

FORMACIÓN DE ESTRUCTURAS TIPO HIELO EN FILOSILICATOS LAMINARES 2:1 DIOCTAÉDRICOS

V. TIMÓN ⁽¹⁾, N. HERNÁNDEZ HARO ⁽¹⁾, C.I. SAINZ DÍAZ ⁽²⁾ Y A. HERNÁNDEZ LAGUNA ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Estación Experimental del Zaidín, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) C/Profesor Albareda nº 1, 18008 Granada (Spain)

⁽²⁾ Laboratorio de Estudios Cristalográficos. Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC), Campus de Fuentenueva s/n, 18002 Granada (España) nhharo@eez.csic.es

Los filosilicatos presentan gran ubicuidad espacio-temporal, en la tierra son uno de los componentes destacados de la corteza terrestre, formando parte importante de los suelos y sedimentos, y su presencia se extiende más allá de la Tierra, encontrándose formando parte del polvo interplanetario (Colangeli et al. 2003) temporalmente han representado uno de los materiales esenciales para el hombre desde tiempos primitivos hasta la actualidad. También es manifiesta la importancia que tiene el agua en su interacción con los filosilicatos y su trascendencia en el suelo y en la vida misma. En el polvo interplanetario se han identificado, principalmente, especies como olivinos, piroxenos y filosilicatos, los dos primeros siempre como especies anhidras y siempre hidratadas los últimos (Colangeli et al. 2003). El origen de estas partículas no está claro y se piensa que provienen de asteroides o cometas. Se presume que esta agua podría tener estructura tipo hielo. Mediante técnicas de microscopía de barrido de fuerza de polarización (Hu, et al. 1995 a, 1995 b.), condensando agua sobre moscovita a temperatura ambiente y humedad adecuada, se detectaron, en una de las fases, estructuras con geometrías angulares que podían asociarse a simetría hexagonal y, por tanto, se asociaron a estructuras tipo hielo (Hu et al. 1995 a, 1995 b.). Posteriormente, mediante cálculos de dinámica molecular *ab initio* (Odelius et al. 1997), y mediante un modelo de mica de composición $Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4K_2$, simulando la superficie basal de la capa octaédrica mediante un eje *c* aumentado, se encuentran monocapas de agua ordenada mediante puentes de hidrógeno inter-aguas y 3 puentes de hidrógeno, por celdilla unidad, entre la superficie de la mica y la monocapa. Sin embargo, en trabajos experimentales (Cheng et al. 2001) y teóricos (Park et al. 2002) se ponen en duda de la ordenación tipo hielo encontrada en las ref. (Hu et al. 1995 a, 1995 b. and Odelius et al 1997). Recientemente, y bajo campos eléctricos, en superficies de oro y a temperatura ambiente se consiguen transiciones de fase de agua líquida a hielo (Choi et al. 2005). El estudio de estas monocapas presenta también gran interés en biología y tiene aplicaciones tecnológicas.

En este trabajo presentamos un estudio teórico a nivel mecano-cuántico de la estructura de películas tipo hielo sobre la superficie basal de una composición determinada de filosilicatos 2:1 dioctaédricos.

METODOLOGÍA.

Se han empleado los códigos CASTEP y SIESTA, basados en la teoría del funcional de la densidad. El primero de ellos utiliza ondas planas, se emplean pseudopotenciales

