

## Estudio por CNDO/2 de poliedros de coordinación en silicatos

por M. A. ÁLVAREZ y R. COY-ILL

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Sevilla

### RESUMEN

Con la aplicación del método semiempírico CNDO/2 (Compleat Neglect of Differential Overlap in Two-electron Integrals and in Normalization), se han calculado las curvas de energía potencial, en función de la distancia de enlace correspondientes a los poliedros aniónicos:  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ,  $(\text{AlO}_5)^{7-}$  y  $(\text{AlO}_6)^{9-}$ , así como las correspondientes a formas polimerizadas del tipo:  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ ,  $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ ,  $(\text{Si}_3\text{O}_8)^{2-}$ ,  $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_7)^{8-}$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_6)^{6-}$  y  $(\text{Al}_3\text{O}_9)^{4-}$ .

Dado el estado actual más bien precario de conocimientos sobre los efectos y relaciones que rigen la dinámica de redes cristalinas minerales, el tipo de curvas potenciales obtenidas establecen un modelo suficientemente expresivo para comprender que la estabilización del proceso de polimerización de grupos  $(\text{SiO}_4)$  en la estructura de silicatos no es independiente de la totalidad de factores cristaloquímicos inherentes a este tipo de estructuras. Por otra parte, ponen también de manifiesto las serias limitaciones que pueden concurrir en la aceptación de un modelo estrictamente molecular en la tarea de predecir los modos vibracionales de las estructuras de silicatos.

Finalmente, se han calculado para los grupos aniónicos:  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ,  $(\text{AlO}_5)^{7-}$  y  $(\text{AlO}_6)^{9-}$  los valores correspondientes a la constante de fuerza  $k$  ("stretching constant force").

### SUMMARY

#### *CNDO/2 study of silicate coordination polyhedra*

In order to maintain an open mind concerning bonding theories and their applicability to systematics of minerals, CNDO/2 calculations of some regular coordination polyhedra types have been obtained [ $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ,  $(\text{AlO}_5)^{7-}$ ,  $(\text{AlO}_6)^{9-}$  and  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ ,  $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ ,  $(\text{Si}_3\text{O}_8)^{2-}$ ,  $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_7)^{8-}$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_6)^{6-}$ ,  $(\text{Al}_3\text{O}_9)^{4-}$ ].

These calculations have been found to be fairly successful in describing some basic features of silicate crystal-chemistry. However, they appear clearly limited if the energetic interactions as found among all coordinating polyhedra within a given unit-cell must be considered. It is emphasized that a molecular approach to understand the vibrational spectra of silicates must be applied carefully.

Force constants as calculated from CNDO/2 potential curves corresponding above coordinating polyhedra are shown.

### INTRODUCCIÓN

Aunque los principios mecano-cuánticos son formalmente necesarios para la descripción de cualquier sistema, se constata su todavía escasa aplicación en el estudio de sistemas mineralógicos. Los trabajos de GIBBS et al. (1972), LOUSCATHAN y GIBBS (1972) y TOSSELL et al. (1974), pueden considerarse como los pioneros en este campo.

Esta situación se debe en gran parte a las propias limitaciones de los cálculos mecano-cuánticos en sistemas complejos, pero también al hecho de que en Mineralogía se ha desarrollado una fuerte corriente de investigación que, partiendo de la aplicación de teorías menos fundamentales teoría de campo cristalino, por ejemplo— ha permitido interpretar con relativa sencillez numerosos fenómenos de interés mineralógico, BURNS (1970), COY-YLL (1969), COY-YLL y GUILLoux (1972).

En el presente trabajo se consideran las predicciones de interés cristaloquímico que se derivan de la aplicación del método cuántico semi-empírico CNDO/2 a los poliedros de coordinación tetraédrica, bipiramidal trigonal y octaédrica que por sus características fundamentalmente geométricas se toman como unidades estructurales básicas en la clasificación sistemática de los silicatos, ZOLTAY (1960), LIEBAU (1968), LIMA-DE-FARIA y FIGUEIREDO (1976).

