distancias de de al4/15,17,18,35,36,39 '
c do i=1,27
c print '//1(10x,f15.6)', dt6(i,1)
c end do
return
end

```

*b) Programas para calcular las frecuencias de vibración de los grupos OH.*

vibrafdf: Adapta un fichero del programa SIESTA para modificarlo y que sea el de entrada al cálculo de frecuencias en el programa VIBRA.

molgen: Lee el fichero de siesta y de VIBRA y escribe un fichero de frecuencias, que puede ser analizado por programas como Molden o Molekel.

A continuación se describen el listado de estos programas (**vibrafdf, molgen**).

*vibrafdf*

Program vibrafdf

```

c Este programa lee un fichero considerando que todo son caracteres,
c y lo escribe tal cual. El funcionamiento habitual es:
c
c copiar <file.inp >file.out "NOMBRE DEL FICHERO ORIGINAL"
c
c Si se usan unidades logicas de lectura y escritura como las que hay
c comentadas (unidades 1 y 2), el comando es:
c
c copiar
c
c en ese caso el fichero de entrada debe llamarse fort.1 y el de salida
c sera nombrado por el programa como fort.2
c
c LIMITACIONES: El programa falla si las lineas tienen mas de 132
c caracteres. En cuanto al numero maximo de lineas del fichero de
c entrada debe ser ilimitado (limitaciones del Sistema Operativo).
c
c PROGRAMA MODIFICADO POR ALFONSO HERNANDEZ LAGUNA
c Y ELIZABETH (02/12/02)
c ESTE PROGRAMA LEE UN ARCHIVO FDF QUE MODIFICA
c PARA OBTENER OTRO FICHERO FDF
c QUE SIRVA PARA EJECUTAR EL PROGRAMA VIBRATOR DE SIESTA.
c LA LECTURA DE LAS MASAS SE HACE MEDIANTE UN DATA,
c LAS MASAS SE OBTIENEN DE ACUERDO
c AL NUMERO ATOMICO, EN ESTE CASO HAY MASAS PARA
c EL H,O,SI,Al,K,Mg,Ca,Fe, (VALORES ESTAN
c EN EL DATA)
c EL NUMERO DE ESPECIES Y EL NUMERO DE ATOMOS SE
c LEE APARTIR DEL CARACTERES 21
c y 28 DE LAS LINEAS CORRESPONDIENTES(20 ALFABETICOS Y
c 8 NUMERICOS)
c LA SENTENCIA EQUIVALENT HACE EQUIVALENTE ELEMENTO
c A ELEMENTO DE UN ARREGLO
c#####

dimension izz(20) ,rmas(103)
character a(132)*1, b*40, c*27, sim*2, d*20
integer*8 nesp,nat
equivalence (a(1), b),(a(1), c),(a(1),d)
data rmas/1.007825,6*0.0,15.99491,2*0.0,22.99,24.305,26.9815,
*27.9769,4*0.0,38.9637,40.080,5*0.0,55.847,77*0.0/
1 read(5,1000,end=200) (a(j),j=1,132)
l=132
do k=1,132
if(a(l).ne.' ') then
go to 100
else
l=l-1
end if
end do
100 continue
if(d.eq.'NumberOfSpecies') then
backspace 5
read(5,2200)d,nesp
go to 102

```

```

 else
 endif
 if(d.eq.'NumberOfAtoms ') then
 backspace 5
 read(5,2200)d,nat
 go to 102
 else
 endif
102 continue
c write(2,1000) (a(j),j=1,l)
 write(6,1000) (a(j),j=1,l)
c write(6,1100) c
 if(b.eq.'%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies') go to 110
 if (c.eq.'%block ChemicalSpeciesLabel') go to 105
 go to 1
c lee las etiquetas, los nos. atomicos y los simbolos
105 continue
 do i=1,nesp
 read(5,1400)la,iz,sim
 izz(la)=iz
 write(6,1400)la,iz,sim
 enddo
 write(6,1500)'%block AtomicMass'
 do i=1,nesp
 write(6,1600)i,rmas(izz(i))
 enddo
 write(6,1700)
 write(6,1800)
 write(6,1900)
 write(6,2000)
 write(6,2100)
 go to 1
110 continue
 do i=1,nat
 read(5,1200)x,y,z,la
 write(6,1300)x,y,z,la,rmas(izz(la)),i
 enddo
 go to 1

1000 format(132a1)
1100 format(a27)
1200 format(3f14.8,i4)
1300 format(3f14.8,i4,f9.4,3x,i4)
1400 format(2i3,2x,a2)
1500 format(a17)
1600 format('#,i3,1x,f10.6)
1700 format('%endblock AtomicMass')
1800 format('Eigenvectors true')
1900 format('%block BandLines')
2000 format('1 0.0 0.0 0.0 \\Gamma')
2100 format('%endblock BandLines')
2200 format(a20,i8)
200 continue
 stop
 end

```

***mol-gen***

```

#!/bin/sh
if [$# -lt 3]
then
 echo "Usage: molder-gen File(op) File(fr) output"
 echo "#####"
 echo "File(op) is the fdf file for siesta optimization (without .fdf)"
 echo "File(fr) is the fdf file for "vibrator" (without .fdf)"
 echo "output is the name of the output file (input for molder)"
 echo "#####"
 exit 1
fi

Getting filenames
file_xyz=`grep -i systemlabel $1.fdf | awk '{print $2}'`.xyz
f_vectors=`grep -i systemlabel $2.fdf | awk '{print $2}'`.vectors

Begin the building of molder file (first line)
echo [Molder Format] >$3

Geometries in Xmol format
echo [GEOMETRIES] XYZ >>$3
cat $file_xyz >>$3

Wavenumbers
echo [FREQ] >>$3
grep Frequenc $f_vectors | awk '{print $3}'>>$3

Cartesian coordinates (bohr)
echo [FR-COORD] >>$3
awk '/[A-Z,a-z]/{print $1, $2 /= var, $3 /= var, $4 /= var}' var=0.5291772 $file_xyz >>$3

Cartesian displacements (bohr)
echo [FR-NORM-COORD] >>$3
nn=`head -1 $file_xyz`
awk '
{
 n1=nat
 n2=nat+2
 n3=nat*3
 getline
 getline
 for (k=1;k<=nat*3;k++) {
 print "vibration ", $3
 getline
 getline
 for (j=1;j<=nat;j++) {
 getline
 print $0
 }
 for (i=1;i<=nat+2;i++) {
 getline
 }
 }
}' nat=`expr $nn` $f_vectors >>$3

