



Estudio computacional de las reacciones de adsorción y deshidroxilación en modelos de esmectita

Tesis Doctoral

presentada por

Daniel Muñoz Santiburcio

para optar al grado de Doctor en Química

Programa de Doctorado "*Química Teórica y Computacional*"

Universidad de Granada

Director de la Tesis Doctoral: **Dr. Alfonso Hernández Laguna**

Investigador Científico del CSIC

Tutora del Programa de Doctorado: **Dra. M^a Dolores Portal Olea**

Profesora Titular de la UGR

Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra

CSIC - UGR

Granada, 2012

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Daniel Muñoz Santiburcio
D.L.: GR 207-2013
ISBN: 978-84-9028-292-2

El abajo firmante, Dr. Alfonso Hernández Laguna, Investigador Científico del CSIC con destino en el Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT, CSIC-UGR), certifica que la presente Tesis, titulada

“Estudio computacional de las reacciones de adsorción y deshidroxilación en modelos de esmectita”

ha sido realizada bajo su dirección por D. Daniel Muñoz Santiburcio en el IACT y autoriza su presentación para su exposición y defensa pública para optar al grado de Doctor en Química.

Asimismo, el Director de la Tesis y el Doctorando garantizamos que en la realización de este trabajo y hasta donde alcanza nuestro conocimiento se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Fdo. _____

El Director, Dr. Alfonso Hernández Laguna

Fdo. _____

El Doctorando, Daniel Muñoz Santiburcio

Granada, ___ de _____ de 2012

Comentario del Autor

Los resultados de la presente Tesis han dado lugar a tres publicaciones, por lo que en el capítulo “Resultados y Discusión” se ha optado por reproducir las publicaciones en su formato original, en lugar de presentar una traducción o adaptación de las mismas. Junto a ellas se incluye material complementario como gráficos adicionales o cálculos preliminares que no tuvieron cabida en las publicaciones. Puesto que el idioma de éstas es el inglés y por coherencia con las mismas, en el resto de la Tesis y en especial en el capítulo de Metodología se han usado los acrónimos en inglés (p.ej. “onda plana (*PW*)” por *plane wave*) o incluso los términos en inglés, cuando son de uso habitual en español (p.ej. *cutoff*) o bien cuando no se encontró una traducción apropiada (p.ej. *committor analysis*). Se intenta con ello facilitar la lectura y comprensión de la Tesis y la búsqueda y consulta en la bibliografía de cualquier término de interés. En cuanto a las referencias, éstas se presentan como notas al pie en lugar de como un capítulo aparte, también con la intención de hacer más fácil la consulta de las fuentes citadas. En los casos en los que se cita como referencia una dirección web, se ha comprobado que todas las páginas citadas siguieran estando disponibles en el momento de la impresión de esta Tesis. Por último, comentar que en el capítulo “Metodología” se ha empleado la notación habitual de indicar magnitudes vectoriales en negrita y magnitudes escalares sin resaltar.

El autor,

Daniel Muñoz Santiburcio

Granada, Junio de 2012

Agradecimientos

En primer lugar debo agradecer a los distintos proyectos que han ayudado a financiar la realización de esta Tesis: por la beca de dos años vinculada al proyecto NUNIFER (proyectos intramurales de frontera del CSIC, ref. 200630F0073, dirigido por el Dr. Juan Luis Ramos) y en concreto al subproyecto de éste dirigido por el Dr. Javier Huertas; por las estancias en el grupo del Prof. Michele Parrinello en Lugano (3 meses primero y 2 semanas después, a través del proyecto de la Unión Europea PUSHBOUND, ref. ERC-2009-AdG-247075); y también por el contrato del proyecto TRACE dirigido por Juan Ignacio Soto (ref. TRA2009-0205), que aunque no ha estado relacionado con la investigación presentada en esta Tesis, me ha permitido dedicarme a la investigación a tiempo completo durante el último año y medio. Quiero agradecer también a mis compañeros y alumnos de la academia IPAO, donde estuve trabajando durante los períodos en los que no tuve financiación para la investigación y donde nunca me pusieron impedimentos para compaginar ese trabajo con mi labor investigadora. Esta Tesis tampoco hubiera sido posible sin los recursos computacionales del *cluster* UGRGrid, dependiente del Centro de Servicios de Informática y Redes de Comunicaciones (CSIRC) de la UGR.

Gracias a todos los miembros de nuestro grupo en el IACT (presentes y pasados): a Alfonso, del que he aprendido muchísimo y que ha sido un excelente director de Tesis y un jefe ejemplar; a Ignacio, que gracias a él pude pasar esa estancia en Suiza y que siempre ha estado dispuesto a echarme una mano con lo que fuera; a Vicente, que me ayudó en mis primeras peleas con Linux y también ha estado siempre dispuesto a ayudarme; a Javier, por su ayuda con los aspectos más geológicos de nuestra investigación; y a todos los que han ido pasando por el grupo: Joaquín, Noemí, Nelly, Carlos, Elisabeth, Elisa, África y especialmente Esther, que tanto me ayudó cuando empecé en el grupo y cuando me fui a Suiza.

Gracias al Profesor Michele Parrinello por darme la oportunidad de hacer esas estancias en Suiza, y también a todos los miembros de su grupo, que no sólo me hicieron sentirme como en casa sino que también me permitieron aprender una

infinidad de cosas gracias a esas discusiones científicas tan productivas. Gracias especialmente a Mónica, que incluso después de irse a Israel siempre tuvo tiempo para ayudarme hasta que finalmente pudimos publicar ese artículo en el *JPC*.

Gracias a todos los participantes en los cursos de Doctorado del programa “Química Teórica y Computacional” en aquel mes intensivo en Murcia: a mis compañeros, con los que pasé un mes genial; y al profesorado, porque no exagero al decir que me ha servido más lo que aprendí durante ese mes que lo que aprendí durante la carrera.

Gracias a la gente del GMDM, que siempre me han ayudado con todo lo que han podido, especialmente con la burocracia de los cursos de Doctorado, y que tan bien me han tratado siempre que he vuelto por la F. de Ciencias: a Lola, Jose, Fran, Santiago, y especialmente a Isaac, que gracias a él supe de la beca con la que empecé en esto, y que ha sido mi compañero de fatigas durante la carrera y después de ésta.

Gracias a todos los demás compañeros que tuve durante la carrera: Luis Rivera, Antonio Montes, Antonio Hernández, Almudena, Luis Romero, Juan, Helena, y tantos otros que no tengo espacio para nombrar, porque aunque haga años que no veo a muchos de ellos, me acompañaron durante parte del camino que me llevó hasta aquí; y también porque sin la ayuda (y porqué no decirlo, sin los apuntes) de muchos de ellos seguramente hubiera tardado más en terminar la carrera.

Gracias también a mis amigos de Jaén y Granada y a todos mis antiguos compañeros de piso (ahora ya casi todos desperdigados por el mundo), porque cada vez me cuesta más ver a muchos de ellos y gran parte del tiempo que dediqué a este trabajo les pertenece también: David, Mario, Andrés, Javi, Nico, Manolo, Noé, Rafa, Lolo y Anabel y muchos más.

Gracias a mi familia, que siempre han estado ahí para apoyarme e interesarse por mí y a los que me hace mucha ilusión dedicarles estas líneas, y porque aunque no haya sabido explicar muy bien a qué me dedico (*¿pero entonces, estudias arcillas con ordenadores?*) sé que a todos les hace mucha ilusión tener a un Doctor en la familia.

Gracias especialmente a mi madre, que sé que ha hecho innumerables sacrificios para que pudiera llegar este momento, y a la que algún día espero recompensar con algo más que estas líneas; y a mi hermana, porque también les pertenece a ellas mucho del tiempo que he dedicado a todo este trabajo.

Y por último, a Noelia, que me ha acompañado desde antes de que comenzase en esto y siempre ha estado a mi lado contra viento y marea, por darme siempre su apoyo incondicional y estar siempre dispuesta a hacer cualquier cosa por mí, y porque necesitaría otra Tesis entera sólo para escribir todo lo que tengo que agradecerle, y vivir otra vida sólo para recompensárselo.

Índice

Comentario del autor	V
Agradecimientos	VII
Índice	XI
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	5
3. ANTECEDENTES	11
3.1. Introducción a la estructura de los filosilicatos	13
3.1.1. Arcillas, minerales de la arcilla y filosilicatos	13
3.1.2. La estructura ideal de los filosilicatos	14
3.1.3. Distorsiones de la estructura ideal en los filosilicatos	16
3.1.4. Clasificación de los filosilicatos	17
3.2. Adsorción de compuestos nitroorgánicos en filosilicatos	18
3.3. La reacción de deshidroxilación en filosilicatos	20
4. OBJETIVOS	27
4.1. Sobre la adsorción del 2-nitro-1-propanol	29
4.2. Sobre la reacción de deshidroxilación	30
5. METODOLOGÍA	31
5.1. Introducción a los métodos <i>ab initio</i>	33
5.1.1. Los postulados de la Mecánica Cuántica. La ecuación de Schrödinger	33
5.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer	34
5.1.3. Orbitales espaciales y spin-orbitales	35
5.1.4. Productos de Hartree	36
5.1.5. Antisimetrización de la función de onda. Determinante de Slater	36
5.1.6. Funciones base: Gaussianas y Ondas Planas. Pseudopotenciales	37
5.1.6.1. La aproximación CLOA	37
5.1.6.2. Funciones base Gaussianas	37
5.1.6.3. Error de superposición de base	39
5.1.6.4. Ondas Planas	40
5.1.6.5. Pseudopotenciales	41
5.2. El método de Hartree-Fock	43
5.2.1. La aproximación del campo medio	43
5.2.2. El principio variacional. Las ecuaciones de Hartree-Fock	43
5.2.3. Las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan	45
5.2.4. Correlación electrónica. El límite de Hartree-Fock	47
5.3. Teoría del Funcional de la Densidad	48
5.3.1. Los teoremas de Hohenberg-Kohn	48
5.3.2. Las ecuaciones de Kohn-Sham	49
5.3.3. Funcionales de correlación-intercambio	51
5.3.4. El método GPW	53
5.4. Dinámica Molecular <i>ab initio</i>	55
5.4.1. Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer	56
5.4.2. Integración de las ecuaciones del movimiento: el algoritmo <i>Velocity Verlet</i>	56

5.4.3. Los colectivos NVE y NVT. La ecuación de Langevin	57
5.4.4. Simulación de eventos inusuales: Metadinámica	59
5.4.5. Determinación dinámica de estados de transición: <i>committor analysis</i>	63
5.5. Descripción del enlace químico	65
5.5.1. Teoría de Átomos en Moléculas	65
5.5.2. Funciones de Wannier	68
5.5.2.1. Origen y no unicidad de las funciones de Wannier	68
5.5.2.2. Funciones de Wannier máximamente localizadas	70
6. DETALLES COMPUTACIONALES	71
6.1. Software empleado desarrollado por otros autores	73
6.2. Software empleado desarrollado por el autor	75
6.2.1. Programa para listar los puntos críticos	75
6.2.2. Programa para tabular las características de los puntos críticos	77
6.2.3. Programa para el cálculo de las distancias medias	78
6.2.4. Programa para el cálculo de Δz	81
6.2.5. Programa para el cálculo de α y τ	85
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
7.1. Adsorción del 2-nitro-1-propanol sobre modelos de esmectita	89
7.1.1. Primera publicación: <i>Estudio teórico de la adsorción del 2-nitro-1-propanol en modelos de superficie de esmectita</i>	89
7.1.2. Material complementario de la primera publicación	100
7.1.2.1. Descripción detallada del 2-nitro-1-propanol	100
7.1.2.2. Estructuras detalladas de los modelos de superficie	101
7.1.2.3. Estructuras detalladas de los complejos de adsorción	104
7.1.3. Segunda publicación: <i>Influencia del catión intercambiable en la adsorción del 2-nitro-1-propanol en modelos de superficie de esmectita</i>	108
7.1.4. Material complementario de la segunda publicación	116
7.1.4.1. Estructuras detalladas de los modelos de superficie	116
7.1.4.2. Estructuras detalladas de los complejos de adsorción	117
7.1.4.3. Variación de la energía de adsorción	121
7.2. Dinámica Molecular <i>ab initio</i> de la reacción de deshidroxilación en un modelo de esmectita	122
7.2.1. Cálculos preliminares	122
7.2.1.1. Elección del <i>cutoff</i>	122
7.2.1.2. Elección del tamaño de paso	123
7.2.1.3. Elección del parámetro γ para la ecuación de Langevin	124
7.2.1.4. Elección de los parámetros para las Metadinámicas	127
7.2.2. Publicación: <i>Dinámica Molecular ab initio de la reacción de deshidroxilación en un modelo de esmectita</i>	130
7.2.3. Material complementario de la publicación	140
7.2.3.1. Evolución de la temperatura durante las Metadinámicas	140
7.2.3.2. Cálculos para el <i>committor analysis</i>	141
8. CONCLUSIONES	147
8.1. Sobre la adsorción del 2-nitro-1-propanol	149
8.2. Sobre la reacción de deshidroxilación	151

1

RESUMEN

La presente Tesis Doctoral está dedicada al estudio, mediante métodos de la Química Teórica y Computacional, de dos procesos de gran importancia en filosilicatos: la adsorción de un compuesto nitroorgánico y la reacción de deshidroxilación, ambos empleando modelos de esmectita.

La adsorción del nitroorgánico, concretamente el 2-nitro-1-propanol, se estudió empleando modelos tipo *cluster*. Empleando la Teoría del Funcional de la Densidad se obtuvo la densidad electrónica y las estructuras óptimas de los modelos y complejos de adsorción, y la Teoría de Átomos en Moléculas (AIM) permitió caracterizar adecuadamente todas las interacciones que determinan el proceso de adsorción. Se determinó el tipo de modelo más adecuado para describir el proceso, y con éste se estudió la influencia de la naturaleza del catión intercambiable sobre la adsorción del nitroorgánico. La teoría AIM ayudó a determinar que las diferencias energéticas y estructurales entre los modelos con diferente catión intercambiable se deben principalmente a la interacción del catión con el grupo hidroxilo en el fondo del hueco ditrigonal, y que la adsorción es más favorable cuanto menor es dicha interacción en los modelos de superficie aislados.

La reacción de deshidroxilación se estudió en un modelo de sólido periódico, empleando simulaciones de Dinámica Molecular *ab initio* (que emplean la Teoría del Funcional de la Densidad en el tratamiento de la estructura electrónica del sistema). La técnica de la Metadinámica permitió simular la formación de la primera molécula de agua por los diferentes mecanismos propuestos y reconstruir la superficie de energía libre del sistema en el espacio de las variables colectivas que determinan la reacción en cada uno de los mecanismos. Los estados de transición de la reacción se confirmaron mediante *committor analysis*, realizando el análisis de las funciones de Wannier del sistema cuando fue necesario comparar la fortaleza de las diferentes interacciones que tienen lugar. El mecanismo más favorable para la reacción en este modelo es la migración del hidrógeno hacia el grupo hidroxilo al otro lado de la vacante octaédrica, lo que tiene lugar en dos pasos, con la presencia de un intermedio en el cual el hidrógeno se coordina a un oxígeno apical. Para que pueda darse la reacción, es necesario que se produzca una distorsión local de la estructura en la que un silicio basal se coordina con el oxígeno que dona el protón.

2

INTRODUCCIÓN

Esta Tesis Doctoral se ha realizado en el Grupo de Investigación de Mineralogía Computacional del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR). Desde su formación, este Grupo se ha dedicado al estudio, mediante métodos de la Química Teórica y Computacional, de diversos problemas de interés físico, químico, geofísico y geoquímico relacionados casi todos ellos con los filosilicatos. Dentro de esa línea de investigación, esta Tesis consiste en el estudio computacional de dos procesos de gran importancia en los filosilicatos: la adsorción de compuestos nitroorgánicos en modelos tipo *cluster* de esmectita y la reacción de deshidroxilación en modelos periódicos de esmectita.

I.- Adsorción de compuestos nitroorgánicos:

Los filosilicatos están muy relacionados con la adsorción de contaminantes (especialmente compuestos orgánicos) debido a su estructura laminar, su gran superficie específica y su abundancia natural, concretamente en los suelos. En efecto, diversos compuestos orgánicos provenientes de la industria, agricultura, desechos domésticos e incluso armamento químico, son liberados al medio ambiente pudiendo ser adsorbidos por suelos y sedimentos. Por lo tanto, los filosilicatos son minerales a tener muy en cuenta a la hora de estudiar problemas de contaminación y remediación.

Dentro de los compuestos orgánicos que pueden ser adsorbidos por los filosilicatos, los nitroorgánicos merecen una especial atención debido a que forman parte de la composición de un gran número de pesticidas, agroquímicos y explosivos. La adsorción de compuestos nitroorgánicos en filosilicatos ha sido ampliamente estudiada tanto experimental como computacionalmente;[‡] sin embargo, todos esos trabajos se han limitado a compuestos nitroaromáticos derivados del nitrobenzeno, y no hemos encontrado estudios de la adsorción de compuestos nitroalifáticos en filosilicatos. De esos trabajos, la mayoría de los estudios experimentales están enfocados a determinar la influencia de factores como la naturaleza del catión intercambiable en la mayor o menor capacidad del filosilicato para adsorber a los nitroorgánicos, pero en ningún estudio teórico se ha realizado un análisis comparativo del proceso de adsorción con diferentes cationes para dilucidar los factores que

[‡] Véase el apartado 2 de la sección "Antecedentes" para una revisión detallada de los estudios previos.

determinan el proceso a escala molecular. Por otra parte, en muchos de esos estudios teóricos el modelado de la superficie del mineral podría calificarse de pobre, ya que incluyen simplemente la capa tetraédrica del filosilicato, lo cual impide observar si la capa octaédrica ejerce algún efecto sobre el proceso de adsorción. Además, en todos los estudios teóricos se mantiene fija la estructura del mineral durante la optimización geométrica de los complejos de adsorción, o en el mejor de los casos se permite sólo el movimiento del catión superficial. Si bien el hecho de mantener fija la superficie del mineral es una forma de modelar la resistencia de éste a la deformación, esto puede llevar a subestimar la relación entre los aspectos estructurales del mineral y el proceso de adsorción, especialmente al tratar con minerales que posean cationes superficiales o interlaminares.

