

Interpretación cuantitativa de las bandas infrarrojas OH de las micas

por P. Rouxhet

La primera etapa del conocimiento del mundo, consiste en enumerar y clasificar, mediante criterios más o menos valederos, sus constituyentes. Una vez superada esta etapa, el papel de la ciencia, y su límite, es permitir al hombre prever el comportamiento y la evolución de estos constituyentes. Desde que se puede prever este comportamiento, se lo puede influenciar; se conoce entonces el « como » de las cosas y en este sentido se domina la materia.

La capacidad de prever la evolución de un sistema deriva de la descripción previa del comportamiento de sistemas vecinos o idénticos, con ayuda de un cierto lenguaje. En el ámbito de la físicoquímica, la termodinámica es un ejemplo de lenguaje muy preciso y de aplicación general, en el sentido de que el conocimiento de unos parámetros permite hacer previsiones precisas respecto a la evolución de muchos sistemas. En un nivel inferior de los lenguajes científicos está la lengua de todos los días; ella es muy pobre, conteniendo muy poca información precisa y teniendo una aplicación muy limitada. En sus observaciones y en sus previsiones, el científico debe continuamente tratar de utilizar formulaciones más generales, menos sujetas a los límites de la imaginación humana; cuando es posible eso implica adecuarse a las exigencias de los lenguajes rigurosos existentes.

La caracterización de una sustancia o de su evolución empieza habitualmente por descripciones cualitativas que pueden ser percibidas directamente por nuestros sentidos y nuestra imaginación. Después hay que tratar de cuantificar las observaciones; eso suministra una información todavía cualitativa pero que tiene una base objetiva. En casos favorables se puede entonces expresar la información por medio de parámetros mensurables; bajo esta forma la misma puede por lo menos ser tratada matemáticamente. En una etapa posterior se busca o, si ya es conocido, se aprovecha el sentido intrínseco de los parámetros en el cuadro de un cierto lenguaje general. Eso permite aislar otros parámetros; con estos últimos se repite el ciclo, aumentando cada vez el grado de precisión y la generalidad de aplicación del lenguaje.

El hecho de considerar de esta forma la caracterización de los compuestos o la evolución de un sistema eleva el nivel habitualmente atribuido a los asuntos de clasificación y nomenclatura, dándoles su verdadera significación científica. Además subraya que la « teoría » y la « experimentación » están ligadas constantemente.

La exposición que sigue muestra como la cuantificación de observaciones infrarrojas ha permitido diferenciar en cristales varios tipos de grupos hidroxílicos, relacionados con la distribución de los cationes. En una segunda etapa, se han medido parámetros característicos que pueden ser utilizados para varias aplicaciones. Ultimamente el análisis del contenido físico de los parámetros suministra información adicional bajo la forma de parámetros nuevos. Más precisamente estos resultados conciernen a las micas y provienen de la interpretación cuantitativa de las bandas de valencia OH, lo que fué facilitado por la existencia de estos minerales bajo la forma de hojias monocristalinas.

La absorción infrarroja resulta de la interacción entre la radiación electromagnética y dipolos oscilantes. En término de mecánica clásica se dice que hay absorción de energía si existe resonancia entre el oscilador y el campo electromagnético oscilante, es decir si las frecuencias son las mismas. En mecánica ondulatoria podemos expresar lo mismo diciendo que la absorción de un fotón excita el sistema del nivel fundamental hacia un estado de energía más elevado; este lenguaje permite interpretar la intensidad de absorción.

El carácter discontinuo de la absorción en función de la frecuencia entraña la aparición de bandas; de un modo general, la anchura de las bandas de absorción resulta de la existencia de una población no estrictamente homogénea de osciladores. Como una buena aproximación, se puede considerar que la vibración de valencia OH es bastante independiente de las otras partes del cristal; en este sentido se puede hablar de una vibración o una banda de absorción OH.

Un modo cómodo de presentar los espectros es registrar la absorbancia A en función del número de onda ν , proporcional a la frecuencia. La absorbancia se define como el logaritmo decimal de la relación entre las intensidades de la luz a su entrada (I_0) y a su salida (I) de la muestra. Según la ley cuantitativa de absorción o ley de Lambert-Beer, ella se expresa por la relación:

$$A(\nu) = \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \frac{1cK'(\nu)}{2.3} \quad (1)$$

l es la longitud del camino óptico de la radiación;
 c es la concentración de los grupos absorbentes en la muestra;
 $k'(\nu)$ es el coeficiente de absorción a la frecuencia ν .