end

```



# Apéndice II



## Pyrophyllite dehydroxylation process by First Principles calculations

C. IGNACIO SAINZ-DÍAZ,\* ELIZABETH ESCAMILLA-ROA, AND ALFONSO HERNÁNDEZ-LAGUNA

Department of Earth Sciences and Environmental Chemistry, Estación Experimental del Zaidín, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, C/ Profesor Albareda 1, 18008, Granada, Spain

### ABSTRACT

The crystal structure of triclinic pyrophyllite and its dehydroxylate derivative was studied with quantum mechanical calculations. The standard Kohn–Sham self-consistent density functional theory (DFT) was used through a linear-scaling DFT method with periodical boundary conditions in the generalized gradient approximation (GGA) with numerical atomic orbitals as the basis set. The calculations reproduce the lattice parameters found experimentally in pyrophyllite and its dehydroxylate derivative. The geometrical disposition of the OH bond in the crystal lattice and the hydrogen bonds and other electrostatic interactions of this group were analyzed. The frequencies of different vibration modes were calculated and compared with experimental data; the results show a good agreement. The dehydroxylation process, including different intermediates of this reaction, was investigated theoretically. The energetic differences are according to the thermodynamics of the experimental process. The semidehydroxylate derivative is identified, for the first time, as an important intermediate in this process, clarifying previous questions concerning the mechanism reported from the experimental data.

### INTRODUCTION

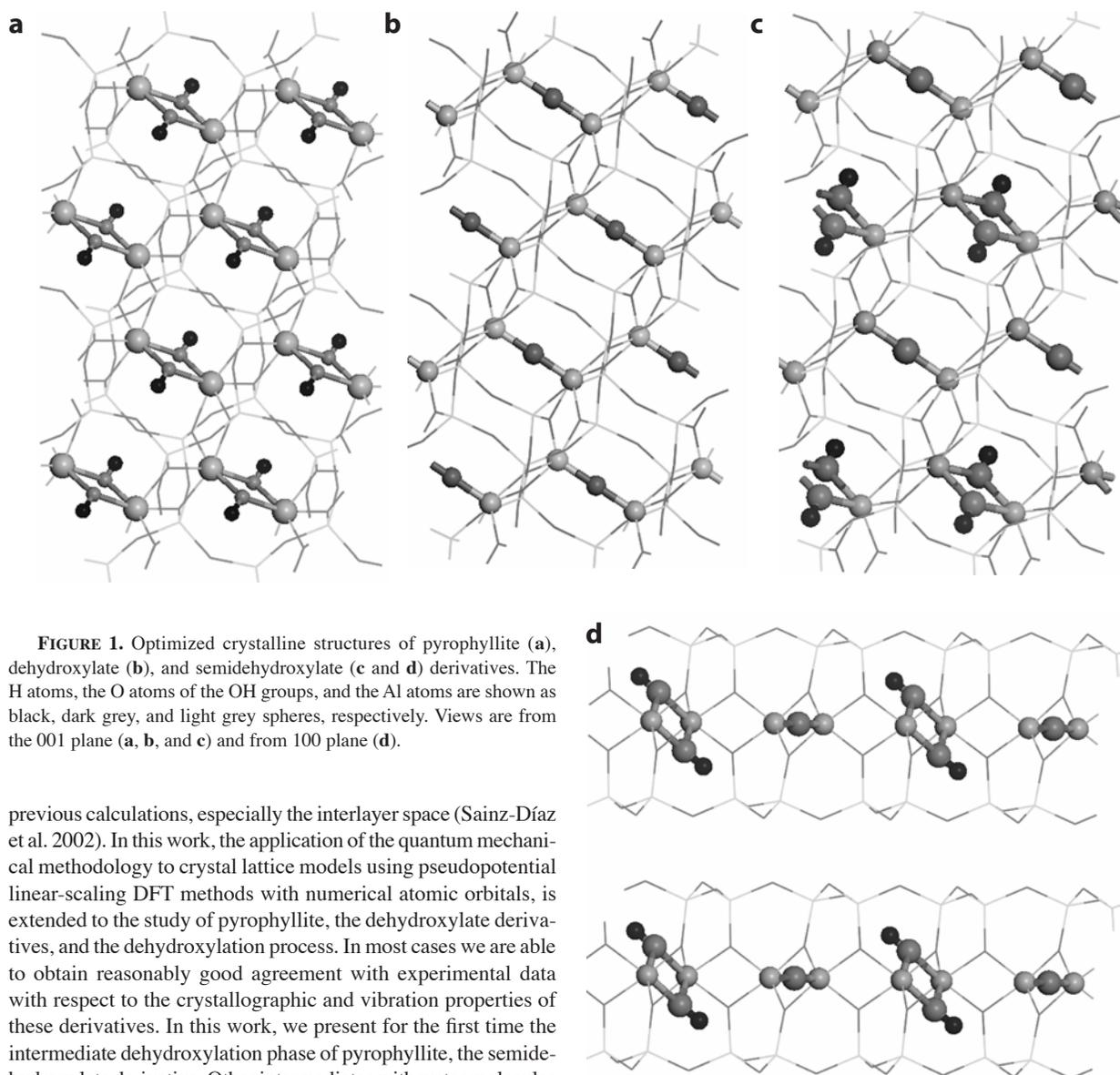
Pyrophyllite [ $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  per unit cell] is a dioctahedral 2:1 phyllosilicate in which a sheet of octahedrally coordinated Al cations is sandwiched between two sheets of linked silica tetrahedra. Two polytypes of pyrophyllite are found mixed in nature: one-layered triclinic (1Tc) and two-layered monoclinic (2M) (Wardle and Brindley 1972). This mineral is used widely in the manufacture of glass, ceramics, refractory materials, and pressure-transfer media. Knowledge of the stability of this mineral is important in evaluating its applications, given that stability failure under thermal treatment can produce mineral transformations or a dehydroxylation process and a change in the physical-chemical properties of the mineral. A better knowledge of the thermally induced degradation process of pyrophyllite could be very useful for some of its industrial applications.

The cations of the octahedral sheet are coordinated with six O atoms, two of which are in hydroxyl groups (Fig. 1a). The study of the structure and properties of these hydroxyl groups is interesting because they participate in the crystallographic and physical-chemical properties and stability of clay minerals (Heller et al. 1962; Emmerich et al. 1999; Drits et al. 1995; Wang et al. 2002). The dehydroxylation of pyrophyllite to pyrophyllite dehydroxylate involves the reaction of the two OH groups, yielding the formation and elimination of one water molecule per half unit cell. Previous studies involving infrared spectroscopy (Wang et al. 2002), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) (Fitzgerald et al. 1996), and powder X-ray diffraction (XRD) (Wardle and Brindley 1972) showed that pyrophyllite dehydroxylate consists of five-coordinate, distorted, trigonal bipyramidal  $\text{AlO}_5$  units in the octahedral sheet (Fig. 1b), sandwiched between two distorted but intact tetrahedral  $\text{SiO}_4$  sheets (Fitzgerald et al. 1996; Wang et al. 2002). However, some aspects of the process of thermally

induced dehydroxylation of pyrophyllite remain only partially understood. Thermogravimetric studies of this process showed that the release of water happens in a two-step process (Guggenheim et al. 1987). The temperature range of this process is very wide, from 450 to 850 °C. Recent spectroscopic studies of this process revealed the formation of an intermediate phase during the dehydroxylation of pyrophyllite, but no structure was proposed. Previous rehydroxylation studies reported that an intermediate phase should be formed during the rehydroxylation of the dehydroxylate pyrophyllite, but the identity of this intermediate remains unknown (Heller et al. 1962). One of the aims of this work is to study the crystal structure of pyrophyllite and the dehydroxylate derivative and to study the dehydroxylation process at a microscopic scale.

Atomistic calculations with empirical potentials have been applied to layered 2:1 phyllosilicates (Teppen et al. 1997; Sainz-Díaz et al. 2001a, 2001b) with good agreement with experimental structural data. However, the hydrogen bonding, the relatively weak interactions in the interlayer space, and the real total energy calculations require, as a minimum, the most sophisticated and exact methods provided by quantum mechanic theory. First-principles quantum techniques, based on density functional theory (DFT) with periodic boundary conditions, have been used in the study of layered phyllosilicates (Bridgeman et al. 1996; Bickmore et al. 2003; Hobbs et al. 1997; Sainz-Díaz et al. 2002) with good agreement with experimental data. The properties of the OH groups in pyrophyllite and smectites and illites have been studied previously by means of quantum mechanical research using cluster (Sainz-Díaz et al. 2000; Timón et al. 2003) and crystal lattice (Sainz-Díaz et al. 2002; Botella et al. 2004) models. Recently, First Principles calculations of the pyrophyllite crystal structure have been reported using pseudopotential plane-wave DFT methods (Bickmore et al. 2003; Refson et al. 2003; Stackhouse et al. 2001). However, the agreement with experimental geometrical features was not as good as for our

\* E-mail: Sainz@eez.csic.es



**FIGURE 1.** Optimized crystalline structures of pyrophyllite (a), dehydroxylate (b), and semidehydroxylate (c and d) derivatives. The H atoms, the O atoms of the OH groups, and the Al atoms are shown as black, dark grey, and light grey spheres, respectively. Views are from the 001 plane (a, b, and c) and from 100 plane (d).

previous calculations, especially the interlayer space (Sainz-Díaz et al. 2002). In this work, the application of the quantum mechanical methodology to crystal lattice models using pseudopotential linear-scaling DFT methods with numerical atomic orbitals, is extended to the study of pyrophyllite, the dehydroxylate derivatives, and the dehydroxylation process. In most cases we are able to obtain reasonably good agreement with experimental data with respect to the crystallographic and vibration properties of these derivatives. In this work, we present for the first time the intermediate dehydroxylation phase of pyrophyllite, the semidehydroxylate derivative. Other intermediates with water molecules in the interlayer space are also presented in this work and help with our discussion of the dehydroxylation process.

## MODELS AND METHODS

Initial geometries were taken from X-ray diffraction data for the triclinic (17c) polymorph of pyrophyllite and its dehydroxylate derivative (Lee and Guggenheim 1981; Wardle and Brindley 1972). The experimental hydrogen positions were taken from previous studies (Giese 1979) after an optimization performed previously by us (Sainz-Díaz et al. 2001a). Several reaction intermediates, the semidehydroxylate, and intermediates with water molecules in the interlayer space, are studied in this work. The initial structure of the pyrophyllite semi-dehydroxylate model was taken from experimental data for pyrophyllite, including the position of the dehydroxylate AIOAl group from the pyrophyllite-dehydroxylate structure. In the semidehydroxylate and dehydroxylate derivatives with water molecules in the interlayer space, the water molecules were previously optimized before inclusion in the mineral structure, after which the hydrate complexes were fully optimized.

Total energy calculations were performed using the numerical atomic orbital (NAO) methodology implemented in the SIESTA program (Artacho et al. 1999; Sánchez-Portal et al. 1997). This is a method based on DFT and pseudo-potentials that scales linearly with the number of atoms in the simulation cell. The generalized

gradient approximation (GGA) and the Perdew-Burke-Ernzerhof parameterization of the exchange-correlation functional were used. A uniform mesh with certain plane-wave cut-off energy is used to represent the electron density, the local part of the pseudopotential, and the Hartree and exchange-correlation potentials. Core electrons have been replaced by norm-conserving pseudopotentials (NCP) (Troullier and Martins 1991) factorized in the Kleinman-Bylander form (Kleinman and Bylander 1982). The pseudopotentials simulate the interaction between the valence electrons and the cores (nuclei plus core electrons) and neither core electrons nor core-wave functions have to be included explicitly. With this approximation, the valence-wave functions are substituted by pseudo-wave functions that do not present strong oscillations in the core region. The application of NCP to the study of 2:1 phyllosilicates is described elsewhere (Sainz-Díaz et al. 2002), yielding excellent results for the crystal structures of pyrophyllite, smectites, and illites. Recently, DFT calculations of pyrophyllite using ultrasoft pseudopotentials have been reported (Refson et al. 2003), but the agreement with experimental geometrical features was lower than those that obtained with our method.

The basis sets are composed of strictly localized numerical atomic orbitals (NAOs). Their localization cut-off radii correspond to an energy shift of 270 meV

**TABLE 1.** Experimental and calculated structural features of pyrophyllite and dehydroxylate and semidehydroxylate derivatives (lengths in Å and angles in degrees)

| Sample<br>Basis set *       | Pyrophyllite |       |               | Dehydroxylate |            | Semidehydroxylate |
|-----------------------------|--------------|-------|---------------|---------------|------------|-------------------|
|                             | Expt†        | DZP   | DZPK‡         | Exp           | DZPK       | DZPK              |
| <i>a</i>                    | 5.160(2)     | 5.16  | 5.25 (5.24)   | 5.19          | 5.32       | 5.28              |
| <i>b</i>                    | 8.966(3)     | 9.02  | 9.09 (9.09)   | 9.12          | 9.33       | 9.22              |
| <i>c</i>                    | 9.347(6)     | 9.16  | 9.32 (10.0)   | 9.50          | 9.53       | 9.36              |
| $\alpha$                    | 91.18(4)     | 89.0  | 90.1 (90.0)   | 91.2          | 90.2       | 90.2              |
| $\beta$                     | 100.46(4)    | 101.5 | 100.8 (101.5) | 100.2         | 99.0       | 100.2             |
| $\gamma$                    | 89.64(3)     | 90.0  | 89.9          | 88.6          | 88.8       | 89.6              |
| Tetrahedral sheet thickness | 2.15         | 2.17  | 2.23          |               | 2.20       | 2.21              |
| Octahedral sheet thickness  | 2.08         | 2.13  | 2.14          |               | 2.33       | 2.22              |
| Interlayer thickness        | 2.75         |       | 2.56          |               | 2.69       | 2.57              |
| $\Delta Z\delta$            | 0.24         | 0.31  | 0.28          |               | 0.39       | 0.42              |
| $\tau   $                   | 109.2        | 108.6 | 109.7         |               | 109.3      | 109.4             |
| $\psi \#$                   | 57.0         | 56.7  | 56.5          |               | 61.9       | 54.5              |
| Mean O-H                    | -            | 0.977 | 0.977         |               |            | 0.977             |
| Mean Si-O **                | 1.62         | 1.67  | 1.67          | 1.62          | 1.67       | 1.67              |
| Mean Al-O **                | 1.94         | 1.94  | 1.94          | 1.82          | 1.85       | 1.91              |
| Mean Al-OH **               | 1.89         | 1.90  | 1.90          | 1.80          | 1.71       | 1.70              |
| Al...Al                     |              |       | 3.03          |               | 2.95, 3.41 | 3.00, 3.40        |
| Si...Si                     |              |       | 2.99, 3.13    |               | 3.03, 3.23 | 3.01, 3.14, 3.21  |

\* Mesh cut-off energy of 150 Ry, DZP: Double zeta basis set with polarization function for all atoms except H atoms. DZPK is DZP with a sampling of four *k*-points.

† Experimental data from  $(\text{Si}_{1.98}\text{Al}_{0.02})(\text{Al}_{1.97}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Lee and Guggenheim 1981; Wardle and Brindley 1972).

‡ Values in brackets come from planewave DFT calculations (Refson et al. 2003).

§ Corrugation effect of basal surfaces.

||  $\tau$  is the  $\text{O}_{\text{basal}}\text{-T-O}_{\text{apical}}$  bond angle.

# Octahedral flattening angle,  $\psi$ ,  $\cos \psi = \text{O.th.}/2(\text{M-O})$ .

\*\* T is the cation of the tetrahedral sheet, M is the cation of the octahedral sheet.

(Artacho et al. 1999). The basis set used in this work is double-Z polarized (DZP) following the perturbative polarization scheme (Artacho et al. 1999). Calculations were restricted to certain values of *k*-points in the irreducible wedge of the Brillouin zone. This number was determined after preliminary calculations (see below). In all structures, all atoms and all cell parameters were relaxed by means of conjugated gradient minimizations.

Vibrational modes and frequencies were obtained from the force constant analysis calculated with the SIESTA program. The analysis of frequencies of the vibration modes was performed with the VIBRA program package (Soler et al. 2002).

The counterpoise correction (Boys and Bernardi 1970) was used in order to estimate the extent of basis set superposition error (BSSE) from the use of finite basis sets. The corrections usually give positive values, since superposition of two basis sets usually overestimates changes in energy. Thus, these corrections decrease the calculated energies. For reaction  $\text{AB} = \text{A} + \text{B}$ , five calculations are necessary to determine the energy of the AB structure: (1) optimization of AB, (2) total energy calculation of AB considering the atoms of part B as dummy atoms, (3) total energy calculation of AB considering the atoms of part A as dummy atoms, (4) total energy of the atoms of part A in the same positions that they are in AB, and (5) total energy of the atoms of part B in the same positions that they are in AB. The real energy of AB will be  $E_{\text{AB}}' = E_{\text{AB}} + \text{BSSE}$ , the BSSE being determined by the equation  $\text{BSSE} = (E_4 + E_5) - (E_2 + E_3)$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

Previous calculations with this methodology and these minerals found that the minimal conditions for accurate results should involve using the split-valence (double-zeta) basis set with polarization functions (DZP basis set), and at least 150 Ry of mesh cut-off energy (Sainz-Díaz et al. 2002). In the present work, different values of mesh cut-off energy and different numbers of *k*-points in the irreducible wedge of the Brillouin zone were explored, in order to optimize the level of the calculations. The higher the values of these parameters, the higher level of the calculations, but the computational effort is much greater. The total energy of the fully optimized crystalline structures was calculated with several values of mesh cut-off energy (from 150 to 400 Ry) and *k*-point number (from  $\Gamma$  point to 8 *k*-points). The best values for our samples were obtained with 400 Ry of cut-off energy and four *k*-points. The main geometrical features of the calculations for

pyrophyllite (Fig. 1a) and the dehydroxylate derivative (Fig. 1b) are described in Table 1. Full optimizations with cut-off energies of 250, 350, and 400 Ry gave similar geometries to that obtained with 150 Ry. Optimizations with four *k*-points described the *c* parameter better than in previous calculations using only the  $\Gamma$  point, although similar geometrical features were yielded in all cases. A greater number of *k*-points does not yield a geometry closer to experimental results. Therefore, full optimizations of atomic positions and crystal lattice parameters were performed with mesh cut-off energy of 150 Ry and four *k*-points of the Brillouin zone. Final total energy of these optimized structures was calculated with 400 Ry of cut-off energy and four *k*-points sampling.

In pyrophyllite (Fig. 1a) our calculated lattice parameters reproduce the experimental values quite well (Table 1). The theoretical *a*, *b*, and *c* parameters match the experimental values. The experimental M-O and M-OH bond lengths (M = octahedral cation) are also reproduced in these calculations. The theoretical T-O bond length (T = tetrahedral cation) is slightly longer than the experimental values, a problem that has been traced to the perturbative polarization orbitals of T (Junquera et al. 2001). The differences of all parameters with respect to the experimental values is less than 2%. These results are consistent with recent calculations of pyrophyllite using pseudopotential planewave DFT methods (Bickmore et al. 2003). Nevertheless, our calculations better reproduce the interlayer space or *c* parameter [*c* = 9.32 Å (calculated) and 9.35 Å (experimental)] than previous studies [*c* = 9.84 Å (Bickmore et al. 2003), 10.0 Å (Refson et al. 2003), or 13.17 Å (Stackhouse et al. 2001)]. The existing interactions in the interlayer space of pyrophyllite are very weak and difficult to reproduce theoretically. Our calculations, based on NAO instead of plane-waves, yielded a good agreement between experimental and theoretical geometrical features, especially in the interlayer space.

In the dehydroxylate derivative (Fig. 1b) the calculated  $c$  parameter and the angles between unit-cell axes match the experimental values, although the calculated  $a$  and  $b$  parameters are slightly higher than the experimental values. The  $a$  and  $b$  parameters are smaller for pyrophyllite than for the dehydroxylate derivative due to the arrangement of the Al cations. The fivefold coordination of Al ( $^V$ Al) in the dehydroxylate derivative forms a trigonal bipyramid, where one O atom is bridging between two  $^V$ Al atoms, with an Al-O bond length of 1.71 Å, which is shorter than that reported experimentally (Wardle and Brindley 1972). This is drastically shorter than the Al-OH bond length of pyrophyllite (1.90 Å), which explains the low value of the average Al-O bond length in the dehydroxylate (1.82 and 1.85 Å experimental and calculated values, respectively) with respect to those of pyrophyllite (1.94 Å). The Al-O-Al angle in the trigonal bipyramid is 180°, in agreement with the experimental data. A similar five-coordinate Al cation can be found in andalusite, but the Al-O-Al angle is 160° (Wardle and Brindley 1972). The higher value of the  $c$  parameter in the dehydroxylate is remarkable. This may be due to the fivefold coordination structure, which produces an increase of the tilting of the surrounding tetrahedra, also increasing the corrugation of the basal O atoms and the octahedral sheet thickness (Table 1). The cleavage of the OH groups makes the basal tetrahedral O atom, which is close to the  $^V$ Al-O- $^V$ Al bridging O atom, move to a position closer to this bridging O atom. Thus the deviation in  $z$  of this tetrahedral O atom from the rest of tetrahedral O atoms, that is the corrugation, increases. This is consistent with experimental observations (Wardle and Brindley 1972).

In this paper, we present the semidehydroxylate derivative as an intermediate phase in the dehydroxylation process of pyrophyllite. The semidehydroxylate derivative (Figs. 1c and 1d) has a crystal structure similar to that of pyrophyllite and the dehydroxylate, where half of the Al(OH)<sub>2</sub>Al groups are dehydroxylate alternating. Nevertheless, the  $a$ ,  $b$ , and  $c$  parameters increase following the sequence: pyrophyllite < semidehydroxylate < dehydroxylate. The increase in lattice parameters might be due to an increasing number of five-coordinate Al atoms. This trigonal bipyramid results in a significant enlargement of the Al...Al distance (3.40 Å) with respect to pyrophyllite (3.03 Å) (Table 1). This enlargement is in the  $a$  and  $b$  directions. Similarly, dehydroxylation results in tilting of the surrounding tetrahedra, increasing the Si...Si distance (3.23 Å) with respect to pyrophyllite (3.13 Å).

The atomic positions are listed in Table 2, in which the calculated and experimental structures of pyrophyllite and the dehydroxylate derivative are compared. A good agreement is found between calculated and experimental values. Slight differences are found in the basal and hydroxyl O atoms of pyrophyllite, and in the Al atom and apical O atoms (O1 and O2) of the dehydroxylate derivative. The methodology presented in this work yields smaller differences between calculated and experimental values than recent pseudopotential planewave DFT calculations of pyrophyllite (Bickmore et al. 2003; Refson et al. 2003). The simulated powder X-ray diffraction patterns based upon the theoretical structure agree with the experimental patterns (Table 3) in terms of peak positions and relative intensities of the main reflections. The simulated diffraction patterns were obtained us-

ing diffraction software implemented within the Cerius2 package with an X-ray wavelength of 1.54 Å. The range of 5–60° 2 $\theta$  was used for comparison (Fig. 2). No significant differences are found between the semidehydroxylate derivative and the pyrophyllite or dehydroxylate derivative. This could explain why this intermediate cannot be detected by means of XRD during the dehydroxylation process.

We can define some geometrical features in order to describe the OH geometry, such as the OH bond length, the orientation angle ( $\rho$ ) of the OH bond with respect to the (001) plane, and the H...O non-bonding distances between the H atoms and the tetrahedral O atoms. Different H...O non-bonding distances can

**TABLE 2.** Atomic positions in the asymmetric unit (fractional coordinates in Å, based on the lattice parameters of Table 1) of the optimized crystal structures and experimental values (in brackets)\*

| Atom † | Pyrophyllite        |                      |                     | Dehydroxylate     |                   |                    |
|--------|---------------------|----------------------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
|        | $x$                 | $y$                  | $z$                 | $x$               | $y$               | $z$                |
| Al     | 0.4987<br>(0.4995)  | 0.1676<br>(0.1671)   | 0.0002<br>(0.0000)  | 0.5291<br>(0.552) | 0.1572<br>(0.149) | -0.0003<br>(0.000) |
| Si1    | 0.7505<br>(0.7480)  | -0.0067<br>(-0.0030) | 0.2975<br>(0.2917)  | 0.2216<br>(0.225) | 0.4892<br>(0.486) | 0.2978<br>(0.286)  |
| Si2    | 0.7675<br>(0.7595)  | 0.3222<br>(0.3257)   | 0.2994<br>(0.2923)  | 0.7515<br>(0.749) | 0.3131<br>(0.312) | 0.2992<br>(0.286)  |
| O1     | 0.65035<br>(0.6495) | 0.00129<br>(0.0018)  | 0.11610<br>(0.1155) | 0.1057<br>(0.123) | 0.5032<br>(0.492) | 0.1232<br>(0.115)  |
| O2     | 0.7356<br>(0.7314)  | 0.3058<br>(0.3079)   | 0.1171<br>(0.1158)  | 0.7547<br>(0.728) | 0.2853<br>(0.292) | 0.1243<br>(0.115)  |
| OH     | 0.2355<br>(0.2263)  | 0.1973<br>(0.1927)   | 0.1154<br>(0.1130)  | 0.2500<br>(0.250) | 0.2500<br>(0.250) | 0.0000<br>(0.000)  |
| Ob1    | 0.0679<br>(0.0550)  | 0.3768<br>(0.3870)   | 0.3703<br>(0.3589)  | 0.0271<br>(0.037) | 0.3844<br>(0.378) | 0.3704<br>(0.355)  |
| Ob2    | 0.7178<br>(0.7240)  | 0.1592<br>(0.1637)   | 0.3702<br>(0.3584)  | 0.7215<br>(0.717) | 0.1524<br>(0.152) | 0.3712<br>(0.355)  |
| Ob3    | 0.5653<br>(0.550)   | 0.4517<br>(0.4480)   | 0.3393<br>(0.3360)  | 0.5152<br>(0.522) | 0.4218<br>(0.425) | 0.3294<br>(0.320)  |
| H      | 0.1772              | 0.1196               | 0.1738              |                   |                   |                    |

\* Wardle and Brindley (1972), Lee and Guggenheim (1981).

† Space group  $C$ , Ob is the basal O atom, OH in the dehydroxylate derivative is the bridging O atom of the five-coordinate Al.

**TABLE 3.** Main reflections from the powder XRD patterns of pyrophyllite and its dehydroxylate derivative

| Reflection $hkl$ | Pyrophyllite    |     |                      |     | Dehydroxylate   |     |                      |     |
|------------------|-----------------|-----|----------------------|-----|-----------------|-----|----------------------|-----|
|                  | Exp*<br>$d$ (Å) | $I$ | Optimized<br>$d$ (Å) | $I$ | Exp*<br>$d$ (Å) | $I$ | Optimized<br>$d$ (Å) | $I$ |
| 001              | 9.20            | 95  | 9.16                 | 45  | 9.35            | 36  | 9.41                 | 9   |
| 002              | 4.60            | 31  | 4.58                 | 23  | 4.68            | 15  | 4.70                 | 8   |