Por todo ello, era patente la necesidad de realizar un estudio teórico de la adsorción de un compuesto nitroorgánico alifático sobre filosilicatos de la forma más profunda y detallada posible, prestando especial atención al modelo empleado para simular la superficie del filosilicato y a la posible relación que pueda existir entre el proceso de adsorción y la geometría de éste; así como estudiar la influencia del catión intercambiable sobre el proceso de adsorción. El compuesto elegido como adsorbato fue el 2-nitro-1-propanol, por la simplicidad computacional que requiere su estudio y porque ofrece la posibilidad de investigar distintos tipos de interacciones, al poseer un grupo NO_2 y un grupo OH . En cuanto al mineral, se diseñarán diversos modelos de esmectita, por ser uno de los filosilicatos con mayor capacidad de adsorción. Con objeto de observar si la geometría del modelo es susceptible de alterarse a causa de la adsorción, éste habrá de ser flexible. También es necesaria una caracterización detallada de las interacciones que tienen lugar tanto entre el adsorbato y el mineral como entre el catión superficial y el mineral, la cual puede ser posible mediante el estudio de la topología de la densidad electrónica del sistema. Este proyecto formó parte de un proyecto más amplio que incluyó distintos estudios experimentales de adsorción de compuestos nitroorgánicos en bentonitas,[†] desarrollados en la Estación Experimental del Zaidín (CSIC).

[†] F. J. Huertas Puerta. *Adsorción de nitroorgánicos en bentonita*. Comunicación privada.

II.- Reacción de deshidroxilación:

Las transformaciones a alta temperatura de los filosilicatos juegan un importante papel en numerosos procesos geológicos, así como en tecnología de cerámicas y tratamiento de desechos químicos y nucleares. Concretamente, la reacción de deshidroxilación ha sido relacionada con la fenomenología de sobrepresurización de diversos sedimentos, difusión de petróleo, la transición esmectita-ilita, y con la reología de sedimentos en zonas de subducción.

Cuando los filosilicatos son sometidos a altas temperaturas, hasta 400 °C se da la deshidratación del mineral, consistente en la pérdida de las moléculas de agua asociadas a la superficie e interlámina. A partir de 400 °C tiene lugar la reacción de deshidroxilación, consistente en la reacción de dos grupos hidroxilo estructurales cercanos para formar una molécula de agua por cada media celdilla unidad, quedando un oxígeno residual. Una característica de esta reacción es que ocurre de forma continua a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas desde 400 °C hasta 900 °C.

Si bien esta reacción ha sido ampliamente estudiada experimentalmente,[‡] no existe un consenso en cuanto a aspectos tan fundamentales de la reacción como es su mecanismo. En el caso concreto de los filosilicatos *trans-vacant*, dos posibles mecanismos han sido propuestos por diferentes autores: la migración del hidrógeno desde un grupo OH hacia el grupo OH localizado al lado opuesto de la vacante octaédrica (denominado mecanismo *cross*) o bien la migración del hidrógeno hacia el grupo OH contiguo situado en el mismo par de cationes octaédricos (denominado mecanismo *on-site*). Tampoco existe un consenso en cuanto a la explicación del rango tan amplio de temperaturas en las que se da esta reacción: unos autores señalan que la fortaleza de los enlaces Al-OH puede cambiar a medida que la reacción progresa con la formación de las sucesivas moléculas de agua, transcurriendo la reacción de forma no homogénea; mientras que otros autores consideran que la reacción sí es homogénea y apuntan a otros factores como el tamaño de grano y la cinética dentro del dominio cristalino.

[‡] Véase la sección "Antecedentes", apartado 3.

Este Grupo de Investigación tiene una extensa experiencia en estudios computacionales de la reacción de deshidroxilación, tanto en modelos *cluster* como de sólidos periódicos, de los cuales merecen especial mención los expuestos en la Tesis Doctoral de Esther Molina Montes.¹ En ella se recogen los resultados de diversos cálculos a 0 K en modelos tipo *cluster* y diversas simulaciones de Dinámica Molecular y Metadinámica en modelos periódicos de pirofilita. En éstas últimas se pudo simular con éxito los dos mecanismos propuestos en la literatura, y concluyen que el mecanismo *cross* es más favorable energéticamente que el *on-site* a altas temperaturas (900 K) y que la etapa limitante de la reacción es la formación de la molécula de agua, y no su salida desde el lugar de reacción hacia el espacio interlaminar.

Siendo la pirofilita el más simple de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos, quedaba pendiente aún el estudio de la reacción de deshidroxilación en modelos de filosilicatos algo más complejos que incluyeran sustituciones en la capa octaédrica, con objeto de analizar la influencia de éstas sobre la reacción y comprobar el posible papel de los cationes interlaminares. Por lo tanto, la segunda parte de esta Tesis está dedicada al estudio computacional mediante métodos de Dinámica Molecular y Metadinámica del primer paso de la reacción de deshidroxilación en un modelo de esmectita, que se diferencia del modelo de pirofilita empleado por Molina Montes en la presencia de sustituciones de Mg²⁺ por Al³⁺ en la capa octaédrica y por los cationes Na⁺ en el espacio interlaminar.

¹ Esther Molina Montes, *Investigación mecano-cuántica de la deshidratación y deshidroxilación de filosilicatos 2:1 dioctaédricos*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada (2008). ISBN 9788433849236.

3

ANTECEDENTES

3.1.- INTRODUCCIÓN A LA ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS

3.1.1.- Arcilla, minerales de la arcilla y filosilicatos

Con el término *arcilla*² se designa un material de origen natural compuesto principalmente por minerales de grano fino, que en general es plástico cuando contiene cantidades apropiadas de agua y que se endurece tras ser secado o calentado. La arcilla se encuentra en la capa superficial de la corteza terrestre y se forma frecuentemente por alteración de las rocas bajo la acción de las aguas superficiales o hidrotermales. En Geología, se consideran arcillas a los materiales constituyentes del suelo con tamaño de partícula inferior a 2 μm (Fig. 3.1). Los principales minerales constituyentes de la arcilla son los *filosilicatos*, si bien el término *minerales de la arcilla* engloba tanto a los filosilicatos como a cualquier otro mineral que aporte plasticidad a la arcilla y se endurezca al secarse o calentarse. Se consideran *fases asociadas en la arcilla* a los materiales que no aportan plasticidad (como cuarzo, calcita, dolomita, óxidos, etc.) y materia orgánica.

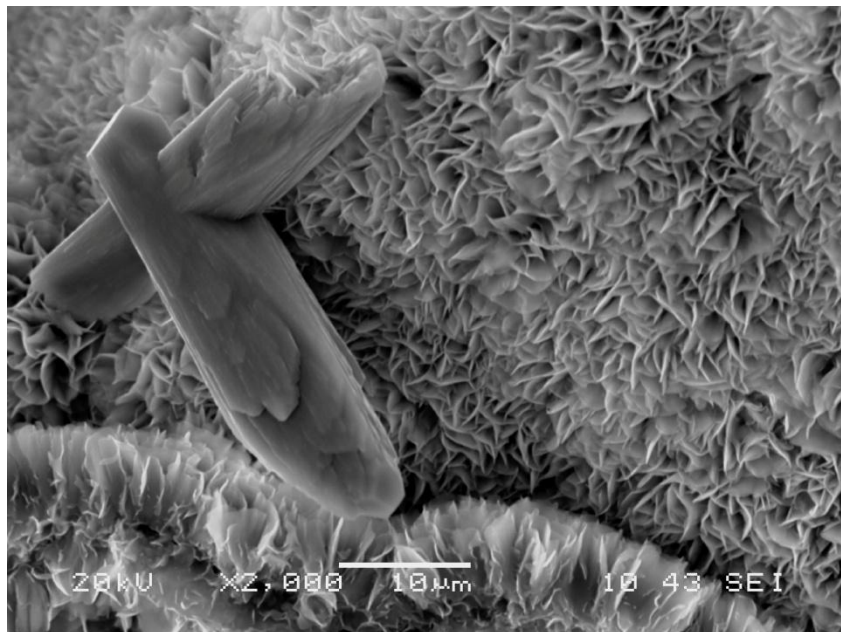


Figura 3.1: Lecho de esmectita autígenica con macla de calcita. Obsérvese el contraste entre el pequeño tamaño de los cristales de esmectita y el tamaño del cristal de calcita.³

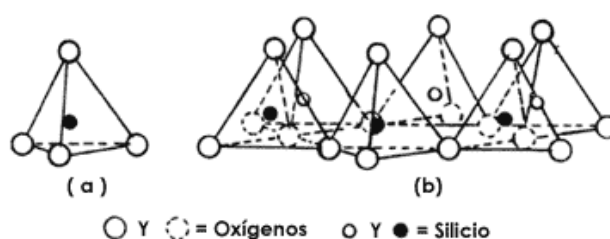
² S. Guggenheim, R.T. Martin, *Clays and Clay Miner.* 43 (1995) 255-256.

³ Fotografía por Anthony Priestas, Boston University. Extraído de <http://www.minersoc.org/photo.php?id=127>.

3.1.2.- La estructura ideal de los filosilicatos

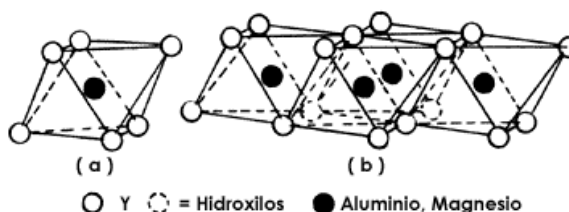
Los filosilicatos⁴ son minerales laminares constituidos principalmente por dos tipos de unidades estructurales: tetraedros SiO₄ y octaedros MO₆, siendo normalmente M = Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ ó Fe²⁺. Cada tetraedro SiO₄ se encuentra unido a otros 3, compartiendo un átomo de oxígeno con cada uno de ellos. Estos oxígenos compartidos se denominan *oxígenos basales* (O_b) y se encuentran en un mismo plano, de forma que las unidades SiO₄ se disponen formando anillos cuasi-hexagonales de 6 tetraedros cada uno. Por repetición de dicha estructura se obtiene una capa con simetría cuasi-hexagonal denominada *capa tetraédrica* o *capa T* (Fig. 3.2).

Figura 3.2:
a) Tetraedro SiO₄
b) Capa T



Por otra parte, cada dos octaedros MO₆ comparten dos átomos de oxígeno (una arista del octaedro). La estructura resultante, llamada *capa octaédrica* o *capa O* (Fig. 3.3), puede tener ocupadas por cationes M todas las posiciones centrales de los octaedros o sólo dos tercios de ellas.

Figura 3.3:
a) Octaedro AlO₆
b) Capa O



En el primer caso hablamos de *filosilicatos trioctaédricos* y en el segundo de *filosilicatos dioctaédricos*. En las series minerales de filosilicatos trioctaédricos, los cationes M suelen ser Mg²⁺ y/o Fe²⁺, mientras en el caso de los dioctaédricos lo habitual es que M sea Al³⁺ y/o Fe³⁺.

⁴ Textos generales sobre filosilicatos y minerales de la arcilla:

a) M. F. Brigatti, S. Guggenheim, *Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature, and solid solution on atomistic models*, en: A. Mottana, F. P. Sassi, J. B. Thompson Jr., S. Guggenheim (Eds.), *Micas: crystal chemistry and metamorphic petrology*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry vol. 46 (2002) 1.

b) A. Meunier, *Clays*, Springer (2005).

c) D.M. Moore, R.C. Reynolds Jr., *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Oxford Univ. Press (1989).

d) S.W. Bailey, *Structure of Layer Silicates*, in: G.W. Brindley, G. Brown (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society, London (1980), pp. 1–123.

Figura 3.4: Capa TO

Las capas T y O se pueden asociar compartiendo una capa de oxígenos, los denominados *oxígenos apicales* (O_{ap}), que

son los oxígenos de la capa T que no están compartidos por cada dos silicios. Los oxígenos de la capa O que no están compartidos con la capa T forman grupos hidroxilo para mantener la neutralidad de la estructura. De esta forma, se pueden generar láminas TO (Fig. 3.4) o láminas TOT (Fig. 3.5), dando lugar a los *filosilicatos 1:1* (o filosilicatos *TO*) en el primer caso y a los *filosilicatos 2:1* (o *TOT*) en el segundo. Estas láminas TO o TOT se disponen paralelas al plano cristalográfico *ab*, dejando entre ellas el llamado *espacio interlaminar*, que puede ser fácilmente ocupado por agua u otros compuestos.

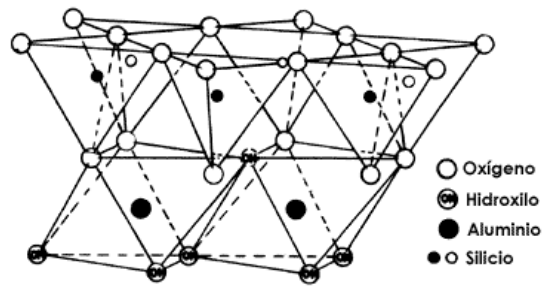
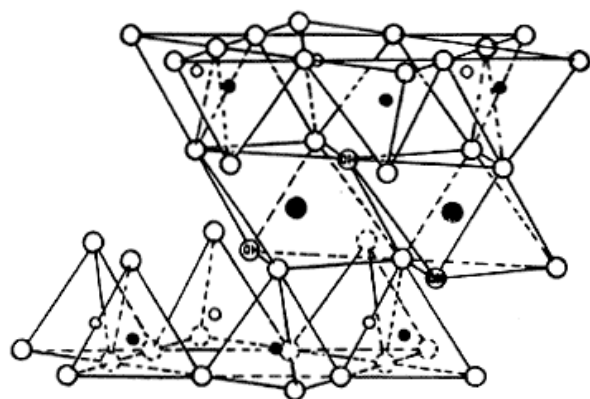


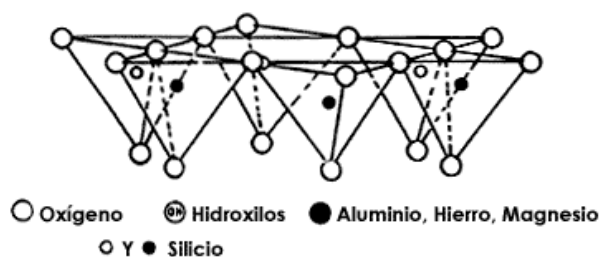
Figura 3.5: Apilamiento TOT

Es muy frecuente en los filosilicatos la presencia de sustituciones isomórficas: en la capa octaédrica, el Al^{3+} puede ser sustituido por Mg^{2+} , Fe^{2+} u otros cationes, mientras que en la capa T el Si^{4+} puede ser sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} . Las diferentes sustituciones isomórficas que se den en el mineral conducen a diferentes series minerales. Además, cuando dichas sustituciones provocan la aparición de carga neta negativa en la

estructura, ésta se neutraliza con la presencia en el espacio interlaminar de diversos cationes, generalmente Na^+ , K^+ , Mg^{2+} o Ca^{2+} . En determinadas series minerales (por ejemplo en las esmectitas), estos cationes interlaminares suelen estar hidratados y favorecen la capacidad del mineral para absorber agua en el espacio interlaminar, cualidad que se denomina *hinchamiento*.



CATIONES INTERCAMBIABLES Y AGUA INTERLAMINAR



3.1.3.- Distorsiones de la estructura ideal en los filosilicatos

La geometría ideal descrita previamente no se observa casi nunca en la naturaleza, sino que presenta diversas distorsiones⁴ normalmente atribuidas al acoplamiento imperfecto de las capas T y O, ya que las dimensiones de la capa T ideal en el plano (001) son mayores que las de la capa O. Con respecto a la capa T, hay entre otras tres formas principales de distorsión:

- *Rotación* de los tetraedros alrededor del eje Si-O_{ap}. Provoca el cambio de la simetría hexagonal de la capa T a una simetría ditrigonal, y se mide mediante el ángulo de rotación tetraédrica α , definido como:

$$\alpha = \sum_{i=1}^n \frac{|\phi_i - 120^\circ|}{2n}$$

donde ϕ_i es el ángulo entre dos aristas basales de tetraedros contiguos y n es el número de tetraedros.

- *Thickening* o *ensanchamiento* de los tetraedros, mediante el aumento del ángulo O_{ap}-Si-O_b. Se evalúa mediante la medida del ángulo de ensanchamiento τ , el cual es la media de los ángulos O_{ap}-Si-O_b.
- *Tilting*, consistente en la *inclinación* de los tetraedros pivotando sobre el O_{ap}. Provoca la *corrugación* del plano de los oxígenos basales, y se evalúa con el parámetro $\Delta z = z_{O_{max}} - z_{O_{min}}$, donde z es la coordenada cartesiana en el eje perpendicular al plano de los oxígenos basales, y O_{max} y O_{min} hacen referencia a los oxígenos cuya distancia entre sí medida en dicho eje es máxima; es decir, aquellos oxígenos más alejados del plano basal por ambos lados.