De esta expresión se deduce una formulación de la superficie de banda o absorbancia integrada:

$$\text{Abs. Int.} = \int_{\text{band}} \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu = \frac{1cK'}{2.3} \quad (2)$$

Se dice frecuentemente que la ley de Lambert-Beer no se aplica a los macrocristales; eso se nota, por ejemplo, por una variación importante de la intensidad de absorción que resulta de un simple cambio de la orientación de la muestra. Sin embargo, se puede obtener una formulación cuantitativa de la absorción para estas sustancias; se necesita solamente considerar las bases físicas del intercambio de energía entre la radiación y el oscilador.

El caso más simple ocurre cuando la luz es polarizada en el instrumento según una dirección de polarización del sólido; la absorbancia integrada es igual a:

$$\text{Abs. Int.} = \frac{1KS}{2.3} \quad (3)$$

Cuando todos los osciladores tienen la misma dirección, S es igual al coseno cuadrado del ángulo entre el dipolo oscilante y el vector eléctrico de la radiación. El vector eléctrico está en el plano de polarización de la luz, y es perpendicular a la dirección de propagación. Para la vibración de valencia OH se considera en primera aproximación que la dirección del dipolo oscilante es la dirección O-H. Cuando los hidróxilos no tienen todos la misma orientación, se puede utilizar para S un valor medio ponderado; si la orientación es estadística este valor es simplemente $1/3$.

El factor K se llama coeficiente paralelo integrado de absorción; es proporcional a la concentración de hidroxilos en el cristal. El término paralelo significa que se ha considerado la dirección de los grupos OH; este coeficiente sería el verdadero coeficiente de absorción por un sistema donde el vector eléctrico de la radiación fuera paralelo a los osciladores ($S = 1$). Se dice integrado porque K se calcula a partir de la superficie de banda; es posible, por lo tanto, comparar muestras que tienen diferentes formas de bandas.

Cuando no hay coincidencia entre la orientación del polarizador y una dirección de polarización del cristal, la formulación matemática no es tan simple. Sin embargo, ella puede derivarse considerando la absorción independiente de los dos rayos que se propagan en el cristal. Por ejemplo, para una mica muscovita la absorbancia integrada para una incidencia normal se expresa por la relación:

$$\begin{aligned} \text{Abs. Int.} &= 2 W A \\ &= -2 W \log [\cos^2 \omega \exp(-k S_a l_a) + \sin^2 \omega \exp(-k S_b l_b)] \quad (4) \end{aligned}$$

W es el ancho de la banda a media altura;

A es la absorbancia media de la banda;

ω es el ángulo entre el plano del polarizador y el eje a del cristal.

Los índices a y b caracterizan los rayos polarizados por el cristal según sus ejes a y b , respectivamente.

k es un coeficiente paralelo de absorción y se relaciona a K por relación:

$$K = 2 W k \quad (5)$$

Cualquiera que sean las condiciones elegidas para registrar los espectros se puede siempre obtener una formulación adecuada, expresando la absorción en función de relaciones trigonométricas, el espesor de la muestra y un coeficiente de absorción. La presencia de las funciones trigonométricas muestra cómo las bandas de absorción pueden tener efectos pleocroicos, es decir, cómo su intensidad de absorción puede variar bastante según la orientación del cristal en el rayo infrarrojo. Por medio de la interpretación de tales efectos pleocroicos se ha determinado la dirección de los hidroxilos en las micas. Para simplificar la exposición vamos a describir estas direcciones en los dos tipos importantes de micas, ilustrando después cómo ellas afectan características de las bandas infrarrojas. Antes, es útil recordar la organización de una lámina elemental de una mica.

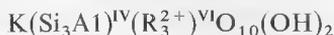
Cada lámina está constituida por 4 capas de iones oxígeno. Entre las dos centrales hay cationes (Mg , Al , Fe) en coordinación octaédrica (VI) formando así la capa octaédrica. Por ambos lados de ésta, se encuentran cationes (Si , Al) en coordinación tetraédrica (IV) y una capa de oxígeno. Los tetraedros (Si , Al) O_4 están dispuestos según una red hexagonal dejando en el centro de los hexágonos un espacio abierto llamado la cavidad hexagonal. Al fondo de éstas, y siendo parte de una de las dos capas centrales, están los oxígenos de los grupos hidroxilos. Frente a las cavidades hexagonales son fijados los iones potasio que compensan la carga de la hoja y aseguran la ligadura entre las hojas. Cada hidroxilo está próximo a tres sitios catiónicos octaédricos.