| 110              | 4.42            | 11  | 4.49                 | 6   | 4.50            | 7   | 4.62                 | 5   |
| 110              | 4.42            | 90  | 4.48                 | 100 | 4.42            | 100 | 4.54                 | 100 |
| 111              | 4.26            | 64  | 4.32                 | 74  | 4.34            | 42  | 4.39                 | 44  |
| 111              | 4.23            | 19  | 4.31                 | 24  | 4.24            | 31  | 4.32                 | 21  |
| 021              | 4.05            | 81  | 4.08                 | 87  | 4.13            | 36  | 4.18                 | 48  |
| 021              |                 |     |                      |     | 4.08            | 9   | 4.18                 | 4   |
| 112              | 3.49            | 16  | 3.50                 | 15  | 3.54            | 10  | 3.55                 | 8   |
| 022              | 3.18            | 36  | 3.22                 | 42  | 3.24            | 12  | 3.31                 | 16  |
| 003              | 3.07            | 82  | 3.05                 | 80  | 3.12            | 60  | 3.13                 | 54  |
| 112              | 2.95            | 26  | 2.97                 | 27  | 3.01            | 11  | 3.09                 | 15  |
| 131              | 2.55            | 23  | 2.58                 | 26  | 2.61            | 7   | 2.65                 | 7   |
| 201              | 2.57            | 11  | 2.61                 | 15  | 2.58            | 10  | 2.64                 | 7   |
| 200              | 2.54            | 22  | 2.57                 | 26  | 2.55            | 10  | 2.62                 | 4   |
| 131              | 2.41            | 30  | 2.45                 | 30  | 2.47            | 15  | 2.54                 | 14  |
| 131/202          | 2.41            | 48  | 2.45                 | 45  | 2.440           | 14  | 2.47                 | 14  |
| 133              | 2.08            | 14  | 2.09                 | 19  | 2.126           | 14  | 2.13                 | 12  |
| 134/312          |                 |     |                      |     | 1.663           | 16  | 1.70                 | 14  |

Note:  $I$  = relative intensity.

\* Wardle and Brindley (1972).

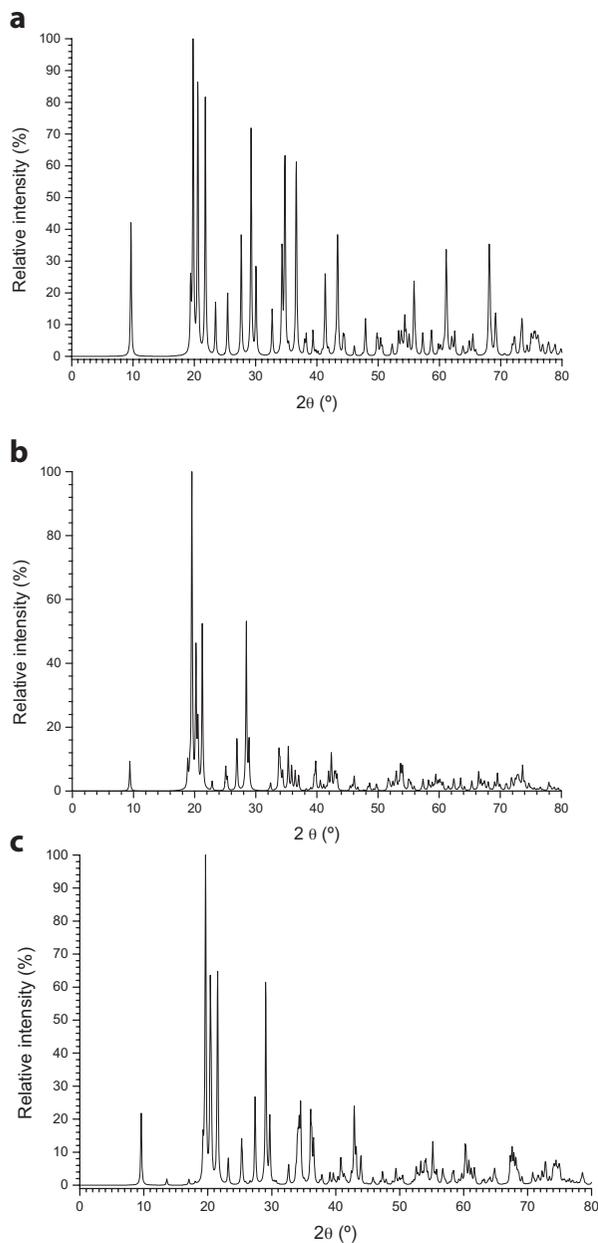
be defined: (1) that with the O atom that is in front of ( $H_{b1}$ ) and where  $\text{OH}\cdots\text{O}$  is contained in a plane perpendicular to (001) (this basal tetrahedral O atom will have the same  $y$  coordinate as the H atom); and (2) that with the apical O atoms of the tetrahedra that are in front of ( $H_{a1}$  and  $H_{a2}$ ) (Fig. 3). More  $\text{H}\cdots\text{O}$  non-bonding distances exist surrounding the H atom, but they are longer than the former ones and they are not significant.

The main geometrical features of the OH groups for the optimized crystal structures of pyrophyllite and the semidehydroxylate derivative are described in Table 4, including the orientation angle ( $\rho$ ) of the O–H bond with respect to the (001)

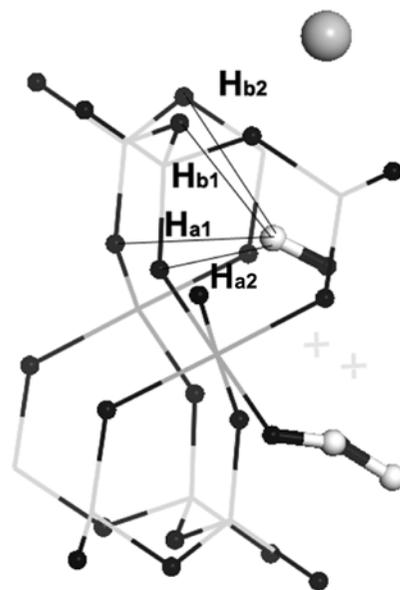
plane (Giese 1979), the OH bond length, and the main distances between the hydrogen and the surrounding tetrahedral O atoms. Both structures present similar values of  $d(\text{OH})$  bond length and  $\rho(\text{OH})$  angle. The calculated  $\rho(\text{OH})$  value for pyrophyllite ( $33^\circ$ ) matches the experimental one ( $26\text{--}31.5^\circ$ , Giese 1979) and is consistent with values from previous ab initio calculations ( $25.4^\circ$ , Refson et al. 2003). The non-bonding  $\text{H}\cdots\text{O}$  distances are longer in the semidehydroxylate than in pyrophyllite. This fact will have a direct consequence on the vibration frequencies of the OH groups (see below).

### Vibrations

The frequencies of the main vibration modes are described in Table 5. The  $\nu(\text{OH})$  vibration modes are not mixed with other modes. That means that only the O and H atoms of each OH group contribute to the normal coordinates of the  $\nu(\text{OH})$  vibration mode. In the  $\delta(\text{OH})$  and  $\gamma(\text{OH})$  vibrations, the O and H atoms of each OH group are the main contributors to these vibration modes, but small contributions of displacements of other atoms are detected. In the rest of the vibration modes of these systems [ $\nu(\text{Si-O})$ ,  $\nu(\text{Al-O})$ , etc.] the mixing of the displacement of other atoms is higher than in the former modes. The calculated  $\nu(\text{OH})$  frequency of pyrophyllite reproduces the experimental value ( $3675\text{ cm}^{-1}$ , Wang et al. 2002). The differences in the  $\nu(\text{OH})$



**FIGURE 2.** Simulated X-ray diffraction patterns of the optimized structures: pyrophyllite (a), dehydroxylate (b), and semidehydroxylate (c) derivatives.



**FIGURE 3.** Non-bonding  $\text{H}\cdots\text{O}$  distances between the H atom and the tetrahedral O atoms. White and black circles represent H and O atoms, respectively.

**TABLE 4.** Main geometrical features of the OH groups in the optimized crystal structures (distances in Å, and angles in degrees)

| Structure         | Pyrophyllite | Semidehydroxylate |
|-------------------|--------------|-------------------|
| $d(\text{OH})$    | 0.977        | 0.977             |
| $\rho(\text{OH})$ | 33.0         | 35.0              |
| $H_{b1}$          | 2.10         | 2.35              |
| $H_{a1}$          | 2.76         | 3.15              |
| $H_{a2}$          | 2.86         | 3.06              |

**TABLE 5.** Main calculated vibration frequencies ( $s$  and  $as$  means symmetric and asymmetric vibrations, respectively)

| Vibration modes       | Pyrophyllite       | Dehydroxylate                   | Semidehydroxylate   |
|-----------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------|
| v(OH)                 | 3655               |                                 | 3669, 3662          |
| v(Si-O)               | 1073-957           | 1113-940                        | 1091 – 948          |
| v( <sup>V</sup> Al-O) |                    | 1045, 1023s, 1013as             | 1027                |
| v(Si-O-Al)            | 969, 960, 893–818  | 1019s, 946as, 897as, 880s, 828s | 1023, 1016, 891-808 |
| v(Si-O-VAl)           |                    | 931, 840                        |                     |
| $\delta$ (OH)         | 951s, 948as, 921as |                                 | 957s, 954as, 933as  |
| $\gamma$ (OH)         | 471as, 449s        |                                 | 517s, 493as         |

frequency between pyrophyllite and the semidehydroxylate intermediate are remarkable (14 cm<sup>-1</sup> higher in the intermediate than in pyrophyllite). This is consistent with the experimental work of Wang et al. (2002), where the existence of one intermediate was detected during the dehydroxylation of pyrophyllite with a v(OH) frequency 15 cm<sup>-1</sup> higher than that in pyrophyllite. The OH bond lengths are identical in both pyrophyllite and semidehydroxylate. However, the larger non-bonding H...O distances in the semidehydroxylate indicate lower interactions between the H atom and the tetrahedral O atoms; hence the v(OH) frequency will be higher than in pyrophyllite.

Symmetric and asymmetric vibrations were distinguished in  $\delta$ (OH) and  $\gamma$ (OH) normal modes, whose frequencies are slightly higher in the semidehydroxylate intermediate than in pyrophyllite.

In the dehydroxylate derivative, the v(<sup>V</sup>Al-O) vibration mode, where <sup>V</sup>Al is the five-coordinate Al atom, is observed very clearly. However, it appears in the same zone as the v(Si-O) vibrations. This makes this vibration mode very difficult to distinguish experimentally. Nevertheless, it is possible to determine it by calculation. This vibration is also detected in the semidehydroxylate intermediate. The v(SiO-<sup>V</sup>Al) vibration can be distinguished in the dehydroxylate derivative appearing in the same region as v(SiO-<sup>V</sup>Al).

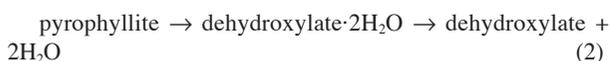
In pyrophyllite, the v(Si-O) vibrations appear in the range 1073–957 cm<sup>-1</sup>, according to the experimental values (1070–970 cm<sup>-1</sup>, Farmer 1974). In the dehydroxylate derivative some v(Si-O) and v(SiO-Al) vibrations appear at frequencies slightly higher than in pyrophyllite, probably due to the higher tilting and distortion produced by the formation of the trigonal bipyramid of the five-coordinate Al atoms.

### Dehydroxylation reaction

Many aspects of the dehydroxylation process of pyrophyllite are not well understood, such as the large temperature range (450–900 °C) where it occurs and the anomalous kinetic behavior (Bray and Redfern 2000; Wang et al. 2002). This process has been described previously as the reaction:

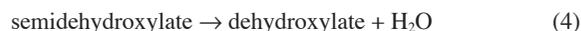
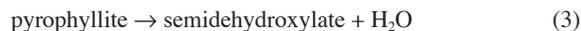


The kinetic behavior of this process in pyrophyllite and other clay minerals is peculiar and the process can be also described as:



where, in the first step of the reaction, two molecules of water per unit cell go to the interlayer space and the kinetics are highly dependant on the diffusion of the water molecules in the interlayer space.

Our starting hypothesis is that a semidehydroxylate derivative of pyrophyllite could be the real intermediate of the dehydroxylation process of pyrophyllite. We can describe the dehydroxylation process with the following reaction sequence:



For an energetic evaluation of these reactions, the water species should be calculated as a reaction product. Thus, a standard water molecule was included in the centre of a periodic cell with the same lattice parameters as pyrophyllite. The water molecule was fully optimized and the total energy was calculated with the same conditions as the previous crystal structures ( $E = -466.6967$  eV).

Taking into account the total energy calculated for reactive and products (Table 6), the energy balance of Equation 1 will be:

$$\Delta E_1 = E_{\text{dehydroxylate}} + 2E_{\text{water}} - (E + \text{BSSE})_{\text{pyrophyllite}} = 1.2366 \text{ eV} = 28.53 \text{ kcal/mol}$$

This means that Equation 1 is endothermic, and pyrophyllite is more stable than the dehydroxylation products; hence high temperatures are necessary to activate the reaction. This fact justifies the rehydroxylation process of the dehydroxylate derivative, which in the presence of water goes to reactants, according to experimental observation.

Analogously, the energy balance of Reaction 3 will be:

$$\Delta E_3 = (E + \text{BSSE})_{\text{semidehydroxylate}} + E_{\text{water}} - (E + \text{BSSE})_{\text{pyrophyllite}} = 0.8102 \text{ eV} = 18.68 \text{ kcal/mol}$$

Hence the reaction energy to form the semidehydroxylate intermediate during the dehydroxylation of pyrophyllite is much lower than in Reaction 1, requiring a lower temperature to produce this intermediate than for the complete dehydroxylation reaction. This fact confirms that the previously unknown intermediate phase (Wang et al. 2002) is likely the semidehydroxylate derivative.

For the dehydroxylation of the semidehydroxylate derivative (Reaction 4), the energy balance of the total reaction is  $\Delta E_4 = \Delta E_1 - \Delta E_3 = 9.83$  kcal/mol. Hence the semidehydroxylate intermediate is more stable than the dehydroxylate product

**TABLE 6.** Total energy and crystal lattice parameters (distances in Å and angles in degrees) for the optimized structures\*

| Compound                           | Energy†     | a    | b    | c    | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ |
|------------------------------------|-------------|------|------|------|----------|---------|----------|
| pyrophyllite                       | -11642.4845 | 5.25 | 9.09 | 9.32 | 90.1     | 100.8   | 90       |
| semidehydroxylate                  | -11173.0758 | 5.28 | 9.22 | 9.36 | 90.2     | 100.2   | 89.6     |
| semidehydroxylate·H <sub>2</sub> O | -11640.3782 | 5.22 | 9.39 | 9.54 | 92.5     | 100.0   | 87.6     |
| dehydroxylate·2H <sub>2</sub> O    | -11638.9548 | 5.29 | 9.21 | 9.36 | 90.1     | 98.3    | 90.2     |
| dehydroxylate·H <sub>2</sub> O     | -11171.3042 | 5.33 | 9.24 | 9.39 | 90.2     | 99.9    | 89.5     |
| dehydroxylate                      | -10703.8765 | 5.32 | 9.33 | 9.53 | 90.2     | 99.0    | 88.8     |

\* Optimized with energy cut-off = 150 Ry and four  $k$ -point sampling.

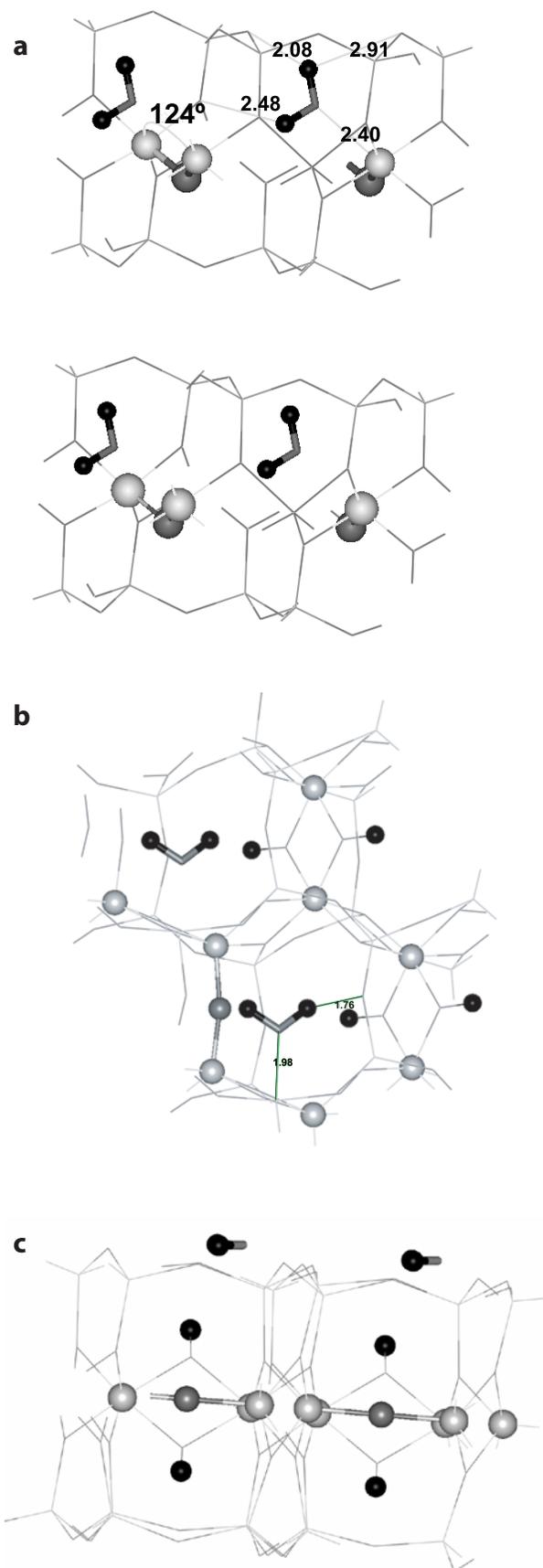
† In eV, calculated with energy cut-off = 400 Ry and four  $k$ -point sampling for the optimized structure.

and higher temperatures will be necessary to complete the dehydroxylation process. This is consistent with experimental work, where the intermediate was detected at 650 °C and it was necessary to increase the temperature to 900 °C to complete the dehydroxylation (Wang et al. 2002). The greater stability of the semidehydroxylate explains the experimental observation of spontaneous rehydroxylation of the dehydroxylate derivative in the presence of water, where extra IR signals were observed during this process and these signals appeared at frequencies similar to the  $\nu(\text{OH})$  of the semidehydroxylate derivative (Heller et al. 1962; Wang et al. 2002).

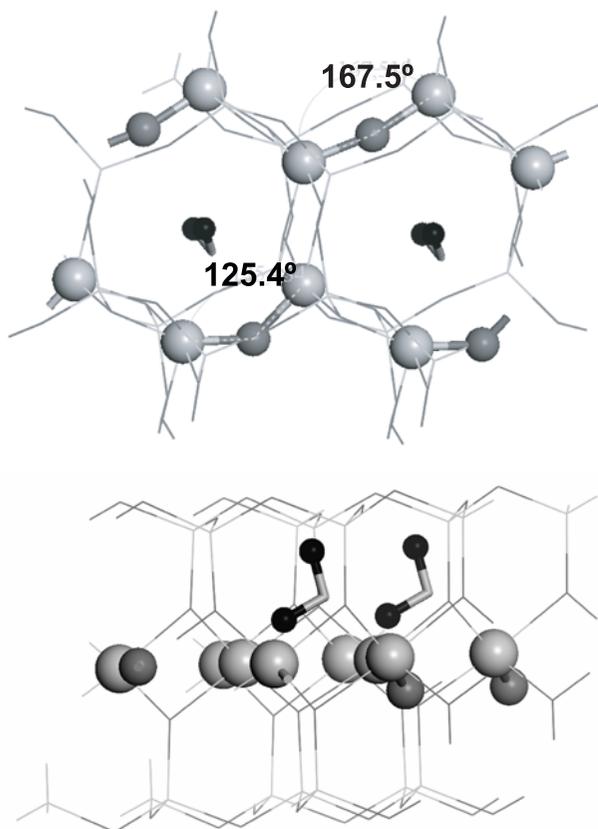
Our results agree with experimental fact where the dehydroxylation of pyrophyllite involves two endothermic processes with a loss of water in two steps (Wang et al. 2002). This fact, the spectroscopic results, and our calculations conclude that an intermediate is formed during the thermally induced dehydroxylation of pyrophyllite; we find that the semidehydroxylate derivative is the real intermediate. This conclusion does not agree with the previous assumption that the mechanism of the pyrophyllite dehydroxylation is a combination of dehydroxylation and rehydroxylation (Wang et al. 2002). However, our conclusion is consistent with the experimental assumption that there is a kinetic control during the process in both steps for the release of the water molecules along the interlayer space. The release kinetics are highly dependent on the thermal conditions (e.g., heating rate) and the particle size.

In the next step, we considered that the water release should be taken into account in both steps of our mechanism, the formation of the semidehydroxylate and the dehydroxylation of this intermediate. We have calculated and optimized the crystal structure of the different possible intermediates defined in the reactions shown above (Table 6). The intermediates with water molecules in the interlayer space show a crystal lattice that is similar to the derivatives without these water molecules. The  $b$ ,  $c$ , and  $\alpha$  parameters are higher and  $\gamma$  is smaller in the semidehydroxylate with a water molecule than in the semidehydroxylate derivative without water.

In the dehydroxylate·2H<sub>2</sub>O (Fig. 4a), the semidehydroxylate·H<sub>2</sub>O (Figs. 4b and 4c), and the dehydroxylate·H<sub>2</sub>O (Fig. 5), the water molecules are stabilized in the interlayer space by hydrogen bonds between the hydrogen atoms and the tetrahedral O atoms. However, in dehydroxylate·2H<sub>2</sub>O, the water molecules are inside the hexagonal cavity of tetrahedra, with a weak coordination between the O atom of water and Al cations [ $d(\text{O}\cdots\text{Al}) = 2.4 \text{ \AA}$ ] and an  $\angle\text{Al-O-Al}$  angle of 124.1°, which is far from the 180° seen in the dehydroxylate structure. A similar structure was found in the dehydroxylate·H<sub>2</sub>O intermediate. The interlayer space is too small to accommodate these water molecules. In contrast, in the semidehydroxylate·H<sub>2</sub>O, the water molecules are in the interlayer space with a strong hydrogen bond with a basal tetrahedral O atom [ $d(\text{O}\cdots\text{H}) = 1.7 \text{ \AA}$ ] and with an electrostatic interaction with an Si atom [ $d(\text{O}\cdots\text{Si}) = 1.98 \text{ \AA}$ ] (Fig. 4c).



**FIGURE 4.** Possible intermediates of the dehydroxylation process of pyrophyllite: dehydroxylate·2H<sub>2</sub>O (a) and semidehydroxylate·H<sub>2</sub>O projected on the 001 (b) and 010 (c) planes. The H atoms, the O of the OH groups, and the  $\angle\text{Al-O-Al}$  groups are shown as black, dark grey, and light grey spheres, respectively.



**FIGURE 5.** Crystal structure of the dehydroxylate·H<sub>2</sub>O intermediate in the dehydroxylation process of pyrophyllite, viewed from the 001 (a) and 010 (b) planes. The H atoms, the O of the OH groups, and the <sup>v</sup>Al-O-<sup>v</sup>Al groups are shown as black, dark grey, and light grey spheres, respectively.

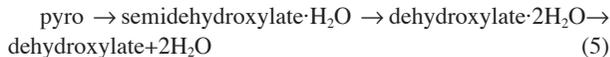
Considering the second part of Reaction 2, we calculated the total energy of the reaction species. Hence, the energy balance of this reaction will be:

$$\Delta E_{2b} = E_{\text{dehydroxylate}} + 2E_{\text{water}} - (E + \text{BSSE})_{\text{dehydroxylate}\cdot 2\text{H}_2\text{O}} = -0.8599 \text{ eV} = -19.83 \text{ kcal/mol}$$

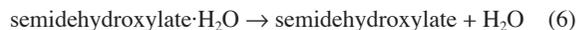
This reaction is exothermic. The high energy of the dehydroxylate·2H<sub>2</sub>O intermediate is due to the repulsion between O atoms that neutralizes the strong hydrogen bonds between the water H atoms and the tetrahedral O atoms. The water O atom forces the <sup>v</sup>Al-O-<sup>v</sup>Al bridge-bond to bend away from the 180° that it has in the final dehydroxylate product (Fig. 4a). Therefore, the release of water from the interlayer space is thermodynamically favored and is controlled kinetically.

Taking into account the energy balances of Reaction 1 and the second part of Reaction 2, the energy balance of the first part of this reaction will be  $\Delta E_{2a} = \Delta E_1 - \Delta E_{2b} = 48.36 \text{ kcal/mol}$ . Hence, the dehydroxylate·2H<sub>2</sub>O can be an intermediate phase of high energy where a high temperature is necessary for its formation and after which it spontaneously yields the dehydroxylate product, following the scheme of Figure 6a.

Considering the formation of the semidehydroxylate intermediate, we can obtain the following reaction (pyro = pyrophyllite), whose energy balance is described in Figure 6a:

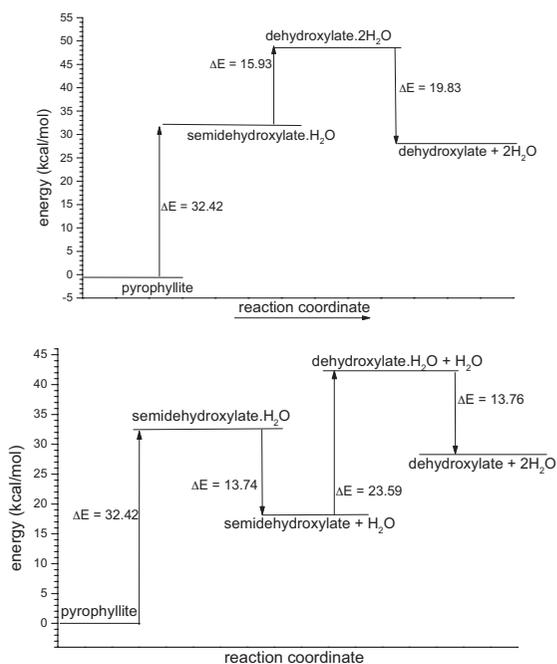


With a slow heating rate or a very small particle size, the release of water from the interlayer space can finish before the cleavage of the second water molecule and the following reactions can be also considered:



In this case the semidehydroxylate derivative will be also the main intermediate of the dehydroxylation process, along with two high-energy intermediates: the semidehydroxylate and dehydroxylate structures, both with one water molecule per unit cell in the interlayer space, respectively. Therefore, the energy profile of this mechanism will be that described in Figure 6b.

In both cases the semidehydroxylate derivative is the main intermediate in the dehydroxylation of pyrophyllite independently of the mechanism for water release. This fact confirms the experimental spectroscopic result found during this process, identifying the previously unknown intermediate phase. The energy profile of the reaction is consistent with the rehydroxylation possibility and the wide temperature range of the dehydroxylation process found experimentally. Work is in preparation to study the mechanism and transition states for each step of these reactions.



**FIGURE 6.** Energy profiles (in kcal/mol) of the dehydroxylation reaction in pyrophyllite.

## ACKNOWLEDGMENTS

Authors are thankful to E. Artacho for fruitful discussions and for allowing us to use the SIESTA program, and also to the "Centro Técnico de Informática" of CSIC and the "Centro de Supercomputación de la Universidad de Granada" for allowing the use of his computational facilities. E. Escamilla-Roa is thankful to AECI for financial support. This work was supported by grants from the Spanish MCYT and the European FEDER funds.

## REFERENCES CITED

- Artacho, E., Sánchez-Portal, D., Ordejón, P., García, A., and Soler, J.M. (1999) Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Physic Status Solidi*, 215, 809–817.
- Bickmore, B.R., Rosso, K.M., Nagy, K.L., Cygan, R.T., and Tadanier, C.J. (2003) Ab initio determination of edge surface structures for dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Implications for acid-base reactivity. *Clays and Clay Minerals*, 51, 359–371.
- 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*, in press.
- Boys, S.F. and Bernardi, F. (1970) The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19, 553–566.
- Bray, H.J. and Redfern, S.A.T. (2000) Influence of counterion species on the dehydroxylation of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$ -exchanged Wyoming montmorillonite. *Mineralogical Magazine*, 64, 337–346.
- Bridgeman, C.H., Buckingham, A.D., Skipper, N.T., and Payne, M.C. (1996) Ab initio total energy study of uncharged 2:1 clays and their interaction with water. *Molecular Physics*, 89, 879–888.
- Drits, V.A., Besson, G., and Muller, F. (1995) An improved model for structural transformation of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clay and Clay Minerals*, 43, 718–731.
- Emmerich, K., Madsen, F.T., and Kahr, G. (1999) Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 47, 591–604.
- Farmer, V.C. (1974) The layer silicates. In V.C. Farmer, Ed., *The infrared spectra of minerals*, p. 331–363. Mineralogical Society, London.
- Fitzgerald, J.J., Hamza, A.I., Dec, S.F., and Bronnimann, C.E. (1996) Solid-state silicon-29 and aluminium-27 nuclear magnetic resonance investigation of the dehydroxylation of pyrophyllite. *Journal of Physical Chemistry*, 88, 6206–6209.
- Giese, R.F. (1979) Hydroxyl orientations in 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 27, 213–223.
- Guggenheim, S., Chang, Y.-H., Koster van Gross, A.F. (1987) Muscovite dehydroxylation: high-temperature studies. *American Mineralogist*, 72, 537–550.
- Heller, L., Farmer, V.C., Mackenzie, R.C., Mitchell, B.D., and Taylor, H.F.W. (1962) The dehydroxylation and rehydroxylation of triphormic dioctahedral clay minerals. *Clay Minerals Bulletin*, 5, 56–72.
- 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.
- Junquera, J., Paz, O., Sánchez-Portal, D., and Artacho, E. (2001) Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physics Reviews B*, 64, 235111.
- Kleinman, L. and Bylander, D.M. (1982) Efficacious form for model pseudopotentials. *Physics Reviews Letters*, 48, 1425–1428.
- Lee, J.H. and Guggenheim, S. (1981) Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *American Mineralogist*, 66, 350–357.
- Refson, K., Park, S.-H., and Sposito, G. (2003) Ab initio computational crystallographic of 2:1 clay minerals: 1. Pyrophyllite-1Tc. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 13376–13383.
- Sainz-Díaz, C.I., Timón, V., Botella, V., and Hernández-Laguna, A. (2000) Isomorphous substitution effect on the vibration frequencies of hydroxyl groups in molecular cluster models of the clay octahedral sheet. *American Mineralogist*, 85, 1038–1045.
- Sainz-Díaz, C.I., Hernández-Laguna, A., and Dove, M.T. (2001a) Modelling of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of transferable empirical potentials. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 130–141.
- (2001b) Theoretical modelling of cis-vacant and trans-vacant configurations in the octahedral sheet of illites and smectites. *Physics Chemistry of Minerals*, 28, 322–331.
- Sainz-Díaz, C.I., Timón, 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.
- Sánchez-Portal, D., Ordejón, P., Artacho, E., and Soler, J.M. (1997) Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *International Journal of Quantum Chemistry*, 65, 453–461.
- 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. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14, 2745–2758.
- Stackhouse, S., Coveney, P.V., and Sandre E. (2001) Plane-wave density functional theoretic study of formation of clay-polymer nanocomposite materials by self-catalyzed in situ intercalate polymerization. *Journal of American Chemical Society*, 123, 11764–11774.
- 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.
- Timón, V., Sainz-Díaz, C.I., Botella, V., and Hernández-Laguna, A. (2003) Isomorphous cation substitution in dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of ab initio quantum mechanical calculations on clusters. *American Mineralogist*, 88, 1788–1795.
- Troullier, N. and Martins, J.L. (1991) Efficient pseudopotentials in spin-density functional calculations. *Physical Reviews B*, 43, 1993–2000.
- Wang, L., Zhang, M., Redfern, S.A.T., and Zhang, Z. (2002) Dehydroxylation and transformation of the 2:1 phyllosilicate pyrophyllite at elevated temperatures: an infrared spectroscopic study. *Clays and Clay Minerals*, 50, 272–283.
- Wardle, R. and Brindley, G.W. (1972) The crystal structures of pyrophyllite, 1Tc, and its dehydroxylate. *American Mineralogist*, 57, 732–750.

MANUSCRIPT RECEIVED SEPTEMBER 6, 2003

MANUSCRIPT ACCEPTED FEBRUARY 2, 2004

MANUSCRIPT HANDLED BY JAMES KUBICKI