3.1.4.- Clasificación de los filosilicatos

En función del tipo de apilamiento (TO o TOT), la composición de la interlámina o el carácter octaédrico (DI- o TRI-), en la siguiente tabla se enumeran las diferentes especies o series minerales de los filosilicatos:

Tipo de lámina	Contenido de la interlámina (x = carga neta)	Grupo	Carácter octaédrico	Especies o series
1:1	Nada o sólo H ₂ O x ≈ 0	Serpentina - caolinita	TRI	Lizardita, berthierina, amesita
			DI	Caolinita, dickita, nacrita, haloisita planar
			TRI, DI	Odinita
2:1	Nada x ≈ 0	Talco - pirofilita	TRI	Talco, kerolita, pimelita
			DI	Pirofilita, ferripirofilita
	Cationes hidratados x ≈ 0.2 – 0.6	Esmectita	TRI	Saponita, stevensita, hectorita
			DI	Montmorillonita, beidellita, nontronita
	Cationes hidratados x ≈ 0.6 – 0.9	Vermiculita	TRI	Vermiculita trioctaédrica
			DI	Vermiculita dioctaédrica
	Cationes no hidratados x ≈ 0.6 - 0.85	Micas con interlámina deficiente	TRI	Wonesita
			DI	Illitas
	Cationes no hidratados x ≈ 0.85 – 1.0	Micas verdaderas	TRI	Flogopita, biotita, siderofilita (biotitas)
			DI	Moscovita, celadonita, paragonita
	Cationes no hidratados x ≈ 1.8 - 2	Micas frágiles	TRI	Clintonita, kinoshitalita
			DI	Margarita, chernykhita
			TRI, DI	Sudoita, cookeita
	Capa de hidróxido x ≈ variable	Cloritas	TRI	Clinocloro, chamosita, pennantita
			DI	Donbasita
TRI, DI			Sudoita, cookeita	
2:1	x ≈ variable	Interestratificados regulares	TRI	Corrensita, allietita, hidrobiotita
			DI	Rectorita, tosudita
1:1, 2:1	x ≈ variable	Interestratificados regulares	TRI	Dozyita

3.2.- ADSORCIÓN DE COMPUESTOS NITROORGÁNICOS EN FILOSILICATOS

Como se comentó en la Introducción, los filosilicatos están estrechamente relacionados con la adsorción de contaminantes en general y compuestos orgánicos en particular. En el caso concreto de los compuestos nitroorgánicos, existen diversos estudios sobre la adsorción de éstos en filosilicatos, tanto experimentales como computacionales. Sin embargo, todos esos trabajos se han centrado en el estudio de compuestos nitroaromáticos derivados del nitrobenzono, como por ejemplo los siguientes trabajos experimentales: Charles *et al.*⁵ determinaron la influencia del catión intercambiable en la adsorción del p-nitrocianobenceno y 1,4-dinitrobenceno por esmectitas, concluyendo que la adsorción está mucho más favorecida por los cationes Cs⁺ y K⁺ que por Na⁺ y Li⁺. Roberts *et al.*⁶ estudiaron la toxicidad para las plantas acuáticas del 2,4-dinitrotolueno adsorbido en esmectitas, hallando que las esmectitas potásicas poseen una mayor capacidad que las esmectitas cálcicas para secuestrar el nitroaromático del medio y disminuir la toxicidad de éste. Li *et al.*⁷ determinaron la termodinámica de la adsorción del 1,3- y 1,4-dinitrobenceno y el 1,3,5-trinitrobenceno por esmectitas, hallando que el K⁺ como catión interlaminar muestra más afinidad que el Ca²⁺ por los adsorbatos nitroorgánicos, y encontrando que las energías de adsorción para estos compuestos en esmectitas potásicas están entre -20 y -28 kcal/mol. También Li *et al.*⁸ observaron el efecto de la fuerza iónica del medio en la adsorción del 1,3-dinitrobenceno por esmectitas potásicas y cálcicas, hallando que la adsorción de nitroaromático por la K-esmectita aumenta al elevar la fuerza iónica del medio en KCl mientras que la adsorción en Ca-esmectita permanece invariante al aumentar la fuerza iónica en CaCl₂.

En cuanto a los trabajos teóricos, Pelmeshnikov y Leszczynski⁹ estudiaron la adsorción de 1,3,5-trinitrobenceno en modelos *cluster* con geometría fija de superficies siloxano, hallando una interacción inespecífica de la molécula en

⁵ S. Charles, B. J. Teppen, H. Li, D. A. Laird, S. A. Boyd, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70 (2006) 1470.

⁶ M. G. Roberts, C. L. Rugh, H. Li, B. J. Teppen, S.A Boyd, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1641.

⁷ H. Li, B. J. Teppen, C. T. Johnston, S. A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5433.

⁸ H. Li, T. R. Pereira, B.J. Teppen, D. A. Laird, C. T. Johnston, S. A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1251.

⁹ A. Pelmeshnikov, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6886.

configuración planar con respecto a la superficie. Gorb *et al.*¹⁰ estudiaron la adsorción del nitrobenzono en un modelo *cluster* con geometría variable de montmorillonita sódica hidratada, estimando una energía de adsorción de -11.8 kcal/mol a nivel B3LYP/6-31G(d)//HF/6-31G(d). También Gorb *et al.*¹¹ calcularon como -14.5 kcal/mol la energía de adsorción del 1,3,5-trinitrobenzono con diferentes modelos *cluster* con geometría fija de superficies siloxano a nivel MP2/6-31G(d(0.25))//HF/6-31G(d).

Por lo tanto, la adsorción de compuestos nitroalifáticos en filosilicatos no había sido estudiada aún hasta la realización de los trabajos expuestos en esta Tesis Doctoral, si bien es posible encontrar una amplia bibliografía de estudios teóricos de adsorción de una gran variedad de compuestos en filosilicatos: (CH₃O)₃PO, (CH₃)₂CO y CH₃CN en modelos *cluster* fijos de montmorillonita,¹² pequeñas moléculas orgánicas en modelos *cluster* fijos de dickita y caolinita,¹³ H₂O y ácido acético sobre modelos *cluster* fijos de caolinita,¹⁴ compuestos orgánicos sobre modelos periódicos móviles de pirofilita y montmorillonita mediante simulaciones de Dinámica Molecular,¹⁵ metil-tert-butil éter sobre modelos *cluster* fijos de dickita sustituida en la capa tetraédrica,¹⁶ sarín y somán (dos organofosfatos empleados como agentes nerviosos) en modelos *cluster* fijos de dickita,^{17,18} timina y uracilo sobre modelos *cluster* fijos de dickita,¹⁹ ácido 2,4-diclorofenoxiacético sobre modelos periódicos de montmorillonita mediante simulaciones de Dinámica Molecular *ab initio*²⁰ y solutos orgánicos polares sobre modelos periódicos de montmorillonita mediante Mecánica Molecular.²¹

¹⁰ L. Gorb, J. Gu, D. Leszczynska, J. Leszczynski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 5007.

¹¹ L. Gorb, R. Lutchny, Y. Zub, D. Leszczynska, J. Leszczynski, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 766 (2006) 151.

¹² G. Dios-Cancela, L. Alfonso-Méndez, F. Huertas, E. Romero-Taboada, C.I. Sainz-Díaz, A. Hernández-Laguna, *J. Col. Int. Sci* 222 (2000) 125.

¹³ A. Michalková, D. Tunega, L. T. Nagy, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 581 (2002) 37.

¹⁴ D. Tunega, G. Haberhauer, M. H. Gerzabek, H. Lischka, *Langmuir* 18 (2002) 139.

¹⁵ C-H Yu, S. Q. Newton, M. A. Norman, L. Schäfer, D. M. Miller, *Struct. Chem.* 14 (2003) 175.

¹⁶ A. Michalkova, L. Gorb, O. A. Zhikol, J. Leszczynski, *Int. J. Quantum Chem.* 100 (2004) 818.

¹⁷ A. Michalkova, L. Gorb, M. Ilchenko, O. A. Zhikol, O. V. Shishkin, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1918.

¹⁸ A. Michalkova, J. Martínez, O. A. Zhikol, L. Gorb, O. V. Shishkin, D. Leszczynska, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21175.

¹⁹ T. L. Robinson, A. Michalkova, L. Gorb, J. Leszczynski, *J. Mol. Struct.* 844-845 (2007) 48.

²⁰ D. Tunega, M. H. Gerzabek, G. Haberhauer, H. Lischka, *Eur. J. Soil Sci.* 58 (2007) 680.

²¹ V. Aggarwal, Y-Y Chien, B.J. Teppen, *Eur. J. Soil Sci.* 58 (2007) 945.

3.3.- LA REACCIÓN DE DESHIDROXILACIÓN EN FILOSILICATOS

Como se comentó previamente, las transformaciones a alta temperatura de los filosilicatos y en particular la reacción de deshidroxilación juegan un importante papel en numerosos procesos de interés técnico e industrial (en tecnología de cerámicas y tratamiento de desechos químicos y nucleares) y geológico, como la fenomenología de sobrepresurización de diversos sedimentos, difusión de petróleo, la transición esmectita-ilita, y la reología de sedimentos en zonas de subducción.^{22,23}

La reacción de deshidroxilación consiste en la reacción de dos grupos hidroxilo estructurales cercanos para formar una molécula de agua por cada media celdilla unidad, quedando un oxígeno residual. Una característica de esta reacción es que ocurre de forma continua a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, desde 400 °C hasta 900 °C^{24,25} (Fig. 3.6).

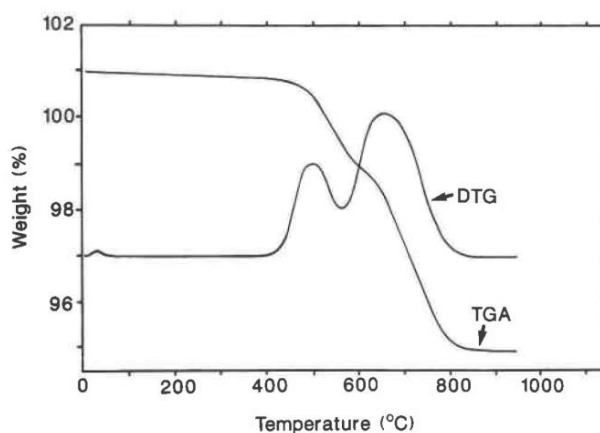


Figura 3.6: Análisis termogravimétrico de la deshidroxilación de la pirofilita. Extraído de Guggenheim et al.³²

Se ha comprobado además que la reacción es reversible, ya que se puede volver a obtener la estructura original si la estructura deshidroxilada se somete a enfriamiento en presencia de vapor de agua partiendo de la temperatura de deshidroxilación.²⁶ Por este motivo, algunos autores consideran que la reacción global es una combinación entre deshidroxilación y rehidroxilación.²⁷

²² Bruce, C. H. *AAPG Bulletin* 68 (1984) 673-683.

²³ Velde, B.; Vasseur, G. *Am. Mineral.* 77 (1992) 967-976.

²⁴ Drits VA, Besson G, Muller F. *Clays Clay Minerals* 43 (1995) 718-731.

²⁵ Guggenheim, S.; Koster van Gross, A.F. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 38 (7) (1992) 1701-1728.

²⁶ Alvero R., Alba M.D., Castro M.A., Trillo J.M. *J Phys. Chem.* 98 (1994) 7848-7878.

²⁷ Heller-Kallai L, Farmer VC, Mackenzie RC, Mitchell BD, Taylor HFW. 18. *Clay Min. Bull.* 5 (1962) 56-72.

Estudios de Resonancia Magnética Nuclear,²⁸ difracción de rayos X²⁹ y espectroscopía infrarroja³⁰ han mostrado que la pirofilita en su forma completamente deshidroxilada consta de unidades pentacoordinadas AlO₅ entre dos capas tetraédricas. Tras la formación y difusión del H₂O fuera del cristal, el oxígeno residual se sitúa en el punto medio entre los dos Al pentacoordinados (Fig. 3.7).

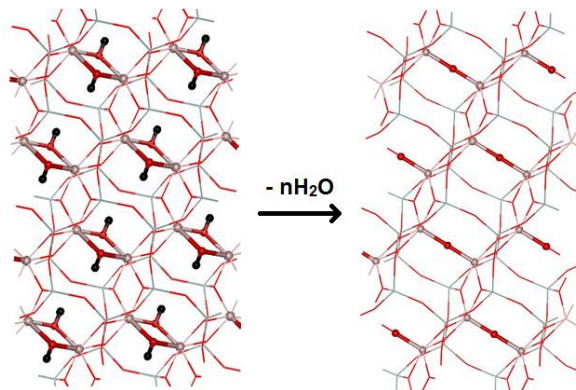


Figura 3.7: estructura de la pirofilita antes y después de la deshidroxilación. H en negro, O en rojo, Al en rosa, Si en azul.

Mientras que esta estructura final está bien descrita, no está claro aún porqué la deshidroxilación ocurre en ese amplio intervalo de temperaturas.^{31,32,33} Algunos autores explican este comportamiento en base a la fortaleza de los enlaces Al-OH,^{34,35,36} aduciendo que tras la formación y liberación de la primera molécula de agua, la carga negativa sobre el oxígeno residual atrae los cationes octaédricos, lo que a su vez provoca el fortalecimiento de los restantes enlaces Al-OH. Otros autores sostienen que la reacción es homogénea y que el intervalo de temperaturas se debe a factores como el tamaño de partícula y la cinética dentro del dominio cristalino.^{31,32}

Por otra parte, dos mecanismos de reacción posibles en filosilicatos *trans-vacant* han sido propuestos. En uno de ellos (que llamaremos *on-site*), la reacción tiene lugar entre dos hidroxilos adyacentes en el mismo par de cationes octaédricos.^{34,35} En el otro (que llamaremos *cross*), los grupos que reaccionan son los que están a ambos lados de la vacante octaédrica y orientados hacia ésta (Fig. 3.8).³⁷

²⁸ Fitzgerald, J.J., Hamza, A.I., Dec, S.F., and Bronnimann, C.E. *J. Phys. Chem.* 88 (1996) 6206-6209.

²⁹ Wardle, R., and Brindley, G.W. *Am. Mineral.* 57 (1972) 732-750.

³⁰ Wang, L., Zhang, M., Redfern, S.A.T., and Zhang, Z. *Clays Clay Miner.* 50 (2002) 272-283.

³¹ Drits, V.A., Derkowski, A., and McCarty, D.K. *Am. Mineral.* 96 (2011) 1054-1069.

³² Drits, V.A., Derkowski, A., and McCarty, D.K. *Am. Mineral.* 96 (2011) 153-171.

³³ Drits, V.A. and McCarty, D.K. *Clays Clay Miner.* 55 (2007) 45-58.

³⁴ Guggenheim, S., Chang, Y.-H., Koster van Groos, A.F. *Am. Mineral.* 72 (1987) 537-550.

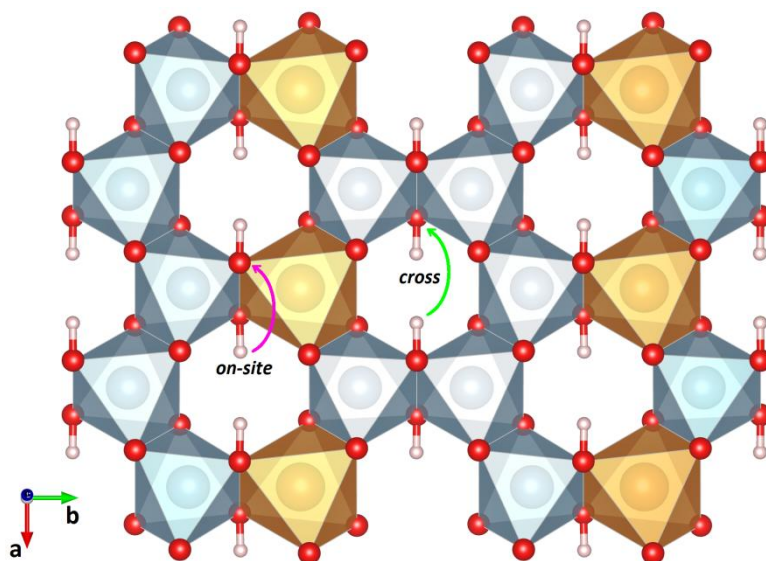
³⁵ Koster van Groos, A.F., Guggenheim, S. *Am. Mineral.* 72 (1987) 1170-1175.

³⁶ Koster van Groos, A.F.; Guggenheim, S. *Am. Mineral.* 74 (1989) 627-636.

³⁷ Malhotra, V.M., and Ogloza, A.A. *Phys. Chem. Miner.* 16 (1989) 386-393.

La mayoría de los estudios experimentales consideran al mecanismo *on-site* como el más probable en base a la mayor proximidad de los OH reaccionantes entre sí.^{34,38}

Figura 3.8: capa O de una esmectita trans-vacant con sustituciones de Mg (naranja) por Al (azul), con los mecanismos *cross* y *on-site* indicados.



En estudios de espectroscopía infrarroja del proceso en pirofilita entre 200 °C y 1500 °C, se observaron nuevas bandas de absorción correspondientes a grupos OH a 3690 cm^{-1} y 3702 cm^{-1} , que aparecen a 600 °C y alcanzan un máximo a 750 °C, desapareciendo a 900 °C. Estas bandas se asociaron a un intermedio de reacción, pero no se propuso una estructura para éste.³⁰ Otros estudios anteriores informan de que se debería formar un intermedio durante la rehidroxilación de la pirofilita deshidroxilada, pero su estructura tampoco es conocida.³⁹ Recientemente, por medio de cálculos mecanocuánticos⁴⁰ se ha propuesto una estructura de derivado semideshidroxilado con propiedades espectroscópicas que concuerdan con los estudios de Wang *et al.*³⁰ En cuanto a los posibles cambios de los parámetros de celdilla, experimentalmente se comprueba que la reacción hasta el producto totalmente deshidroxilado transcurre con cambios despreciables en éstos.^{29,34}

En cuanto a la migración del agua formada hacia el espacio interlaminar y su posterior difusión fuera de éste, el seguimiento experimental de este paso es difícil, ya que al transcurrir con mínimas variaciones en la estructura cristalina es casi imposible seguir detalladamente el proceso mediante difracción de rayos X. Los estudios de

³⁸ Drits VA, Besson G, Muller F. *Clays Clay Miner.* 43 (1995) 718-731.

³⁹ Heller-Kallai, L., Rozenson, I. *Clays Clay Miner.* 28 (1980) 355-368.

⁴⁰ Sainz-Díaz, C.I., Escamilla-Roa, E., Hernández-Laguna, A. *Am. Mineral.* 89 (2004) 1092-1100.

espectroscopía IR son también difíciles de interpretar: la molécula de agua tendrá muy similares interacciones tanto con los oxígenos en la cavidad intralaminar como con los oxígenos basales una vez haya salido a la interlámina como para observar un cambio apreciable en la frecuencia vibracional.