Este trabajo forma parte de otro más amplio dedicado al estudio de la dinámica de estructuras minerales.

#### *MÉTODO CNDO/2 (Compleat Neglect of Differential Overlap in Two-electron Integrals and in Normalization)*

Como es conocido, los métodos cuánticos se interesan en última instancia por establecer las mejores aproximaciones a la solución de la ecuación de SCHRODINGER de un determinado sistema.

En los métodos denominados semi-empíricos se introducen algunas simplificaciones de base por las que

el cálculo de ciertas integrales no se toma en consideración, al mismo tiempo se utilizan datos experimentales para la parametrización de muchas de las integrales que se calculan.

En los métodos denominados "Ab initio", los cálculos se efectúan partiendo del conocimiento de constantes físicas fundamentales, como la carga y masa del electrón y de la constante de Planck. Desde un punto de vista formal, resulta más conveniente la utilización de métodos "Ab initio". Pero su mayor complejidad hace que sus aplicaciones se limiten al estudio de casos simples.

Las ventajas indudables de los métodos semi-empíricos en cuanto al tiempo de ordenador y a la relativa sencillez de su programación, han contribuido directamente a que tales métodos tengan una gran difusión.

La bondad y precisión del método semi-empírico CNDO/2 propuesto por POPLE et al. (1965) ha sido revisada con relación a otros métodos (DASHEVSKII, 1973; POPLE, 1971). Merecen ser retenidos los siguientes puntos:

1. El método CNDO/2 a diferencia del método EHMO (Extended Hückel Molecular Orbital) propuesto por HOFFMAN (1963), toma en consideración las interacciones iónicas netas entre los átomos del sistema. Aunque otros importantes efectos no reciben igual consideración. Por ejemplo, el método no tiene en cuenta la interacción entre dipolos que un átomo central dirige hacia sus átomos de coordinación.

2. En muchos casos la predicción de la geometría de un sistema y cálculo de sus constantes de fuerza por medio del método EHMO conduce a resultados de escasa significación cuando se compara con datos experimentales. Por el contrario, el método CNDO/2 al ser extraordinariamente flexible para incorporar datos experimentales en su parametrización, puede conducir a una mejor optimización de sus resultados.

3. Las aproximaciones inherentes al método CNDO/2 hacen que éste sea muy sensible a las variaciones del solapamiento entre orbitales. De ahí que por lo general los procesos relacionados con la variación de la longitud de un enlace químico no se describan muy adecuadamente. No obstante, es frecuente que las longitudes de enlace predichas por el método CNDO/2 resulten congruentes con los correspondientes valores experimentales. Pero esta congruencia debe considerarse más bien como un hecho fortuito resultante del tratamiento matemático que realiza el método sobre las interacciones del tipo electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo.

4. El método CNDO/2 no da resultados satisfactorios en el cálculo absoluto de energías de enlace constatándose una importante sobreestimación de las mismas. De ahí que los diagramas energéticos deducidos por CNDO/2 tengan únicamente un interés cualitativo para comparaciones energéticas entre sistemas.

5. El método CNDO/2 se aplica mejor a sistemas considerados en su estado fundamental.

6. El método CNDO/2 no es muy satisfactorio en la predicción de conformaciones correspondientes a sistemas conjugados.

7. Las aproximaciones admitidas en la teoría del método CNDO/2 no constituyen simplificaciones menores. Sin embargo, es de señalar que las aproximaciones introducidas son consistentes unas con respecto a otras.

De acuerdo con lo que antecede, la utilización del método CNDO/2 en el problema de la conformación energética de los poliedros ( $TO_4$ ), donde  $T = Al, Si, (AlO_5)$  y  $(AlO_6)$  implica la consideración de los siguientes criterios:

1. Puesto que el método EHMO no tiene en cuenta ninguna interacción de carácter coulombiano, parece oportuno que el estudio de poliedros de coordinación en los que se desarrolla una indudable interacción coulombiana, se aborde de acuerdo con un método de cálculo más apropiado a este fin.