## Quantum mechanical calculations of trans-vacant and cis-vacant polymorphism in dioctahedral 2:1 phyllosilicates

C. IGNACIO SAINZ-DÍAZ,<sup>1,\*</sup> ELIZABETH ESCAMILLA-ROA,<sup>2</sup> AND ALFONSO HERNÁNDEZ-LAGUNA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)/Universidad de Granada, Av. Fuentenueva s/n, 18002, Granada, Spain

<sup>2</sup>Estación Experimental del Zaidín, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) C/ Profesor Albareda 1, 18008, Granada, Spain.

### ABSTRACT

Trans-vacant and cis-vacant polymorphs of smectites and illites were distinguished by studying different cation substitutions in octahedral and tetrahedral sheets and in the interlayer. The standard Kohn-Sham self-consistent density functional method was used in the generalized gradient approximation (GGA) with numerical atomic orbitals as the basis set. The calculations reproduce the differences in the lattice parameters between the cis-vacant and trans-vacant configurations as observed from experimental studies of phyllosilicates. This theoretical approach is a useful tool for predicting crystallographic properties that must be calculated for smectites and illites because they cannot be determined experimentally in these clay minerals, especially the cis-vacant and trans-vacant configurations. The effect of cation substitutions in the octahedral and tetrahedral sheets on various structural features is also presented. The calculated effects are consistent with experimental results. The energy differences between the cis-vacant and trans-vacant polymorphs for a given composition are lower than the energy changes produced by the relative cation distributions in the octahedral sheet. Nevertheless, in the most illitic samples the trans-vacant arrangement is more stable than the cis-vacant form, in accord with experimental studies.

### INTRODUCTION

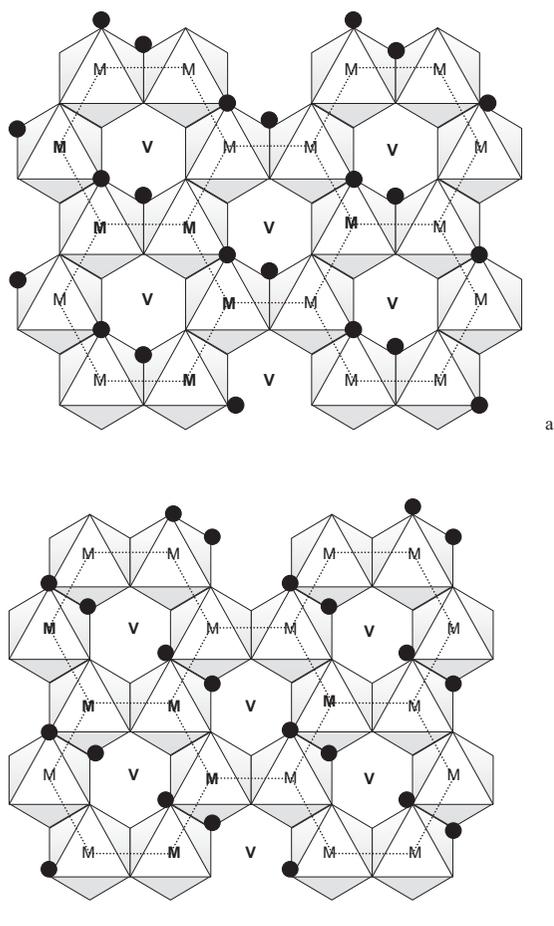
The clays represent one of the largest groups of minerals in sediments. The diversity of dioctahedral 2:1 phyllosilicates is related, in part, to isomorphous cation substitution of Al<sup>3+</sup> by Fe<sup>3+</sup> and Mg<sup>2+</sup> in the octahedral sheet, and Si<sup>4+</sup> by Al<sup>3+</sup> in the tetrahedral sheet (e.g., illite, beidellite, montmorillonite, nontronite). These cation substitutions may create order-disorder phenomena in the crystal structure of these minerals. In addition, these phyllosilicates are structurally similar and stacking sequences of component layers may also be ordered or disordered. The various structural disorders and the small particle size of the crystals in clays make it difficult to obtain precise experimental structural data by diffraction techniques, especially for smectite group species and for illites. Thus, the atomic positions in the crystal structures of these minerals have not been reported from experimental data, but they have been extrapolated (Tsipursky and Drits 1984) from the crystal structures of pyrophyllite (Lee and Guggenheim 1981) and muscovite (Guggenheim et al. 1987). The important adsorptive properties of clays and their environmental applications demand a firm theoretical understanding of their structure and behavior.

The cations of the octahedral sheet are coordinated by six O atoms, two of which involve hydroxyl groups. Most of the properties of these OH groups depend on the nature of the cations bonded to them. The study of the structure and properties of these

hydroxyl groups is interesting, because they can play a major role in the crystallographic and physical-chemical properties of these minerals and in their stability and interactions with water, other molecules, and cations.

Some experimental crystallographic features and the thermal behavior of dioctahedral phyllosilicates could not previously be explained with an idealized model of the crystal structure and thus additional considerations were needed to understand the crystal structure. In dioctahedral phyllosilicates, one of the three octahedral positions per asymmetric unit is not occupied by a cation, but instead is a vacant site. Two kinds of configurations exist depending on the disposition of the hydroxyl groups in the octahedral sheet with respect to a vacancy. These OH groups can be on the same side (configuration cis-vacant) or on opposite sides (trans-vacant) with respect to the vacant octahedral site (Fig. 1). The 2:1 layer has a center of symmetry in the trans-vacant configuration but not in the cis-vacant configuration (Tsipursky and Drits 1984). These configurations are not present in the same octahedral sheet, but they may occur in different layers. Hence trans-vacant and cis-vacant forms are polymorphs of these dioctahedral clays. The cis-vacant/trans-vacant proportion can be determined in illite/smectite (I/S) interstratifications by X-ray diffraction and thermal analysis, but only with a semi-quantitative accuracy (Drits et al. 1998). The cis-vacant configuration dehydroxylates at a higher temperature compared to the trans-vacant configuration. However, this does not mean that the cis-vacant configuration is more stable than the trans-vacant configuration, but possible mechanism differences and kinetic effects should

\* E-mail: sainz@lec.ugr.es



**FIGURE 1.** Octahedral sheet of cis-vacant (a) and trans-vacant (b) configurations in dioctahedral 2:1 phyllosilicates. The black circles represent OH groups and M and V are the octahedral centers, occupied cation site and vacant site, respectively.

be considered (Brigatti and Guggenheim 2002). In smectite, the octahedral sheet tends to be cis-vacant, whereas illite has mainly a trans-vacant configuration. During the illitization process of smectite, the formation of illite layers should lead to an increase in the proportion of trans-vacant layers. However, no proportional relationship between the polymorph ratio and the rate of transformation from smectite to illite has been found associated with this process (Cuadros and Altaner 1998; Drits 2003). In addition, the effect of cation substitution on the cis-vacant/trans-vacant ratio remains poorly understood. In fact, discrepancies occur in previous experimental studies. For example, Tshipursky and Drits (1984) found that montmorillonite and Al-rich smectite are cis-vacant, whereas McCarty and Reynolds (1995) discovered that the proportion of cis-vacant layers increased with tetrahedral Al content. One aim of this work is to study these cis-vacant and trans-vacant systems at an atomic scale and the influence of the isomorphous substitution of cations in the octahedral sheet on the crystal structures of both systems.

Atomistic calculations with empirical potentials were performed for 2:1 phyllosilicates in trans-vacant (Liang and Hawthorne 1998; Sainz-Díaz et al. 2001a) and cis-vacant

(Sainz-Díaz et al. 2001b) polymorphs with good agreement between the studies and experimentally derived structural data. However, the hydrogen bonds, the relatively weak interactions in the interlayer, and the real total energy calculations require the most sophisticated and exact methods provided by quantum mechanics. In recent years, density functional theory (DFT) with periodic boundary conditions has been used to help understand the behavior and properties of phyllosilicates (Bickmore et al. 2003; Hobbs et al. 1997; Sainz-Díaz et al. 2002) with good agreement with experimental data. This methodology describes the interlayer space with low charge better than do empirical potentials, especially methods based on atomic orbitals. In the present work, this methodology is extended to the study of the trans-vacant and cis-vacant polymorphism for configurations of smectite and illite with differing compositions and cation substitutions. In most cases, we are able to obtain reasonably good agreement with experimental data, and can account for trends in structural features with chemical composition.

## MODELS AND METHODS

A series of dioctahedral 2:1 phyllosilicates were studied with different compositions (Table 1) and involving different tetrahedral, octahedral, and interlayer (IC) charges, including smectite (low IC, mainly from the octahedral sheet), and illite (medium and high IC, mainly from the tetrahedral sheet). Different cation substitutions of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  in the tetrahedral sheet and  $\text{Al}^{3+}$  by  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in the octahedral sheet were studied, along with several interlayer cations ( $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ ). Unit cells with periodic conditions were used as starting material. Hence, only specific cation compositions were studied because partial occupancies with this quantum-mechanical methodology are not possible. This fact and the limited size of one unit cell as an asymmetric unit forced us to use models of highly charged smectites and with higher contents of  $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  than the natural samples. Nevertheless, although some of these compositions are not likely to be found in nature, these models are useful to explore the effect of cation substitutions on cis-vacant and trans-vacant polymorphism in these minerals. In models with two octahedral cation substitutions per unit cell, the cation distribution with lowest energy was chosen (Sainz-Díaz et al. 2002). Then, in samples 6 and 7 with two  $\text{Mg}^{2+}$  cations, they alternate with the  $\text{Al}^{3+}$  atom, whereas in sample 3 with two  $\text{Fe}^{3+}$  cations, they are adjacent to each other and form  $\text{FeFe}$  pairs. In the samples with one  $\text{Al}^{\text{IV}}$  per unit cell, it is distributed to form a tetrahedral sheet with  $\text{Al}^{\text{IV}}$  or a tetrahedral sheet without  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , similar to an interstratified illite(I)/smectite(S) where the tetrahedral sheets follow an alternant sequence with the ordered motif ...ISISIS... Sample 9, with two  $\text{Al}^{\text{IV}}$  cations per unit cell, has one  $\text{Al}^{\text{IV}}$  atom in each tetrahedral sheet, and thus, all tetrahedral sheets have  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , like a highly charged illite.

In smectite/illite samples, no experimental atom coordinate set is available. Nevertheless, initial geometries were obtained from the models proposed by Tshipursky and Drits (1984) based on oblique-texture electron diffraction studies of dioctahedral smectites. The hydrogen positions were taken from previous studies (Giese 1979) after an optimization performed previously by Sainz-Díaz et al. (2001a).

Total energy calculations were performed using the numerical atomic orbital (NAO) methodology implemented in the SIESTA program (Artacho et al. 1999). This is a method based on DFT that scales linearly with the number of atoms in the simulation cell. The generalized gradient approximation (GGA) and the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parameterization (Perdew et al. 1996) of the exchange-correlation functional were used. A uniform mesh with a certain plane-wave cut-off energy was used to represent the electron density, the local part of the pseudopotential, and the Hartree and exchange-correlation potentials. Core electrons were replaced by norm-conserving pseudopotentials (Troullier and Martins 1991) factorized in the Kleinman-Bylander form (Kleinman and Bylander 1982), including scalar-relativistic effects (Bachelet and Schluter 1982). For K and Fe, nonlinear partial-core corrections were added (Louie et al. 1982). The pseudopotentials simulate the interaction between the valence electrons and the cores (nuclei plus core electrons) and neither core electrons nor core wave functions are included explicitly. With this approximation, the valence wave functions are substituted by pseudo-wave functions that do not present strong oscillations in the core region.

**TABLE 1.** Chemical composition of dioctahedral phyllosilicate samples studied on the unit-cell basis for  $O_{20}(OH)_4$  (T = tetrahedral, Oc = octahedral)

| Sample | Si <sup>4+</sup> (T) | Al <sup>3+</sup> (T) | Al <sup>3+</sup> (Oc) | Mg <sup>2+</sup> (Oc) | Fe <sup>3+</sup> (Oc) | Interlayer cation |
|--------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| 1      | 7                    | 1                    | 4                     |                       |                       | K <sup>+</sup>    |
| 2      | 7                    | 1                    | 3                     |                       | 1                     | Na <sup>+</sup>   |
| 3      | 7                    | 1                    | 2                     |                       | 2                     | Na <sup>+</sup>   |
| 4      | 7                    | 1                    | 4                     |                       |                       | Na <sup>+</sup>   |
| 5      | 8                    |                      | 3                     | 1                     |                       | Na <sup>+</sup>   |
| 6      | 8                    |                      | 2                     | 2                     |                       | 2Na <sup>+</sup>  |
| 7      | 8                    |                      | 2                     | 2                     |                       | 2K <sup>+</sup>   |
| 8      | 7                    | 1                    | 3                     | 1                     |                       | 2Na <sup>+</sup>  |
| 9      | 6                    | 2                    | 4                     |                       |                       | 2K <sup>+</sup>   |

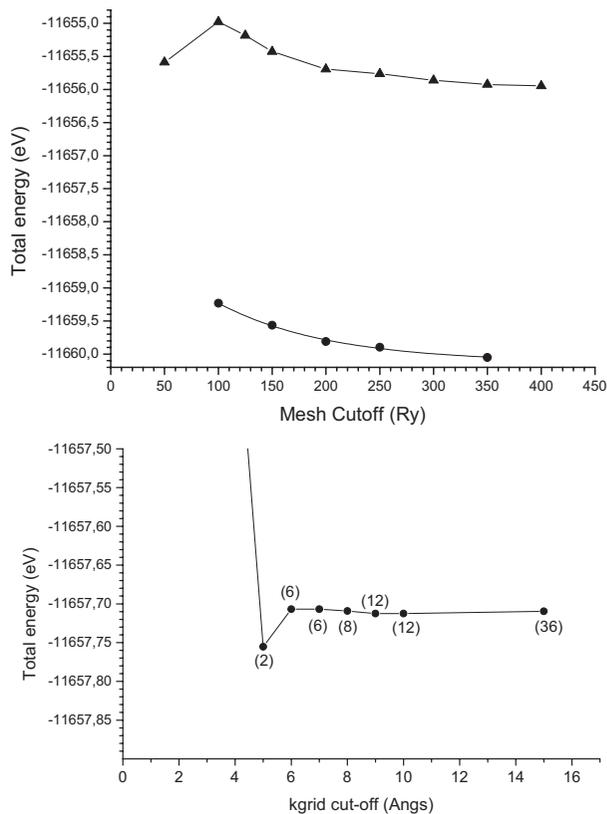
The basis sets are made up of strictly localized numerical atomic orbitals (NAOs). Their localization cut-off radii correspond to an energy shift of 270 meV (Artacho et al. 1999). The basis set used in this work is double-Z polarized (DZP) following the perturbative polarization scheme (Artacho et al. 1999). Calculations were restricted to certain values of the number of  $k$ -points in the irreducible wedge of the Brillouin zone. This number was determined after preliminary calculations (see below). In each structure, the atoms and cell parameters were all relaxed by means of conjugated gradient minimizations with a force tolerance of 0.04 eV/Å as a convergence criterion.

## RESULTS AND DISCUSSION

Previous calculations with this methodology on these minerals found that the minimal conditions for accurate results should be with the DZP basis set, and at least 150 Ry of mesh cut-off energy (Sainz-Díaz et al. 2002). In the present work, the calculations were set up to explore different values of mesh cut-off energy and different numbers of  $k$ -points in the irreducible wedge of the Brillouin zone to optimize the level of the calculations. The higher value of these parameters produces a higher level of the calculations, and thus the computational effort is much greater.

For this preliminary study, we chose a standard sample of illite/smectite (1) with a composition close to that of a potassium beidellite (Table 1). The mesh cut-off energy does not represent the energy of the structure, but it is only a control parameter for improving the level of the calculation (Artacho et al. 1999). A wide range of mesh cut-off energy values was explored by calculating the total energy of the experimental crystal structure and fully optimized structure (Fig. 2a) in the  $\Gamma$  point of the Brillouin zone. With a mesh cut-off energy higher than 100 Ry, the total energy decreases asymptotically with the increase of the cut-off energy, reaching a stability value with cut-off energy values greater than 300 Ry (slope lower than 0.0004 eV/Ry). The total energy calculations of the experimental crystal structures showed the same behavior as the fully optimized structures. This study was extended to samples that contain Fe cations to determine the effect of the presence of this transition metal. Thus, samples 2 (with one Fe cation per unit cell) and 3 (with two Fe<sup>3+</sup> cations, 50% of the Fe<sup>3+</sup> in octahedral sheet) were also calculated with different values of mesh cut-off energy. The results showed the same behavior as in sample 1. Therefore, the total energy of our samples can be considered independent of the mesh cut-off energy parameter for values of this parameter greater than 400 Ry.

Another calculation parameter is the number of  $k$ -points for the sampling of the Brillouin zone. The higher the number of sampling  $k$ -points involved in the calculation of the wavefunction, the more accurate the electronic structure of the system, but the computational effort is also greater. This is a discrete variable and can be described by a continuous parameter called “ $k$ -grid



**FIGURE 2.** Variation of the total energy of sample 1 calculated with different values of Mesh cutoff (a), with triangles for experimental geometry and circles for fully optimized structures, and with different  $k$ -grid cutoff values (b) with experimental geometry. The numbers in brackets represent the number of sampling  $k$ -points corresponding to the  $k$ -grid cutoff value.

cut-off”. The  $k$ -grid cut-off determines the fineness of the  $k$ -grid used for Brillouin zone sampling. When this parameter is zero, the calculation is on the  $\Gamma$  point in the Brillouin zone. Different values of  $k$ -grid cut-off were explored by calculating the total energy of the experimental crystal structure of 1 (Fig. 2b) and fully optimizing this structure with a mesh cut-off energy of 150 Ry. In both cases, a drastic decrease of total energy was found with an increase of  $k$ -grid cut-off to obtain a minimum total energy at 5 Å. For higher values of  $k$ -grid cut-off, the  $\Delta E$  is smaller reaching a constant value of total energy at a  $k$ -grid cut-off of 8 Å ( $\Delta E_{\max} < 0.003$  eV). This study was extended to single-point calculations of the experimental crystal structure of sample 1 with a mesh cut-off energy of 400 Ry, to check a possible interaction between both parameters (mesh cut-off energy and  $k$ -grid cut-off). The behavior was identical to former calculations. In addition, the presence of Fe cations was also explored by extending this study to sample 3 (with two Fe cations per unit cell, 50% of the Fe<sup>3+</sup> in the octahedral sheet). The results showed the same behavior as in sample 1. Hence, the total energy is independent of the  $k$ -grid cut-off for values of  $>8$  Å in our systems.

The effect of mesh cut-off energy and  $k$ -grid cut-off on the optimization process was also investigated. The geometric features obtained with a mesh cut-off energy of 150 Ry and a  $k$ -grid

cut-off of 5 Å were close to those obtained from experimental data. Larger values of these parameters did not yield significant differences in geometrical features. From these preliminary calculations, we concluded that our samples could be optimized with a mesh cut-off energy of 150 Ry and a *k*-grid cut-off of 5 Å. However, single point calculations on these optimized structures with a mesh cut-off energy of 500 Ry and a *k*-grid cut-off of 8 Å were performed for comparative studies of absolute energy values.

### CIS-VACANT AND TRANS-VACANT STRUCTURE FORMS

Some of trans-vacant structures were presented previously (Sainz-Díaz et al. 2002) but we have recalculated them with the new optimized conditions obtaining similar geometrical features. Nevertheless we have included them here for comparison between both trans-vacant and cis-vacant polymorphs. Our calculations reproduce the experimental crystal lattice parameters of the illite-smectite series, especially *a*, *b*, *c*, and  $\beta$  for both the trans-vacant and cis-vacant configurations (Tables 2 and 3). The calculated lattice parameters *c* and  $\beta$  are smaller in the cis-vacant configurations than in the trans-vacant structures according to experiment (Drits and McCarty 1996). Both parameters are related to the *d*(001) spacing ( $c \cdot \sin\beta$ ) and the effects of these values are balanced and the *d*(001) spacing is maintained at similar values for both polymorphs. In some cases the *b* parameter is slightly higher in the cis-vacant form than in the trans-vacant form. No other significant differences were found between the trans-vacant and cis-vacant configurations. The theoretical T-O bond length (T = tetrahedral cation) is slightly longer than the experimental values, a problem that has been traced to the perturbative polarization orbitals of T (Junquera et al. 2001). Nevertheless, the T-O bond length is larger in the samples with Al<sup>IV</sup>, owing to the larger ionic radius of Al than Si.

The M-O and M-OH distances increase with increasing of Mg<sup>2+</sup> content, owing to the larger radius of Mg<sup>2+</sup> compared to

Al<sup>3+</sup>. The corrugation effect of basal oxygen atoms is small in samples 6 and 7. The cation composition of samples 6 and 7 yields a homogeneous distribution of Mg<sup>2+</sup> in the octahedral sheet and cations in the interlayer that decreases the tilting of the tetrahedra.

No significant differences were observed with the change of interlayer cation (Na<sup>+</sup> for K<sup>+</sup>). The *c* parameter is slightly greater in the K<sup>+</sup> samples than in the Na<sup>+</sup> samples, which is probably related to the larger ionic radius of K<sup>+</sup>. Nevertheless, the difference in ionic radii between K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> is greater than the difference in the *c* parameter. This indicates that the K<sup>+</sup> cation is more deeply inside the tetrahedral ring cavity than Na<sup>+</sup>. This is consistent also with the experimental observation that the presence of K<sup>+</sup> in the interlayer decreases the swelling property of clays (Cuadros and Linares 1996).

Atomic positions of the optimized crystal structures are described in the Supplementary Material for both trans-vacant and cis-vacant polymorphs. We used unit cells (*P1* symmetry) in our optimizations because the cation substitutions break the symmetry of the initial models of Tshipursky and Drits (1984). The main differences are in the positions of the O and H atoms owing to the changes in the coupling between tetrahedra and octahedra for each configuration. No significant difference was detected in the positions of the Si and Na atoms. These atomic positions are consistent with the models proposed by Tshipursky and Drits (1984).

The powder X-ray diffraction pattern simulations of these optimized structures were performed using the diffraction software in the Cerius2 package with a wavelength of 1.54 Å. The positions and relative intensities of the major reflections are described in Table 4 for samples 3 (trans-vacant) and 4 (trans-vacant and cis-vacant). The reflection positions are similar for each sample; however, some differences occur in relative intensities. The reflections for the calculated structures are in good accord with experimental data reported previously for illite, beidellite, and

**TABLE 2.** Crystal structure parameters calculated for the cis-vacant (cv) and trans-vacant (tv) configurations of illite-smectites with Na<sup>+</sup> as the interlayer cation (lengths in Å and angles in degrees)

| Sample*        | Exp †      | 2 <sub>tv</sub> | 2 <sub>cv</sub> | 3 <sub>tv</sub> | 3 <sub>cv</sub> | 4 <sub>tv</sub> | 4 <sub>cv</sub> | 5 <sub>tv</sub> | 5 <sub>cv</sub> | 6 <sub>tv</sub> | 6 <sub>cv</sub> | 8 <sub>tv</sub> | 8 <sub>cv</sub> |
|----------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <i>a</i>       | 5.18       | 5.25            | 5.24            | 5.25            | 5.23            | 5.26            | 5.25            | 5.27            | 5.28            | 5.26            | 5.28            | 5.26            | 5.27            |
| <i>b</i>       | 8.97–9.01  | 9.05            | 9.08            | 9.01            | 9.09            | 9.07            | 9.08            | 9.12            | 9.10            | 9.10            | 9.06            | 9.12            | 9.09            |
| <i>c</i>       | 10.05–10.2 | 10.07           | 9.93            | 10.05           | 9.92            | 10.06           | 9.99            | 10.08           | 9.88            | 9.99            | 9.98            | 10.10           | 10.0            |
| <i>d</i> (001) | 9.91–10.0  | 9.82            | 9.81            | 9.77            | 9.79            | 9.84            | 9.87            | 9.82            | 9.76            | 9.79            | 9.84            | 9.89            | 9.88            |
| $\alpha$       | 89–91      | 89.7            | 91.3            | 89.7            | 91.2            | 89.9            | 91.4            | 90.0            | 91.0            | 90.0            | 90.6            | 90.5            | 89.7            |
| $\beta$        | 99.5–101.4 | 102.5           | 98.9            | 103.5           | 99.4            | 101.9           | 98.9            | 103.0           | 98.9            | 101.6           | 99.5            | 101.8           | 99.0            |
| <i>y</i>       | 89–91      | 89.8            | 90.3            | 89.9            | 90.2            | 90.0            | 90.4            | 90.0            | 90.0            | 90.0            | 90.0            | 90.0            | 90.1            |