Por lo tanto, era necesario realizar estudios teóricos para comprender completamente los detalles de la reacción a nivel atómico. En los últimos años se ha avanzado mucho en esta dirección,⁴¹ gracias a estudios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad aplicados a la reacción de deshidroxilación en modelos cristalinos periódicos.^{40,42} En concreto, los artículos de Molina-Montes *et al.*^{43,44,45} y la Tesis Doctoral de la misma autora¹ representan un completo estudio de la reacción de deshidroxilación en pirofilita, el más simple de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos ya que no posee sustituciones de ningún tipo. Con modelos cluster se ha conseguido reproducir con éxito el camino de reacción *on-site* a 0 K (Fig. 3.9), y determinar que las sustituciones de Fe³⁺ por Al³⁺ disminuyen la energía de activación de la reacción.^{1,43} Reproducir el mecanismo *cross* hubiera sido difícil en modelos tipo *cluster*, ya que sería necesario un modelo demasiado grande como para permitir un tiempo de cálculo razonable.

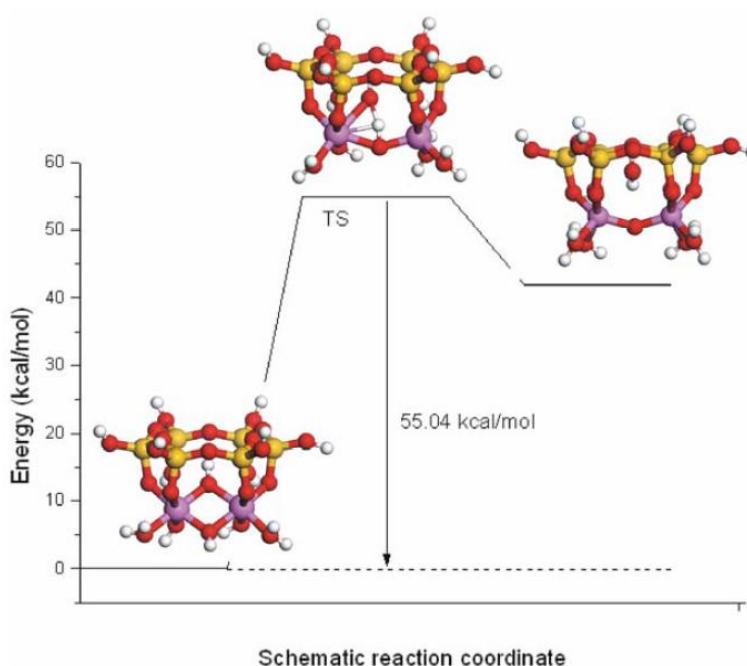


Figura 3.9: Camino de reacción a 0 K en un modelo cluster de pirofilita.^{1,43}

⁴¹ Sainz-Díaz, C.I., Timón, V., Botella, V., Artacho, E., and Hernández-Laguna, A. *Am. Mineral.* 87 (2002) 958-965.

⁴² Stackhouse, S., Coveney, P.V., Benoit, D.M. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 9685-9694.

⁴³ Molina-Montes, E., Timon, V., Hernandez-Laguna, A., and Sainz-Díaz, C.I. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72 (2008) 3929-3938.

⁴⁴ Molina-Montes, E., Donadio, D., Hernandez-Laguna, A., Sainz-Díaz, C.I., and Parrinello, M. *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 7051-7066.

⁴⁵ Molina-Montes, E., Donadio, D., Hernandez-Laguna, A., and Sainz-Díaz, I. *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 7593-7601.

Más completos son los estudios mediante Dinámica Molecular y Metadinámica,^{1,44,45} en los que se consiguió simular la reacción en modelos de sólidos periódicos de pirofilita por los dos mecanismos propuestos, así como determinar las energías de activación de la reacción en dichos mecanismos. Los resultados obtenidos para el mecanismo *on-site* coincidieron con los cálculos en modelos *cluster* (Fig. 3.10).

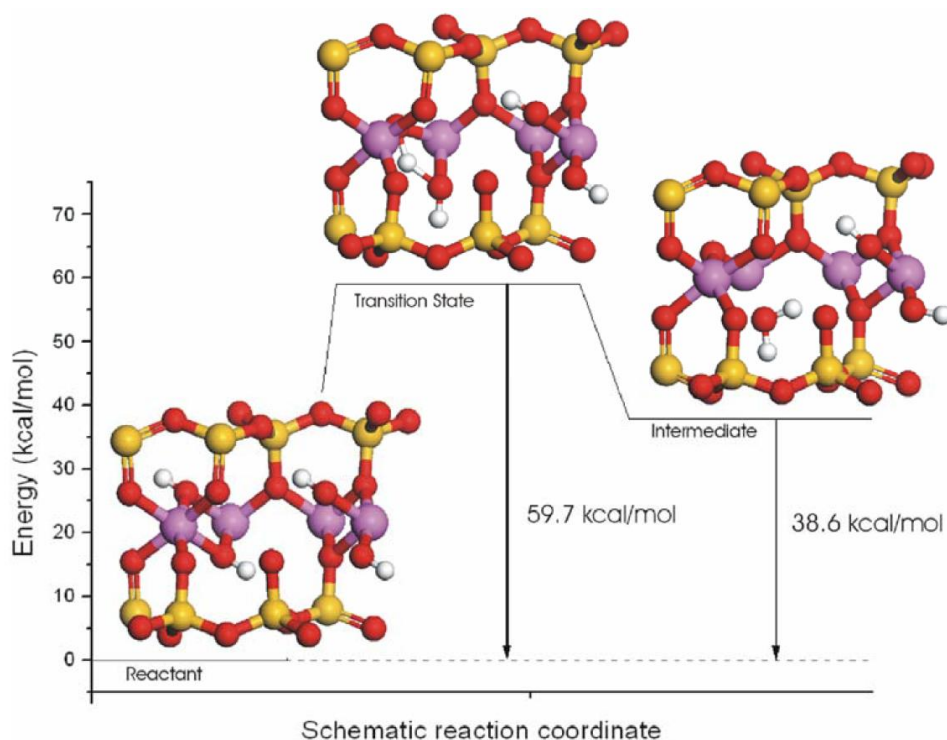
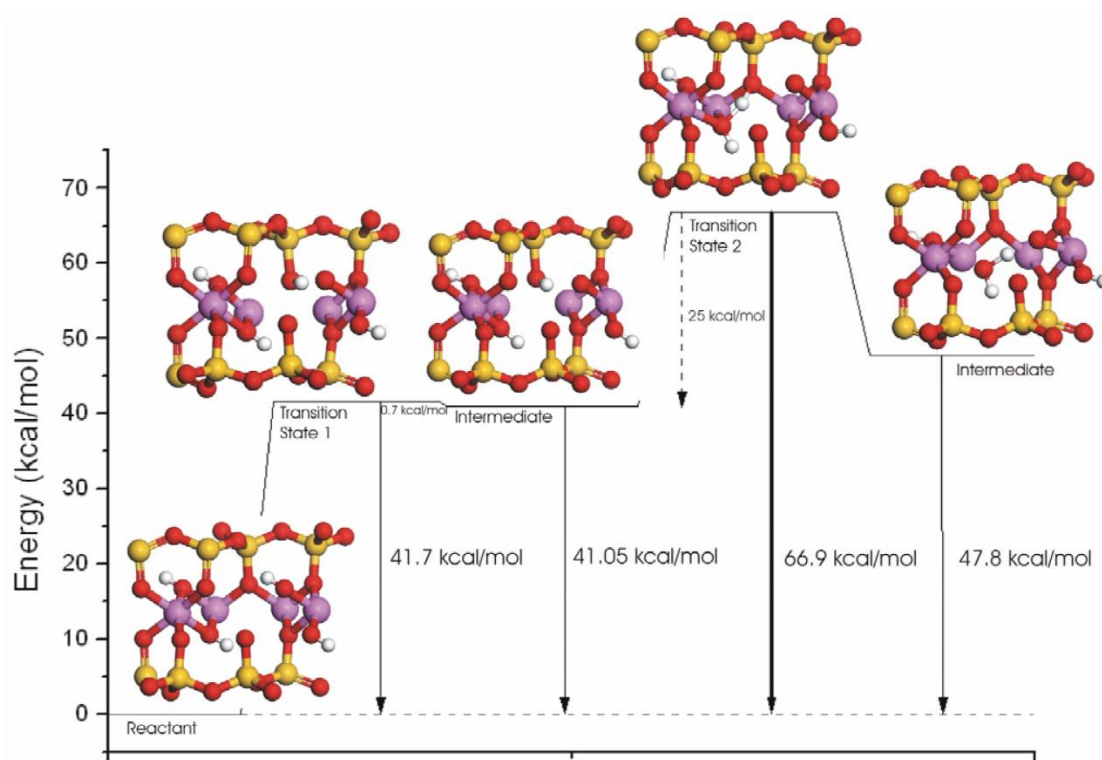


Figura 3.10: Camino de reacción a 0 K para el mecanismo *on-site* en un modelo periódico de pirofilita.^{1,44}

Los diversos mecanismos e intermedios propuestos sugieren que una secuencia de pasos deshidroxilación-rehidroxilación puede justificar el amplio rango de temperaturas en las que la reacción tiene lugar. Se comprobó que en la pirofilita ambos mecanismos son competitivos a bajas temperaturas, con una energía de activación a 0 K en torno a 59 kcal/mol, mientras que a altas temperaturas (900 K) está favorecido el mecanismo *cross* ($E_a = 38.3$ kcal/mol) frente al *on-site* ($E_a = 49.9$ kcal/mol). También se observó que existe la posibilidad de que la migración del protón durante el mecanismo *cross* esté asistida por los oxígenos apicales (Fig. 3.11). En cuanto a la posterior salida de la molécula de agua desde el sitio de reacción hasta la región interlaminar, se determinó que el proceso no es espontáneo sino que es

necesario superar una cierta barrera energética, si bien la etapa limitante del proceso global sigue siendo la formación del agua.



Schematic reaction coordinate

Figura 3.11: Camino de reacción a 0 K para el mecanismo *cross* asistido por oxígenos apicales en un modelo periódico de pirofilita.^{1,44}

Puesto que hasta la fecha sólo se habían realizado estudios a temperatura finita en modelos de pirofilita, para alcanzar un conocimiento completo de la reacción de deshidroxilación era necesario un estudio de ésta en modelos con sustituciones catiónicas octaédricas, las cuales se sabe que afectan a la estabilidad térmica de los grupos hidroxilo estructurales.^{39,43,46} De ahí la motivación para el trabajo expuesto en el segundo bloque de esta Tesis Doctoral, dedicado al estudio computacional del primer paso de la reacción de deshidroxilación en un modelo de esmectita.

⁴⁶ Bray, H.J., Redfern, S.A.T. *Mineral. Mag.* 64 (2000) 337-346.

4

OBJETIVOS

4.1.- SOBRE LA ADSORCIÓN DE 2-NITRO-1-PROPANOL

1.- Diseñar varios modelos tipo *cluster* para modelar la superficie de un filosilicato de tipo esmectita y estudiar su estructura comparativamente.

2.- Caracterizar geométrica y energéticamente los complejos de adsorción formados por los modelos *cluster* anteriores y un compuesto nitroorgánico.

3.- Estudiar comparativamente los cambios estructurales en los modelos de superficie de esmectita inducidos por el proceso de adsorción.

4.- Conocer la topología de la densidad electrónica de los modelos aislados y de los complejos de adsorción, y a partir de ella caracterizar todas las interacciones entre el nitroorgánico y la superficie. Relacionar los aspectos estructurales de los modelos aislados y de los complejos de adsorción mediante la topología de la densidad electrónica.

5.- Determinar qué tipo de modelo es el más apropiado para modelizar adecuadamente la interacción nitroorgánico-filosilicato, así como la metodología más indicada.

6.- Una vez determinados el modelo y metodología más apropiados, realizar un estudio comparativo en modelos análogos con diferentes cationes superficiales. Observar el efecto de los distintos cationes interlaminares sobre el proceso de adsorción y explicar las posibles diferencias en base a la topología de la densidad electrónica.

4.2.- SOBRE LA REACCIÓN DE DESHIDROXILACIÓN

1.- Diseñar un modelo de sólido periódico de esmectita y su derivado parcialmente deshidroxilado, y optimizar sus parámetros cristalográficos.

2.- Comprobar el comportamiento del sistema en una simulación de Dinámica Molecular *ab initio*. Determinar los parámetros más apropiados para obtener una simulación de la reacción en el colectivo NVT.

3.- Emplear el método de la Metadinámica para simular la reacción por los mecanismos propuestos en la literatura, *cross* y *on-site*, y determinar los conjuntos de variables colectivas más apropiados para obtener cada uno de los mecanismos.

4.- Reconstruir la superficie de energía libre de la reacción a la temperatura estudiada. Identificar los posibles intermedios de reacción.

5.- Determinar la estructura de los estados de transición para cada uno de los mecanismos, o para cada etapa de éstos en caso de hallar un mecanismo en varios pasos.

6.- Estimar la energía libre de activación para los distintos mecanismos o para cada etapa de éstos.

7.- Si procede, analizar las diferencias que se observen con respecto a los resultados de los estudios anteriores en pirofilita, y determinar los posibles factores que puedan causar dichas diferencias.

5

METODOLOGÍA

5.1.- INTRODUCCIÓN A LOS MÉTODOS *ab initio*

5.1.1.- Los postulados de la Mecánica Cuántica. La ecuación de Schrödinger

Ab initio, del latín “desde el principio”, es el término con el que se denomina a los métodos mecanocuánticos que derivan únicamente de principios teóricos y en los que no se incluye ningún dato experimental. Para desarrollarlos se parte por tanto de los postulados de la Mecánica Cuántica.^{47,48,49,50} Según uno de ellos, a todo observable O le corresponde un operador lineal hermítico \hat{O} tal que los autovalores de éste son los únicos valores posibles que se pueden obtener en una medición de ese observable. Éstos se pueden determinar por la siguiente ecuación de autovalores:

$$\hat{O}\Psi = \omega\Psi$$

en la cual ω es el autovalor y Ψ es la denominada *función de onda*. Según otro de los postulados de la Mecánica Cuántica, Ψ contiene toda la información accesible del sistema y depende del tiempo y de las coordenadas de las partículas que lo componen. Resolviendo esta ecuación se obtienen todos los autovalores posibles ω_i de \hat{O} , así como todos los autovectores posibles ψ_i . Ello no implica que la función de onda Ψ del sistema tenga que coincidir con alguna de las ψ_i , sino que puede ser una combinación lineal de todas las posibles ψ_i . En dicho caso se dice que el sistema se encuentra en una *superposición de estados*, y el valor del observable \hat{O} no se puede determinar hasta que se realiza una medida sobre el sistema, siendo la probabilidad de obtener un valor ω_i igual al cuadrado del coeficiente de ψ_i en dicha combinación lineal.

Cuando se desea hallar la energía de un sistema que se encuentra en un estado estacionario se emplea el operador hamiltoniano, quedando la *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*:⁵¹

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_e\}, \{\mathbf{r}_N\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_e\}, \{\mathbf{r}_N\})$$

⁴⁷ C. J. Cramer, *Essentials in Computational Chemistry: Theories and Models* (2nd ed.), John Wiley & Sons (2004).

⁴⁸ F. Jensen, *Computational Chemistry* (2nd ed.), John Wiley & Sons (2007).

⁴⁹ E.G. Lewars, *Computational Chemistry*, Springer (2011).

⁵⁰ L. Piela, *Ideas of Quantum Chemistry*, Elsevier (2007).

⁵¹ Schrödinger, E. *Ann. Physik.* 79 (1926) 361.

donde se ha hecho constar explícitamente que la función de onda depende ahora sólo de las coordenadas de los electrones y de los núcleos, $\{\mathbf{r}_e\}$ y $\{\mathbf{r}_N\}$. El operador hamiltoniano puede descomponerse en diversos operadores correspondientes a la energía cinética y potencial de los núcleos y electrones, como

$$(\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne})\Psi(\{\mathbf{r}_e\}, \{\mathbf{r}_N\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_e\}, \{\mathbf{r}_N\})$$

donde T_N y T_e aluden a la energía cinética de los núcleos y electrones y V_{NN} , V_{ee} y V_{Ne} a la energía potencial de las interacciones núcleo-núcleo, electrón-electrón y núcleo-electrón, respectivamente. Esta ecuación sólo ha sido resuelta analíticamente para el átomo de hidrógeno, ya que para sistemas polielectrónicos y/o polinucleares los términos de repulsión hacen imposible hallar una solución analítica. Por lo tanto, en esos sistemas se hacen necesarias una serie de aproximaciones que permitan su resolución.

5.1.2.- La aproximación de Born-Oppenheimer

Debido a la gran diferencia entre las masas de los núcleos y los electrones, la velocidad de los primeros es tres órdenes de magnitud menor que la de los últimos. En consecuencia, las posiciones nucleares pueden dejar de considerarse variables para considerarse parámetros, asumiendo que si un núcleo cambia de posición, el reajuste de las posiciones de los electrones es instantáneo. Matemáticamente, la aproximación de Born-Oppenheimer⁵² equivale a factorizar la función de onda como

$$\Psi(\{\mathbf{r}_e\}, \{\mathbf{r}_N\}) = \Psi_N(\{\mathbf{r}_N\}) \cdot \Psi_e(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_N\})$$

donde la primera es la parte nuclear de la función de onda (que depende funcionalmente de las posiciones nucleares), y la segunda es la parte electrónica (que depende *funcionalmente* de las posiciones electrónicas y *paramétricamente* de las posiciones nucleares).^{47,48} Se puede aproximar entonces prescindiendo del término \hat{T}_{NN} en la ecuación de Schrödinger y hacer constante el término \hat{V}_{NN} , y construir una ecuación exclusivamente electrónica. Así se halla la solución de la ecuación de

⁵² Born, Max; Oppenheimer, J. Robert. *Annalen der Physik*, 389 (1927) 20: 457-484

Schrödinger para una posición determinada de los núcleos, y resolviendo ésta para todas las posiciones nucleares posibles se obtiene la hipersuperficie $E = E(\{\mathbf{r}_N\})$, llamada *superficie de energía potencial*. En un paso posterior, podría emplearse este potencial para resolver la ecuación de Schrödinger nuclear, donde sólo aparecería la parte nuclear de la función de onda.