La fórmula estructural de una muscovita ideal es:



Este mineral es representativo de las micas dioctaédricas, que tiene 2 cationes (Al) y una vacancia para los 3 sitios octaédricos (VI) de la unidad

mencionada. La fórmula de referencia para las micas trioctaédricas es:



R representa principalmente Mg ó Fe. El mineral puramente magnésico es la flogopita ideal; en biotitas el contenido en Fe^{2+} es importante. De hecho, las micas trioctaédricas tienen una composición mucho más variables que la que indica esta fórmula. Los sitios octaédricos pueden estar ocupados por cationes trivalentes o dejar vacancias; la importancia de las vacancias es del orden de 0 a 0,3 para 3 sitios. Además, el número de hidroxilos varía bastante con motivo de sustituciones por F o simplemente ausencia del protón.

En la muscovita los hidroxilos, que poseen una banda de absorción hacia 3620 cm^{-1} , están distribuidos según las cuatro direcciones definidas aproximadamente a continuación:

Angulo entre la dirección OH y el plano <i>ab</i>	Angulo entre el eje <i>b</i> y la proyección de la dirección OH sobre el plano <i>ab</i>
+ 16°	- 30°
- 16°	+ 30°
+ 16°	- 150°
- 16°	+ 150°

La figura 1 muestra la proyección de las ligaduras OH sobre el plano *ab* paralelo a las hojas; los signos + - corresponden a los hidroxilos situados a uno y otro lado de este plano. Las direcciones OH están incluidas en un plano paralelo al eje *b* y que corta el eje *a* con un ángulo de 30°.

Es bastante fácil mostrar la relación existente entre esta distribución hidroxílica y características estructurales de la muscovita. La figura 2 muestra la proyección de una capa octaédrica sobre el plano *ab*. Los círculos grandes representan a los oxígenos y los círculos dobles a los hidroxilos, los trazos llenos designan el plano superior de los oxígenos y las líneas punteadas el plano inferior; los puntos negros representan a los iones Al. Las direcciones designadas por las semi elipses son las adoptadas por las ligaduras OH. En efecto, la forma polimorfa de la muscovita ($2M_1$) es tal que la malla unitaria está constituida por la superposición de dos hojas elementales teniendo un desplazamiento de orientación de 120°. La superposición de dos modelos de la figura 2, desplazados en 120°, permite reconstituir bien la estructura hidroxílica de la figura 1; esta superposición es ilustrada por las flechas *t* en esta última. Resulta de esto que la orientación de la ligadura O-H es cercana a la dirección de coordinación de los oxígenos de los grupos hidroxilos, dejada libre como consecuencia de la vacancia octaédrica.

Esta distribución hidroxílica produce efectos pleocroicos particularmente claros si se registran los espectros con luz polarizada y a incidencia normal, en cuyo caso se aplica la relación (4). En estas condiciones, la absorción es mínima cuando la luz está polarizada según *a* ($\omega = 0$) y máxima si está según *b* ($\omega = 90^\circ$) (Figura 1). Si se hace girar la muestra alrededor del eje *c**, registrando el espectro en diferentes posiciones, se observará, en función del ángulo de rotación ω , la variación de la intensidad de absorción ilustrada por la figura 3; en esta figura, la intensidad de absorción se mide por la absorbancia máxima de la banda. La variación del ángulo de incidencia de la radiación afecta igualmente la intensidad de absorción pero de una forma menos espectacular.

En las micas trioctaédricas sin vacancia octaédrica sólo está libre, para el protón, la dirección de ligadura al oxígeno orientada hacia la cavidad hexagonal; los hidroxilos, que absorben hacia 3700 cm^{-1} , están próximos a la perpendicular a la hoja. A incidencia normal la intensidad de absorción es muy débil pero ella crece rápidamente a medida que se aumenta el ángulo de incidencia. Este comportamiento se ilustra en la figura 4A, que muestra el espectro de absorción de una flogopita registrado con los ángulos de incidencia indicados.

La presencia de vacancias catiónicas en la capa octaédrica de las micas trioctaédricas entraña la existencia de hidroxilos próximos al plano *ab* como en la muscovita; no obstante, su distribución alrededor del eje c^* es diferente; y en la mayor parte de los casos, se puede considerar que esta distribución es estadística. Estos hidroxilos son raramente observados en las flogopitas; están presentes en todas las biotitas, dando lugar a una absorción entre 3540 y 3620 cm^{-1} . Las biotitas poseen por lo tanto, dos bandas o grupos de bandas bien distintas (figura 4B). La banda de alta frecuencia tiene una intensidad que depende fuertemente del ángulo de incidencia de la radiación y es debida a grupos OH dirigidos hacia la cavidad hexagonal; la otra banda, cuya intensidad no depende del ángulo de incidencia, corresponde a OH próximos al plano *ab* y asociados a una vacancia octaédrica.