| T. th. ‡       | 2.25§      | 2.29            | 2.29            | 2.29            | 2.29            | 2.28            | 2.28            | 2.29            | 2.27            | 2.33            | 2.33            | 2.32            | 2.32            |
| O. th. ‡       | 2.11#      | 2.12            | 2.12            | 2.10            | 2.10            | 2.13            | 2.13            | 2.15            | 2.17            | 2.15            | 2.22            | 2.15            | 2.17            |
| Int. th. ‡     |            | 3.12            | 3.12            | 3.09            | 3.11            | 3.15            | 3.18            | 3.08            | 2.97            | 2.97            | 2.99            | 3.09            | 3.06            |
| $\Delta Z  $   |            | 0.34            | 0.32            | 0.30            | 0.33            | 0.32            | 0.33            | 0.32            | 0.23            | 0.14            | 0.14            | 0.32            | 0.24            |
| $\tau  $       |            | 109.4           | 109.4           | 109.4           | 109.4           | 109.4           | 109.4           | 109.3           | 109.4           | 109.3           | 109.3           | 109.3           | 109.3           |
| O-H            | 0.95§      | 0.983           | 0.983           | 0.985           | 0.985           | 0.979           | 0.981           | 0.980           | 0.980           | 0.982           | 0.982           | 0.979           | 0.981           |
| T-O            | 1.64§      | 1.679           | 1.678           | 1.678           | 1.678           | 1.680           | 1.679           | 1.674           | 1.671           | 1.682           | 1.681           | 1.687           | 1.686           |
| M-O            | 1.94§      | 1.960           | 1.956           | 1.959           | 1.950           | 1.955           | 1.955           | 1.991           | 1.999           | 2.030           | 2.033           | 1.998           | 1.997           |
| M-OH           |            | 1.927           | 1.936           | 1.936           | 1.939           | 1.927           | 1.931           | 1.955           | 1.953           | 1.988           | 1.978           | 1.964           | 1.958           |
| $\epsilon  $   |            | 0.414           | 0.293           | 0.446           | 0.310           | 0.394           | 0.294           | 0.429           | 0.290           | 0.382           | 0.312           | 0.393           | 0.297           |

\* tv = trans-vacant, cv = cis-vacant, the most stable configuration was chosen in the samples where different cation configurations were possible. In samples 5 and 6 the average values of the two most stable configurations were considered.

† Experimental values for illite/smectites (Tshipursky and Drits 1984).

‡ T. th. = tetrahedral sheet thickness, O. th. = octahedral sheet thickness, Int. th. = interlayer thickness.

§ Experimental data for muscovite (Guggenheim et al. 1987).

# From muscovite (Brigatti and Guggenheim 2002), (Cl<sup>+</sup>)<sub>0.68</sub>(Al<sub>1.83</sub>Fe<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.04</sub>Mg<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.04</sub>)(Si<sub>3.51</sub>Al<sub>0.44</sub>).

|| Mean values,  $\Delta Z$  = corrugation effect of basal oxygen surfaces,  $\tau$  = the O<sub>basal</sub> - T - O<sub>apical</sub> bond angle, T is the cation of the tetrahedral sheet, M is the cation of the octahedral sheet,  $\epsilon$  =  $|c \cdot \cos \beta|/a$ .

**TABLE 3.** Crystal-structure parameters calculated for the cis-vacant (cv) and trans-vacant (tv) configurations of illite-smectites with K<sup>+</sup> as the interlayer cation (lengths in angstroms and angles in degrees)

| Sample*    | Exp †      | 1 <sub>tv</sub> | 1 <sub>cv</sub> | 7 <sub>tv</sub> | 7 <sub>cv</sub> | 9 <sub>tv</sub> | 9 <sub>cv</sub> |
|------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| a          | 5.18       | 5.28            | 5.26            | 5.29            | 5.30            | 5.28            | 5.27            |
| b          | 8.97–9.01  | 9.12            | 9.11            | 9.15            | 9.12            | 9.13            | 9.13            |
| c          | 10.05–10.2 | 10.12           | 10.10           | 10.07           | 10.03           | 10.39           | 10.36           |
| d(001)     | 9.91–10.0  | 9.90            | 9.98            | 9.86            | 9.88            | 10.17           | 10.23           |
| α          | 89–91      | 89.6            | 91.1            | 90.0            | 90.5            | 90.0            | 90.0            |
| β          | 99.5–101.4 | 102.1           | 98.7            | 101.7           | 99.9            | 101.7           | 99.2            |
| γ          | 89–91      | 90.0            | 90.4            | 90.0            | 90.0            | 90.0            | 90.0            |
| T. th. ‡   | 2.25§      | 2.29            | 2.28            | 2.33            | 2.34            |                 |                 |
| Oc. th. ‡  | 2.11#      | 2.13            | 2.13            | 2.14            | 2.20            |                 |                 |
| Int. th. ‡ |            | 3.19            | 3.28            | 3.04            | 3.03            |                 |                 |
| ΔZ         |            | 0.31            | 0.34            | 0.15            | 0.13            |                 |                 |
| τ          |            | 109.4           | 109.4           | 109.2           | 109.2           |                 |                 |
| O-H        | 0.95§      | 0.979           | 0.981           | 0.982           | 0.981           | 0.979           | 0.979           |
| T-O        | 1.64§      | 1.677           | 1.677           | 1.679           | 1.678           | 1.678           | 1.678           |
| M-O        | 1.94§      | 1.960           | 1.957           | 2.032           | 2.034           | 1.958           |                 |
| M-OH       |            | 1.934           | 1.933           | 1.994           | 1.989           | 1.937           | 1.94            |
| ε          |            | 0.401           | 0.290           | 0.386           | 0.325           | 0.399           | 0.314           |

\* tv = trans-vacant, cv = cis-vacant, the most stable configuration was chosen in the samples where different cation configurations were possible. In sample 7 the average values of the two most stable configurations were considered.

† Experimental values for illite/smectites (Tšipursky and Drits 1984).

‡ T. th. = tetrahedral sheet thickness, O. th. = octahedral sheet thickness, Int. th. = interlayer thickness.

§ Experimental data for muscovite (Guggenheim et al. 1987).

# From muscovite (Brigatti and Guggenheim 2002), (Cl<sup>+</sup>)<sub>0.66</sub>(Al<sub>1.83</sub>Fe<sub>0.03</sub><sup>3+</sup>Fe<sub>0.04</sub><sup>2+</sup>Mg<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.04</sub>)(Si<sub>3.51</sub>Al<sub>0.44</sub>).

|| Mean values, ΔZ = corrugation effect of basal oxygen surfaces, τ = the O<sub>basal</sub>-T-O<sub>apical</sub> bond angle, T is the cation of the tetrahedral sheet, M is the cation of the octahedral sheet, ε = |c.cos β|/a.

**TABLE 4.** Main XRD reflections from the simulated powder XRD pattern of the optimized structures of samples 3 (trans-vacant), 4 (trans-vacant), and 4 (cis-vacant)

| hkl | Exp. *      | d-spacing (Å) |         |       | Relative intensity (%) |         |       |
|-----|-------------|---------------|---------|-------|------------------------|---------|-------|
|     |             | 3-trans       | 4-trans | 4-cis | 3-trans                | 4-trans | 4-cis |
| 001 | 9.98, 10.1  | 9.781         | 9.842   | 9.864 | 100.0                  | 100.0   | 100.0 |
| 002 | 4.98        | 4.890         | 4.921   | 4.932 | 2.9                    | 33.8    | 33.8  |
| 020 | 4.48†, 4.50 | 4.509         | 4.535   | 4.539 | 48.2                   | 94.6    | 21.7  |
| 110 |             | 4.437         | 4.476   | 4.525 | 0.3                    | 1.9     | 54.2  |
| 110 |             | 4.448         | 4.479   | 4.483 | 0.3                    | 2.8     | 53.3  |
| 111 | 4.35        | 4.391         | 4.382   | 4.327 | 18.5                   | 36.8    | 10.4  |
| 111 |             | 4.400         | 4.382   | 4.317 | 19.1                   | 40.6    | 9.1   |
| 021 |             | 4.079         | 4.117   | 4.165 | 1.6                    | 1.6     | 12.8  |
| 111 |             | 3.757         | 3.824   | 3.936 | 2.4                    | 0.9     | 12.0  |
| 112 |             | 3.691         | 3.654   | 3.557 | 17.9                   | 27.5    | 4.4   |
| 112 | 3.65        | 3.674         | 3.652   | 3.589 | 19.5                   | 33.0    | 6.1   |
| 022 |             | 3.298         | 3.332   | 3.384 | 0.6                    | 4.7     | 27.9  |
| 022 | 3.33‡       | 3.332         | 3.337   | 3.297 | 1.1                    | 5.6     | 26.4  |
| 003 | 3.32        | 3.260         | 3.281   | 3.288 | 41.1                   | 65.5    | 60.4  |
| 112 |             | 2.990         | 3.050   | 3.149 | 16.3                   | 33.9    | 13.4  |
| 112 | 3.07        | 3.006         | 3.052   | 3.099 | 16.9                   | 33.1    | 15.1  |
| 113 |             | 2.921         | 2.905   | 2.859 | 1.3                    | 6.0     | 20.4  |
| 113 |             | 2.935         | 2.907   | 2.829 | 1.4                    | 6.7     | 18.2  |
| 023 | 2.67        | 2.655         | 2.660   | 2.630 | 7.4                    | 12.6    | 4.0   |
| 023 |             | 2.629         | 2.656   | 2.697 | 7.6                    | 12.6    | 6.2   |
| 200 | 2.57†       | 2.552         | 2.574   | 2.594 | 15.2                   | 21.4    | 24.2  |
| 131 | 2.57§       | 2.5785        | 2.588   | 2.580 | 15.5                   | 25.1    | 19.8  |
| 131 |             | 2.584         | 2.588   | 2.573 | 15.3                   | 26.4    | 23.1  |
| 131 |             | 2.426         | 2.456   | 2.504 | 2.9                    | 17.9    | 17.6  |
| 202 | 2.52†       | 2.517         | 2.502   | 2.457 | 4.7                    | 17.1    | 15.5  |
| 131 | 2.47        | 2.442         | 2.459   | 2.456 | 3.2                    | 16.5    | 14.6  |
| 132 | 2.405§      | 2.404         | 2.409   | 2.402 | 9.2                    | 12.6    | 14.1  |
| 132 |             | 2.417         | 2.411   | 2.373 | 9.3                    | 11.8    | 14.1  |
| 201 |             | 2.339         | 2.374   | 2.418 | 10.5                   | 17.4    | 11.8  |
| 005 | 1.99        | 1.956         | 1.968   | 1.973 | 4.2                    | 16.1    | 15.4  |
| 331 |             | 1.509         | 1.516   | 1.519 | 8.1                    | 16.4    | 14.7  |
| 060 | 1.50*†      | 1.503         | 1.512   | 1.513 | 8.5                    | 16.2    | 15.2  |

\* In illite (Brindley and Brown 1980) except for the cases indicated.

† In beidellite (Brindley and Brown 1980).

‡ In micas (Drits 2003).

§ In muscovites (Brindley and Brown 1980).

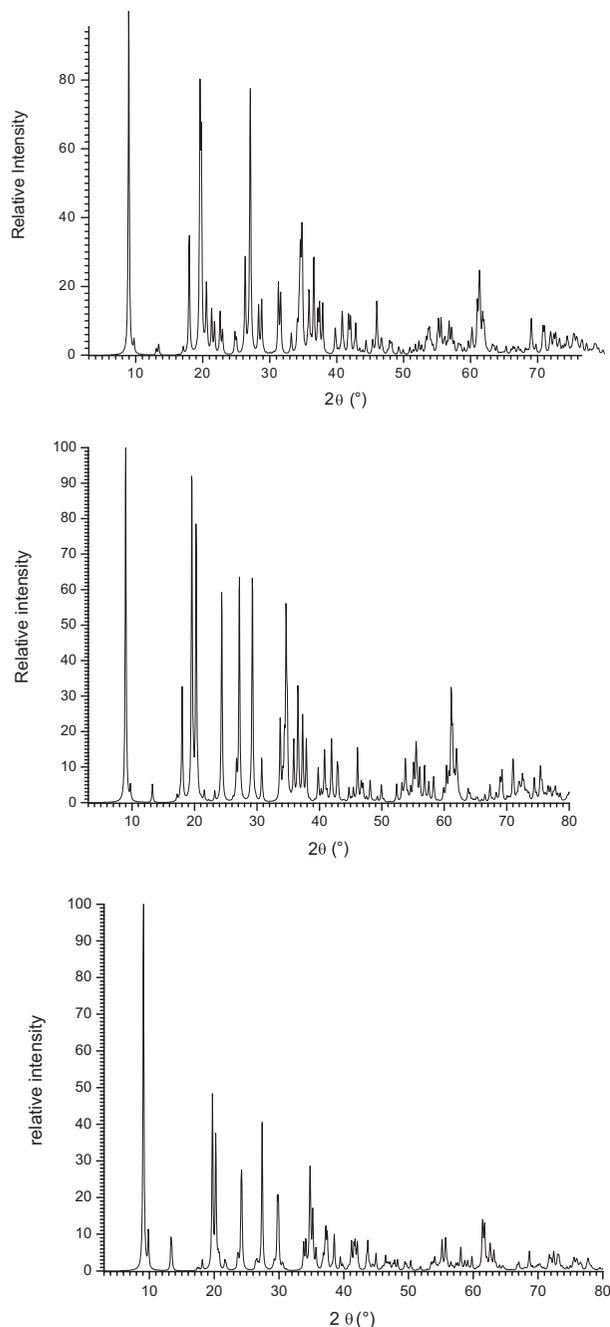
muscovite (Brindley and Brown 1980). In all of the samples the most intense reflection is 001. However, in sample 3 the rest of the reflections have much lower relative intensity than in sample 4. This difference is explained by the lower symmetry produced by the substitution of Al<sup>3+</sup> by Fe<sup>3+</sup>. In the trans-vacant form, the main reflections follow the intensity sequence 001 > 020 > 003, whereas in the cis-vacant form this sequence is 001 > 003 > 1 $\bar{1}$ 0 > 110. The 002 reflection of the trans-vacant form (sample 3) has a significantly lower intensity than in sample 4. This is consistent with the observation that the 002 intensity decreases with increasing Fe<sup>3+</sup> content in the octahedral sheet (Brindley and Brown 1980). The 060 reflection appears in all samples at 1.50–1.51 Å, which is a characteristic of dioctahedral clays (1.50 Å), whereas in trioctahedral clays this reflection appears at 1.53–1.55 Å (Brindley and Brown 1980).

The simulated powder X-ray diffraction patterns based upon the theoretical structure agrees with the experimental peak positions of the main reflections (Reynolds 1993), although experimental high resolution XRD patterns are difficult to locate because of the high level of disorder (composition, cation substitution, layer stacking, etc.) of most samples. In Figure 3, powder XRD patterns simulated from the calculated crystal structure are presented and the cis-vacant and trans-vacant forms are compared in Figure 4 for a particle size of 50 nm (Fig. 4a). Small differences are observed with regard to position differences and the absence of some reflections. Thus, the 110 reflection can be distinguished in the cis-vacant but not in the trans-vacant form. The 11 $\bar{1}$ , 112, and 201 reflections show different positions and intensities between the cis-vacant and trans-vacant forms. The 111 reflection is more intense in the cis-vacant form and appears at lower 2θ units than in the trans-vacant form. In contrast, the 11 $\bar{2}$  and 11 $\bar{1}$  reflections are more intense in the trans-vacant form and appear at a slightly lower 2θ values than in the cis-vacant form. The 112 reflection of the trans-vacant form is more intense and appears at higher 2θ than in the cis-vacant form. The 020 reflection appears in the same position for both polymorphs, however the differences in 2θ between the 020 and 11 $\bar{1}$  reflections is slightly greater in the cis-vacant form than in the trans-vacant form. These differences are more easily detected in these ideal theoretical crystal structures; it is difficult to distinguish them experimentally. This differentiation will be more difficult in fractions with small particle sizes (20 nm) that can be present in clays. Simulating the powder XRD trace of our calculated samples for this particle size of 20 nm, a broadening of the peaks is observed and the differences in the powder XRD patterns between both polymorphs are more difficult to observe and to quantify accurately (Fig. 4b). Nevertheless, most of the differences between the calculated patterns for the cis and trans forms are consistent with experiment. The 02 $\bar{1}$ , 021, 1 $\bar{1}$ 1, 111, 11 $\bar{3}$ , and 1 $\bar{1}$ 3 reflections can be observed clearly in the cis-vacant forms even in the 20 nm fractions, whereas they are not intense in the trans-vacant forms. On the contrary, the 11 $\bar{2}$  and 112 reflections are much more intense in the trans-vacant forms than in the cis-vacant forms. These differences match those found experimentally by Drits (2003) in cis and trans mixtures of 1M micas. This result suggests the validity of the theoretical approach, thereby making it a useful tool for better understanding experimental results.

The proportion of cis-vacant and trans-vacant layers can be determined by means of the parameter  $\epsilon$  ( $\epsilon = l \cdot \cos \beta / l a$ ). This can be calculated from the  $d$  values of the XRD reflection lines, and it is a statistically weighted sum of the values for each configuration of cis- or trans-vacant forms (for a random interstratification of cis- and trans-vacant layers). In the fitting procedure for the quantitative determination of cis/trans proportions from XRD patterns, the values of  $\epsilon$  must be determined for pure cis-vacant or trans-vacant configurations. However, different experimental

values have been reported for similar samples, such as  $\epsilon_{\text{cis}} = 0.308$  and  $\epsilon_{\text{trans}} = 0.383$  (McCarty and Reynolds 1995) and  $\epsilon_{\text{cis}} = 0.302$  and  $\epsilon_{\text{trans}} = 0.400$  (Drits and McCarty 1996), making it difficult to apply the procedure to other samples. Our calculations permit us to determine these values for pure cis-vacant and pure trans-vacant layers for different cation compositions. Thus, considering all our samples, the average values of  $\epsilon$  for the pure cis-vacant and pure trans-vacant configurations are 0.303 and 0.404, respectively. These values are consistent with the data obtained experimentally by Drits and McCarty (1996), confirming the applicability of these values to other clay minerals. Nevertheless, these theoretical averaged values of  $\epsilon$  are slightly different, higher in trans forms and lower in cis forms, than the experimental values, owing to the contribution of samples with octahedral compositions unusual for smectite or illite with 50%  $\text{Fe}^{3+}$  (sample 3, where  $\epsilon_{\text{iv}}$  is high) or 50%  $\text{Mg}^{2+}$  (samples 6 and 7, where  $\epsilon_{\text{cv}}$  is low). Hence, these  $\epsilon$  values depend on the cation composition found experimentally (Drits 2003). This is another useful application of the theoretical approach, because for a specific cation composition, these calculations can determine the  $\epsilon$  values for pure cis-vacant and trans-vacant forms. Such information is useful for quantitative determinations of the cis-vacant/trans-vacant ratio in experimental XRD studies.

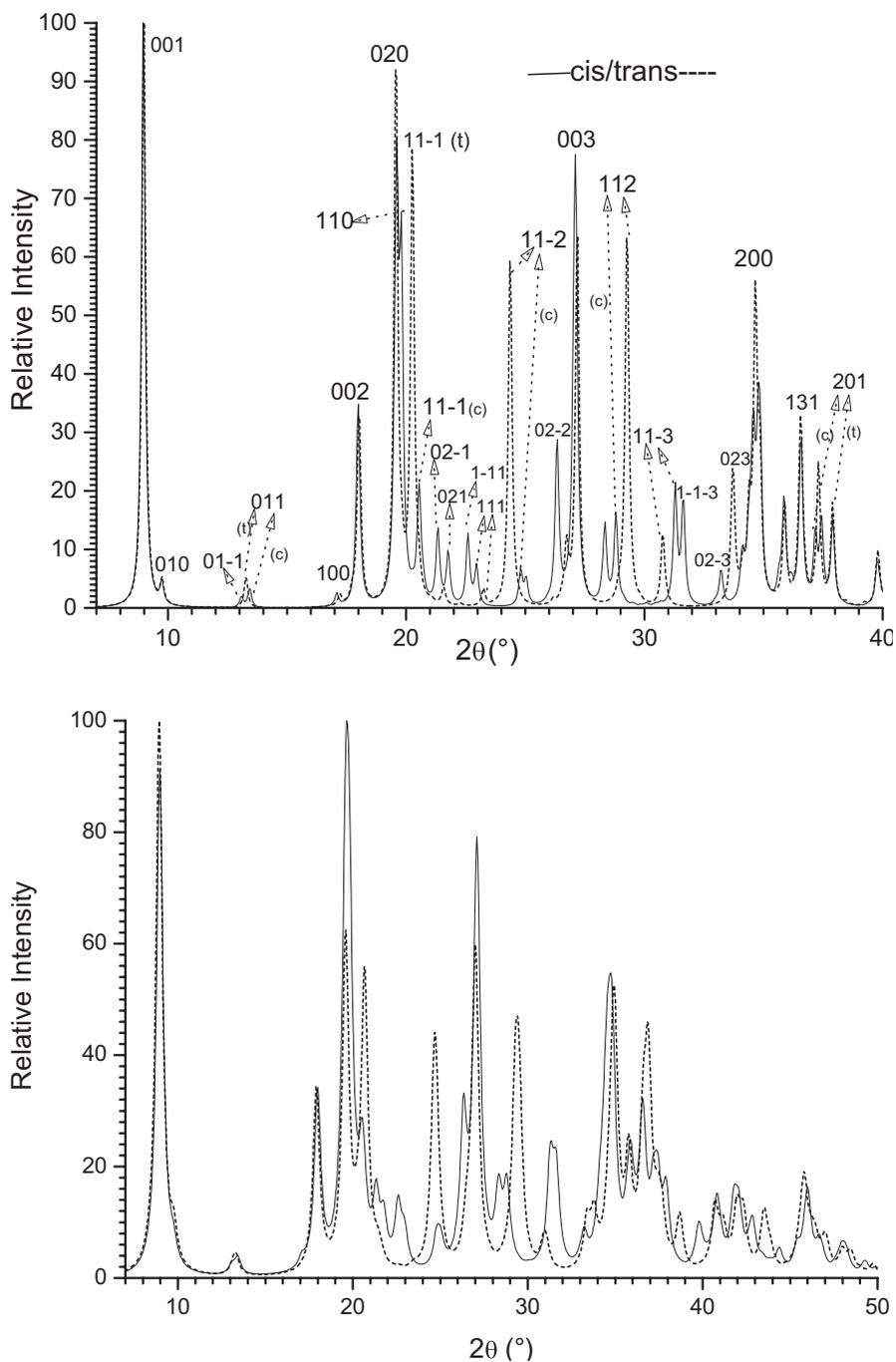
For the same composition, the energy difference between the cis-vacant and trans-vacant configurations is very small. In Table 5, the energy of the equivalent cation distribution for both polymorphs is compared. Based on our calculations, in beidelite samples 1 and 4, both polymorphs are energetically similar, because the energy difference between them is negligible. Thermodynamically, both polymorphs are equally probable to occur. With cation substitution of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ , the cis-vacant form has a slightly lower energy than the trans-vacant form, except in samples 5 and 7, where the trans-vacant form is slightly more stable than the cis-vacant form. Samples 1–4 and 8 have  $\text{Al}^{\text{IV}}$  in only one tetrahedral sheet adjacent to the interlayer space per unit cell, representing an illite/smectite (I/S) interstratification. On the other hand, sample 9 has a greater tetrahedral charge with  $\text{Al}^{\text{IV}}$  in all tetrahedral sheets, thereby representing an illite structure with a high charge. In the latter sample, the trans-vacant form is more stable than the cis-vacant form. This is consistent with experimental behavior, where illites tend to adopt the trans-vacant form and smectites often form the cis-vacant structure. In all cases, the energy differences between trans-vacant and cis-vacant forms are lower than those obtained from octahedral cation ordering (Sainz-Díaz et al. 2002). Further research exploring more realistic cation compositions with larger supercells will



**FIGURE 3.** Simulated powder X-ray diffraction patterns of the optimized structures: (a) cis-vacant and (b) trans-vacant polymorphs of sample 4, and (c) the trans-vacant form of sample 3.

**TABLE 5.** Energy (ev) differences between the trans-vacant and cis-vacant polymorphs

| Sample | $E$ (trans-vacant) | $E$ (cis-vacant) | $\Delta E(\text{ev}) = E_{\text{cis}} - E_{\text{trans}}$ |
|--------|--------------------|------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1      | -11661.3518        | -11661.3597      | -0.0079                                                   |
| 2      | -12320.8110        | -12320.8547      | -0.0437                                                   |
| 3      | -13040.8007        | -13040.9614      | -0.1607                                                   |
| 4      | -11601.0766        | -11601.0782      | -0.0016                                                   |
| 5      | -11616.9808        | -11616.9583      | 0.0225                                                    |
| 6      | -11591.6627        | -11591.6839      | -0.0212                                                   |
| 7      | -11712.5150        | -11712.5082      | 0.0068                                                    |
| 8      | -11575.6536        | -11575.6931      | -0.0395                                                   |
| 9      | -11680.4678        | -11680.3698      | 0.0980                                                    |



**FIGURE 4.** Simulated powder X-ray diffraction patterns of the optimized structures: cis-vacant (solid line) and trans-vacant (dashed-line) polymorphs of sample 4, for a particle size of (a) 50 nm and (b) 20 nm.

be forthcoming.

The low-energy differences found between the polymorphs justifies the non-linear correlation between the illite/smectite proportion and trans-vacant/cis-vacant ratio found experimentally in natural samples (Cuadros and Altaner 1998). Thus, no predictive correlation can be obtained either experimentally or theoretically about the direct effect of cation substitution on the

cis-vacant/trans-vacant proportion. Many external factors can affect the cis-vacant to trans-vacant transformation and hence the cis-vacant/trans-vacant ratio in clay minerals. Smectite and illite minerals from the same deposit with very similar chemical compositions may have different cis-vacant/trans-vacant ratios (Tsipursky and Drits 1984; Drits 2003). Such differences were explained previously by the different physical conditions that

occurred during illitization. Variations in conditions may be responsible for mechanisms involving dissolution/precipitation and solid-phase transformations. In general, the proportion of cis-vacant layers decreases with the increase of illite content in interstratifications of illite/smectite samples (Drits et al. 1996; Cuadros and Altaner 1998), but no direct correlation has been found. This cis-vacant to trans-vacant transformation during illitization is more rapid in a dissolution-recrystallization process, whereas in solid-phase illitization the cis-vacant to trans-vacant change is much slower (Drits 2003). In hydrothermal processes, multiple stages of nucleation and crystal growth can be involved, and both trans-vacant and cis-vacant layers can grow simultaneously during the formation of I/S interstratification. Cis-vacant smectites are formed in the initial stages of the degradation of rhyolitic volcanoclastic rocks (Drits 2003). In contrast, trans-vacant I/S samples are formed during the weathering of illite (Drits 2003). Therefore, the different proportion of these polymorphs in natural samples can be explained mainly by kinetic processes during crystal growth and not only by thermodynamic control. Nevertheless, cis-vacant and trans-vacant polymorphism should be considered in further theoretical and experimental studies, in spite of the low energy differences. This polymorphism can explain physical-chemical differences in spectroscopy, X-ray diffraction, crystal growth, and reactivity of clay minerals.

Therefore, this quantum mechanical approach can be a useful tool for the study of polymorphism, especially in those cases where it is difficult to distinguish the polymorphs by X-ray diffraction or to analyze them experimentally.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful to E. Artacho for fruitful discussions, to S. Guggenheim for comments and reviewing, and also to the "Centro Técnico de Informática" of CSIC and the "Centro de Supercomputación de la Universidad de Granada" for allowing the use of their computational facilities. E. Escamilla-Roa thanks AEI and the University of Granada and a BTE2000-1146-CO2-01 grant for financial support. This work was also supported by MCYT grants PPQ2001-2932 and BTE2002-03838.

#### REFERENCES CITED

- Artacho, E., Sánchez-Portal, D., Ordejón, P., García, A., and Soler, J.M. (1999) Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Physic Status Solidi*, 215, 809–817.
- Bachelet, G.B. and Schluter, M. (1982) Relativistic norm-conserving pseudopotentials. *Physics Reviews B*, 25, 2103–2108.
- Bickmore, B.R., Rosso, K.M., Nagy, K.L., Cygan, R.T., and Tadanier, C.J. (2003) Ab initio determination of edge surface structures for dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Implications for acid-base reactivity. *Clays and Clay Minerals*, 51, 359–371.
- Brigatti, M.F. and Guggenheim, S. (2002) Mica crystal chemistry and influence of P-T-X on atomistic models. In A. Mottana, F.P. Sassi, J.B. Thompson, Jr., and S. Guggenheim, Eds., *Micas: Crystal Chemistry and Metamorphic Petrology*, 46, 10–85. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia.
- Brindley, G.W. and Brown, G., Eds. (1980) *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London.
- Cuadros, J. and Altaner, S.P. (1998) Compositional and structural features of the octahedral sheet in mixed-layer illite/smectite from bentonites. *European Journal of Mineralogy*, 10, 111–124.
- Cuadros, J. and Linares, J. (1996) Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60, 439–453.
- Drits, V.A. (2003) Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Minerals*, 38, 403–432.
- Drits, V.A. and McCarty, D.K. (1996) The nature of diffraction effects from illite and illite-smectite consisting of interstratified trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers: a semiquantitative technique for determination of layer-type content. *American Mineralogist*, 81, 852–863.