5.1.3.- Orbitales espaciales y spin-orbitales

Se define un *orbital* como una función de onda para un solo electrón. Un *orbital espacial* $\psi_i(\mathbf{r})$ es una función del vector de posición \mathbf{r} y describe la distribución espacial del electrón de forma que $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ es la probabilidad de encontrar al electrón en un elemento de volumen $d\mathbf{r}$ centrado en \mathbf{r} (lo que se conoce como la *interpretación de Born* de la función de onda). Se suele asumir que los orbitales espaciales forman un *conjunto ortonormal*, es decir que cumplen $\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij}$. Por otra parte, para describir completamente un electrón es necesario especificar su *spin*, que viene determinado por una de las dos funciones de spin $\alpha(\omega)$ o $\beta(\omega)$, respectivamente spin arriba (\uparrow) y spin abajo (\downarrow), con autovalores del operador \hat{S}_z $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. Se define entonces un *spin-orbital* como el producto de un orbital espacial por una función de spin. De esta forma, con un conjunto de K orbitales espaciales $\{\psi_i(\mathbf{r})\}_{i=1\dots K}$ se puede formar un conjunto de $2K$ spin orbitales *restringidos* con la forma

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{array} \right\} \quad i = 1 \dots K$$

donde \mathbf{x} indica tanto coordenadas espaciales como de spin. Los spin-orbitales restringidos poseen la misma parte espacial para los dos posibles spin,[‡] y un orbital espacial puede estar poblado por un electrón (con spin \uparrow o \downarrow) o por dos (uno con spin \uparrow y otro \downarrow).

[‡] No se discutirán aquí los spin-orbitales *no restringidos*, en los que estados con diferente spin tienen diferentes partes espaciales: $\left\{ \begin{array}{l} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) = \psi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) = \psi_i^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{array} \right\} \quad i = 1 \dots K$

5.1.4.- Productos de Hartree

Hartree propuso que una función de onda polielectrónica podía expresarse, en primera aproximación, como producto de N funciones de onda monoeléctricas (concretamente spin-orbitales). A esta nueva función se le denomina *producto de Hartree*:⁵³

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \prod_{i=1}^N \chi_i(\mathbf{x}_i)$$

Esta aproximación permite expresar el operador de repulsión interelectrónica como suma de operadores monoeléctricos, con lo que se reduce la complejidad de la ecuación de Schrödinger del sistema polielectrónico al descomponerla en varias ecuaciones monoeléctricas.

5.1.5.- Antisimetrización de la función de onda. Determinante de Slater

Según el *principio de exclusión de Pauli*, la función de onda que describe un sistema de fermiones (partículas con spin semientero, como los electrones) ha de ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos cualesquiera de esos fermiones. Para ello, Slater⁵⁴ expresó la función de onda como combinación lineal de productos de Hartree, la cual puede reescribirse en forma de determinante:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

Esta formulación cumple el principio de antisimetría gracias a la propiedad de los determinantes por la cual el intercambio de dos columnas cambia el signo del determinante. Como ya se ha dicho, χ_i son spin-orbitales que provienen de orbitales espaciales que pueden estar poblados por uno o dos electrones. Un determinante en el que todos los orbitales espaciales están poblados por dos electrones se dice que es de *capa cerrada*, mientras que si hay al menos uno poblado por sólo un electrón se dice que es de *capa abierta*.

⁵³ Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 89.

⁵⁴ Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4, *The self-consistent field for molecules and solids*, McGraw-Hill, New York (1974).

5.1.6.- Funciones base: Gaussianas y Ondas Planas. Pseudopotenciales

5.1.6.1.- La aproximación CLOA

Según la *aproximación CLOA*, en un sistema molecular el conjunto de spin-orbitales moleculares del determinante de Slater puede construirse a partir de una *combinación lineal de orbitales atómicos*, o de forma más general, como combinación lineal a partir de una base completa de funciones de forma algebraica conocida (que facilite el proceso de cálculo en la medida de lo posible) con unos coeficientes de peso.

5.1.6.2.- Funciones base Gaussianas

En una molécula, la probabilidad de encontrar a un electrón es máxima en zonas cercanas a los núcleos y disminuye progresivamente al alejarse de éstos. Para tener esto en cuenta a la hora de construir la función de onda, se emplea un conjunto de funciones base centradas en las posiciones nucleares. Este conjunto debería ser lo más completo posible con objeto de poder reproducir de forma precisa cualquier función de onda. Una opción como conjunto de funciones base son los *orbitales de tipo Slater (STO)*:⁴⁸

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$

donde la parte angular $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ es un armónico esférico. Estos orbitales reproducen de forma bastante fiel la distribución de los electrones en un átomo, pero su uso es costoso computacionalmente a la hora de calcular las integrales bielectrónicas a tres y cuatro centros. En lugar de éstos, se suelen emplear *orbitales de tipo gaussiano (GTO)*:

$$\phi_{\alpha,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\alpha r^2}$$

Los GTO son mucho menos costosos computacionalmente que los STO, pero tienen la desventaja de que no representan adecuadamente el comportamiento de los electrones al acercarse al núcleo. Para alcanzar un compromiso entre fidelidad en la representación de los electrones y bajo coste computacional, se recurre a elaborar una combinación lineal de varios GTO que simulen el comportamiento de un STO. Por ejemplo, se puede emplear una combinación lineal de 3 GTO con coeficientes fijos (lo que se denomina *contraer* los GTO, y a éstos se les llama *gaussianas primitivas*) para

obtener un orbital que presente una distribución electrónica casi igual a un STO, obteniendo de esta forma la llamada base *STO-3G*.^{55,56} Una base en la que se emplea sólo una función para cada electrón (en el caso anterior, un STO simulado con 3 gaussianas primitivas contraídas) se denomina *base mínima*. Este tipo de base no es muy satisfactorio, y en su lugar se emplean bases con mayor flexibilidad variacional, es decir que posean más funciones adicionales con coeficientes ajustables variacionalmente que permitan minimizar todo lo posible la energía del sistema (véase el principio variacional en la sección 5.2.2).

Para aumentar la flexibilidad variacional se desarrollan las llamadas bases *n- ζ* (doble- ζ , triple- ζ ...), en las cuales la parte radial de cada orbital se desdobra en *n* funciones. Una variante de éstas son las bases *split-valence* (o de valencia desdoblada)^{57,58} en las cuales se emplea un orbital formado por varias gaussianas primitivas contraídas para cada electrón de *core*, y para cada electrón de valencia el orbital se desdobra como una o varias funciones (formadas cada una por varias gaussianas contraídas) y/o una o más gaussianas sin contraer. Estas bases suelen denotarse con el acrónimo *k-abcG*, donde *k* es el número de GTO contraídos para cada orbital de core (representados cada uno por una sola función), y *a*, *b*, *c* indican cuántos GTO se contraen en cada una de las varias funciones que se emplean para representar los orbitales de valencia. Por ejemplo, en la base *3-21G* cada electrón de core está representado por una función que consta de 3 GTO contraídos, y cada electrón de valencia por 2 funciones, una formada por 2 GTO contraídos y otra siendo un solo GTO. La base *6-311G* constaría de: para cada electrón de core, una función formada por 6 GTO contraídos; y para cada electrón de valencia, 3 funciones en la cual la primera consta de 3 GTO contraídos y la segunda y tercera funciones son cada una un GTO, que se mantienen sin contraer (es decir, sus coeficientes en la combinación lineal son ajustables variacionalmente).

A éstas bases se les pueden añadir aún más funciones. Por ejemplo, las llamadas *funciones de polarización*, que son funciones con mayor número cuántico

⁵⁵ Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2659.

⁵⁶ Collins, J. B.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 5142.

⁵⁷ Blinkey, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939.

⁵⁸ Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2979.

angular que el que les correspondería a cada átomo por su posición en la tabla periódica, para modelar el comportamiento de los orbitales al distorsionarse por efecto de la polarización (por ejemplo, por la presencia de algún catión cercano). También se añaden las llamadas *funciones difusas*, que son funciones análogas a las de la base pero con menores exponentes α (y por tanto más extendidas en el espacio) que permiten modelar efectos como la expansión de la nube electrónica en el espacio de un anión. Las funciones de polarización se denotan añadiendo * ó ** al final del acrónimo de la base y las difusas anteponiendo + ó ++ a la letra G del mismo. Se emplea un sólo * ó + cuando las funciones se añaden sólo a los átomos pesados (todos aquellos que no sean H ni He) y se emplea ** ó ++ para indicar que las funciones se añaden también en H y He.

5.1.6.3.- Error de superposición de base

Como ya se ha comentado, la energía de un sistema será menor (es decir, éste será más estable) cuanto mayor sea el tamaño de la base de funciones empleada (dentro del límite HF, ver apartado 5.2.4). Este hecho conduce a la aparición de un error, conocido como *error de superposición de base* o *BSSE*, cuando se intentan determinar energías de interacción entre dos monómeros a partir de la energía del dímero menos las energías de los monómeros por separado.

Supongamos un dímero *AB*. Para calcular la energía de interacción entre los monómeros, se realiza un cálculo de la energía de *AB* y a éste se le restan las energías de *A* y *B* calculadas por separado. Ahora bien, en los dos últimos cálculos se usan n_A y n_B funciones de base por separado, y en el primer cálculo se usan n_A+n_B funciones. Esto hace que la energía obtenida en la interacción esté sobreestimada, pues la base empleada para cada uno de los fragmentos por separado es menor que para el dímero. Para corregir este error existen diversos métodos, siendo el de uso más extendido el método *counterpoise* de Boys y Bernardi.⁵⁹ Este tipo de error aparece con cualquier metodología que implique el uso de funciones base centradas en los núcleos, ya sea ésta Hartree-Fock, Teoría del Funcional de la Densidad, etc.

⁵⁹ S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.

5.1.6.4.- Ondas Planas

Este tipo de funciones base radicalmente distinto a las funciones gaussianas tiene su origen en la teoría del estado sólido. En efecto, en un sistema periódico se puede aplicar el *teorema de Bloch*,^{60,61} que dice que en presencia de un potencial periódico la función de onda de una partícula debe tomar la forma

$$\psi_{j,k}(\mathbf{r}) = u_{j,k}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

denominada función de Bloch o estado de Bloch, donde \mathbf{k} es un vector de onda en el espacio recíproco perteneciente a la primera zona de Brillouin y $u_{j,k}(\mathbf{r})$ es una función que posee la misma periodicidad que el potencial subyacente. Esta función puede expandirse en un conjunto de *ondas planas (PW)*:

$$u_{j,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{j,k}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$

donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca.[‡] Las funciones de onda toman entonces la forma

$$\psi_{j,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{j,k}(\mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]$$

donde Ω es el volumen de la celda unidad, y para cada punto \mathbf{k} la sumatoria se trunca a un cierto valor (*cutoff*) de la energía cinética de la PW, $\frac{1}{2}|\mathbf{G}_c|^2 = E_c$. Por otra parte, puesto que el producto de dos PW es otra PW, ocurre que la densidad electrónica también puede expandirse en una base de PW:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \frac{1}{N_k} \sum_{k,j} |\psi_{j,k}(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\Omega \cdot N_k} \sum_{k,j} \sum_{\mathbf{G} \leq \mathbf{G}_c} \sum_{\mathbf{G}' \leq \mathbf{G}_c} c_{j,k}(\mathbf{G}) c_{j,k}^*(\mathbf{G}') \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] \Rightarrow \\ \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G} \leq 2\mathbf{G}_c} \tilde{\rho}(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \end{aligned}$$

Al trabajar con PW, es importante especificar si se están empleando para expresar la densidad o la función de onda, ya que el *cutoff* para la energía cinética de

⁶⁰ Felix Bloch, *Z. Physik* 52 (1928) 555–600.

⁶¹ Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*. Orlando: Harcourt (1976).

[‡] Es decir, que cumple que $\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi l$, donde \mathbf{R} es un vector de la red real $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ y $l, n_i \in \mathbb{N}$, siendo $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ los vectores de la celda unidad usuales.

las PW usadas en la expansión de la densidad (llamado *density cutoff*) es diferente del cutoff para las PW usadas para representar la función de onda (*wavefunction cutoff*):

$$E_c(\text{density}) = \frac{1}{2}|2\mathbf{G}_c|^2 = 4 \cdot \frac{1}{2}|\mathbf{G}_c|^2 = 4E_c(\text{wavefunction})$$

Por otra parte, las PW forman un conjunto completo y ortonormal y son autofunciones del operador momento, por lo que están completamente deslocalizadas en el espacio real. Esto hace conceptualmente difícil una interpretación del sistema en términos químicos, a diferencia de las más intuitivas funciones localizadas en los núcleos. Además, las PW hacen prácticamente imprescindible el uso de pseudopotenciales.

5.1.6.5.- Pseudopotenciales

Las bases de funciones de ondas planas son extremadamente ineficientes a la hora de representar distribuciones de carga muy localizadas en el espacio real, como ocurre en las regiones cercanas a los núcleos. Representar con PW la estructura nodal de esas regiones, con las rápidas oscilaciones de la función de onda, requeriría un tamaño de base que haría prohibitivo su uso. Para evitar este problema se reemplaza el potencial de interacción nuclear por un *pseudopotencial (PP)*,^{62,63} que simula la interacción del *core* atómico (núcleo y electrones de las capas internas) sobre los electrones de valencia. Esta aproximación está bien justificada, debido a que los electrones de core son casi siempre químicamente inertes y su influencia se suele limitar a apantallar la carga nuclear. Además, mediante su uso es posible tener en cuenta efectos relativistas con un coste computacional asequible.

De los diversos tipos existentes de PP, describiremos los *conservadores de la norma*, introducidos por Hamann et al.⁶⁴ Tomando como referencia los estados obtenidos con la ecuación de Schrödinger atómica $(\hat{T} + \hat{V}^{AE})\psi_l^{AE} = \varepsilon_l^{AE}\psi_l^{AE}$ que incluye explícitamente a todos los electrones (*AE: all-electron*), el PP correspondiente

⁶² H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 61.

⁶³ Como bibliografía general sobre pseudopotenciales, véanse:

a) R.M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press (2004).

b) D.J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, Springer (2005).

c) Se recomienda también una charla muy didáctica de P. Giannozzi disponible en:

http://cdsagenda5.ictp.trieste.it/html_trees_links/1590597488/Giannozzi/Norm_Conserv_Pseudopotentials.pdf

⁶⁴ D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494–1497.

da lugar a la ecuación $(\hat{T} + \hat{V}_l^{PP})\psi_l^{PP} = \varepsilon_l^{PP}\psi_l^{PP}$, y los pseudoautovalores y pseudofunciones de onda deben cumplir los requisitos:

- Los autovalores para los estados de valencia han de ser iguales, $\varepsilon_l^{AE} = \varepsilon_l^{PP}$.
- La pseudofunción es igual que la función real para valores mayores a un cierto radio de corte, $\psi_l^{PP} = \psi_l^{AE} \quad \forall r \geq r_c$.

- La norma de la pseudofunción es igual a la de la función real para $r \geq r_c$:

$$\int_0^r |\psi_l^{PP}|^2 r^2 dr = \int_0^r |\psi_l^{AE}|^2 r^2 dr, \quad \forall r \geq r_c$$

- Las derivadas logarítmicas de la pseudofunción y la función real y sus primeras derivadas con respecto de la energía han de ser iguales para $r \geq r_c$.

En principio, estos PP son *no-locales* (es decir, dependientes del momento angular l), y el PP total tiene la forma $\hat{V}^{PP} = \sum_l V_l(r)|l\rangle\langle l|$, donde $|l\rangle\langle l|$ es un operador de proyección de momento angular. Se suelen escribir en forma *semi-local* $\hat{V}^{PP} = V_{local}(r) + \sum_{lm} V_l(r)\delta(r-r')Y_{lm}(\theta, \varphi)Y_{lm}^*(\theta, \varphi)$, donde el sumatorio se trunca a valores altos de l y $V_{local}(r)$ engloba todos los términos que quedan fuera de ese sumatorio; pero esta forma tiene un coste computacional elevado. Para mejorar esto, Kleinman y Bylander⁶⁵ introdujeron la forma separable

$$\hat{V}^{PP} = V'_{local}(r) + \sum_{lm} \frac{|V'_l \psi_{lm}^{PP}\rangle\langle V'_l \psi_{lm}^{PP}|}{\langle \psi_{lm}^{PP} | V'_l | \psi_{lm}^{PP} \rangle}$$

donde $V'_{local}(r) = V_{local}(r) + V_0(r)$, $V'_l \equiv V'_l(r) = V_l(r) - V_0(r)$, y $V_0(r)$ es una función arbitraria. Se dice que esta forma es *completamente no-local*, y el coste computacional es menor que en el caso anterior. Los PP de Kleinman-Bylander suelen dar buenos resultados, pero a veces conllevan la aparición de estados de energía espurios (*ghost states*).

Por último, hay que señalar que aunque los PP sean imprescindibles en conjunción con bases de funciones de ondas planas, también es posible (y de hecho muy frecuente) su uso junto con bases de funciones gaussianas, ya que su principal utilidad sigue siendo el eliminar grados de libertad electrónicos del cálculo, haciéndolo más eficiente computacionalmente.

⁶⁵ L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 4 (1982) 1425.

5.2.- EL MÉTODO DE HARTREE-FOCK

5.2.1.- La aproximación del campo medio

En la ecuación de Schrödinger polielectrónica obtenida a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer aparece un hamiltoniano que contiene términos de repulsión interelectrónica, los cuales hacen imposible resolver la ecuación separando variables (es decir, descomponiendo el hamiltoniano como suma de hamiltonianos monoeléctricos). Para resolver la ecuación hay que recurrir entonces a una aproximación de interacción promediada, de tal forma que se asume que un electrón i interactúa con el *promedio* de los demás (*aproximación del campo medio*). Este promedio se consigue integrando la función de onda total del sistema para las coordenadas de todos los restantes j electrones (para todo $j \neq i$), con lo que el operador de repulsión interelectrónica pasa a depender explícitamente sólo de dicho electrón. Si además se toma como Ψ un determinante de Slater, el método resultante se denomina *método de Hartree-Fock (HF)*.⁶⁶ Puesto que el formalismo del método cambia según se empleen orbitales restringidos o no y sistemas de capa cerrada o abierta, se describirá sólo el caso más sencillo denominado *Hartree-Fock restringido de capa cerrada (RHF)*.