Por lo tanto, se pueden diferenciar dos categorías de hidroxilos según su orientación, la cual depende de la población catiónica en la capa octaédrica. Además, la forma y la frecuencia de las bandas correspondientes resultan de la superposición de un cierto número de componentes; éstos pueden observarse individualmente en unos minerales parecidos a las micas. Cada componente corresponde a un entorno catiónico bien determinado en la capa octaédrica, por ejemplo

Mg Mg Mg, Mg Mg Fe^{2+} , Mg Fe^{2+} Fe^{2+} , Mg Mg R^{3+} , etc., para las bandas a frecuencia alta.

La descomposición de las bandas en sus componentes es realizable por métodos modernos de cálculo. Habitualmente la combinación obtenida no es la única posible y tal descomposición no suministra una información que tenga una significación física segura. Sin embargo, una cuantificación de este tipo constituye una herramienta interesante para expresar la evolución de espectros en el curso de ciertas transformaciones. Por ejemplo, de este modo se ha observado el efecto del entorno catiónico del hidroxilo sobre su estabilidad durante un calentamiento.

Una vez que es conocida la dirección de los hidroxilos la utilización apropiada de una formulación del tipo de las relaciones (3) y (4) permite obtener, para cada banda, el valor de la constante de absorción *K*. Este no depende del espesor de la muestra; además, para un cierto mineral hay una buena correspondencia entre los valores obtenidos por varias fórmulas, correspondiendo a diferentes métodos experimentales. Por lo tanto, los valores obtenidos *K* son significativos.

El coeficiente paralelo integrado de absorción *K* tiene un contenido físico conocido en el cuadro de la mecánica ondulatoria. Puede expresarse por la relación

$$K = N \frac{2\pi e^2}{c \mu} X^2$$

N es la concentración en osciladores;

c es la velocidad de la luz;

μ es la masa reducida del oscilador, igual aproximadamente a 1 para OH y 2 para OD;

e corresponde a una carga efectiva del dipolo oscilante;

X es un factor que depende de las funciones de onda del oscilador y tiene dimensiones de una longitud; por eso el producto eX se llama a veces momento de transición.

El hecho que K es proporcional a la concentración en hidroxilos ha permitido utilizarlo para seguir transformaciones en las micas. Así se ha medido la cinética de descomposición térmica de los hidroxilos en condiciones particulares. El mismo método ha sido utilizado con éxito para estudiar la velocidad del intercambio isotópico entre los hidroxilos de diferentes micas y el agua pesada en fase gaseosa; se tenía en cuenta que el coeficiente K de los grupos OH es dos veces más importante que aquel de los grupos OD.

Los factores e y X en la formulación de K caracterizan la interacción entre los hidroxilos y sus alrededores; por eso es útil comparar la relación K/N para varias muestras. La concentración en hidroxilos se expresa adecuadamente por el contenido en agua de constitución; éste se mide por descomposición térmica de los minerales. En el caso de las micas que contienen dos tipos de hidroxilos, caracterizados por bandas infrarrojas distintas, condiciones especiales de descomposición permiten estimar la cantidad que representa cada tipo.

La figura 5 muestra la correlación entre el coeficiente de absorción K para cada banda de varias micas trioctaédricas y el contenido en agua correspondiente. La dispersión de los puntos es debida a una falta de precisión experimental; el error relativo sobre cada coordenada es del orden de $\pm 10\%$. No se observa ninguna diferencia significativa entre las flogopitas, ricas en magnesio, y las biotitas, ricas en hierro; tampoco hay diferencia entre los dos tipos de hidroxilos en las biotitas. Eso indica que, para un ámbito amplio de composición química, la carga efectiva de los hidroxilos no depende apreciablemente de su orientación o de la presencia de hierro en el mineral.

La determinación de K para cada banda permite entonces determinar las poblaciones respectivas de los hidroxilos según las dos direcciones posibles. Esta evaluación parece importante para el estudio de la facilidad de alteración química de estos minerales en función de sus características químicas y estructurales. Además, cuando se consideran los componentes de cada banda, de bidos a los varios entornos catiónicos, se puede relacionar directamente la superficie de cada componente a una población de hidroxilos idénticos.