- Drits, V.A., Lindgreen, H., Salyn, A.L., Ylagan, R., and McCarty, D.K. (1998) Semiquantitative determination of trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers in illites and illite-smectites by thermal analysis and X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 83, 1188–1198.
- Giese, R.F. (1979) Hydroxyl orientations in 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 27, 213–223.
- Guggenheim, S., Chang, Y.-H., and Koster van Gross, A.F. (1987) Muscovite dehydroxylation: high-temperature studies. *American Mineralogist*, 72, 537–550.
- 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.
- Junquera, J., Paz, O., Sánchez-Portal, D., and Artacho, E. (2001) Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physics Reviews B*, 64, 235111.
- Kleinman, L. and Bylander, D.M. (1982) Efficient form for model pseudopotentials. *Physics Reviews Letters*, 48, 1425–1428.
- Lee, J.H. and Guggenheim, S. (1981) Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-17c. *American Mineralogist*, 66, 350–357.
- Liang, J.J. and Hawthorne, F.C. (1998) Calculated H-atom positions in micas and clay minerals. *Canadian Mineralogist*, 36, 1577–1585.
- Louie, S.G., Froyen, S., and Cohen, M.L. (1982) Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Physics Reviews B*, 26, 1738–1742.
- McCarty, D.K. and Reynolds, R.C. (1995) Rotationally disordered illite-smectite in paleozoic K-bentonites. *Clays and Clay Minerals*, 43, 271–284.
- Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physics Review Letters*, 77, 3865.
- Reynolds, R.C. (1993) Three dimensional diffraction from disordered illite. In R.C. Reynolds and J.R. Walker, Eds., *Computer Applications to X-ray Powder Diffraction Analysis of Clay Minerals*. The Clay Minerals Society. {auth: city of Clay Minerals?}
- Sainz-Díaz, C.I., Hernández-Laguna, A., and Dove, M.T. (2001a) Modelling of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of transferable empirical potentials. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 130–141.
- — — (2001b) Theoretical modelling of cis-vacant and trans-vacant configurations in the octahedral sheet of illites and smectites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 322–331.
- Sainz-Díaz, C.I., Timón, 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, 958–865.
- Troullier, N. and Martins, J.L. (1991) Efficient pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Physical Reviews B*, 43, 1993–2006.
- 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.

MANUSCRIPT RECEIVED SEPTEMBER 20, 2004

MANUSCRIPT ACCEPTED MARCH 20, 2005

MANUSCRIPT HANDLED BY STEPHEN GUGGENHEIM

V. Botella<sup>†</sup> · V. Timon · E. Escamilla-Roa  
A. Hernández-Laguna · C. I. Sainz-Díaz

## Hydrogen bonding and vibrational properties of hydroxy groups in the crystal lattice of dioctahedral clay minerals by means of first principles calculations

Received: 14 July 2003 / Accepted: 8 April 2004

**Abstract** The hydroxy groups of the crystal lattice of dioctahedral 2:1 phyllosilicates were investigated by means of quantum-mechanical calculation. The standard Kohn-Sham self-consistent density functional theory (DFT) method was applied using the generalized gradient approximation (GGA) with numerical atomic orbitals and double-zeta polarized functions as basis set. Isomorphous cation substitution of different cations in the octahedral and tetrahedral sheet was included along with several interlayer cations reproducing experimental crystal lattice parameters. The effect of these substitutions and the interlayer charge on the hydroxyl group properties was also studied. These structures represent different cation pairs among  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in the octahedral sheet of clays joined to OH groups. The geometrical disposition of the OH bond in the crystal lattice and the hydrogen bonds and other electrostatic interactions of this group were analyzed. The frequencies of different vibrational modes of the OH group [ $\nu(\text{OH})$ ,  $\delta(\text{OH})$  and  $\gamma(\text{OH})$ ] were calculated and compared with experimental data, finding a good agreement. These frequencies depend significantly on the nature of cations which are joined with, and the electrostatic interactions with, the interlayer cations. Besides, hydrogen-bonding interactions with tetrahedral oxygens are important for the vibrational properties of the OH groups; however, also the electrostatic interactions of these OH groups with the rest of tetrahedral oxygens

within the tetrahedral cavity should be taken into account. The cation substitution effect on the vibration modes of the OH groups was analyzed reproducing the experimental behaviour.

**Keywords** Smectites · Quantum mechanics · Vibration frequencies · Hydrogen bonds

### Introduction

Clay minerals are important in cosmetics, oil drilling, toxic and radioactive waste disposal, catalysis, drug and agrochemical delivery, as additives for polymeric materials etc. These minerals play a key role in the fate and mobility of contaminants in natural systems, and they are especially interesting as barrier in nuclear waste deposits.

The 2:1 phyllosilicates have a layer structure where two tetrahedral layers sandwich a sheet of octahedrally coordinated cations. These minerals present a great diversity of compounds because of their capacity for isomorphous substitution,  $\text{Al}^{3+}$  by  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Fe}^{2+}$  in the octahedral sheet, and  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  in the tetrahedral sheet. These substitutions can produce a negative charge that is compensated by the presence of cations in the interlayer space (Brindley and Brown 1984). Many XRD studies of 2:1 clay structures are reported, but they give no indication of the proton positions within the hydroxyl groups. Although using techniques of neutron diffraction they have been able to obtain some meaningful results in mica minerals (Catti et al. 1994). The study of the structure and properties of these hydroxyl groups is interesting, because they can play a major role in the catalytic activity of these minerals, and in their interactions with water, other molecules and cations. Additionally, the octahedral cations can play a significant role in sorption and dissolution phenomena in many minerals, where OH groups can have varying effects on the reactivity of mineral surface (Schindler and Stumm 1987).

V. Botella · V. Timon  
Instituto de Estructura de la Materia (CSIC),  
C/Serrano, 113(bis), 28006 Madrid, Spain

*Present address:* V. Timon  
Science Labs.,  
University of Durham, South Road,  
Durham DH1 3LE, UK

E. Escamilla-Roa · A. Hernández-Laguna · C.I. Sainz-Díaz (✉)  
Estación Experimental del Zaidín (CSIC),  
C/ Profesor Albareda 1, 18008-Granada, Spain  
E-mail: sainz@eez.csic.es

<sup>†</sup>Dr. V. Botella passed away last February

Spectroscopic IR analyses of clay minerals are very useful and they can yield information about the stretching,  $\nu(\text{OH})$ , and bending,  $\delta(\text{OH})$ , vibrations of the OH groups. These vibrations are highly dependent on the cations joined to these OH groups and some relationships between IR spectra and crystal structure can be found (Cuadros et al. 1999). However, the mechanism that governs the OH fundamental vibrations observed experimentally is not fully understood yet and some discrepancies are found (Vedder 1964; Robert and Kodama 1988; Madejová et al. 1994; Besson and Drits 1997). Recently, Pelletier et al. (2003) applied IR and Raman analyses to trioctahedral clay minerals (sapo-nites), observing an increase in the  $\nu(\text{OH})$  frequency with the layer charge and a variation in the  $\nu(\text{OH})$  frequency of the structural hydroxyl group with the hydration degree. Therefore, the high diversity in cation composition and cation distribution, the high disorder degree between layers and the approaches used for interpretation of the experimental results make the experimental analysis of these vibrations very difficult. A theoretical approach by means of computational calculations can be very useful to interpret the experimental behaviour. Quantum-mechanical works on molecular clusters of these mineral structures have been reported including OH vibration studies (Kubicki and Apitz 1998, Sainz-Díaz et al. 2000, Timón et al. 2003), however, this approach is limited by the edge effects of the cluster model. First-principles calculations of the whole periodical crystal lattice of phyllosilicates have also been reported (Sainz-Díaz et al. 2002; Hobbs et al. 1997; Boek and Sprik 2003). The aim of this work is to find a theoretical approach at DFT quantum-mechanical level to investigate the hydrogen bond interactions of the OH groups, and the OH vibrations in the dioctahedral 2:1 phyllosilicate crystal lattice in a wide range of cation substitu-tions.

## Methodology

Numerical atomic orbital methodology was used for the total energy calculations based on density functional theory (DFT) and pseudopotentials implemented in the SIESTA program (Sánchez-Portal et al. 1997; Artacho et al. 1999). It is a method that scales linearly with the number of atoms in the simulation cell. The Perdew–Burke–Ernzerhof parameterization of the exchange–correlation functional was used (Perdew et al. 1996). The generalized gradient approximation (GGA) was used, since it has been reported that hydrogen-bonded systems are better described using gradient-corrected exchange–correlation functionals (Lee et al. 1993). The basis sets are made of strictly localized numerical atomic orbitals (NAOs). Their localization cutoff radii correspond to an energy shift of 270 meV. The basis sizes used in this work are double-zeta polarized (DZP) following the perturbative polarization scheme (Artacho et al. 1999).

A uniform mesh with certain plane-wave cutoff energy was used to represent the electron density, the local part of the pseudopotential and the Hartree and exchange–correlation potentials. Core electrons have been replaced by norm-conserving pseudopotentials (Troullier and Martins 1991) factorized in the Kleinman–Bylander form (Kleinman and Bylander 1982), including scalar-relativistic effects (Bachelet and Schluter 1982) and non-linear partial-core

corrections (Louie et al. 1982) in some cases. The pseudopotentials simulate the interaction between the valence electrons and the cores (nuclei plus core electrons) and neither core electrons nor core wave-functions have to be included explicitly. With this approximation the valence wave functions are substituted by pseudo-wave functions that do not present strong oscillations in the core region. In the case of potassium, a partial core correction (Louie et al. 1982) was used, since it was shown to be necessary for alkali metal elements (Hebenstreit and Scheffler 1992). The same correction was applied for the iron atoms. In atoms, iron and potassium, scalar relativistic effects were included. Calculations were restricted to the  $\Gamma$  point in the Brillouin zone, since previous work (Stich et al. 1996) found cell-size effects to be small. In all structures, all atoms and all cell parameters have been relaxed using the forces and the stress tensor by means of conjugated gradient minimizations. More details about the calculation conditions are reported elsewhere (Sainz-Díaz et al. 2002). Vibrational modes and frequencies were obtained from the force constant analysis calculated with the SIESTA program. The analysis of frequencies of the vibrational modes has been performed by means of the program package VIBRA (Soler et al. 2002). This work presents the main three vibrational modes of the OH groups: stretching  $\nu(\text{OH})$  bending in-plane  $\delta(\text{OH})$ , and bending out-of-plane  $\gamma(\text{OH})$ .

In the study of the crystal lattice of dioctahedral 2:1 phyllosilicates, a periodic model is designed with an octahedral layer joined to two tetrahedral layers and an interlayer space. Then our crystal model is composed by a unit cell of these minerals. This structure will represent all the mineral repeating  $n$  times by translational symmetry operations along the crystallography axis  $a$ ,  $b$  and  $c$ . This model (Fig. 1) contains the most relevant and closer features to study the effect of the isomorphous cation substitution in the octahedral sheet on the OH vibration frequencies.

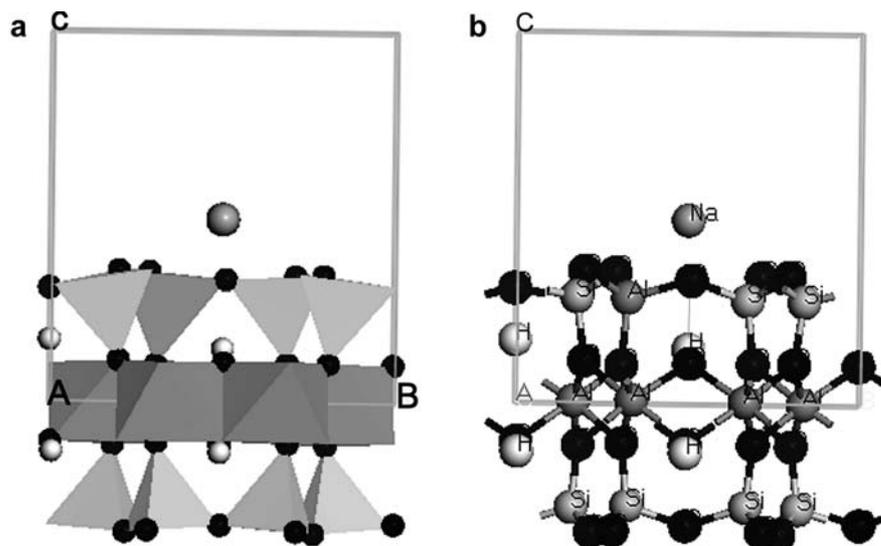
Different compositions are studied in this work (Table 1). This series tries to cover a wide range of tetrahedral, octahedral and interlayer (IC) charges, including pyrophyllite (no significant IC), smectites (low IC, mainly from octahedral sheet) and illites (medium IC, mainly from tetrahedral sheet). Different interlayer cations are included ( $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ ). Different cation substitutions of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  in the tetrahedral sheet and  $\text{Al}^{3+}$  by  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in the octahedra are considered. In this series, there are samples without tetrahedral charge, samples with a certain tetrahedral charge, samples without octahedral charge (end member of beidellite) and samples with high octahedral charge. Samples with a high  $\text{Fe}^{3+}$  content in the octahedral sheet are also included. All samples are in a dry state with no water molecule in the interlayer space.

The pyrophyllite experimental structural data were taken from X-ray diffraction studies (Lee and Guggenheim 1981). In the smectite/illite samples, no experimental atomic coordinate set was available. Nevertheless, the initial geometries were taken from the models proposed by Tsipursky and Drits (1984) based on oblique-texture electron diffraction studies of dioctahedral smectites. The optimized structures have been reported elsewhere (Sainz-Díaz et al. 2002).

## Results and discussion

Full geometry optimizations were done using unit cells (40–43 atoms). These calculations reproduce the experimental values of the main crystal lattice parameters of these clay minerals (Table 2, for more details see Sainz-Díaz et al. 2002). The exchange of  $\text{Na}^+$  by  $\text{K}^+$  as interlayer cation does not produce significant differences in the lattice geometry of these minerals. The calculated values of the  $a$  parameter match the experiment in pyrophyllite, although they are slightly lower than experimental values in illite/smectite sample. The presence of  $\text{Fe}^{3+}$  in the octahedral sheet produces a slight

**Fig. 1** Crystal structure of dioctahedral 2:1 phyllosilicates



**Table 1** Chemical composition of the clay samples studied. Structural formulae on the basis  $O_{20}(OH)_4$  (T tetrahedral; Oc octahedral)

| Structure         | Si <sup>4+</sup> (T) | Al <sup>3+</sup> (T) | Al <sup>3+</sup> (Oc) | Mg <sup>2+</sup> (Oc) | Fe <sup>3+</sup> (Oc) | Interlayer cation |
|-------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| Pyrophyllite      | 8                    |                      | 4                     |                       |                       |                   |
| Smec <sub>1</sub> | 7                    | 1                    | 4                     |                       |                       | Na <sup>+</sup>   |
| Smec <sub>2</sub> | 7                    | 1                    | 4                     |                       |                       | K <sup>+</sup>    |
| Smec <sub>3</sub> | 7                    | 1                    | 2                     |                       | 2                     | Na <sup>+</sup>   |
| Smec <sub>4</sub> | 7                    | 1                    | 2                     |                       | 2                     | K <sup>+</sup>    |
| Smec <sub>5</sub> | 8                    |                      | 2                     | 2                     |                       | 2K <sup>+</sup>   |
| Smec <sub>6</sub> | 8                    |                      | 3                     | 1                     |                       | K <sup>+</sup>    |
| Smec <sub>7</sub> | 8                    |                      | 2                     | 1                     | 1                     | K <sup>+</sup>    |
| Smec <sub>8</sub> | 7                    | 1                    | 3                     |                       | 1                     | K <sup>+</sup>    |

decrease in the  $b$ ,  $c$  and  $\beta$  parameters but within the experimental range. The samples with Mg<sup>2+</sup> in the octahedral sheet present higher M–O and M–OH bond lengths than in the rest of samples, due to the greater ionic radius of Mg<sup>2+</sup> than that of Al<sup>3+</sup>. However, samples with Fe<sup>3+</sup>, that has a similar ionic radius to Mg<sup>2+</sup>, do not present long M–O and M–OH bond lengths. Therefore, the negative charge generated by the Mg<sup>2+</sup> substitution in the surrounding O atoms should also play an important role in this phenomenon.

#### Geometry and interactions of the OH groups

The position of hydrogen atoms in the crystal is difficult to localize experimentally. In this work we analyze the spatial disposition of the OH bonds in the cage of surrounding O atoms, and their interactions in the crystal lattice of dioctahedral 2:1 phyllosilicates. The position of the H atom of the OH group depends on the electrostatic interactions with the surrounding O atoms and the interlayer cation. This H atom can form hydrogen bonds

**Table 2** Calculated and experimental lattice parameters of the clay samples studied (lengths and angles in degrees)

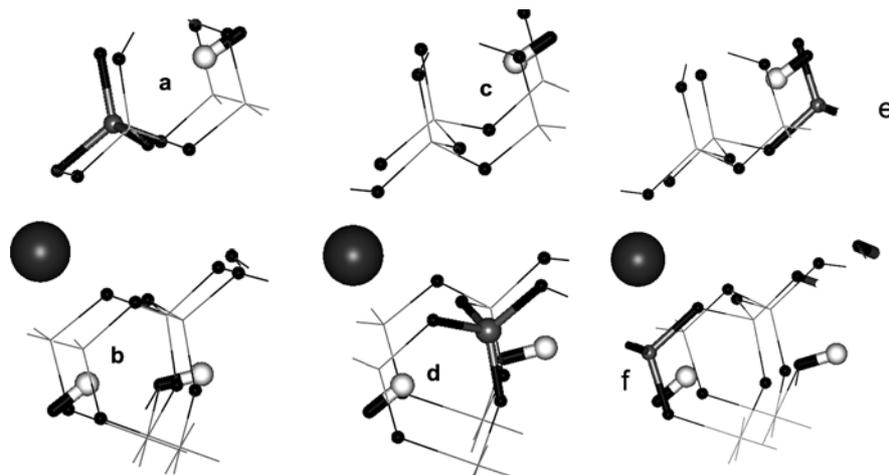
| Sample            | $a$         | $b$       | $c$         | $\beta$    | $d(O-H)^a$ | $d(M-O)^{a,b}$ |
|-------------------|-------------|-----------|-------------|------------|------------|----------------|
| Exp <sup>c</sup>  | 5.18        | 8.97–9.01 | 10.05–10.2  | 99.6–101.4 | 0.95       | 1.94           |
| Pyro <sup>d</sup> | 5.15 (5.16) | 8.98      | 9.21 (9.35) | 99.8       | 0.977      | 1.94 (1.90)    |
| Smec <sub>1</sub> | 5.12        | 9.06      | 10.10       | 101.2      | 0.979      | 1.96 (1.91)    |
| Smec <sub>2</sub> | 5.12        | 9.06      | 10.08       | 101.6      | 0.979      | 1.95 (1.91)    |
| Smec <sub>3</sub> | 5.14        | 9.01      | 10.01       | 101.9      | 0.991      | 1.95 (1.90)    |
| Smec <sub>4</sub> | 5.12        | 8.98      | 9.95        | 101.9      | 0.992      | 1.95 (1.89)    |
| Smec <sub>5</sub> | 5.16        | 9.08      | 10.05       | 100.9      | 0.981      | 2.02 (1.97)    |
| Smec <sub>6</sub> | 5.13        | 9.05      | 10.06       | 101.2      | 0.978      | 2.00 (1.95)    |
| Smec <sub>7</sub> | 5.11        | 8.98      | 9.89        | 101.4      | 0.986      | 1.96 (1.96)    |
| Smec <sub>8</sub> | 5.10        | 9.00      | 9.98        | 101.8      | 0.984      | 1.95 (1.92)    |

<sup>a</sup>Mean values

<sup>b</sup> $d(M-OH)$  values in brackets

<sup>c</sup>Experimental values of illite-smectites (Tsipursky and Drits 1984) and  $d(O-H)$  and  $d(M-O)$  bond lengths were taken from muscovite data (Guggenheim et al 1987).

<sup>d</sup>Pyrophyllite, experimental values are *in brackets* when they are different from the above row (Lee and Guggenheim 1981)



**Fig. 2a–f** Possible configurations of the OH groups in the crystal lattice of dioctahedral phyllosilicates. **a**  $(\text{OH})_{\emptyset, \text{Al}}$  with the Al in the tetrahedral that are in front of the OH. **b**  $(\text{OH})_{\text{IC}, \emptyset}$ . **c**  $(\text{OH})_{\emptyset, \emptyset}$ . **d**  $(\text{OH})_{\text{IC}, \text{Al}}$  with the Al in the tetrahedral that are in front of the OH. **e**  $(\text{OH})_{\emptyset, \text{Al}}$  with the Al in lateral tetrahedra. **f**  $(\text{OH})_{\text{IC}, \text{Al}}$  with the Al in lateral tetrahedra. White, black and grey circles represent H, O and tetrahedral Al atoms, respectively. The large ball represents the interlayer cation

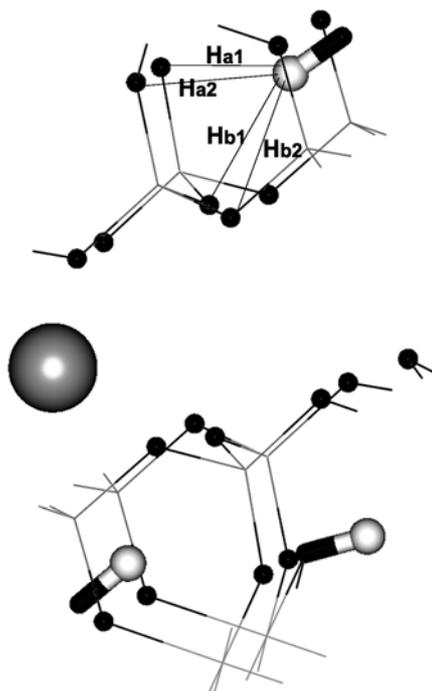
and weaker attractive electrostatic interactions with the basal and apical tetrahedral O atoms, and can also have electrostatic repulsion with the interlayer cation throughout the hexagonal tetrahedral cavity. All these interactions will also depend on the isomorphous cation substitutions in the tetrahedral and octahedral sheets, the interlayer cation and the distribution of all these cations with respect to these OH groups. Hence, different orientations of the OH groups can be found in a phyllosilicate layer for a certain cation composition. This was observed experimentally in trioctahedral clays (saponites) by means of Raman spectroscopy (Pelletier et al. 2003).

In these crystalline systems, we have four OH groups per unit cell. In pyrophyllite all the OH groups are equivalent because there is no cation substitution and no interlayer cation. However, in most illite smectites these OH groups are not equivalent at all, because there are hexagonal tetrahedral cavities with or without IC, and the tetrahedral Al atom can be closed up or far away to the OH groups. This means that in some models the tetrahedral cation substitution is one Al cation per unit cell that will be in only one tetrahedral sheet. Therefore, some OH groups will be oriented towards the tetrahedral sheet with the Al substitution  $[(\text{OH})_{x, \text{Al}}]$  or towards another tetrahedral sheet  $[(\text{OH})_{x, \emptyset}]$ . Besides, taking into account the position related to the IC, we have to define these OH groups as: those located in the cavity with interlayer cation (IC)  $[(\text{OH})_{\text{IC}, y}]$  and that can be close or not to the tetrahedral Al,  $^{\text{IV}}\text{Al}$ , cation  $[(\text{OH})_{\text{IC}, \text{Al}}$  and  $(\text{OH})_{\text{IC}, \emptyset}$ , respectively], and those that are not located in the cavity with interlayer cation  $[(\text{OH})_{\emptyset, y}]$  and that can be close or not to the tetrahedral Al cation  $[(\text{OH})_{\emptyset, \text{Al}}$  and  $(\text{OH})_{\emptyset, \emptyset}$ , respectively] (Fig. 2). In the cases where

there are isomorphous cation substitutions in the octahedral sheet, the relative distribution of cations can also alter the equivalence of these OH groups. Besides, the effect of the  $^{\text{IV}}\text{Al}$  is different if it is in the tetrahedra that are in front of the OH or in the lateral tetrahedra, that is, the  $^{\text{IV}}\text{Al}$  can be as a first or a third neighbour of the O atom that is in front of the OH group, respectively (Fig. 2e and f).

We can define some geometrical features in order to describe the OH geometry, such as the OH bond length, the orientation angle ( $\rho$ ) of the OH bond with respect to the (001) plane and the H...O non-bonding distances between the H atoms and the tetrahedral O atoms. Different H...O non-bonding distances can be defined: (1)  $\text{H}_{\text{b1}}$ , that with the O atom that is in front of it and OH...O is contained in a perpendicular plane to the (001) plane; (2)  $\text{H}_{\text{b2}}$  and  $\text{H}_{\text{b3}}$ , that with the basal O atoms that are vicinal to the former one of  $\text{H}_{\text{b1}}$ ; (3)  $\text{H}_{\text{a1}}$  and  $\text{H}_{\text{a2}}$ , that with the apical O atoms of the tetrahedra that are approximately in front of it; and (4)  $\text{H}_{\text{a3}}$  and  $\text{H}_{\text{a4}}$ , that with the apical O atoms that are aside to the H atom and belong to the tetrahedra that vicinal to previous ones (Fig. 3).

The main geometrical features of the OH groups for the fully optimized crystal structures are described in Table 3, including the orientation angle ( $\rho$ ), the OH bond length and the main distances between the hydrogen and the surrounding tetrahedral O atoms. In general, the OH bond length in smectites and illites is higher than in pyrophyllite. The presence of interlayer charge from tetrahedral or octahedral sheet increases the negative charge of the tetrahedral O atoms, increasing the attractive interactions between these oxygens and the hydrogen atoms, and hence it produces an enlargement of the OH bond. Sometimes this effect is quenched by the electrostatic repulsion between the interlayer cation and the hydrogen atom present in the same hexagonal cavity [ $d(\text{OH})_{\text{IC}, \text{Al}} < d(\text{OH})_{\emptyset, \text{Al}}$ , in  $\text{Smec}_1$  and  $\text{Smec}_2$ ]. In the  $(\text{OH})_{x, \text{Al}}$  groups, the tetrahedral Al cation can occupy a position that is in front of the H atom and the attractive effect of the tetrahedral oxygens that are in front of the H atom will be higher ( $\text{H}_{\text{b1}}$ ,  $\text{H}_{\text{a1}}$  and  $\text{H}_{\text{a2}}$ ) in



**Fig. 3** Non-bonding H...O distances between the H atom and the tetrahedral oxygens. *White and black circles represent H and O atoms, respectively*

the O–H bond direction. However, this tetrahedral Al can also occupy a position that is aside of the OH group. In this case, the attractive effect on the H atom does not produce an enlargement of the OH bond, because the non-linear bifurcated hydrogen bonds present a lower strength following the cosine rule (Kerns and Allen