5.2.2.- El principio variacional. Las ecuaciones de Hartree-Fock

Según el *principio variacional*, la energía correspondiente a una función de onda normalizada cualquiera es mayor o igual a la verdadera energía del sistema. Esto permite partir de una función de onda de prueba. Con la distribución espacial electrónica de esta función de prueba se obtiene el operador de Fock \hat{F} , un operador monoeléctrico que devuelve la energía de una función de onda monoeléctrica y que para un sistema de capa cerrada con N electrones (es decir, $n = N/2$ orbitales espaciales ocupados) tiene la forma:

⁶⁶ Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publishing (1996).

$$\hat{F}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} + \sum_j^n [2\hat{J}_j(\mathbf{r}) - \hat{K}_j(\mathbf{r})]$$

donde los operadores de Coulomb y de intercambio vienen dados respectivamente por

$$\hat{J}_j(\mathbf{r}) = \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

$$\hat{K}_j(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \left\{ \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right\} \psi_j(\mathbf{r})$$

Obtenemos así n ecuaciones HF (escritas ya en forma canónica)

$$\hat{F}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

donde $\psi_i(\mathbf{r})$ son los n orbitales espaciales ocupados. La energía electrónica HF del sistema vendrá dada por

$$E_0 = 2 \sum_i^n \varepsilon_i + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

donde se definen las integrales de Coulomb $J_{ij} = (ii|jj)$ e intercambio $K_{ij} = (ij|ji)$ con la ayuda de la notación para integrales bielectrónicas

$$(ij|kl) = \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})\psi_k^*(\mathbf{r}')\psi_l(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

Se dice que las ecuaciones HF son ecuaciones de pseudoautovalores ya que el operador de Fock, a través de los operadores de Coulomb e intercambio, depende de la función ψ_i sobre la que actúa.

Este proceso iterativo “función de onda de prueba – operador de Fock – autovalor – energía electrónica” se conoce con el nombre de *campo autoconsistente*, y en la práctica no se realiza con las ecuaciones de Hartree-Fock sino con las de Hartree-Fock-Roothaan, que se detallan a continuación.

5.2.3.- Las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan

Resolver las ecuaciones HF de forma numérica puede ser posible para átomos, pero no existen procedimientos prácticos para resolverlas cuando se trata con sistemas poliatómicos. Este problema fue resuelto por Roothaan,⁶⁷ que observó que si los orbitales moleculares se expanden como combinaciones lineales de un conjunto de K funciones base

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \phi_{\nu} \quad i = 1, 2, \dots, K$$

se obtiene un conjunto de K ecuaciones algebraicas (con $K > n$)[‡] susceptible de ser resuelto por técnicas matriciales. En efecto, expandiendo las ψ_i de las ecuaciones HF y reordenando se obtienen las *ecuaciones de Roothaan* o de *Hartree-Fock-Roothaan*, que en forma matricial se escriben

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$$

donde aparecen las matrices de dimensiones $K \times K$:

- la matriz diagonal de energías $\boldsymbol{\varepsilon}$, con elementos ε_i en la diagonal y 0 fuera de ella;
- la *matriz de solapamiento* \mathbf{S} , con elementos $S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$;
- la matriz de coeficientes \mathbf{C} , cuyos elementos son los coeficientes $c_{\nu i}$;
- y la *matriz de Fock* \mathbf{F} , cuyos elementos son $F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r})\hat{F}\phi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, y que una vez expandido el operador de Fock en términos de las funciones base quedan como

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}$$

una vez definidos los términos hamiltonianos de core[§]

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} \right\} \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

y la parte bielectrónica de la matriz de Fock

⁶⁷ Roothaan, C. C. *J. Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.

[‡] Nótese que aunque ahora se emplean K orbitales moleculares y no los n ocupados, serán sólo éstos últimos los que se tomen para formar el determinante de Slater que representará la función de onda HF.

[§] Aquí el término *core* no tiene nada que ver con el *core* atómico. Los términos $H_{\mu\nu}^{core}$ forman la denominada "*core-Hamiltonian matrix*", llamada así por ser la parte "central" del Hamiltoniano.

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]$$

donde a su vez aparecen los términos de la matriz de densidad \mathbf{P}

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^n c_{\mu i} c_{\nu i}^*$$

en la que la suma se limita sólo a los n orbitales ocupados, y donde las integrales bielectrónicas $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ ahora se calculan con las funciones base ϕ_ν y no con las ψ_i .

En la práctica, el primer paso para resolver las ecuaciones de Roothaan es calcular y almacenar todas las integrales $H_{\mu\nu}^{core}$, $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ y $S_{\mu\nu}$, ya que no cambiarán a lo largo del cálculo. Seguidamente se diagonaliza \mathbf{S} (es decir, se halla una matriz \mathbf{X} tal que $\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{I}$). Ello permite definir las matrices $\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C}$ y $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$, reformulando las ecuaciones de Roothaan como $\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon}$, lo que permite hallar \mathbf{C}' y $\boldsymbol{\varepsilon}$ diagonalizando \mathbf{F}' . A partir de aquí comienza el proceso iterativo o de *campo autoconsistente* (SCF):

- 1) Se elige una matriz de densidad de prueba \mathbf{P} , y con ella y las previamente calculadas $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ y $H_{\mu\nu}^{core}$ se obtiene \mathbf{F}' .
- 2) Se diagonaliza \mathbf{F}' , obteniendo \mathbf{C}' y $\boldsymbol{\varepsilon}$.
- 3) Con los elementos de $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$ se calcula una nueva \mathbf{P} . Si se ha alcanzado la convergencia (es decir, es suficientemente parecida a la anterior \mathbf{P} según el criterio de convergencia que se defina al principio del cálculo) el cálculo finaliza. En caso contrario, se repite desde el paso 1 con la nueva \mathbf{P} .

5.2.4.- Correlación electrónica. El límite de Hartree-Fock

Al aplicar la aproximación de campo medio, se está suponiendo que la posición de un electrón depende de las posiciones promediadas de los demás. La realidad es que la posición de cada electrón depende de la posición concreta de todos los demás en cada momento, es decir que las posiciones están correlacionadas. Existen dos factores que contribuyen a la *correlación electrónica*:[‡]

- La *correlación de Fermi* o de *intercambio* surge debido a la naturaleza fermiónica de los electrones: el principio de exclusión de Pauli implica que la probabilidad de hallar dos fermiones en el mismo punto sea nula, por lo que la continuidad de la función de onda obliga a que exista una zona alrededor de un electrón con una baja probabilidad de hallar otro electrón con igual spin (*hueco de Fermi*).
- La *correlación de Coulomb* surge debido a la repulsión electrostática de los electrones, y crea en torno a cada electrón otra zona de baja probabilidad de hallar a algún otro electrón (*hueco de Coulomb*). Cuando se habla de correlación electrónica a secas, se suele referir a la correlación de Coulomb.

Al emplear un determinante de Slater, ya se está teniendo en cuenta íntegramente la correlación de intercambio. Sin embargo, no se tiene en cuenta nada de la correlación de Coulomb, por lo que la energía que se calcule con el método HF siempre será superior a la energía exacta del sistema. La energía obtenida con el método HF en el límite de una base infinita de funciones se conoce como *límite de Hartree-Fock*, y a la diferencia entre éste y la energía exacta se le denomina *energía de correlación*.

[‡] Los términos correlación/hueco de Fermi/Coulomb son a veces confusos en la literatura. Con frecuencia se habla de correlación de Fermi para referirse a la que se da entre electrones de igual spin, y de Coulomb a la que se da entre electrones de distinto spin; a pesar de que es obvio que existe una interacción coulombiana entre electrones de igual spin, cuyo efecto no se tiene en cuenta con la simple introducción de la antisimetría de la función de onda. Lo que ocurre es que la correlación de Fermi domina con mucho a la de Coulomb, motivo por el cual si se toma un sistema en el que ya esté descrita la correlación de Fermi y se introduce la correlación de Coulomb, se ve mucho más afectado el comportamiento de los electrones de distinto spin que el de los de igual spin (que ya estaba dominado por la correlación de Fermi). En cualquier caso, hay que recordar que esta distinción entre “tipos de correlación” es útil por sencillez en el tratamiento, y que sólo el *hueco total* (Fermi + Coulomb) tiene un significado físico real. Para más información, véase la ref. 71 y las siguientes:

a) M.A. Buijse and E.J. Baerends, “Fermi holes and Coulomb holes”, en: D.E. Ellis (ed.), *Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids*, pp 1-46. Kluwer Academic Publishers (1995).
b) E.J. Baerends and V.O. Gritsenko, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 5383-5403.

5.3.- TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

5.3.1.- Los teoremas de Hohenberg-Kohn

En la *Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)*,^{47,48,63a,68} los observables del sistema se determinan a partir de la densidad electrónica, a diferencia de los métodos basados en la función de onda como HF. La DFT se apoya en dos teoremas fundamentales, los *teoremas de Hohenberg-Kohn*.⁶⁹

- I) (*Teorema de existencia*) Para un sistema de partículas interaccionantes bajo la acción de un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, dicho potencial está unívocamente determinado por la densidad de partículas del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Puesto que a su vez el potencial externo determina el hamiltoniano del sistema, se sigue que para cada propiedad del sistema existe un funcional de la densidad que la determina.
- II) (*Teorema variacional*) Sea $E[\rho]$ el funcional de la energía del sistema y $E_0 = E[\rho_0]$ la energía exacta del estado fundamental, para cualquier densidad electrónica de prueba ρ_t aceptable (tal que $\int \rho_t(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ y $\rho_t(\mathbf{r}) \geq 0$) se cumple el principio variacional, $E[\rho_t] \geq E_0$.

Por tanto, podemos escribir el funcional de la energía para un sistema polielectrónico (sin incluir aún explícitamente el término de repulsión internuclear) como

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

donde los funcionales de la energía cinética $T[\rho]$ y $E_{ee}[\rho]$, englobados en el funcional $F[\rho]$, son funcionales universales, es decir que no dependen del potencial externo.⁶⁹ Aplicando el principio variacional, la energía exacta debe cumplir el principio estacionario

⁶⁸ R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press (1989).

⁶⁹ Hohenberg, P.; Kohn, H. *Phys. Rev. B*. 136 (1964) 864.

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0$$

de donde se obtiene la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange asociado a la conservación de partículas $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, y se conoce como *potencial químico*.

5.3.2.- Las ecuaciones de Kohn-Sham

La minimización directa del funcional $E[\rho]$ de los teoremas de Hohenberg-Kohn presenta el problema de que la forma exacta del funcional $F[\rho]$ es desconocida. Para esquivar el problema, Kohn y Sham⁷⁰ introdujeron el concepto de un sistema ficticio de “electrones no interaccionantes” en el seno de un potencial efectivo V_{eff} que por definición tiene igual densidad electrónica que la del sistema verdadero. Este esquema permite reemplazar la minimización directa de $E[\rho]$ con respecto a la densidad ρ de la ecuación anterior por la solución autoconsistente de un sistema de N ecuaciones monoeléctricas, en una aproximación parecida a la de Hartree-Fock.

La forma del funcional $E[\rho]$ considerada por Kohn y Sham es la siguiente:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

donde $T_s[\rho]$ es la contribución cinética *exacta* a la energía del estado fundamental del sistema ficticio; el segundo término es la energía de Hartree

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

que corresponde a la energía clásica de interacción electrostática de una nube de carga consigo misma (y que contiene una componente incorrecta de auto-interacción electrónica, ya que al considerar que dos partes cualesquiera de la nube de carga

⁷⁰ W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.

interaccionan, se está introduciendo una interacción de cada electrón consigo mismo); y $E_{xc}[\rho]$ queda definido como

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] - E_H[\rho]$$

de forma que contiene la diferencia entre T y T_s y la parte no clásica de E_{ee} . La densidad se construye a partir del conjunto de funciones de onda monoeléctricas del sistema ficticio no interaccionante, conocidas como *orbitales de Kohn-Sham*

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

que son las soluciones de las *ecuaciones de Kohn-Sham* (KS)

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

que se han escrito en forma canónica, y donde se ha definido el potencial efectivo del sistema ficticio como

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r})$$

La energía electrónica del sistema (aún sin incluir la interacción internuclear) es

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] - \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Matemáticamente, el problema de resolver las ecuaciones KS es análogo al de las ecuaciones HF, de forma que el mismo esquema ideado por Roothaan para resolver las ecuaciones HF con métodos matriciales se emplea con las ecuaciones KS. En este caso, el análogo a la matriz de Fock es *la matriz de Kohn-Sham*. En principio, este método proporcionaría la densidad y energía exactas del estado fundamental (y por extensión, al quedar el hamiltoniano perfectamente determinado, también proporcionaría todas las propiedades de los estados excitados). Sin embargo, el hecho de que la forma exacta de $E_{xc}[\rho]$ sea desconocida obliga a realizar aproximaciones.

5.3.3.- Funcionales de correlación-intercambio

Se han propuesto un gran número de funcionales de correlación-intercambio dentro de diversas aproximaciones:⁷¹

- En la *aproximación de la densidad local (LDA)* se asume que la energía de correlación-intercambio es una propiedad local, es decir que si se formula el funcional de correlación-intercambio como $E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho]d\mathbf{r}$, el funcional $\varepsilon_{xc}[\rho]$ (la energía de correlación-intercambio por partícula) es función sólo de la densidad en el punto en que se evalúe y no de la densidad en la vecindad de ese punto.
- La *aproximación de la densidad de spin local (LSDA)* es la generalización de la LDA al caso de spin no restringido: $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]d\mathbf{r}$
- La *aproximación del gradiente generalizado (GGA)* es de tipo semilocal, es decir que la energía de correlación intercambio depende no sólo de la densidad en cada punto sino también en su vecindad, y el funcional tiene la forma $E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho)d\mathbf{r}$.
- Los funcionales *híbridos* incluyen un término con parte del intercambio exacto (HF) y otros términos obtenidos cada uno a partir de una aproximación distinta.

En el presente trabajo se han empleado los funcionales de Perdew-Burke-Ernzerhof,⁷² de tipo GGA, y el funcional híbrido B3LYP,^{71,73,74} que tiene la forma:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}$$

donde $a = 0.20$, $b = 0.72$, $c = 0.81$, E_x^{LSDA} es el funcional de intercambio de Slater,⁵⁴ E_c^{LSDA} es el funcional de correlación de Vosko, Wild y Nusair,⁷⁵ E_x^{HF} es el funcional de intercambio exacto calculado por el método de Hartree-Fock, E_c^{LYP} es el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr,⁷⁶ y $\Delta E_x^{B88} = E_x^{B88} - E_x^{LSDA}$ siendo E_x^{B88} el funcional de correlación de Becke88.⁷⁷ Los parámetros a , b y c se ajustaron para ceñirse mejor a los

⁷¹ Koch, W., Holtahausen, M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley (2001).

⁷² Perdew, JP; Burke, K; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 18: 3865-3868.

⁷³ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.

⁷⁴ Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 623.

⁷⁵ Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M. *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.

⁷⁶ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785.

⁷⁷ A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098.

resultados experimentales (razón por la cual algunos autores no consideran a los métodos DFT como puramente *ab initio* sino más bien semiempíricos).

Conviene recordar que aunque en los métodos DFT lo que se determina es la densidad electrónica y no la función de onda como en el método HF, dicha densidad electrónica ha de ser expresada de alguna forma, de forma se recurre a expandir los orbitales KS en los mismos conjuntos de funciones base que en los métodos HF. Por lo tanto, a la hora de realizar un cálculo DFT habrá que especificar tanto el funcional concreto a emplear como el conjunto de funciones base.

La gran ventaja de los métodos DFT con respecto a los HF es que aquí sí se pueden incluir términos que evalúen la correlación electrónica. Sin embargo, esto no hace que la energía predicha por la DFT sea más cercana a la real que la energía predicha por HF, ya que la DFT cumple el teorema variacional para el funcional exacto, el cual es desconocido, y el funcional concreto que se esté empleando podría sobreestimar la energía de correlación y obtener una energía por debajo de la energía real del sistema.

5.3.4.- El método GPW

Dentro de los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad, el método GPW (*Gaussian and Plane Waves*)⁷⁸ permite realizar cálculos de sistemas periódicos y no periódicos sin las desventajas habituales de métodos para sistemas periódicos basados en expandir los orbitales de Kohn-Sham en una base de ondas planas.

La idea central del método GPW es emplear una representación dual para la densidad electrónica del sistema, la cual puede representarse bien como una expansión de funciones gaussianas centradas en los átomos

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r})$$

donde $P_{\mu\nu}$ es un elemento de la matriz densidad y $\varphi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_i d_{i\mu} g_i(\mathbf{r})$ con $g_i(\mathbf{r})$ funciones gaussianas primitivas y los correspondientes coeficientes de contracción $d_{i\mu}$, o bien como una base de ondas planas

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{|\mathbf{G}| < G_c} \tilde{\rho}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

donde Ω es el volumen de la celda unidad, \mathbf{G} los vectores de la red recíproca y G_c viene dado por el cutoff para la energía cinética de las ondas planas $E_c = \frac{1}{2}G_c^2$.