Datos obtenidos para la muscovita indican un coeficiente de absorción por hidroxilo 2,5 a 3 veces más grande que en las micas trioctaédricas. Las mismas determinaciones fueron hechas también para anfíboles, silicatos en cadena, donde los hidroxilos tienen un entorno catiónico similar a aquel de las micas trioctaédricas; los valores obtenidos son 2 veces más pequeños que para estas últimas. Por lo tanto el coeficiente de absorción por hidroxilo parece caracterizar familias de minerales.

Según la formulación utilizada, las diferencias observadas pueden marcarse por intermedio de e ó X. La carga efectiva e está ligada a la distribución de carga en los alrededores del grupo hidroxílico. El parámetro X está relacionado a las funciones de onda del oscilador. Por eso, él depende de las interacciones entre los hidroxilos y de su perturbación por los alrededores. Hasta ahora hemos considerado los hidroxilos como aislados, es decir como un gas que tiene todas sus moléculas orientadas según ciertas direcciones. En el futuro se debe hacer un análisis más detallado de las vibraciones y al mismo tiempo extender las medidas a otros minerales. Una vez observadas regularidades o correlaciones suficientes habría que expresar las nuevas observaciones con ayuda de un parámetro apropiado, posiblemente e ó X, u otro relacionado. Este parámetro también tendrá un sentido físico en el cuadro de un

lenguaje y el ciclo se repetirá, suministrando cada vez parámetros más elementales, lenguajes más ricos por su precisión y su generalidad.

Eso ilustra también, cómo se puede empezar estudiando minerales simplemente porque son fascinantes, y de ciclo en ciclo, llegar a problemas de física cuántica.

Bibliografía

Pueden encontrarse referencias específicas en los artículos siguientes:

- P.G. ROUXHET (1969). The Beer-Lambert law in the infrared: derivation from wave mechanics and application to solids. *Optica Pura y Aplicada* 2, 75-81.
 P.G. ROUXHET (1970). Hydroxyl stretching bands in micas: a quantitative interpretation. *Clay Minerals*...

Figuras

FIGURA 1. — Muscovita: proyección de las ligaduras OH sobre un plano paralelo a las hojas (plano ab), ver texto.

FIGURA 2. — Proyección de una capa octaédrica de muscovita sobre el plano ab, ver texto.

FIGURA 3. — Muscovita: variación de la absorbancia máxima de la banda de valencia OH, registrada con luz polarizada y a incidencia normal, en función del ángulo ω entre el plano del polarizador y el eje a del mineral.

FIGURA 4. — Bandas de valencia OH de una flogopita (A) y una biotita (B) registradas con los ángulos de incidencia indicados.

FIGURA 5. — Correlación entre el coeficiente paralelo integrado de absorción K (número de onda $\times \text{mg}^{-1} \times \text{cm}^2$) de las bandas OH de micas trioctaédricas y la concentración de los hidroxilos correspondientes, expresada en contenido en agua (%). Ordenada izquierda- abscisa inferior

▲ = Flogopitas

■ = Banda a frecuencia alta de biotitas.

Ordenada derecha, abscisa superior

● = Banda a frecuencia baja de biotitas

○ = Banda a frecuencia de varias micas, datos obtenidos a partir de medidas de Vedder & Wilkins (*Amer. Miner.* 54, 482-509, 1969 y comunicación personal).

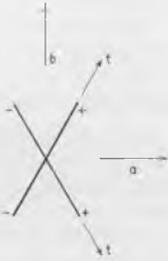


FIG. 1.

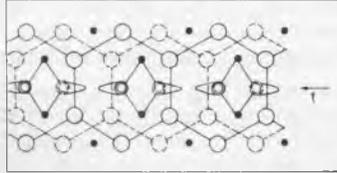


FIG. 2.

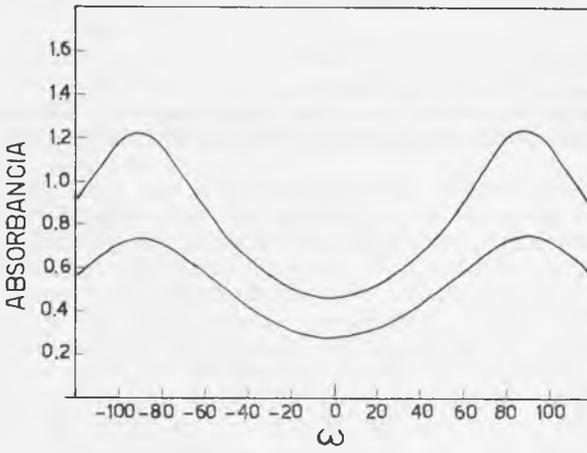


FIG. 3.