2. Utilización en un sentido más cualitativo que cuantitativo de las posibles correlaciones que en cuanto a la energía total, orden de enlace, constantes de fuerza y energía de orbitales, pueden establecerse entre los poliedros de coordinación considerados.

3. Partiendo de la información teórica que el método CNDO/2 facilita sobre los poliedros de coordinación de un silicato, cabe preguntarse si esta información es lo suficientemente adecuada para interpretar las características cristal químicas que concurren en la estructura del silicato considerada como un todo.

## RESULTADOS OBTENIDOS. DISCUSIÓN

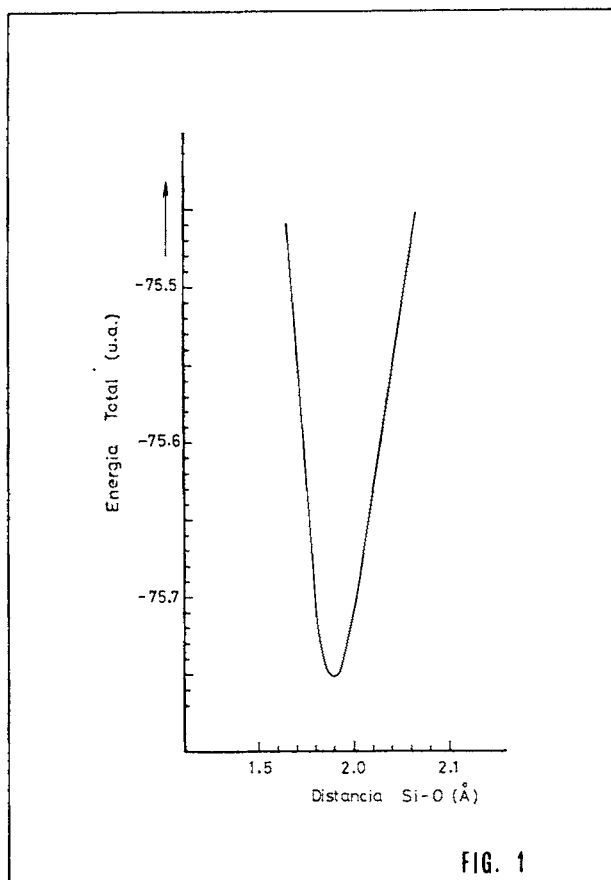
### A. Poliedros aislados

La aplicación del método CNDO/2 al anión tetraédrico  $(SiO_4)^{4-}$  permite deducir la variación de la energía total del sistema en función de la distancia de enlace Si-O (fig. 1). En la tabla 1 se indica la longitud de enlace en Å, correspondiente al mínimo de energía total, así como el valor de esta energía total mínima para los poliedros en coordinación:

$(SiO_4)^{4-}$  : coordinación tetraédrica  
 $(AlO_4)^{5-}$  : coordinación tetraédrica  
 $(AlO_5)^{7-}$  : coordinación bipiramidal trigonal  
 $(AlO_6)^{9-}$  : coordinación octaédrica

Los valores de energía total que definen los mínimos energéticos han sido calculados con una convergencia del orden de  $10^{-7}$ .

Del estudio y comparación de estos resultados se destacan los siguientes puntos:



1. En cualquiera de los grupos aniónicos en estudio, el mínimo energético se produce a una distancia interatómica T-O (T = Si, Al) muy superior a la longitud de enlace promedio 1.63 Å que se observa en las estructuras de silicatos con poliedros de coordinación del tipo aquí considerado. Esto confirma las limitaciones del método CNDO/2 en cuanto a la predicción de distancias de enlace.