Empleando esta representación dual, el funcional de la energía dentro del esquema GPW empleando la formulación de Kohn-Sham de la DFT es

$$\begin{aligned} E[n] &= E^T[n] + E^V[n] + E^H[n] + E^{XC}[n] + E^{II} \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) \rangle + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) | V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) | \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) \rangle \\ &+ \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) | V_{\text{nl}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \varphi_{\nu}(\mathbf{r}') \rangle + 2\pi\Omega \sum_{|\mathbf{G}| < G_c} \frac{\tilde{\rho}^*(\mathbf{G})\tilde{\rho}(\mathbf{G})}{G^2} \\ &+ \int d\mathbf{r} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) E_{XC}[\tilde{\rho}](\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned}$$

⁷⁸ G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, *Mol. Phys.* 92 (1997) 477.

donde $E^T[n]$ es la energía cinética, $E^V[n]$ la energía de interacción electrónica con los núcleos iónicos, $E^H[n]$ la energía electrónica de Hartree, $E^{XC}[n]$ la energía de intercambio-correlación y E^{II} la energía de interacción internuclear. La energía de interacción electrónica con los núcleos iónicos es descrita mediante los pseudopotenciales transferibles y conservadores de la norma desarrollados por Goedecker, Tetter y Hutter,^{79,80} que pueden ser evaluados de forma eficiente gracias a su forma analítica. Estos pseudopotenciales tienen una parte local

$$V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r) = -\frac{Z_{\text{ion}}}{r} \text{erf}(\alpha^{\text{PP}} r) + \sum_{i=1}^4 C_i^{\text{PP}} (\sqrt{2}\alpha^{\text{PP}} r)^{2i-2} \exp(-(\alpha^{\text{PP}} r)^2)$$

con $\alpha^{\text{PP}} = \frac{1}{\sqrt{2}r_{\text{loc}}^{\text{PP}}}$ y otra parte no-local

$$V_{\text{nl}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{lm} \sum_{ij} \langle \mathbf{r} | p_i^{lm} \rangle h_{ji}^l \langle p_j^{lm} | \mathbf{r}' \rangle$$

que es una suma de términos separables con proyectores de tipo Gaussiano

$$\langle \mathbf{r} | p_i^{lm} \rangle = N_i^l Y^{lm}(\hat{r}) r^{l+2i-2} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_l}\right)^2\right]$$

y los parámetros ajustables $r_{\text{loc}}^{\text{PP}}$, C_i^{PP} , h_{ji}^l y r_l se optimizan de acuerdo a funciones de onda atómicas obtenidas de cálculos DFT *all-electron* completamente relativistas.

⁷⁹ S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1703.

⁸⁰ C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 3641.

5.4.- DINÁMICA MOLECULAR *ab initio*

Los métodos de Dinámica Molecular (MD)^{81,82} se basan en la suposición de que los núcleos atómicos se comportan como partículas clásicas y que por tanto la dinámica del sistema se puede simular resolviendo la segunda ecuación de Newton. Para ello, es necesario conocer el potencial que actúa sobre los distintos núcleos, y en función de la aproximación elegida para modelar dicho potencial se han desarrollado diversas modalidades de MD. En concreto, en la MD *ab initio*⁸³ el potencial se obtiene con un tratamiento de los electrones a partir de métodos *ab initio* como la DFT.[‡] A esta familia de métodos pertenecen la *Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer (BOMD)*, la *Dinámica Molecular de Ehrenfest (EMD)* y la *Dinámica Molecular de Car-Parrinello (CPMD)*.

⁸¹ D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press (2001).

⁸² M.P Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press (1989).

⁸³ D. Marx and J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics*, Cambridge University Press (2009).

[‡] A pesar de la diversidad de opiniones existentes sobre si la DFT es o no un método *ab initio*, entre la comunidad de profesionales dedicados a la MD se ha convertido en norma el referirse a las simulaciones de MD que emplean DFT como “*ab initio* MD” (véase ref. 81).

5.4.1.- Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer

Partiendo de las leyes de Newton de la dinámica, la BOMD viene definida por la ecuación

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla_i V_k^{BO}(\{\mathbf{r}_i(t)\})$$

donde i hace referencia a los distintos núcleos y k al estado electrónico del sistema. Por tanto, los núcleos se mueven de acuerdo a una dinámica clásica en un potencial efectivo V_k^{BO} , que viene dado por la superficie de energía potencial de Born-Oppenheimer E_k obtenida resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el k -ésimo estado electrónico, con la configuración nuclear dada $\{\mathbf{r}_i(t)\}$.

5.4.2.- Integración de las ecuaciones del movimiento: el algoritmo *Velocity Verlet*

Existen diversos algoritmos para integrar las ecuaciones del movimiento de Newton. Uno de los más empleados es el llamado *Velocity Verlet*,^{81,82} que es reversible en el tiempo y proporciona una buena conservación de la energía. Este algoritmo es una variante del algoritmo original de Verlet que tiene la ventaja sobre éste de minimizar el error de redondeo, y emplea las ecuaciones

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(t + \Delta t) + \mathbf{a}(t)]\Delta t\end{aligned}$$

y sus pasos son:

- i) Conocidas las posiciones y velocidades iniciales $\mathbf{r}(t)$ y $\mathbf{v}(t)$, y conocido $\mathbf{a}(t)$ en base al potencial empleado, se calcula $\mathbf{r}(t + \Delta t)$.
- ii) Se calcula $\mathbf{a}(t + \Delta t)$ en base al potencial empleado, usando $\mathbf{r}(t + \Delta t)$.
- iii) Con $\mathbf{v}(t)$, $\mathbf{a}(t)$ y $\mathbf{a}(t + \Delta t)$, se calcula $\mathbf{v}(t + \Delta t)$. Ya se dispone de la información necesaria para el siguiente paso de la dinámica, $\mathbf{r}(t + 2\Delta t)$.

5.4.3.- Los colectivos NVE y NVT. La ecuación de Langevin

Realizando una simulación de MD según los pasos anteriores, la energía total del sistema es una constante del movimiento, con lo que asumiendo además que el volumen y el número de partículas del sistema permanecen constantes se tendría una simulación en el colectivo *NVE* o microcanónico. Sin embargo, con frecuencia es deseable seleccionar y fijar una temperatura concreta, trabajando en el colectivo *NVT* o canónico.

Conviene primero puntualizar algunos aspectos sobre el concepto *temperatura* en el contexto de la MD. A partir de una simulación de MD es inmediato obtener la energía cinética media del sistema en cada instante, la cual permite definir la llamada *temperatura cinética o instantánea*:

$$T_k(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f}$$

donde N_f es el número de grados de libertad del sistema (habitualmente, $3N - 3$). Esta “temperatura” es por tanto sólo una medida de la energía cinética del sistema, y para hablar de temperatura propiamente dicha se ha de calcular el promedio de la temperatura cinética $\langle T_k \rangle$ a lo largo de toda la simulación o de un intervalo significativo de ésta. En el colectivo *NVT* la temperatura cinética fluctúa a lo largo del tiempo con una varianza relativa

$$\frac{\sigma_{T_k}^2}{\langle T_k \rangle_{NVT}^2} \equiv \frac{\langle T_k^2 \rangle_{NVT} - \langle T_k \rangle_{NVT}^2}{\langle T_k \rangle_{NVT}^2} = \frac{2}{3N}$$

Por ello, no debe confundirse la condición de temperatura constante, que en realidad quiere decir “temperatura media bien definida” y que conduce al colectivo *NVT*, con la condición de temperatura instantánea constante, que conduce al llamado *colectivo isocinético*.

Existen diversos métodos para realizar simulaciones en el colectivo *NVT*, uno de los cuales es sustituir la habitual ecuación del movimiento de Newton por la ecuación de Langevin^{82,84,85}

⁸⁴ Ricci, A; Ciccotti, G. *Mol. Phys.*, 101 (2003) 12: 1927-1931.

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla_i V_k^{BO}(\{\mathbf{r}_i(t)\}) - \gamma \mathbf{p}_i(t) + \mathbf{W}_i(t)$$

la cual simula la acción de un “baño térmico local” acoplado a cada partícula, a través de los dos nuevos términos añadidos: el primero es un término de fricción proporcional al momento de cada partícula, y el segundo es una fuerza aleatoria que satisface las condiciones de ruido blanco

$$\langle \mathbf{W}_i(t) \rangle = 0$$

$$\langle \mathbf{W}_i(t) \mathbf{W}_j(t') \rangle = 6k_B T \gamma m \delta_{ij} \delta(t - t')$$

y que se puede considerar como la “agitación térmica” que ejerce el baño sobre la partícula. El primer término contribuye a disminuir la energía cinética de cada partícula mientras que el segundo tiende a aumentarla, y el balance entre ambos es tal que se garantiza una estadística de tipo NVT. El parámetro γ controla el acoplamiento entre el baño y las partículas, de forma que la temperatura está más controlada cuanto mayor es γ , pero a la vez se altera más la transferencia de momento entre las partículas del sistema. Por lo tanto, se recomienda emplear valores bajos de γ siempre que sea posible, y valores altos sólo en sistemas extremadamente difíciles de termostatar o para efectuar un equilibrado rápido a una temperatura deseada.

Puesto que un sistema que evoluciona bajo la ecuación de Langevin posee una distribución canónica, con frecuencia se habla simplemente de *termostato de Langevin*. Sin embargo, la ecuación de Langevin fue inicialmente ideada para describir el movimiento browniano, y es frecuente hablar indistintamente de dinámica de Langevin, dinámica estocástica o dinámica browniana, mientras que algunos autores consideran como dinámica browniana a la dinámica de Langevin en el límite de fricción alta, donde las aceleraciones de cada partícula se anulan.⁸⁶

⁸⁵ T. Schneider, E. Stoll, *Phys. Rev. B* 17 (1978) 1302.

⁸⁶ Schlick, T. *Molecular Modeling and Simulation*. Springer (2002).

5.4.4.- Simulación de eventos inusuales: Metadinámica

La tecnología existente en la actualidad permite realizar simulaciones de MD *ab initio* con duraciones del orden de cientos de picosegundos, mientras que muchos sucesos de interés químico y físico tienen lugar en escalas de tiempo mucho mayores y son por tanto eventos inusuales en el tiempo de simulación accesible. Esto ocurre para todos los procesos en los que el sistema se encuentra en un mínimo de energía libre y necesita superar una barrera para llegar a otro mínimo, como reacciones químicas, transiciones de fase, plegamiento de proteínas, etc.

La Metadinámica⁸⁷ es un método que permite acelerar eventos inusuales, observándolos en escalas de tiempo razonables para simulaciones MD *ab initio*, así como explorar y reconstruir la *superficie de energía libre (FES)* del sistema. Se han desarrollado distintas versiones del método, y describiremos a continuación la denominada *metadinámica continua directa*,^{88,89} que puede aplicarse a cualquier sistema con una distribución de equilibrio canónica.

Supongamos en primer lugar que el proceso o propiedad de interés del sistema puede describirse adecuadamente como función de un conjunto limitado de d *variables colectivas (CV)* $s_i(\mathbf{x})$, que son función de las coordenadas del sistema \mathbf{x}

$$\mathbf{S}(\mathbf{x}) = (s_1(\mathbf{x}), \dots, s_d(\mathbf{x}))$$

y que a lo largo de la simulación se irá construyendo un potencial histórico dependiente V_G mediante la deposición de funciones gaussianas centradas a lo largo de la trayectoria del sistema en el espacio de las variables colectivas $\mathbf{S}(\mathbf{x})$, de forma que en el instante t dicho potencial será

$$V_G(\mathbf{S}(\mathbf{x}), t) = W \sum_{t'=\tau_G, 2\tau_G, \dots}^{t'<t} \exp\left(-\sum_{\alpha=1}^d \frac{(s_\alpha(\mathbf{x}) - s_\alpha(\mathbf{x}(t')))^2}{2\delta s_\alpha^2}\right)$$

⁸⁷ Laio, A. and Parrinello, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99 (2002) 12562-6.

⁸⁸ Laio A., Rodriguez-Forteza A., Gervasio F.L., Ceccarelli M. and Parrinello M. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6714–21.

⁸⁹ Para una visión general de la Metadinámica en sus diferentes versiones, véanse:

a) A. Laio and M. Parrinello, *Lect. Notes Phys.* 703 (2006) 315-347.

b) A. Laio and F.L. Gervasio, *Rep. Prog. Phys.* 71 (2008) 126601.

c) A. Barducci, M. Bonomi and M. Parrinello, *WIREs Comput. Mol. Sci.* (2011) 1: 826–843.

donde W es la altura de la gaussiana, τ_G el tiempo transcurrido entre las deposiciones de dos gaussianas sucesivas, y para la α -ésima CV, δs_α es la anchura de la gaussiana, $s_\alpha(\mathbf{x})$ es el valor de la CV en el instante t y $s_\alpha(\mathbf{x}(t'))$ recorre los valores de la CV donde se fueron depositando gaussianas en los instantes $t' = \tau_G, 2\tau_G, \dots$

Este potencial se añade al potencial usual del sistema, con lo que las fuerzas usuales $\mathbf{f}_i(t)$ que actúan sobre cada partícula se sustituyen por

$$\mathbf{f}_i(t) - \left(\frac{\partial V_G(\mathbf{S}(\mathbf{x}), t)}{\partial \mathbf{S}} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{S}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}_i} \right)$$

Por otra parte, puesto que las fuerzas derivadas del potencial histórico dependiente actúan directamente sobre las coordenadas \mathbf{x} del sistema, la metadinámica continua es un proceso de no equilibrio. A pesar de ello, a partir de este proceso de no equilibrio es posible obtener una propiedad de equilibrio, la energía libre del sistema en el espacio de las CV, $F(\mathbf{S})$:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} V_G(\mathbf{S}, t) \sim -F(\mathbf{S}) + C$$

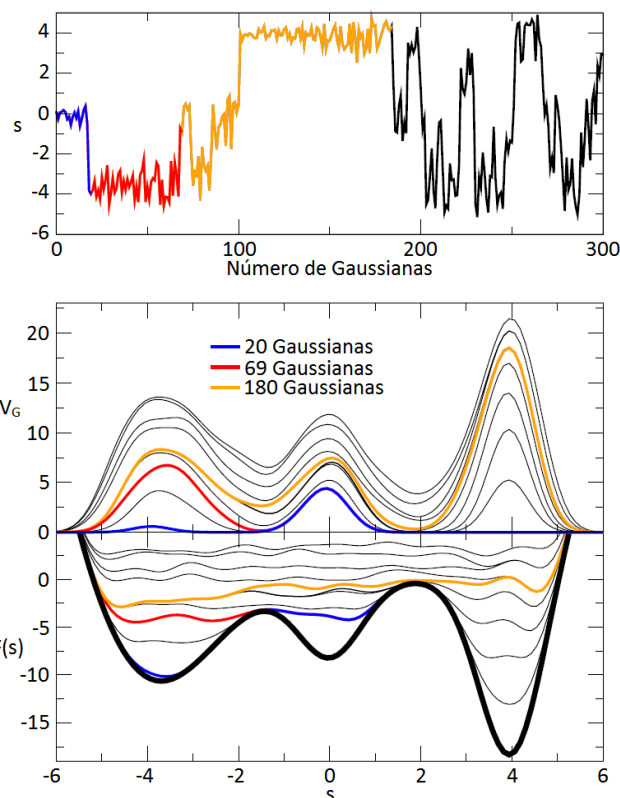
donde C es una constante aditiva irrelevante. Esta relación es la suposición básica de la Metadinámica, y aunque en un principio fue postulada heurísticamente, más tarde se obtuvo una demostración rigurosa de esta ecuación en el supuesto de que la dinámica en el espacio de las CV se pueda modelar con una ecuación de Langevin.⁹⁰

A medida que transcurre la simulación, el potencial histórico dependiente irá compensando la energía libre subyacente de forma que el sistema podrá escapar del mínimo en el que se encuentre, visitando otras regiones de interés de la FES en el espacio de las CV (Fig. 5.1).

⁹⁰ G. Bussi, A. Laio and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 090601.

Figura 5.1: (adaptado de la ref. 89b)

- Panel superior: Evolución de la CV s a lo largo de la simulación en función del número de gaussianas añadidas.
- Panel medio: potencial V_G suma de las gaussianas añadidas en cada momento.
- Panel inferior: FES unidimensional $F(s)$ subyacente (trazo grueso) y suma $F(s) + V_G$ (trazo delgado). A medida que la simulación progresa, V_G se va aproximando a $F(s)$.



En la Metadinámica, la elección de las CV es de vital importancia. Idealmente, las CV deben satisfacer las siguientes propiedades:

- Ser limitadas en número.
- Distinguir claramente entre los estados inicial y final y los posibles intermedios.
- Describir todos los “modos lentos” que sean relevantes para el proceso de interés.

El primer requisito es eminentemente práctico, y se debe a que el tiempo necesario para explorar la FES es tanto mayor cuanto mayor es el número de CV. Normalmente se usan 1 o 2 CV, y 3 sólo en casos excepcionales. La segunda condición es obvia: los distintos estados de interés del sistema deben estar bien definidos en el espacio de las CV para poder obtener información relevante. La tercera es más difícil de satisfacer *a priori*. Se entienden como “modos lentos” aquellos que no pueden ser muestreados satisfactoriamente en la escala de tiempo de la simulación, de forma que se supone que el resto de modos “rápidos” se pueden ajustar rápidamente a aquellos. Ignorar uno de los modos lentos puede ocasionar que el potencial histórico-dependiente no converja a la verdadera FES, obteniendo información errónea.

Si bien se han desarrollado muchas CV de cierta complejidad, se suelen emplear CV bastante intuitivas, como distancias, ángulos de enlace o números de coordinación:

$$CN(A - B) = \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1 - (R_{ij}/R_0)^n}{1 - (R_{ij}/R_0)^m}$$

Además de las CV, en una simulación de Metadinámica es necesario elegir tres parámetros que afectan a la eficiencia del cálculo y a la precisión con la que se reconstruirá la superficie de energía libre: la altura y anchura de las gaussianas (W y δs_α) y el ritmo de deposición (τ_G). Se ha comprobado que el error cometido en la reconstrucción de la FES se puede estimar razonablemente mediante la expresión:⁸⁸

$$\bar{\epsilon} = C(d) \sqrt{\frac{W S \delta s}{\tau_G D \beta}}$$

donde $C(d)$ es una constante que depende de la dimensionalidad del sistema, $1/\beta$ es la temperatura, D y S son respectivamente el coeficiente de difusión del sistema y el tamaño del sistema, ambos en el espacio de las CV, y se asume que δs es igual para todas las CV (por lo que prescindimos del subíndice α). La dependencia con respecto de δs es realmente más compleja de lo que refleja la expresión anterior, pero se ha comprobado que el error permanece aproximadamente constante si $0.05 < \delta s/S < 0.15$ para $d = 1$, ó $0.07 < \delta s/S < 0.2$ para $d = 2$. Por otra parte, el tiempo de simulación necesario para llenar un pozo de energía libre es proporcional a $\frac{\tau_G}{W} \left(\frac{\delta s}{S}\right)^d$, por lo que se debe llegar a un compromiso entre precisión en la reconstrucción de la FES y coste computacional.