«ultra-soft» (Vanderbilt D. 1990), y PBE como funcional de correlación y cambio (Perdew et al. 1996); y en el SIESTA se emplean pseudopotenciales de Troullier-Martins (Troullier et al. 1991), PBE como funcional de correlación y cambio (Perdew et al. 1996), orbitales atómicos numéricos y base doble γ con polarización. Se parte de una composición $Al_4(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4I_x$, $x=1$ e $I = Na^+$ y K^+ en la que se ha creado un modelo de superficie en el plano de oxígenos basales de la capa tetraédrica, creando un vacío producido por el alargamiento del eje *c* de la estructura primitiva hasta que no exista interacción entre las capas y saturando con hidrógenos la cara de la lámina donde no se adsorbe. Se han optimizado los parámetros de los cálculos, y las condiciones de estabilidad del vacío. Sobre esta superficie basal se han depositado seis moléculas de H_2O con una disposición aleatoria y se ha seguido un proceso de minimización.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se encuentra una monocapa de moléculas de agua ordenadas sobre la superficie, Fig. 1, y parecida a la encontrada en la referencia (Odelius et al. 1997). Dicha monocapa presenta una red bidimensional de moléculas de agua unidas a la superficie por dos puentes de hidrógeno inter-agua-oxígenos basales por celdilla unidad, Fig. 1(a), y a través de puentes de hidrógeno inter-aguas, Fig. 1(b). Estas monocapas presentan un puente de hidrógeno menos que la obtenida en ref. (Odelius et al. 1997), y la disposición de las moléculas de agua formando estructuras pseudo-hexagonales es muy similar a la encontrada en ref. (Odelius et al. 1997). No obstante estas monocapas tienen un perfil más homogéneo que la de dicha referencia, ya que la adsorción por un puente de hidrógeno menos, y siendo los dos encontrados del mismo lado de la celdilla, permite rodear al catión de forma más homogénea y presentar una monocapa más plana. Las distancias de puente de hidrógeno se presentan en la Tabla 1. Se encuentran dos puentes de hidrógeno de distinta longitud entre la monocapa y las superficies. La distancia de los puentes de hidrógeno inter-aguas se presentan en un amplio intervalo, sin una dependencia importante con respecto al catión interlaminar. No obstante, la metodología CASTEP presenta una red bidimensional de moléculas de agua más compacta que SIESTA, debido a distancias de puente de hidrógeno más cortas. La distancia de las moléculas de agua al catión interlaminar se distribuyen, igualmente, en un amplio intervalo, estando más cercanas las moléculas

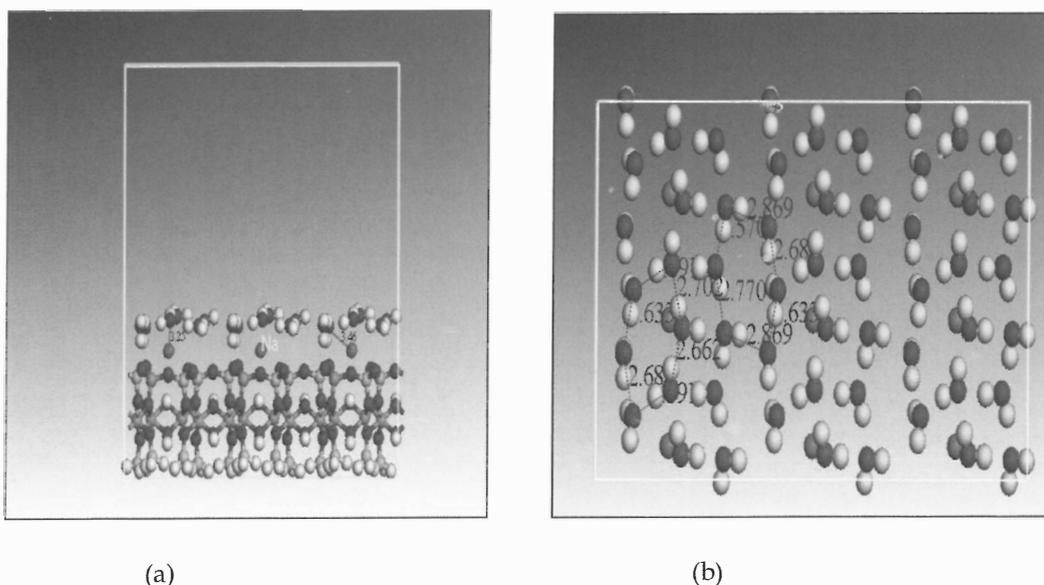


Figura 1: Monocapa de moléculas de agua sobre la superficie de la capa tetraédrica de un modelo de $Al_4(Si_7Al)O_{20}(OH)_4Na$ encontradas por el método CASTEP.