2. Teniendo en cuenta las curvas de energía po-

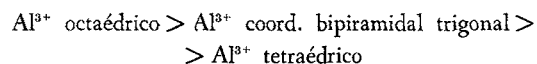
TABLA 1

| ANION                             | DISTANCIA<br>T-O (Å) | ENERGIA<br>TOTAL (u.o.) |
|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|
| (AlO <sub>4</sub> ) <sup>5-</sup> | 2.20                 | - 72.64                 |
| (AlO <sub>5</sub> ) <sup>7-</sup> | 2.44                 | - 88.54                 |
| (AlO <sub>6</sub> ) <sup>9-</sup> | 2.82                 | -103.91                 |
| (SiO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup> | 1.89                 | - 75.75                 |

tencial obtenidas para los poliedros regulares: (SiO<sub>4</sub>) y (AlO<sub>4</sub>), se comprueba la mayor estabilización del silicio en este tipo de hueco estructural. Sin embargo, cabe señalar que la escasa diferencia relativa obtenida (aproximadamente 3 u.a.) permite explicar la compatibilidad energética de la sustitución de silicio por aluminio en coordinación tetraédrica en las estructuras de silicatos.

3. Comparando los valores de energía total correspondientes al mínimo energético calculado para los poliedros: (AlO<sub>4</sub>), (AlO<sub>5</sub>) y (AlO<sub>6</sub>), se observa una mayor energía mínima a medida que aumenta el número de oxígenos coordinados.

4. Como corolario de la observación anterior cabe señalar que el catión Al<sup>3+</sup> ocupará preferentemente huecos de coordinación octaédrica en las estructuras de silicatos, pudiendo establecerse de forma general el siguiente orden de estabilización:



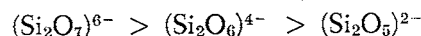
### B. Formas compuestas

En la tabla 2, se presentan los valores de energía total mínima así como las distancias de enlace T-O (T = Si, Al) correspondientes al mínimo energético calculado para diferentes poliedros resultantes de la compartición de vértices, aristas o caras. Estas dos últimas conformaciones no se presentan en ninguna estructura de silicato, pero su inclusión se ha considerado pertinente a efectos de comparación.

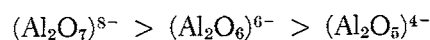
Comparando estos resultados tras la observación de la posición relativa del mínimo energético, se aprecian los siguientes puntos:

1. El mínimo energético en estas formas compuestas se produce a una distancia interatómica T-O no coincidente, excepto en el caso de las formas compuestas de tetraedros (SiO<sub>4</sub>), con la longitud de enlace promedio 1.63 Å que se observa en las estructuras de silicatos.

2. Aumento de la energía mínima del sistema a medida que aumenta el número de oxígenos compartidos, pudiendo establecerse el siguiente orden de estabilización:



y análogamente:



Justificándose en consecuencia, la mayor estabilización tanto de silicio como de aluminio en formas del tipo: (T<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), así como la ausencia de las conformaciones: (T<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) y (T<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en las estructuras de silicatos minerales.

3. Análogamente a como se señaló en el caso de poliedros aislados, es posible de nuevo comprobar la mayor estabilización de silicio en huecos de coordinación tetraédrica. La diferencia obtenida entre los mínimos energéticos de las formas  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$  y  $(\text{Al}_2\text{O}_7)^{8-}$ , conduce a valores ligeramente superiores (aproximadamente 11 u.a.) a los señalados para poliedros aislados (aproximadamente 3 u.a.).

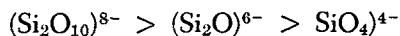
Finalmente, en la tabla 2 también se incluyen los resultados obtenidos para la conformación resultante de tres tetraedros compartiendo vértices:  $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$ . La comparación de la tabla 2 con los resultados de la tabla 1, conduce a las siguientes consideraciones:

1. El mínimo calculado para dos tetraedros  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$  compartiendo un vértice se produce a una distancia interatómica Si-O igual a 1.65 Å; este valor coincide con la distancia promedio del tetraedro  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  en las estructuras de silicatos. Esta coincidencia sin embargo debe considerarse fortuita puesto que al extender el cálculo a tres tetraedros compartiendo vértices, el mínimo energético resulta para un valor de la longitud de enlace Si-O igual a 1.5 Å. Este comportamiento confirma las deficiencias del método CNDO/2 para predecir distancias interatómicas, POPLE (1971).