1978) and these interactions are not in the same direction of the O–H bond. However, this (OH)<sub>IC,Al</sub> bond is also shorter than those OH groups without surrounding Al<sup>IV</sup> cation,  $d(\text{OH})_{\text{IC,Al}} < d(\text{OH})_{\text{IC},\emptyset}$ . Probably electrostatic interactions of this H atom with the lateral tetrahedral O atoms will be higher (H<sub>b2</sub>, H<sub>b3</sub>, H<sub>a3</sub> and H<sub>a4</sub>) and hence a slight shortening of the OH bond is observed (Table 3;  $d(\text{OH})_{\text{IC,Al}} = 0.977\text{--}0.978$  Å in Smec<sub>1</sub> and Smec<sub>2</sub>).

The exchange between Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> as interlayer cations does not produce significant variations in the geometry of the OH groups. The presence of Fe<sup>3+</sup> cations in the octahedral sheet produces an enlargement of the OH bond length, following a linear relationship ( $R = 0.9998$ ; Fig. 4). This enlargement could come from the larger electronegativity of Fe<sup>3+</sup> with respect to Al and Mg, attracting more electrons to it. The higher overlapping between the oxygen orbital and the Fe *d* orbital decreases the electron density in the OH group and the OH bond will be weaker, increasing the OH bond length.

In general, the  $\rho(\text{OH})$  angle in pyrophyllite is higher than the average value in the other samples, due to the lack of repulsion with an IC. In the rest of the samples, the OH oriented to the hexagonal tetrahedral cavity with IC adopts a more parallel disposition with a lower  $\rho(\text{OH})$  than those that are in the cavity of tetrahedra without interlayer cation [ $\rho(\text{OH})_{\text{IC},*} < \rho(\text{OH})_{\emptyset,*}$ ]. This effect is extremely significant in samples with Fe<sup>3+</sup> in the octahedral sheet, probably due to the longer  $d(\text{OH})$  bond length in these samples. When the interlayer charge is high and coming only from the octahedral sheet, the effect of this charge is high and the effect of the

**Table 3** Main geometrical features of the OH groups in the crystal structures optimized (distances in Å, and angles in degrees)<sup>a</sup>

| Structure                              | $d(\text{OH})_{x,\text{Al}}$ | $d(\text{OH})_{x,\emptyset}$ | $\rho(\text{OH})_{x,\text{Al}}$ | $\rho(\text{OH})_{x,\emptyset}$ | (H <sub>b1</sub> ) <sub>x,\text{Al}</sub> | (H <sub>b1</sub> ) <sub>x,\emptyset</sub> | (H <sub>a1</sub> ) <sub>x,\text{Al}</sub> | (H <sub>a1</sub> ) <sub>x,\emptyset</sub> | (H <sub>a2</sub> ) <sub>x,\text{Al}</sub> | (H <sub>a2</sub> ) <sub>x,\emptyset</sub> |
|----------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Pyrophyllite                           |                              | 0.977                        |                                 | 33.0                            |                                           | 2.10 (166.4) <sup>b</sup>                 |                                           | 2.76                                      |                                           | 2.86                                      |
| Smec <sub>1</sub> (OH) <sub>IC,y</sub> | 0.977 <sup>c</sup>           | 0.982                        | 24.8                            | 2.3                             | 2.17 (152.6) <sup>b</sup>                 | 2.66 (123.6) <sup>b</sup>                 | 2.58                                      | 2.47                                      | 2.65                                      | 2.42                                      |
| (OH) <sub>∅,y</sub>                    | 0.983 <sup>d</sup>           | 0.981                        | 37.9                            | 9.5                             | 2.05 (172.3) <sup>b</sup>                 | 2.46 (135.7) <sup>b</sup>                 | 2.82                                      | 2.57                                      | 2.83                                      | 2.58                                      |
| Smec <sub>2</sub> (OH) <sub>IC,y</sub> | 0.978 <sup>c</sup>           | 0.983                        | 24.0                            | 2.3                             | 2.20 (151.6) <sup>b</sup>                 | 2.67 (124.1) <sup>b</sup>                 | 2.57                                      | 2.44                                      | 2.64                                      | 2.47                                      |
| (OH) <sub>∅,y</sub>                    | 0.983 <sup>d</sup>           | 0.981                        | 38.1                            | 9.9                             | 2.07 (172.5) <sup>b</sup>                 | 2.47 (136.6) <sup>b</sup>                 | 2.82                                      | 2.59                                      | 2.84                                      | 2.59                                      |
| Smec <sub>3</sub> (OH) <sub>IC,y</sub> | 0.991 <sup>c,e</sup>         | 0.991 <sup>e</sup>           | 3.2                             | −5.6                            | 2.66                                      | 2.78                                      | 2.42                                      | 2.37                                      | 2.42                                      | 2.39                                      |
| (OH) <sub>∅,y</sub>                    | 0.985 <sup>d,f</sup>         | 0.980 <sup>f</sup>           | 40.8                            | 13.4                            | 2.05                                      | 2.40                                      | 2.89                                      | 2.60                                      | 2.90                                      | 2.62                                      |
| Smec <sub>4</sub> (OH) <sub>IC,y</sub> | 0.993 <sup>c,e</sup>         | 0.992 <sup>e</sup>           | −2.4                            | −7.3                            | 2.64                                      | 2.78                                      | 2.39                                      | 2.34                                      | 2.39                                      | 2.36                                      |
| (OH) <sub>∅,y</sub>                    | 0.985 <sup>d,f</sup>         | 0.983 <sup>f</sup>           | 40.8                            | 2.0                             | 2.05                                      | 2.54                                      | 2.85                                      | 2.48                                      | 2.86                                      | 2.49                                      |
| Smec <sub>5</sub> (OH) <sub>IC,y</sub> |                              | 0.980 <sup>g</sup>           |                                 | 7.5 <sup>g</sup>                |                                           | 2.74                                      |                                           | 2.71                                      |                                           | 2.74                                      |
|                                        |                              |                              |                                 | −1.3 <sup>f</sup>               |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           |
| Smec <sub>6</sub> (OH) <sub>IC,y</sub> |                              | 0.979 <sup>h</sup>           |                                 | 3.7                             |                                           | 2.55                                      |                                           | 2.38                                      |                                           | 2.46                                      |
| (OH) <sub>∅,y</sub>                    |                              | 0.983 <sup>f</sup>           |                                 | 2.5                             |                                           | 2.58                                      |                                           | 2.40                                      |                                           | 2.43                                      |
| Smec <sub>7</sub> (OH) <sub>IC,y</sub> |                              | 0.987 <sup>i</sup>           |                                 | −7.7                            |                                           | 2.68                                      |                                           | 2.27                                      |                                           | 2.41                                      |
| (OH) <sub>∅,y</sub>                    |                              | 0.982 <sup>f</sup>           |                                 | 3.2                             |                                           | 2.55                                      |                                           | 2.41                                      |                                           | 2.36                                      |
| Smec <sub>8</sub> (OH) <sub>IC,y</sub> | 0.984 <sup>c,j</sup>         | 0.986 <sup>l</sup>           | 7.6                             | −4.6                            | 2.38                                      | 2.70                                      | 2.47                                      | 2.33                                      | 2.39                                      | 2.46                                      |
| (OH) <sub>∅,y</sub>                    | 0.983 <sup>d,f</sup>         | 0.981 <sup>f</sup>           | 39.1                            | 7.2                             | 2.07                                      | 2.45                                      | 2.80                                      | 2.52                                      | 2.83                                      | 2.56                                      |

<sup>a</sup>*x* and *y* are variables that have the values, IC or ∅, and Al or ∅, respectively. IC and Al characterize the OH group that is close to the interlayer cation, and to the tetrahedral Al cation, respectively. ∅ represents the lack of the presence of Al or IC close to the OH group

<sup>b</sup>OH...O angle

<sup>c</sup>Al<sup>IV</sup> as a third neighbour of the tetrahedral O atom that is in front of the OH group

<sup>d</sup>Al<sup>IV</sup> as a first neighbour of the tetrahedral O atom that is in front of the OH group

<sup>e</sup>FeOHFe group

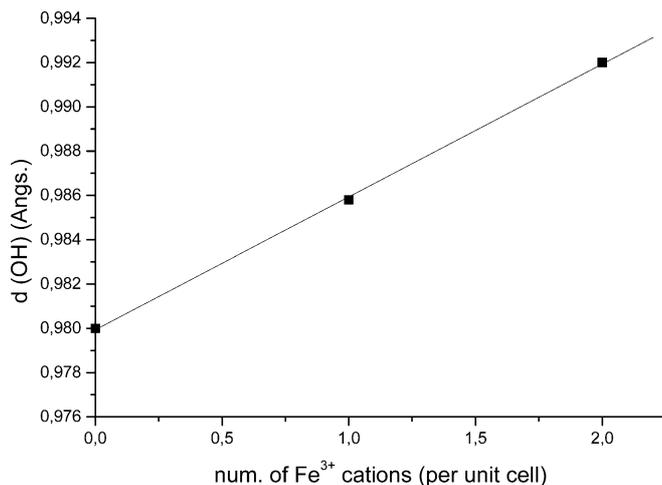
<sup>f</sup>AlOHAl group

<sup>g</sup>MgOHMg group

<sup>h</sup>AlOHMg group

<sup>i</sup>FeOHMg group

<sup>j</sup>FeOHAl group



**Fig. 4** Effect of the presence of Fe<sup>3+</sup> cations on the OH bond length

interlayer cation is low and hence the  $\rho(\text{OH})$  angle is not so low [ $\rho(\text{MgOHMg})_{\text{IC},\emptyset} = 7.5^\circ$  in *Smec*<sub>5</sub>]. In all cases, the presence of tetrahedral aluminium produces a significant increase of  $\rho(\text{OH})$  [ $\rho(\text{OH})_{\text{Al}} >> \rho(\text{OH})_{\emptyset}$ ]. The isomorphous substitution of Si<sup>4+</sup> by Al<sup>3+</sup> produces an excess of negative charge on the tetrahedral O atoms, increasing the attractive interactions of these O atoms with the hydrogen atoms, and hence increasing  $\rho(\text{OH})$ . In general, the hydroxyl groups are oriented more parallel to the 001 plane than in trioctahedral clays. These results are consistent with those obtained recently from ab initio molecular dynamics simulations of hydrated montmorillonites (Boek and Sprik 2003).

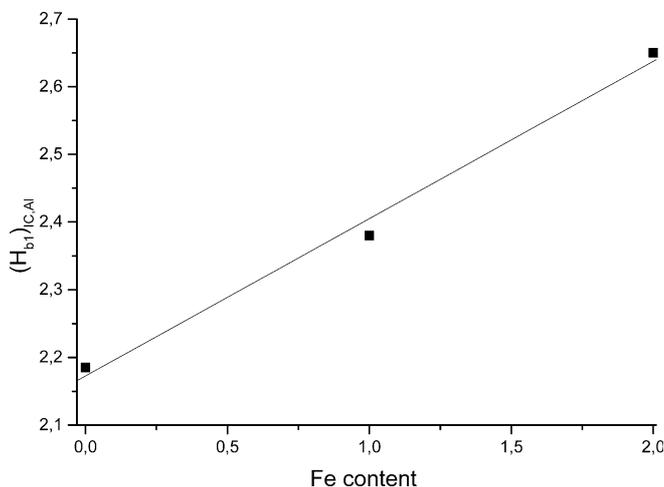
The presence of the tetrahedral Al increases the strength of the interaction of the H atoms with the tetrahedral O atoms. This distance,  $H_{b1}$ , is shorter with no interlayer cation close to the H atom [ $(H_{b1})_{\emptyset,\text{Al}}$ ] than with interlayer cation [ $(H_{b1})_{\text{IC},\text{Al}}$ ]. The repulsion between the H atom and the interlayer cation slightly decreases the O...H interaction. Besides, in the  $(\text{OH})_{\emptyset,\text{Al}}$  group, the <sup>IV</sup>Al is in the tetrahedra that are in front of this OH group and the effect of this <sup>IV</sup>Al will be higher than in the  $(\text{OH})_{\text{IC},\text{Al}}$  group where the <sup>IV</sup>Al is in the lateral tetrahedra, increasing the strength of the H bond and decreasing the value of  $(H_{b1})_{\emptyset,\text{Al}}$ . However, the differences in  $H_{b1}$  do not explain the low value of  $d(\text{OH})_{\text{IC},\text{Al}}$  bond length, especially if we compare it with the OH groups that have no <sup>IV</sup>Al. These OH groups undergo attractive interactions coming from basal and apical O atoms and repulsive interactions with interlayer cations; all these interactions should be taken into account to bring the OH groups to different positions. In  $(\text{OH})_{\text{IC},\text{Al}}$  the high value of  $\rho(\text{OH})$  indicates that the interaction is controlled by the basal tetrahedral O atoms. In this case, these lateral O atoms will have more charge due to the <sup>IV</sup>Al presence and the interactions with the OH group will be higher than with the O atoms that are in front of the OH group. In both cases with <sup>IV</sup>Al,  $(\text{OH})_{\text{IC},\text{Al}}$ , the  $H_{b1}$  distance is 0.4–0.5 Å shorter than that in the

$(\text{OH})_{\emptyset,\text{Al}}$  groups. The low values of  $\rho(\text{OH})$  in  $(\text{OH})_{\emptyset,\text{Al}}$  groups indicates that the interactions are mainly controlled by the  $H_{ai}$  distances. Nonetheless, the variation of  $\rho$  by rotation of the OH group does not justify the differences in the non-bonding H...O distances. It means that this OH group is not in a fixed position and can be displaced slightly within the flexible MOHM system.

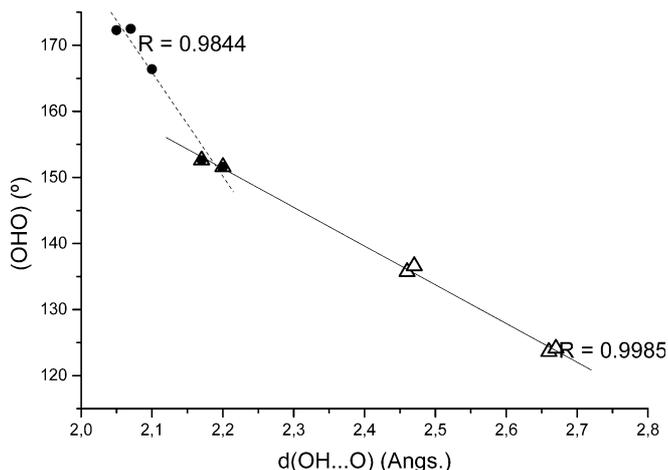
This effect is especially high in samples with octahedral Fe<sup>3+</sup> (*Smec*<sub>3</sub>, *Smec*<sub>4</sub> and *Smec*<sub>8</sub>), where the  $(H_{b1})_{\text{IC},\text{Al}}$  is much higher than  $(H_{b1})_{\emptyset,\text{Al}}$ . A linear relationship is observed between the Fe content per unit cell and the  $(H_{b1})_{\text{IC},\text{Al}}$  distance ( $R = 0.9957$ ), whereas no effect is observed in the rest of the  $H_{b1}$  distances (Fig. 5). In this case, the high length of the OH bond is not due to higher interactions with the tetrahedral O atoms, but due to the electronic structure of the FeOHFe system. This non-bonding distance is directly related with the  $\rho(\text{OH})$  angle. The higher  $\rho(\text{OH})$  is, the shorter  $H_{b1}$ .

A linear relationship is observed between the  $H_{b1}$  and the OH...O angle values. However, this relationship is different for long O...H distances than for short O...H distances. In both cases there is a linear correlation, but for short O...H distances the effect of the OH...O angle is higher than for weaker non-bonding O...H interactions, showing two different slopes (Fig. 6). The hydrogen bond strength is inversely proportional to the distance between the two electronegative cations (O...OH), and directly proportional to the cosine of the OHO angle (deviation of the linearity, maximum value at OHO = 180°) (Kerns and Allen 1978). Hence, both geometrical features should give information about the strength of the hydrogen bond involved. Therefore, the two different slopes found in the linear relationships of Fig. 6 indicate two different strength levels of the hydrogen bonds in these clay crystal lattices.

The  $H_{ai}$  distances follow the opposite tendency that  $H_{b1}$ . The smaller is  $H_{b1}$ , the larger is  $H_{ai}$ . Analogously, the lower is  $\rho(\text{OH})$ , the shorter is  $H_{ai}$ . The octahedral



**Fig. 5** Relationship between the number of Fe<sup>3+</sup> cations per unit cell and the  $(H_{b1})_{\text{IC},\text{Al}}$  non-bonding O...HO distances (in Å)



**Fig. 6** Correlations between the non-bonding O...HO distances (in Å) and the OHO angle of this interaction (in degrees)

charge produces an increase of the negative charge in the apical O atoms increasing the strength of the interaction of these O atoms with the H atoms, and hence decreasing  $H_{ai}$  (Fig. 3). So, in Smec<sub>5</sub>  $H_{b1}$  and  $H_{ai}$  are similar and  $H_{ai} < H_{b1}$  in Smec<sub>6</sub> and Smec<sub>7</sub> samples, due to the low value of  $\rho(\text{OH})$ . In general, the  $H_{b2}$  and  $H_{b3}$  distances are larger than former H...O distances and they are in the range 2.8–3.2 Å. In all cases, the OH...O angle is larger in the  $H_{b1}$  interactions than in  $H_{ai}$  and  $H_{b2}$ ,  $H_{b3}$ .

From this study, we can conclude that the OH groups are not controlled only by the H bond interactions with the  $H_{b1}$  distances, but they are inside a cage surrounded by tetrahedral O atoms. Hence, the interactions of all of these O atoms should be taken into account to explore the properties of the OH groups.

### Vibrations of OH groups

Although most papers of quantum-mechanical investigations on vibration frequencies applied scaling factors

due to the limitations of the Hartree–Fock approach, non-scaled frequencies were used in the most part of the result discussion in this work. The calculated frequencies of the stretching and bending vibration modes of the OH groups are presented along with experimental data in Table 4. Only in this table, the calculated frequencies were scaled for a better understanding in the comparison between calculated and experimental values. Previous authors have found that these corrections are slightly different for high-frequency modes that for low-frequency modes and a dual scaling should be applied to compare with experimental values (Halls et al. 2001). Hence, we use a scaled factor of 1.01 for the stretching frequency  $\nu(\text{OH})$  ( $> 1800 \text{ cm}^{-1}$ ), and a scaled factor of 0.90 for the bending  $\delta(\text{OH})$  and  $\gamma(\text{OH})$  vibrations ( $< 1800 \text{ cm}^{-1}$ ).

Only the atoms of the OH groups participate in the atomic displacements (eigenmodes) of the normal coordinate for  $\nu(\text{OH})$  vibrations. This means that there is no participation of motions of other atoms in the crystal lattice during this vibration mode. Besides, each type of OH, classified in Table 3, participates independently in a different  $\nu(\text{OH})$  vibrational normal mode although small contributions of the atomic motions of different OH have been detected in the normal modes of each OH vibration. The analysis of the bending vibration modes of these OH groups presents a main contribution of these OH groups but some small participation of displacements of other atoms was detected, being higher than in the stretching mode.

In pyrophyllite, without octahedral and tetrahedral cation substitutions, the calculated frequency of the stretching vibration,  $\nu(\text{OH})$ , is at  $3676 \text{ cm}^{-1}$ , matching the experimental values ( $3675 \text{ cm}^{-1}$ , Besson and Drits 1997). The calculated bending-in-plane frequency  $\delta(\text{OH})$  is at 874, 866  $\text{cm}^{-1}$ . Although no experimental data of this vibration were found for pyrophyllite, this calculated value is close to the experimental frequency  $\delta(\text{AlOHAl})$  reported for smectites ( $915 \text{ cm}^{-1}$ ; Cuadros and Altaner 1998). The calculated out-of-plane bending  $\gamma(\text{OH})$  appears at  $452 \text{ cm}^{-1}$ , close to the frequency

**Table 4** Experimental and scaled calculated frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of the OH group vibration in smectites and illites

| Structure                                                | $\nu(\text{OH})$ |                                             | $\delta(\text{OH})$ |                                     | $\gamma(\text{OH})$<br>Calc |
|----------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
|                                                          | Calc             | Exp                                         | Calc                | Exp                                 |                             |
| Pyrophyllite (AlOHAl)                                    | 3676             | 3675 <sup>a</sup>                           | 874, 866            | 915 <sup>b</sup>                    | 452                         |
| Smec <sub>1</sub> (AlOHAl)                               | 3654, 3716       | 3630, 3680 <sup>b</sup> , 3675 <sup>a</sup> | 910, 877            | 915 <sup>c</sup> , 914 <sup>d</sup> | 653                         |
| Smec <sub>2</sub> (AlOHAl)                               | 3628, 3714       | 3630, 3680 <sup>b</sup>                     | 915                 | 915 <sup>c</sup> , 914 <sup>d</sup> | 576, 615                    |
| Smec <sub>3</sub> (Fe <sup>3+</sup> OHFe <sup>3+</sup> ) | 3453, 3465       | 3505 <sup>e</sup>                           | 834, 895            | 820 <sup>f</sup>                    | 663                         |
| Smec <sub>4</sub> (Fe <sup>3+</sup> OHFe <sup>3+</sup> ) | 3427, 3445       | 3505 <sup>e</sup>                           | 833, 894            | 820 <sup>f</sup>                    | 639                         |
| Smec <sub>5</sub> (MgOHMg)                               | 3693, 3703       | 3700 <sup>d</sup> , 3667, 3720 <sup>g</sup> | 644                 | 669 <sup>d</sup>                    | 545                         |
| Smec <sub>6</sub> (AlOHMg)                               | 3675, 3708       | 3682 <sup>a</sup>                           | 752, 732            | 820–796 <sup>h</sup>                | 564, 623                    |
| Smec <sub>7</sub> (FeOHMg)                               | 3548             | 3543 <sup>e</sup>                           | 832                 | 785 <sup>f</sup>                    | 574                         |
| Smec <sub>8</sub> (AlOHFe)                               | 3554, 3545       | 3573 <sup>e</sup>                           | 834                 | 846 <sup>f</sup>                    | 600                         |

<sup>a</sup>In montmorillonite (Bishop et al. 1994)

<sup>b</sup>Environment of pyrophyllite in illites (Besson and Drits 1997)

<sup>c</sup>Smectite/illite (Cuadros and Altaner 1998)

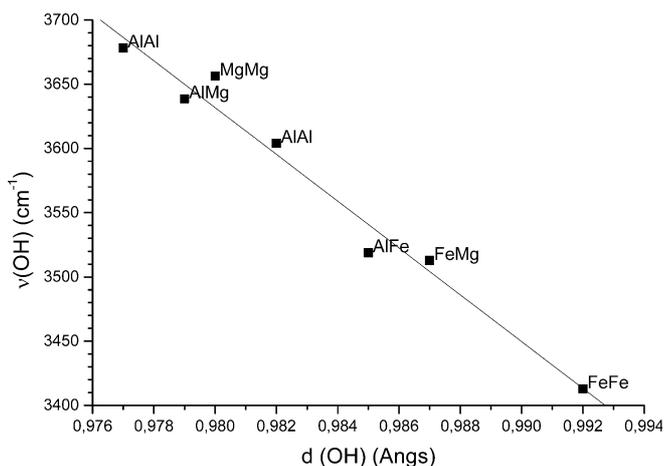
<sup>d</sup>Farmer (1974)

<sup>e</sup>Environment of micas in illites (Besson and Drits 1997)

<sup>f</sup>In nontronite (Goodman et al 1976)

<sup>g</sup>In saponites (Pelletier et al 2003)

<sup>h</sup>van der Marel and Beutelspacher (1976)

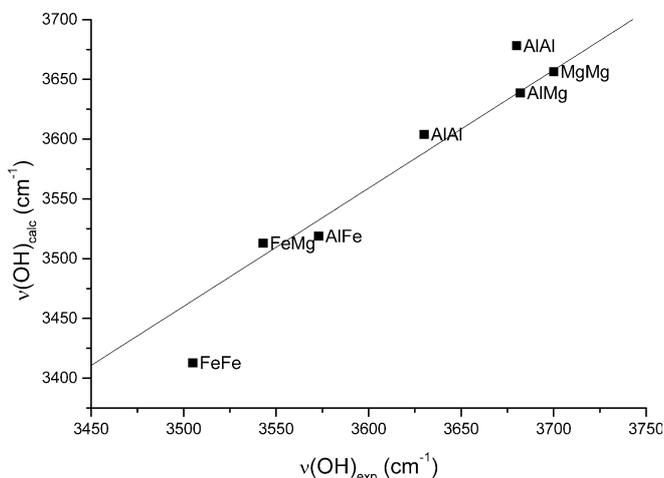


**Fig. 7** Relationship between the O–H bond length (in Å) and the non-scaled calculated  $\nu(\text{OH})$  frequency (in  $\text{cm}^{-1}$ )

obtained from ab initio calculations on clusters related with these minerals ( $449 \text{ cm}^{-1}$ ; Sainz-Díaz et al. 2000). These results reinforce the validation of this theoretical approach as a useful tool for experimentalists to predict the assignments of the vibrations of OH groups.

In illite/smectite samples, a good linear correlation ( $R = 0.9870$ , Fig. 7) between the O–H bond lengths  $d(\text{OH})$  and non-scaled theoretical  $\nu(\text{OH})$  frequencies was found for all samples. The shorter  $d(\text{OH})$ , the higher is the  $\nu(\text{OH})$  frequency. This is consistent with previous quantum-mechanical calculations on cluster models representing the octahedral sheet of these minerals (Kubicki and Aplitz 1998; Sainz-Díaz et al. 2000).

The effect of the isomorphous substitution of octahedral cations on the calculated  $\nu(\text{OH})$  frequencies is similar to the experimental behaviour in all cases. A linear relationship ( $R = 0.9730$ ) between the non-scaled calculated values  $\nu(\text{OH})$  and the experimental data was found in these samples with different cation substitution (Fig. 8). The fitting line intersects in the origin and



**Fig. 8** Effect of the cation substitution on the  $\nu(\text{OH})$  frequency. Relationship between experimental and non-scaled calculated values (in  $\text{cm}^{-1}$ )

presents a slope close to 1 ( $m = 0.99$ ), indicating a good agreement between the theoretical and experimental values. Previous quantum-mechanical calculations on cluster models yielded a similar conclusion (Timón et al. 2003), where the agreement between theoretical and experimental  $\nu(\text{OH})$  frequencies was not so good as that in the present work, because the interlayer and tetrahedral cations were not included simultaneously in the cluster models. Therefore, it is necessary to take into account the environment of the whole crystal lattice around these OH groups to investigate properly the vibration properties, including the presence of the interlayer cations and tetrahedral sheet.