	Na ⁺ /CASTEP	K ⁺ /CASTEP	Na ⁺ /SIESTA	K ⁺ /SIESTA
O(a)...O(b)	2.70 y 2.86	2.71 y 2.84	2.67 y 2.89	2.69 y 2.85
O(a)...O(a)	2.57 – 2.77	2.59 – 2.82	2.65 - 2.93	2.65 - 2.92
O(a)...I	2.44 – 3.95	2.79 - 3.88	2.70 – 3.80	2.88 – 3.72

Tabla 1: Distancias (Å) de puente de hidrógeno (O(i)...O(j)) y al catión superficial (O(i)...I) de la monocapa de moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie de un modelo de $Al_4(Si_7Al)O_{20}(OH)_4I$, I = Na⁺ y K⁺, para CASTEP y SIESTA. O(a) oxígeno de molécula de agua, y O(b) oxígeno basal

de agua del catión sodio, en especial por la metodología CASTEP, indicándonos una mayor hidratación del Na⁺ con respecto al K⁺.

Estas estructuras bidimensionales ordenadas de moléculas de agua encontradas en este trabajo están de acuerdo con las encontradas por otros autores (Hu et al. 1995 a, 1995 b and Odellius et al. 1997), (Choi et al. 2005), con métodos computacionales algo diferentes a los empleados en este trabajo (Odellius et al. 1997), con las capacidades de enlace intermolecular del agua y con la carga superficial creada en la superficie del filosilicato por la sustitución catiónica isomórfica tetraédrica, que induce la formación de puentes de hidrógeno inter-agua-superficie. Sin embargo, no hay que olvidar que nuestros cálculos son estáticos y sin tener en cuenta la temperatura, y en celdilla unidad. En la actualidad, a fin de comprobar el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de estas monocapas se están desarrollando cálculos en régimen de dinámica molecular y a temperatura ambiente; no obstante, hay que prever estabilidad ya que, en la ref. (Odellius et al. 1997), se llevó la dinámica hasta 2 picosegundos con total estabilidad temporal de la monocapa. Por otra parte, también hay que pensar en el efecto de sucesivas capas de agua sobre la estabilidad de esta primera, ya que el efecto de los puentes de hidrógeno intercapas de agua podría debilitar los puentes de hidrógeno inter-agua-superficie y producir un desorden de la primera capa de agua, lo que podría explicar lo encontrado en las referencias (Cheng et al. 2001, Park et al. 2002).

CONCLUSIONES.

Mediante los métodos mecano-cuánticos CASTEP y SIESTA se encuentran monocapas de moléculas de agua con estructura ordenada sobre la superficie tetraédrica

de modelos de filosilicatos 2:1 dioctaédricos, formando lo que podría denominarse un hielo bidimensional, o hielo-2D. Esta superficie está de acuerdo con lo encontrado por otros autores. Dicho hielo-2D está unido a la superficie del filosilicato por dos puentes de hidrógeno. El Na⁺ en la superficie recibe una mayor hidratación que el K⁺. En esencia ambos métodos describen monocapas semejantes, encontrando pequeñas variantes entre uno y otro.

REFERENCIAS

Colangeli L, Henning Th., Biham O., Brucato J. R., Clement D., Fabian D., Guillois O., Huisken F., Jager C., Jessberger H., Jones A., Ledoux G., Manicò G, Mennella V., Molster F. J., Mutschke H, Reynaud C, Roser J, Pirronello V, Vidali G., Waters L. B. F. M. (2003). The Astronomy and Astrophysic Review, 11, 97.
 Cheng L., Fenter P., Nagy K. L., Schlegel M. L. and Sturchio N. C. (2001) Phys. Rev. Lett. 87, 156103.
 Choi E. M., Yoon Y. H, Lee S. and Kang H. (2005), Phy. Rev. Lett. 95, 085701.
 Hu, J., X. Xiao D, Ogletree D. F, and Salmeron M. (1995). Science. 268:267–269.
 Hu, J., X. Xiao D, Ogletree D. F, and Salmeron M. (1995). Surf. Sci. 344:221–236.
 Odellius M., Bernasconi M. and Parrinello M.(1997) Phys. Rev. Lett. 78, 2855.
 Park S. H. and Sposito G. (2002) Phys. Rev. Lett. 89, 085501.
 Perdew J. P, Burke K. y Ernzerhof M. (1996), Phys. Rev. Lett. 77, 3865.
 Troullier N. y Martins J. L. (1991), Phys. Rev. B. 41, 1993 ; idem (1991), 43, 8861.
 Vanderbilt D. (1990), Phys. Rev. B. 41, 7892.