TABLA 2

| FORMA POLIMERIZADA                                      | ANION                             | LONGITUD DE ENLACE (Å) | ENERGIA TOTAL MINIMA (u.a.) |
|---|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Dos tetraedros $(\text{SiO}_4)$ compartiendo un vértice | $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$    | 1.65                   | - 132.96                    |
| Dos tetraedros $(\text{SiO}_4)$ compartiendo una arista | $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$    | 1.68                   | - 116.28                    |
| Dos tetraedros $(\text{SiO}_4)$ compartiendo una cara   | $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$    | 1.65                   | - 97.55                     |
| Tres tetraedros $(\text{SiO}_4)$ compartiendo vértices  | $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$ | 1.50                   | - 188.05                    |
| Dos tetraedros $(\text{AlO}_4)$ compartiendo un vértice | $(\text{Al}_2\text{O}_7)^{8-}$    | 1.64                   | - 122.31                    |
| Dos tetraedros $(\text{AlO}_4)$ compartiendo una arista | $(\text{Al}_2\text{O}_6)^{6-}$    | 1.66                   | - 109.05                    |
| Dos tetraedros $(\text{AlO}_4)$ compartiendo una cara   | $(\text{Al}_2\text{O}_5)^{4-}$    | 1.79                   | - 93.21                     |

2. El aumento de grupos  $(\text{SiO}_4)$  en cadena, compartiendo vértices, conduce a conformaciones más estables que las estructuras hipotéticas en que no existe la formación de tales cadenas. Los resultados obtenidos con la aplicación del método CNDO/2 predicen el siguiente orden de estabilización:



En realidad, esto coincide con el hecho de que existe un predominio estadístico de estructuras de silicatos cuyos tetraedros  $(\text{SiO}_4)$  forman cadenas.

De cumplirse la predicción de inestabilidad con res-

pecto a las estructuras de silicatos con tetraedros  $(\text{SiO}_4)$  aislados (nesosilicatos) cabría pensar que este tipo de estructuras deberían ser poco estables. Pero dado que la realidad desmiente sobradamente una tal predicción, es oportuno considerar las compensaciones energéticas que forzosamente deben establecerse entre todos los átomos que entran a formar parte de las estructuras de nesosilicatos y concretamente los cationes que ocupan las posiciones octaédricas vecinas a los grupos  $(\text{SiO}_4)$ .

### C. Constantes de fuerza

La forma de las curvas potenciales de un sistema en la región próxima al mínimo energético es sensible al valor de las distintas constantes de fuerza que caracterizan a las frecuencias de los modos de vibración normales de los átomos o grupos estructurales que componen el sistema.

En el caso de que el sistema sea un cristal, el cálculo de estas constantes de fuerza se puede realizar a través de la expansión en series de Taylor de la energía total del cristal E cerca de su mínimo energético y en función de los desplazamientos de las coordenadas normales  $Q_i$  de sus átomos:

$$E = E_0 + \sum_i \frac{\partial E}{\partial Q_i} Q_i + 1/2 \sum_i \frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2} Q_i^2 + \dots \quad (1)$$

El término  $E/Q_i$  es nulo por definición, ya que la expansión se aplica al mínimo de la curva de energía potencial;  $E_0$  es el término correspondiente a la energía del sistema en el cero absoluto y los cocientes  $\partial^2 E / \partial Q_i^2$  definen a las constantes de fuerza características de las vibraciones normales del cristal.

De acuerdo con la ecuación (1), las constantes de fuerza pueden entonces calcularse mediante la evolución de los valores de energía total del cristal para determinados puntos de coordenada  $Q_i$ , y conseguir su ajuste a una determinada función.

Obviamente, el cálculo de los valores de energía total del cristal constituye una tarea no exenta de numerosas limitaciones, siendo necesario por lo general recurrir a la aceptación de una serie de aproximaciones que faciliten su determinación.