The effect of the exchange of interlayer cations  $\text{Na}^+$  by  $\text{K}^+$  on the frequencies is small (less than  $26 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{smec}_1$  versus  $\text{smec}_2$  and  $\text{smec}_3$  versus  $\text{smec}_4$ ). The samples with  $\text{K}^+$  present  $\nu(\text{OH})$  at slightly lower frequencies than the samples with  $\text{Na}^+$ . This is consistent with the OH bond length, that is slightly longer in samples with  $\text{K}^+$  than in samples with  $\text{Na}^+$  (Table 3). This effect is not significant for  $\delta(\text{OH})$  frequency. However, this effect is important for  $\gamma(\text{OH})$ , because the H atom is approaching the interlayer cation during the atomic displacement of this vibration mode. This explanation also justifies the significant difference in the  $\gamma(\text{OH})$  frequency of  $\text{AlOHAl}$  groups for illites and smectites with respect to that in pyrophyllite, where no interlayer cation is present.

In the samples with only  $\text{AlOHAl}$  moieties, two groups of frequencies for  $\nu(\text{OH})$  are detected at  $3628\text{--}3654$  and  $3714\text{--}3716 \text{ cm}^{-1}$ . This is consistent with the two levels of OH bond length detected. The lowest frequency corresponds to the OH groups with the longest OH bond length [ $d(\text{OH})_{\emptyset, \text{Al}}$ ,  $d(\text{OH})_{\emptyset, \emptyset}$ ,  $d(\text{OH})_{\text{IC}, \emptyset} = 0.981\text{--}0.983 \text{ Å}$ ]. The highest frequency corresponds to the  $(\text{OH})_{\text{IC}, \text{Al}}$  group that has the shortest OH bond length [ $d(\text{OH})_{\text{IC}, \text{Al}} = 0.977 \text{ Å}$ ] (Table 3). Similar difference in  $\nu(\text{OH})$  frequency ( $\text{MgOHMg}$ ) was detected experimentally in saponites (trioctahedral 2:1 phyllosilicate with only tetrahedral charge) due to the presence of  $^{\text{IV}}\text{Al}$  (Pelletier et al. 2003). In this  $(\text{OH})_{\text{IC}, \text{Al}}$  group, the  $^{\text{IV}}\text{Al}$  is not in the tetrahedra that are in front of the OH group but it is in the tetrahedra that are aside of the OH group, and the H bond interaction  $H_{b1}$  will be weaker. Nevertheless, this interaction is still significant observing the low value of  $(H_{b1})_{\text{IC}, \text{Al}} = 2.17 \text{ Å}$ . Therefore, other interactions must be considered to justify this short  $d(\text{OH})$  bond length, such as the electrostatic interactions with the aside basal tetrahedral O atoms. However, this  $d(\text{OH})_{\text{IC}, \text{Al}}$  is similar to the  $d(\text{OH})$  in pyrophyllite and the  $\nu(\text{OH})$  frequency is different. The presence of  $^{\text{IV}}\text{Al}$  increases the electrostatic interactions of the tetrahedral O atoms with the OH group. However, in this  $(\text{OH})_{\text{IC}, \text{Al}}$  group these interactions are not in the same direction of the atomic motions during the normal mode of  $\nu(\text{OH})$  and hence this vibration will need a higher energy and then a higher frequency. This high  $\nu(\text{OH})$  frequency for  $\text{AlOHAl}$  group has not been detected experimentally in smectites and illites due to the

low proportion of  $^{IV}Al$ , and the population of this  $(OH)_{IC,Al}$  type for  $AlOHAl$  group is very low. The calculated bending-in-plane frequency  $\delta(OH)$  in  $Smec_2$  appears at  $915\text{ cm}^{-1}$ , matching the experimental  $\delta(AlOHAl)$  frequency reported for smectites ( $915\text{ cm}^{-1}$ ; Cuadros and Altaner 1998). In the  $Smec_1$  sample this  $\delta(OH)$  vibration appears at slightly lower frequency with two bands, due to the participation of other atoms of the lattice structure in the atomic motions of the vibration normal mode. The calculated out-of-plane bending  $\gamma(OH)$  appears at higher frequencies than in pyrophyllite due to the presence of the tetrahedral substitution of  $^{IV}Al$ . The atomic motions of the OH atoms during this vibration mode are controlled by the interactions of the hydroxyl group with the tetrahedral O atoms. The presence of  $^{IV}Al$  increases the energy of this vibration mode presenting a higher frequency. The difference in  $\gamma(OH)$  frequency between  $Smec_1$  and  $Smec_2$  is due to a higher contribution of other atoms of crystal lattice to the atomic motions of this vibration normal mode in  $Smec_2$  than in  $Smec_1$ .

In samples with  $FeOHFe$  groups, two  $\nu(OH)$  frequencies are detected although they are very close each other. They are the lowest values of all samples, independently of the tetrahedral cation substitution. In this case, two OH groups with different environment are detected, although both have similar OH bond lengths. Nevertheless, a slight difference is detected in the non-bonding  $O\dots H$  distances. So, in the  $Smec_4$  sample (with  $K^+$  as interlayer cation), the lowest  $\nu(FeOHFe)$  frequency corresponds to the  $(OH)_{IC,Al}$  group [ $d(OH)_{IC,Al} = 0.993\text{ \AA}$ ,  $(H_{b1})_{IC,Al} = 2.64\text{ \AA}$ ], and the highest frequency to the  $(OH)_{IC,\emptyset}$  group [ $d(OH)_{IC,\emptyset} = 0.992\text{ \AA}$ ,  $(H_{b1})_{IC,\emptyset} = 2.78\text{ \AA}$ ]. However, in the  $Smec_3$  sample with  $Na^+$  as interlayer cation, both OH groups present identical  $d(OH)$  bond length. Analyzing the atomic motions in the vibration mode, a coupling of the vibration of both OH groups to each other is detected and both frequencies are from both  $FeOHFe$  groups, corresponding the low and high frequency to the asymmetric and symmetric  $\nu(FeOHFe)$  vibration modes, respectively. The  $\delta(OH)$  vibration presents two frequencies for the  $FeOHFe$  groups. In this case, the assignment to the OH is the opposite to  $\nu(OH)$ . The lowest  $\delta(FeOHFe)$  frequency corresponds to the  $(OH)_{IC,\emptyset}$  group, and the highest  $\delta(FeOHFe)$  frequency corresponds to the  $(OH)_{IC,Al}$ . Both calculated frequencies are higher than those experimentally assigned in nontronites (Goodman et al. 1976). The  $\gamma(OH)$  vibration presents only one band for the  $FeOHFe$  groups at higher frequency than pyrophyllite, again due to the presence of  $^{IV}Al$ , as found above in  $AlOHAl$  groups.

Two  $\nu(MgOHMg)$  frequencies are detected from calculations. These frequencies correspond to the coupling of the  $\nu(OH)$  vibration modes that can be symmetric or asymmetric. Then, the values appeared at  $3703$  and  $3693\text{ cm}^{-1}$  that, taking into account the analysis of atomic motions in the vibration mode, are assigned to

the asymmetric and symmetric  $\nu(MgOHMg)$  vibrations, respectively. This is consistent with the existence of only one environment of these  $MgOHMg$  groups in  $Smec_5$  (Table 3), because there is no tetrahedral Al and all tetrahedral holes are occupied by interlayer cations. Only one  $\delta(OH)$  band is detected at a frequency similar to that of the experimental value reported for this  $MgOHMg$  group (Farmer 1974). Also only one  $\gamma(OH)$  band was found for this  $MgOHMg$  group.

A similar behaviour was found in the  $\nu(AlOHMg)$  frequencies in  $Smec_6$ , where two values were detected at  $3675$  and  $3708\text{ cm}^{-1}$ , and only one environment of these  $AlOHMg$  groups was found in  $Smec_6$  (Table 3). Also two  $\delta(OH)$  bands were detected in these  $AlOHMg$  groups at lower frequencies than those reported experimentally. Similarly, two  $\gamma(OH)$  bands were detected for this  $AlOHMg$  group.

Only one  $\nu(FeOHMg)$  frequency is found in the  $FeOHMg$  ( $Smec_7$ ) group calculations reproducing experimental results in mica environments of illites (Besson and Drits 1997). This result is consistent with the only one environment observed in these OH group (Table 3), that is controlled mainly by the  $H_{a1}$  and  $H_{a2}$  distances. Analogously, only one  $\delta(OH)$  frequency was found for the  $FeOHMg$  system, the calculated one being higher than that assigned experimentally in nontronites (Goodman et al. 1976). In the same way, only one  $\gamma(OH)$  band was detected for these OH groups.

In the group  $AlOHFe$ , two  $\nu(OH)$  frequencies are detected in our calculations. This is consistent with the two environments found for these OH groups in the optimized crystal lattice ( $Smec_8$ ). In both environments, the OH bonds are oriented towards the interlayer cation; however, one has the tetrahedral Al closer than the other (Table 2). Nevertheless, the differences are very small in this case. Again, as in  $Smec_1$  and  $Smec_2$  samples, the  $^{IV}Al$  cation is not in the tetrahedra that are in front of the OH group, but it is in a lateral tetrahedron. For this reason, the difference in the  $d(OH)$  bond length is very small. In both OH groups the  $H_{b1}$  non-bonding distances is not the most important and is similar to  $H_{a1}$  and  $H_{a2}$  distances. Therefore, the  $\nu(OH)$  vibration mode is controlled by the interactions of several tetrahedral O atoms in the hexagonal cavity. Thus, the high frequency ( $3554\text{ cm}^{-1}$ ) corresponds to the  $(OH)_{IC,Al}$  group [ $d(OH) = 0.984\text{ \AA}$ ] and the low frequency ( $3545\text{ cm}^{-1}$ ) to the  $(OH)_{IC,\emptyset}$  group [ $d(OH) = 0.986\text{ \AA}$ ]. Experimentally, only one  $\nu(OH)$  band was reported in illites due to the low content in  $^{IV}Al$  and hence a low population of the  $(OH)_{IC,Al}$  group. Only one  $\delta(OH)$  frequency was found for the  $AlOHFe$  system, being consistent with the experiment in nontronites (Goodman et al. 1976). Similarly, only one  $\gamma(OH)$  band was found for these OH groups.

#### Cation substitution effect

Previous experimental studies (Vedder 1964; Robert and Kodama 1988; Besson and Drits 1997, Sainz-Díaz et al.

2000) on the cation substitution effect on the  $\nu(\text{OH})$  frequency reported that the effect can be related with the change of the mass sum and the valence sum of both cations joined to the bridging OH group. The consideration of the neighbour cation mass effect is merely empiric, because it should assume that there is a certain coupling between the stretching modes of the OH and OM bonds. Calculations of small cluster models by Martínez-Alonso et al. (2002) found that the  $\nu(\text{OH})$  mode is not strongly coupled to the  $\nu(\text{MO})$  mode, and they concluded that the mass of the octahedral cations joined to the OH group has no significant effect on the vibration frequencies of this OH group. In our crystal lattice of clay, no significant coupling of the  $\nu(\text{MO})$  mode with the  $\nu(\text{OH})$  mode was observed; however, the H atom is not the only one displacing in the stretching vibration mode of the OH group; the oxygen atom is also displacing. Hence a certain contribution of the weight of the cation joined to these oxygen atoms should exist in the reduced mass of the vibration system. Nevertheless, taking into account that this contribution is difficult to quantify, other atomic parameters should be considered in order to justify the experimental behaviour. Martínez-Alonso et al. (2002) justified the variation of the  $\nu(\text{OH})$  frequency for the cation pairs with the same valence charge sum by the difference in the electronegativity of the cations. However, this parameter presents the opposite effect when pairs of different charges are considered, as in the triad AlAl, AlMg and MgMg. The confusion in the interpretation of these effects comes from the fact that only Al, Mg and Fe are present in our system, and cations with similar atomic properties but higher atomic weight are not present in the octahedral sheet of clays. Nevertheless, in these minerals, the  $\text{Fe}^{3+}$  has a significantly higher ionic mass than Al and Mg, but at the same time it is a transition metal with a very different valence electronic structure with respect to Al and Mg. Then the apparent consideration of the ionic mass effect can mask other possible effects. Therefore, we conclude that the effect of the  $\text{Fe}^{3+}$  is due to the presence of *d* orbitals in its valence shell. This fact produces an increase of the electron density along the Fe–O bond, making it more covalent, and less polarized, and hence this oxygen will be less polarized and the OH bond will be longer presenting a lower frequency  $\nu(\text{OH})$ .

Therefore, in order to avoid interference of different atomic parameters, only the triad  $\text{Al}^{3+}\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+}$  should be considered to analyze the effect of the cation valence on the OH vibration frequencies in our samples, without including the  $\text{Fe}^{3+}$  cation. In Fig. 9 the experimental and non-scaled theoretical  $\nu(\text{OH})$  frequencies of this triad are plotted with respect to the sum of the valences of the cations joined to these OH groups (cation-pair valence). An increase in the  $\nu(\text{OH})$  frequency with the decrease in the cation-pair valence is detected for non-scaled theoretical values ( $R = 0.9984$ ), following the same relationship as the experimental frequencies ( $R = 0.9872$ ). This is consistent

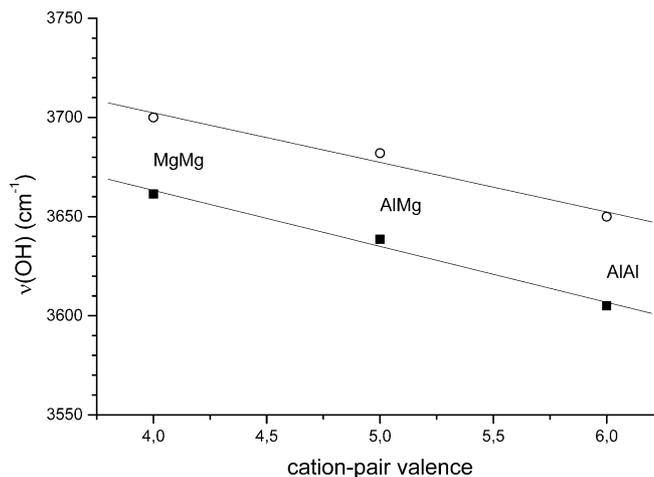


Fig. 9 Effect of the cation-pair valence on the experimental (*hollow symbols*) and non-scaled theoretical (*solid symbols*)  $\nu(\text{OH})$  frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ )

with the Vedder model (Vedder 1964) and the results reported previously (Martínez-Alonso et al. 2002).

In Fig. 10, the relationship between the  $\nu(\text{OH})$  frequencies and the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  cation is represented. A decrease of  $\nu(\text{OH})$  frequencies with the increase of number of  $\text{Fe}^{3+}$  cations joined to the OH group is observed for non-scaled theoretical values ( $R = 0.9994$ ), following the same variation as the experimental frequencies ( $R = 0.9934$ ). This relationship is consistent with previous experimental (Besson and Drits 1997) and theoretical (Martínez-Alonso et al. 2002; Sainz-Díaz et al. 2000) works, although the justification is different to that presented in the present work (see above). We consider that this new justification clarifies finally the previous controversy on this point. Further research on similar systems with substitutions of cations with higher atomic weight but without the electronic structure of Fe will be useful to confirm this point.

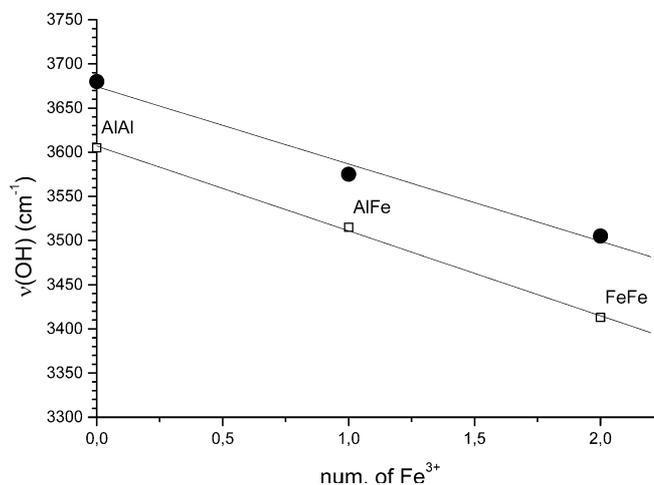
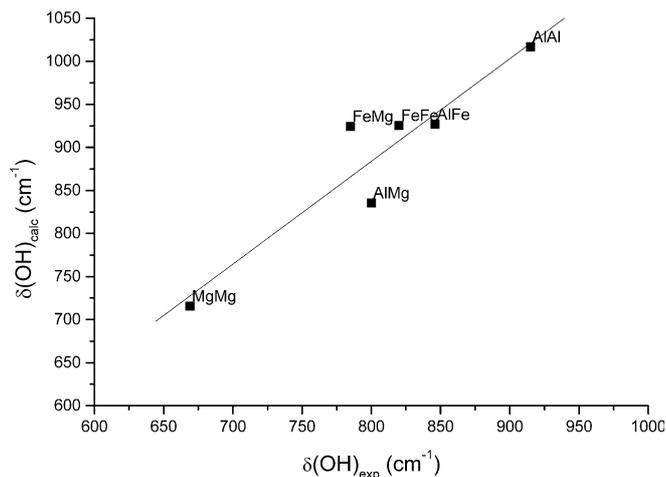


Fig. 10 Relationship between the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  (number of  $\text{Fe}^{3+}$  cations per unit cell) and the experimental (*solid symbols*) and non-scaled theoretical (*hollow symbols*)  $\nu(\text{OH})$  frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ )

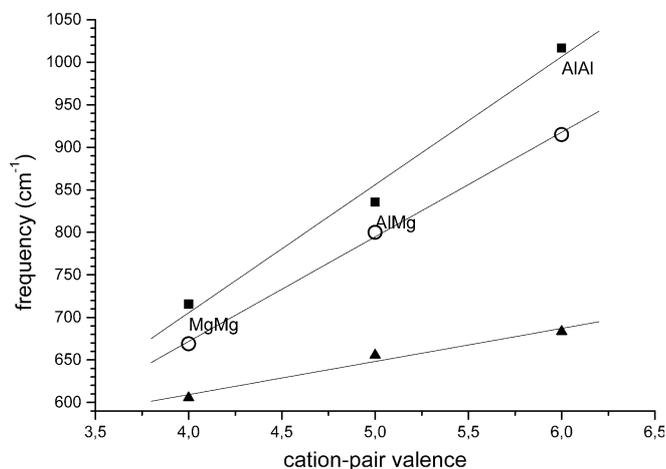


**Fig. 11** Relationship between experimental and non-scaled calculated values of  $\delta(\text{OH})$  frequency (in  $\text{cm}^{-1}$ ) in dioctahedral 2:1 phyllosilicates. Effect of the cation substitution on the  $\delta(\text{OH})$  frequency

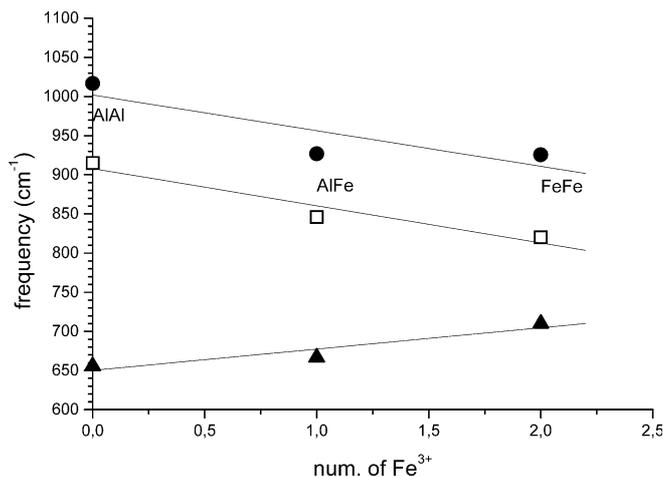
The cation substitution effect on the non-scaled theoretical  $\delta(\text{OH})$  frequency is similar to that on experimental values, showing a linear relationship (Fig. 11;  $R = 0.9382$ ). The low correlation coefficient of this relationship is due to the dispersion of the experimental values coming from different authors and different natural samples.

The  $\gamma(\text{OH})$  bands (out-of-plane bending vibrations) have not been assigned experimentally in these minerals yet, because they appear in the same region of the  $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$  vibrations and structural vibration of the solids and it is difficult to distinguish them. Nevertheless, this vibration mode calculated in this work finds a good agreement with previous calculations on cluster models (Sainz-Díaz et al. 2000).

The non-scaled theoretical  $\delta(\text{OH})$  frequency increases with the increase of the cation-pair valence in the AlMg triad, following the same relationship that the experi-



**Fig. 12** Effect of the cation-pair valence on the experimental (hollow symbols) and non-scaled theoretical  $\delta(\text{OH})$  (solid circles), and  $\gamma(\text{OH})$  (solid triangles) frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ )



**Fig. 13** Experimental (hollow symbols) and non-scaled theoretical  $\delta(\text{OH})$  (solid circles) and  $\gamma(\text{OH})$  (solid triangles) frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) with respect to the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  (number of  $\text{Fe}^{3+}$  cations per unit cell)

mental  $\delta(\text{OH})$  values (Fig. 12) according to previous work (Sainz-Díaz et al. 2000, Martínez-Alonso et al. 2002). A similar relationship was found in  $\gamma(\text{OH})$ , although the slope is lower than in  $\delta(\text{OH})$  (Fig. 12). This behaviour is the opposite to that for  $\nu(\text{OH})$ . The increase of  $\text{Fe}^{3+}$  content produces a decrease in the  $\delta(\text{OH})$  frequency for non-scaled theoretical values, finding a similar relationship in the experimental values (Fig. 13). On the contrary, the opposite effect was observed in  $\gamma(\text{OH})$ , the increase of the  $\text{Fe}^{3+}$  content increases the  $\gamma(\text{OH})$  frequency (Fig. 13).

## Concluding remarks

The vibration of the OH groups depends significantly on the nature of cations which are joined with, and also on the interactions with the tetrahedral O atoms that are surrounding the OH group. These interactions are not only the H bonding with the O atom that is in front of the OH group, but also those with the rest of the tetrahedral O atoms that should be also taken into account within a cage where the OH group is inside. The effect of these interactions has a magnitude similar to the effect of the nature of cation substitution. This means that in many clay structures there is not only one  $\text{MOHM}'$  ( $\text{AlOHAl}$ ,  $\text{FeOHFe}$ , or  $\text{AlOHMg}$  etc.) frequency, but that different OH frequencies can exist for a certain  $\text{MOHM}'$  depending on the environment of each. Many of the differences found by different authors in experimental OH frequencies can come from this phenomenon. Therefore, this conclusion suggests that a wider range of vibrations should be taken into account in the experiment, especially in the assignment of frequencies and determination of relative intensities with the deconvolution analysis method. Recently, Pelletier et al. (2003) have detected different OH environments by using Raman and FT-IR spectroscopy on saponites.

On the other hand, relationships between frequencies and valence state of the cation substitution and the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  found in this work clarify the explanation of the effect of the cation substitution on  $\nu(\text{OH})$  frequency.

**Acknowledgements** This work is dedicated in memoriam to Dr. Vicente Botella. The authors are also grateful to E. Artacho for his fruitful discussion, and to the MCYT by the financial support (grants BTE2000-1146-CO2-01 and PPQ2001-2932) and to the Centro Técnico de Informática of CSIC, Centro de Cálculo de la Universidad de Granada, and the computational centre of CIE-MAT for allowing the use of their computational facilities. E.E.R. thanks the AECI for her grant for this work.

## References

- Artacho E, Sánchez-Portal D, Ordejón P, García A, Soler JM (1999) Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys Status Solidi* 215: 809–817
- Bachelet GB, Schlüter M (1982) Relativistic norm-conserving pseudopotentials. *Phys Rev (B)*25: 2103–2108
- Besson G, Drits VA (1997) Refined relationship between chemical composition of dioctahedral fine-grained micaceous minerals and their infrared spectra within the OH-stretching region. *Clays Clay Miner* 45: 170–183
- Bishop JL, Pieters CM, Edwards JO (1994) Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. *Clays Clay Miner* 42: 702–716
- Boek ES, Sprik M (2003) Ab initio molecular dynamics study of the hydration of a sodium smectite clay. *J Phys Chem (B)*107: 3251–3256
- Brindley GW, Brown G. (eds) (1984) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society Monograph no. 5, London
- Catti M, Ferraris G, Hull S, Pavese A (1994) Powder neutron diffraction study of 2M1 muscovite at room pressure and at 2 GPa. *Eur J Mineral* 6: 171–178
- Cuadros J, Altaner SP (1998) Compositional and structural features of the octahedral sheet in mixed-layer illite/smectite from bentonites. *Eur J Mineral* 10: 111–124
- Cuadros J, Sainz-Díaz CI, Ramírez R, Hernández-Laguna A. (1999) Analysis of Fe segregation in the octahedral sheet of bentonitic illite-smectite by means of FT-IR,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR and reverse Monte Carlo simulations. *Am J Sci* 299: 289–308
- Farmer VC (1974) The layer silicates. In: Farmer VC, (ed) *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, London, pp. 331–363.
- Goodman BA, Russell JD, Fraser AR, Woodhams FWDA (1976) A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays Clay Miner* 24: 53–59
- Guggenheim S, Chang Y-H, Koster van Groos AF (1987) Muscovite dehydroxylation, high-temperature studies. *Am Mineral* 72: 537–550
- Halls MD, Velkovski J, Schlegel HB (2001) Harmonic frequency scaling factors for Hartree-Fock, S-VWN, B-LYP, B3-LYP, B3-PW91 and MP2 with the Sadlej pVTZ electric property basis set. *Theo Chem Acc* 105: 413–421
- Hebenstreit J, Scheffler M (1992) Self-consistent pseudopotential calculations for sodium adsorption on GaAs(110). *Phys Rev (B)*46: 10134–10145
- Hobbs JD, Cygan RT, Nagy KL, Schultz PA, Sears MP (1997) All-atom ab initio energy minimization of the kaolinite crystal structure. *Am Mineral* 82: 657–662
- Kerns RC, Allen LC (1978) Cyclic and bifurcated hydrogen bond. *J Am Chem Soc* 100: 6587–6595
- Kleinman L, Bylander DM (1982) Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys Rev Lett* 48: 1425–1428
- Kubicki JD, Apitz SE (1998) Molecular cluster models of aluminum oxide and aluminum hydroxide surfaces. *Am Mineral* 83: 1054–1066
- Lee JH, Guggenheim S (1981) Single-crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *Am Mineral* 66: 350–357
- Lee C, Vanderbilt D, Laasonen K, Car R, Parrinello M (1993) Ab initio studies on the structural and dynamical properties of ice. *Phys Rev (B)*47: 4863–4872
- Louie SG, Froyen S, Cohen ML (1982) Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys Rev (B)*26: 1738–1742
- Madejová J, Komadel P, Çiçel B (1994) Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Miner* 29: 319–326
- Martinez-Alonso S, Rustad JR, Goetz AFH (2002) Ab initio quantum mechanical modelling of infrared vibrational frequencies of the OH groups in dioctahedral phyllosilicates. Part I: Methods, results and comparison to experimental data. *Am Mineral* 87: 1215–1223
- Pelletier M, Michot LJ, Humbert B, Barrés O, D’Espinose 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. *Am Mineral* 88: 1801–1808
- Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 77: 3865–3868
- Robert JL, Kodama H (1988) Generalization of the correlation between hydroxyl-stretching wavenumbers and composition of micas in the system  $\text{K}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ : a single model for trioctahedral and dioctahedral micas. *Am J Sci* 228A: 196–212
- Sainz-Díaz CI, Timón V, Botella V, Hernández-Laguna A (2000) Isomorphous substitution effect on the vibration frequencies of hydroxyl groups in molecular cluster models of the clay octahedral sheet. *Am Mineral* 85: 1038–1045
- Sainz-Díaz CI, Timón V, Botella V, Artacho E, Hernández-Laguna A (2002) Quantum-mechanical calculations of dioctahedral 2:1 phyllosilicates: effect of octahedral cation distribution in pyrophyllite, illite, and smectite. *Am Mineral* 87: 958–965
- Sánchez-Portal D, Ordejón P, Artacho E, Soler JM (1997) Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int J Quant Chem* 65: 453–461
- Schindler PW, Stumm W (1987) The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In: Stumm W (ed) *Aquatic surface chemistry: chemical processes at the mineral-water interface* Wiley Interscience, New York, pp. 83–110
- Soler JM, Artacho E, Gale JD, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D (2002) The Siesta method for ab initio order-N materials simulation. *J Phys: Condens Matter* 14: 2745–58
- Stich I, Parrinello M, Holender JM (1996) Dynamics, spin fluctuations, and bonding in liquid silicon. *Phys Rev Lett* 76: 2077–2080
- Timón V, Sainz-Díaz CI, Botella V, Hernández-Laguna A (2003) Isomorphous cation substitution in dioctahedral phyllosilicates by means of ab initio quantum mechanical calculations on clusters. *Am Mineral* 88: 1788–1795
- Tsipursky SI, Drits VA (1984) The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Miner* 19: 177–193
- Troullier N, Martins JL (1991) Efficient pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys Rev (B)*43: 1993–1997
- van der Marel HW, Beutelspacher H (1976) *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier, Amsterdam
- Vedder W (1964) Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica. *Am Mineral* 49: 736–768