Históricamente se han considerado dos aproximaciones conceptualmente básicas, pero también extremas, en el estudio de la energía vibracional de los crisoles:

1. Considerar que el cristal está compuesto de moléculas o grupos atómicos suficientemente individualizados en la estructura, y poder, de este modo, aplicar los cristales utilizados en el estudio de las vibraciones de moléculas libres.
2. Considerar que el cristal puede aproximarse a un model ideal de cristal iónico, con lo que se soslaya la coexistencia de distintos tipos de enlace químico

La mayoría de los trabajos dedicados al estudio de los espectros vibracionales de silicatos se apoyan en la primera de estas aproximaciones, LOH (1973). Los criterios que en este caso se esgrimen son fundamentalmente de orden geométrico-estructural extendido crudamente a la hipótesis de que los poliedros de coordinación ( $TO_4$ ) ( $T = Si, Al$ ) y ( $TO_6$ ), ( $T = Al, Fe, Mg$ ) característicos de las estructuras de silicatos, constituyen moléculas suficientemente individualizadas desde el punto de vista de la energía vibracional de la estructura. Pero en principio, esta hipótesis no se puede aceptar sin que se amplíe y complete con la consideración de los efectos de campo cristalino, de la correlación entre grupos simétricamente equivalentes y de la polarización de las vibraciones que perturban a los modos vibracionales internos de las supuestas "moléculas libres" del silicato.

BASILE et al. (1973) han recopilado y comprobado los resultados obtenidos por los métodos UBFF, OVFF y GVFF en el caso del cálculo de las constantes de fuerza correspondientes a moléculas y grupos aniónicos de simetría tetraédrica. El tratamiento cuántico del problema de constantes de fuerza adolece de los mismos problemas generales que afectan a la operatividad general de estos tratamientos, POPLE (1971). Con todo, numerosas determinaciones de constantes de fuerza se presentan razonablemente de acuerdo con datos experimentales llevados a cabo durante los últimos años.

En la tabla 3 se indican los valores de la constante de fuerza K ("stretching constant force") obtenida a partir de la función que describe al mínimo energético, correspondiente a cada una de las curvas potenciales calculadas por el método CNDO/2

El valor de K conseguido para el tetraedro ( $SiO_4$ ) es próximo al logrado por métodos OVFF, UBFF y GVFF aplicados al ión: ( $SiO_4$ )<sup>4-</sup>, BASILE et al. (1973). Por el contrario, es notablemente inferior al señalado por DAWSON et al. (1971) en su estudio del espectro vibracional del zircón ( $ZrSiO_4$ ).

TABLA 3

| ANION                     | K CNDO/2<br>(mdyn/Å) | k<br>OVFF <sup>a</sup> | k<br>UBFF <sup>a</sup> | k<br>GVFF <sup>a</sup> | FUERZAS<br>CENTRALES <sup>b</sup> |
|---------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| ( $AlO_4$ ) <sup>5-</sup> | 3.02                 | ----                   | ----                   | ----                   | ----                              |
| ( $AlO_5$ ) <sup>7-</sup> | 2.56                 | ----                   | ----                   | ----                   | ----                              |
| ( $AlO_6$ ) <sup>7-</sup> | 2.52                 | ----                   | ----                   | ----                   | ----                              |
| ( $SiO_4$ ) <sup>4-</sup> | 4.80                 | 4.30                   | 4.29                   | 4.41                   | 8.24                              |

a). Datos de BASILE et al. (1973).

b). Datos de DAWSON et al. (1971).

Respecto a los valores de K obtenidos por los aniones: ( $AlO_4$ )<sup>5-</sup>, ( $AlO_5$ )<sup>7-</sup> y ( $AlO_6$ )<sup>9-</sup>, se carece de referencias que permitan compararlo directamente con datos experimentales. Sin embargo, es notoria la congruencia del valor  $K = 3.02$  mdyn/Å conseguido para el anión ( $AlO_4$ )<sup>5-</sup>, cuando este valor se introduce en la serie de valores K correspondiente a los iones: ( $SiO_4$ )<sup>4-</sup>, ( $PO_4$ )<sup>3-</sup> y ( $SO_4$ )<sup>2-</sup>, BASILE et al. (1973). En efecto, en esta serie se aprecia un aumento de K a medida que aumenta el número atómico del catión central coordinado tetraédricamente por el oxígeno.

El valor de K correspondiente a los aniones ( $AlO_4$ )<sup>5-</sup>, ( $AlO_5$ )<sup>7-</sup> y ( $AlO_6$ )<sup>9-</sup> decrecen con el aumento del número de coordinación del  $Al^{3+}$ .

## CONCLUSIONES

La aproximación "molecular" que se ha seguido en el estudio por CNDO/2 de los poliedros de coordinación de un silicato conduce solamente a un modelo cualitativo de las principales características cristaloquímicas que concurren en este tipo de cristales.

La extensión del método CNDO/2 a fenómenos dependientes de la interacción atómica (polarización, modos de vibración) de los silicatos no puede efectuarse a menos de que sus predicciones cuantitativas mejoren a partir de una nueva parametrización.

Por otra parte, debe destacarse la inconsistencia que supone la aplicación indiscriminada de cualquier modelo "molecular" en la interpretación cuantitativa de espectros Raman e Infrarrojo de un silicato. Las interpretaciones establecidas sobre esta base deben por lo general aceptarse con suma cautela.

## BIBLIOGRAFÍA

- BASILE, L. J., FERRARO, J. R., LABONDILLE, P. y WALL, M. C. (1973): A study of force fields for tetrahedral molecules and ions. *Coord. Chem. Rev.*, 11: 21-69.
- BURNS, R. G. (1970): *Mineralogical applications of crystal field theory*. Cambridge at the University Press.
- COY-YLL, R. (1969): Quelques aspects de la cathodoluminescence des minéraux. *Chem. Geol.* 5: 243-254.
- COY-YLL, R. y GUILLOUX, L. (1972): Géochimie des éléments de transition lors des processus d'altération de l'olivine. *Congrés Geol. Inter. Montréal* 24.º session, section 10, p. 112-121.
- DASHEVSKII, V. G. (1973): Semi-empirical quantum-mechanical methods for the calculation of molecular geometry and conformational energies. *Russ. Chem. Rev.*, 42: 969-985.
- DAWSON, P.; HARGREAVE, M. M. y WILKINSON, G. R. (1971): The vibrational spectrum of zircon ( $ZrSiO_4$ ). *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 4: 240-256.
- GIBBS, G. V., HAMIL, M. M., LOUISNATHAN, S. J., BARTELL, L. S. y YOW, H. (1972): Correlations between Si-O bond length, Si-O-Si angle and bond overlap populations calculated using extended Hückel molecular orbital theory. *Amer. Mineral.*, 57: 1.978-1.613.

- HOFFMAN, R. (1963): An extended Hückel theory. I Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 39: 1.397-1.412.
- LIEBAU, F. (1968): Ein Beitrag zur Kristallchemie der Schichtsilikate. *Acta Crystallogr.*, p. 690-699.
- LIMA-DE-FARIA, J. y FIGUEIREDO, M. O. (1976): Classification, notation and ordering on a table of inorganic structure types. *J. Solid St. Chem.*, 16: 7-20.
- LOH, E. (1973): Optical vibrations in sheet silicates. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 6: 1.091-1.103.
- LOUISNATHAN, S. J. y GIBBS, G. V. (1972): Variation of Si-O distances in olivines, sodamelilite and sodium metasilicate as predicted by semi-empirical molecular orbital calculations. *Amer. Mineral.*, 57: 1.643-1.663.
- POPLE, J. A., SANTRY, D. P. y SEGAL, G. A. (1965): Approximate self-consistent molecular orbital theory. I Invariant procedures. *J. Chem. Phys.*, 43: 129-135.
- POPLE, J. A. y BEVERIDGE, D. L. (1970): *Approximate molecular orbital theory*. Mc. Graw-Hill, New York.
- POPLE, J. A. (1971): *Aspects de la Chimie Quantique contemporaine*. Editions C.N.R.S., Paris.
- TOSSELL, J. A., VAUGHAN, D. J. y JOHNSON, K. H. (1974): The electronic structure of rutile, wustite and hematite from molecular orbital calculations. *Amer. Mineral.*, 59: 319-334.
- ZOLTAI, T. (1960): Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures. *Am. Mineral.*, 45: 960-973.

---

Recibido para su publicación: 14 diciembre 1976.