Además existen otros aspectos que influyen en la elección de estos parámetros:⁹¹ cuanto más grande sea la proporción $W/\delta s$ (que determina la pendiente máxima de la gaussiana), más grande será la fuerza que actúe sobre la CV debido al potencial histórico-dependiente, lo que puede ocasionar problemas en la integración de las ecuaciones de movimiento si el tamaño de paso empleado no es lo suficientemente pequeño. Por otra parte, el tamaño de las gaussianas y el tiempo de deposición τ_G deben ser tales que entre las sucesivas deposiciones de gaussianas se permita la relajación del sistema hacia la región más favorable en el espacio de las CV: un ritmo de deposición demasiado alto produce el efecto de que el sistema esté continuamente descendiendo por la cola de la última gaussiana añadida (“*hill surfing*”), lo que puede causar saltos espurios durante la exploración de la FES y por lo tanto resultados erróneos.

⁹¹ B. Ensing, A. Laio, M. Parrinello, M.L. Klein, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6676-6687

5.4.5- Determinación dinámica de estados de transición: *committor analysis*

Normalmente, los estados de transición (TS) se identifican con puntos de silla en la superficie de energía potencial del sistema donde las fuerzas se anulan y las curvaturas canónicas son todas positivas excepto una, que es negativa y que define un modo inestable a través del cual se da la transición de reactivos a productos. Desde un punto de vista dinámico, el concepto de TS se puede generalizar y cuantificar para cualquier configuración arbitraria si consideramos la probabilidad para dicha configuración de evolucionar hacia reactivos o productos tras promediar sobre el ruido y/o velocidades iniciales. Dada una reacción $A \rightarrow B$, se define el *committor*^{92,93} (o *committor probability* o *probabilidad de compromiso*) $p_B(\mathbf{x})$ como la probabilidad de que una configuración dada \mathbf{x} evolucione hacia el estado B (Fig. 5.2). El *committor* es una coordenada de reacción ideal, en el sentido de que es un indicador estadístico directo del progreso de la reacción. En este contexto, los reactivos son configuraciones en las que $p_B(\mathbf{x}) = 0$, en los productos $p_B(\mathbf{x}) = 1$, y entre ellas hay un espectro de configuraciones de las que aquellas con $p_B(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}$ son los TS.

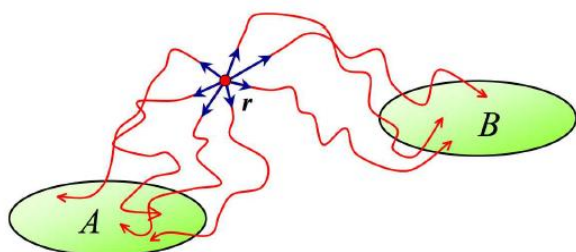


Figura 5.2: (extraído de la ref. 92) Cálculo del *committor* $p_B(\mathbf{x})$ para una configuración dada r . Desde ésta se inicia un número elevado de simulaciones con velocidades iniciales aleatorias, calculando $p_B(\mathbf{x})$ de forma inmediata a partir del ratio de trayectorias que conducen a A o B.

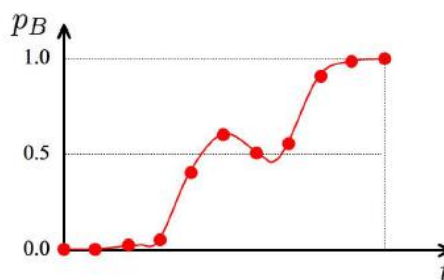
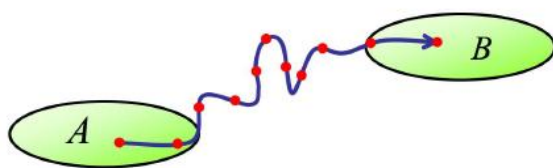


Figura 5.3: (extraído de la ref. 92) El cálculo del *committor* en diversas configuraciones a lo largo del camino de reacción permite confirmar la idoneidad de la coordenada de reacción e identificar posibles TS como puntos donde $p_B(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}$.

⁹² Como review general sobre el *committor analysis*, véase la sección 4 de:

C. Dellago, P.G. Bolhuis, and P.L. Geissler, *Transition Path Sampling Methods*, Computer Simulations in Condensed Matter Systems: From Materials to Chemical Biology, Vol. 1, Eds. M. Ferrario, G. Ciccotti, and K. Binder, pp. 349-391, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).

⁹³ Para un tratamiento más estricto matemáticamente, véanse:

a) L. Maragliano, A. Fischer, E. Vanden-Eijnden, G. Ciccotti, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 024106.

b) B. Peters, *Chem. Phys. Lett.* 494 (2010) 100-103.

Si se define una coordenada de reacción de prueba $r(\mathbf{x}) = r(s_1(\mathbf{x}), \dots, s_d(\mathbf{x}))$, donde $s_i(\mathbf{x})$ son de nuevo variables colectivas, se puede calcular el *committor* para distintos valores de la coordenada de reacción a lo largo del camino de reacción propuesto y en base a ello confirmar o no dicho camino (Fig. 5.3).

También es posible estudiar un colectivo de configuraciones correspondientes a un valor concreto r^* de la coordenada de reacción (o lo que es lo mismo, que cada una de las $s_i(\mathbf{x})$ sea igual en todas las configuraciones) y representar un histograma (*committor distribution*) $P(p_B)$, que indica la probabilidad de hallar un committor p_B en dicho colectivo. Si r es una buena coordenada de reacción, el histograma obtenido para cada valor r^* deberá presentar un pico muy marcado en el valor p_B correspondiente al avance de la reacción en ese momento dado (por ejemplo, si se estudia el colectivo de configuraciones correspondientes al TS, el histograma debe presentar un pico en $p_B = 0.5$). Lo contrario será indicativo de que hay variables colectivas importantes no incluidas en la descripción del proceso (Fig. 5.4).

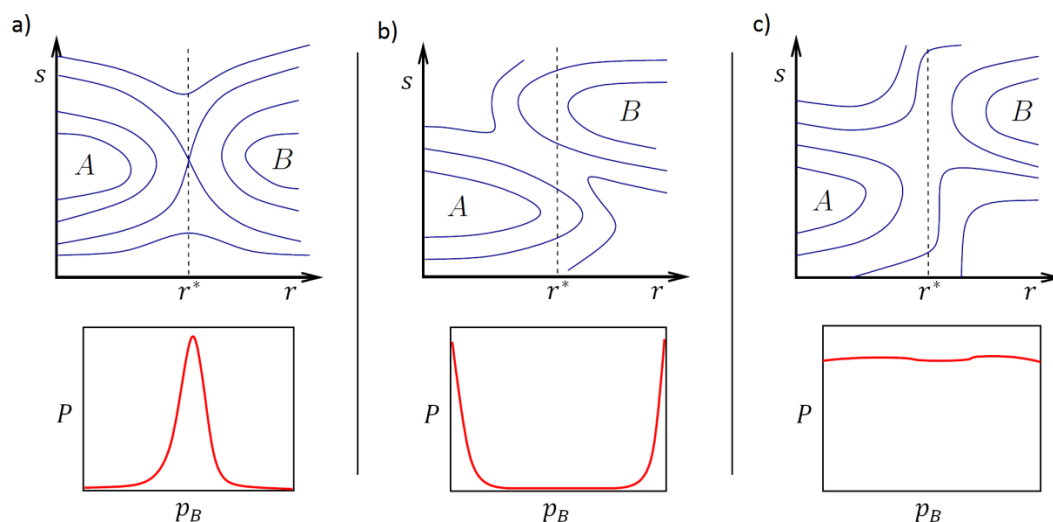


Figura 5.4: (adaptado de la ref. 92) Superficies de energía libre $F(r, s)$ con los correspondientes histogramas de la distribución del committor $P(p_B)$ evaluados en un conjunto de configuraciones correspondientes al hipotético TS $r = r^*$ (línea punteada), donde r es la coordenada de reacción y s es una variable colectiva que no está incluida en r y que puede ser relevante o no en la descripción del camino de reacción.

- a) La coordenada de reacción es correcta, presentando $P(p_B)$ un pico en $p_B = 0.5$; y s no es relevante.
- b) $P(p_B)$ presenta picos en 0 y 1, por lo tanto la coordenada s debe tenerse en cuenta en la descripción de la reacción.
- c) $P(p_B)$ es constante, sugiriendo que el movimiento a lo largo de la variable ignorada s es difusivo cerca de $r = r^*$.

5.5.- DESCRIPCIÓN DEL ENLACE QUÍMICO

De todas las diversas teorías y métodos existentes para describir el enlace químico y las interacciones atómicas y moleculares en un sistema, se describirán la Teoría de Átomos en Moléculas y las Funciones de Wannier.

5.5.1.- Teoría de Átomos en Moléculas

La *Teoría de Átomos en Moléculas (AIM)*, desarrollada por Bader,⁹⁴ es un poderoso y robusto método de análisis de la topología de la densidad electrónica que permite caracterizar y analizar las interacciones o enlaces químicos que tienen lugar en un sistema, así como diversas propiedades de éste.

Este método es una alternativa a la clásica forma de visualizar los enlaces o interacciones químicas en términos de solapamiento de orbitales o hibridaciones, puesto que en último término los orbitales tienen naturaleza abstracta (puesto que Ψ no es un observable) y esta visión resulta poco realista. En la teoría AIM se parte de la densidad electrónica del sistema, $\rho(\mathbf{r})$, que es un observable y puede ser determinada tanto teórica (a través de la función de onda optimizada del sistema) como experimentalmente (por ejemplo, en experimentos de difracción de rayos X). Analizando la distribución espacial de la densidad electrónica o *topología de la densidad electrónica*, Bader define los distintos tipos de interacciones que pueden ocurrir en un sistema, así como otras propiedades de interés.

Desde el punto de vista matemático, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ es un campo escalar $\rho : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$, el cual puede ser analizado en busca de puntos críticos (puntos donde el gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$), los cuales se clasifican según los autovalores de su matriz Hessiana:

⁹⁴ R. F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press (1990).

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix}$$

Dichos autovalores, que denotaremos λ_1 , λ_2 y λ_3 (ordenados de menor a mayor), también se denominan *curvaturas*, y cada una de ellas puede ser positiva, negativa o cero. Según sean éstas, los puntos críticos se clasifican como de tipo (m,n) donde m es el número de curvaturas no nulas y n es la suma de los signos de las curvaturas no nulas (es decir, se suma +1 si una curvatura es positiva y -1 si es negativa). Según esto, existen cuatro tipos de puntos críticos de relevancia química:

- $(3,-3)$: Representa un máximo de la densidad electrónica en el espacio, el cual se alcanza siempre en las posiciones nucleares. Se denomina *atractor* o *NCP* (*nuclear critical point*).

- $(3,-1)$: Es un máximo en dos direcciones del espacio y mínimo en una. Aparece entre dos átomos enlazados químicamente y por ello se llama *punto crítico de enlace* o *BCP* (*bond critical point*).

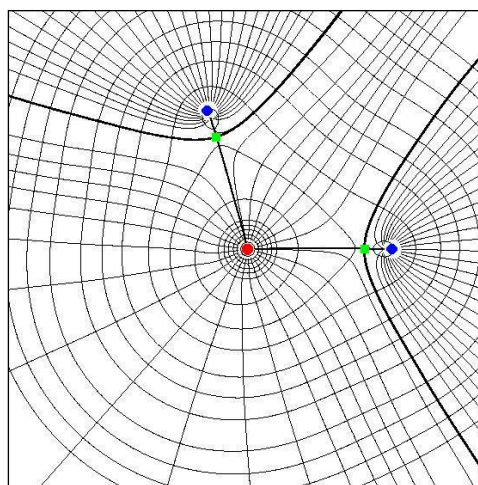
- $(3,+1)$: Máximo en una dirección del espacio y mínimo en dos. Aparece normalmente localizado en el centro de estructuras con forma de anillo y se le denomina *punto crítico de anillo* o *RCP* (*ring critical point*).

- $(3,+3)$: Es un mínimo en las tres direcciones del espacio y suele aparecer en el interior de estructuras que dejan una cavidad en su interior. Se denomina *punto crítico de caja* o *CCP* (*cage critical point*).

Cuando se halla un BCP entre dos átomos, éste está conectado a cada uno de esos dos átomos por una línea de gradiente. A esta línea de gradiente que une ambos átomos se le denomina camino de enlace (Fig. 5.5). Según Bader, en una geometría de equilibrio la existencia de un camino de enlace con un BCP entre dos átomos es condición necesaria y suficiente para la existencia de enlace químico entre esos dos átomos. Otros autores son más cautelosos y estiman que la presencia de un camino de

enlace con un BCP es condición necesaria pero no suficiente para la presencia de enlace químico.

Figura 5.5: Mapa de líneas del gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$ junto con las isolíneas de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ de la molécula de H₂O (oxígeno en rojo, hidrógenos en azul). Obsérvese que las líneas de gradiente irradian de los núcleos, mientras que las isolíneas de $\rho(\mathbf{r})$ son perpendiculares a éstas. Obsérvese también cómo el O está conectado a los dos H por dos caminos de enlace, cada uno con su correspondiente BCP (en verde).



Para caracterizar el tipo de interacción existente, se estudian algunas propiedades de interés en los puntos críticos de enlace:

- La *densidad electrónica* $\rho(\mathbf{r})$ da una idea de la acumulación de carga en la región internuclear, y suele ser menor en enlaces de carácter iónico que en enlaces covalentes.

- La *laplaciana* de la densidad electrónica se define como $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, y cuando es negativa se interpreta que existe una acumulación de carga con respecto a su vecindad, mientras que si es positiva se interpreta como una fuga o enrarecimiento de carga con respecto a su vecindad. Se dice en el primer caso que la interacción es de *capa compartida* (típica de enlaces covalentes) y en el segundo que es de *capa cerrada* (típica de enlaces iónicos o interacciones débiles).

- La *elipticidad* en un BCP se define como $\varepsilon = (\lambda_1/\lambda_2) - 1$, y da una idea de la asimetría en la acumulación perpendicular de carga, de forma que si $\varepsilon = 0$ se habla de un enlace de tipo σ , y el enlace (o la acumulación de carga) será tanto más asimétrico cuanto mayor sea ε (por ejemplo, en el BCP entre los dos carbonos del eteno, $\varepsilon = 0.23$). Además, cuando en un BCP se halla un valor de ε anormalmente alto y además ese BCP está muy cercano a un RCP, estos dos factores pueden ser indicativos de que el BCP es de naturaleza inestable –típico de interacciones muy débiles o sistemas casi fuera del equilibrio–. Lo que ocurre es que cuando existe una distribución de carga

altamente asimétrica en la que un BCP está muy próximo a un RCP, es posible que cualquier ligero cambio en la geometría del sistema provoque la coalescencia del BCP y el RCP con la consecuente aniquilación de ambos (Fig. 5.6): una de las curvaturas negativas del BCP y una de las positivas del RCP se anularían mutuamente y obtendríamos un sólo punto crítico de tipo $(2,0)$. Por tanto, a la hora de caracterizar los diferentes BCPs de un sistema también conviene enumerar la distancia de cada BCP al RCP más cercano, denotada comúnmente como L_{RCP} .

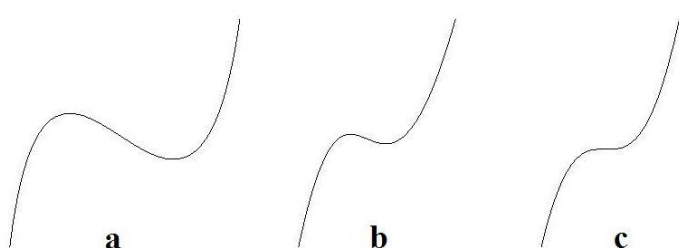


Figura 5.6: Analogía bidimensional de la coalescencia de un BCP y un RCP:
a) Situación estable.
b) El BCP y el RCP están demasiado cerca y la situación se hace inestable.
c) Cuando los puntos coalescen se aniquilan mutuamente.

5.5.2.- Funciones de Wannier

Como ya se ha comentado, la estructura electrónica de un sólido periódico en la aproximación de partículas independientes viene descrita en términos de estados de Bloch: funciones de onda monoeléctricas localizadas en el espacio recíproco pero deslocalizadas en el espacio real. Esta representación hace imposible una descripción intuitiva del enlace químico. Para ello se recurre a las *funciones de Wannier (WF)*,⁹⁵ un conjunto de funciones localizadas en el espacio real que son el equivalente en el estado sólido a los orbitales moleculares localizados de Boys.

5.5.2.1.- Origen y no unicidad de las funciones de Wannier

Partiendo de las funciones de Bloch

$$\psi_{j,k}(\mathbf{r}) = u_{j,k}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

⁹⁵ G. H. Wannier, *Phys. Rev.* 52 (1937) 191.

se puede definir un conjunto de funciones de Wannier como la transformada de Fourier de las funciones de Bloch,

$$|\mathbf{R}j\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}$$

donde \mathbf{R} denota un vector de la red real. Ahora bien, ocurre que las funciones de Bloch poseen una fase arbitraria $\varphi_j(\mathbf{k})$, periódica en el espacio recíproco, que no está asignada por la ecuación de Schrödinger. Por tanto en la ecuación anterior se puede sustituir $\tilde{\psi}_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\varphi_j(\mathbf{k})}$, que equivale a aplicar una transformación unitaria diagonal. Este es un caso particular de una transformación unitaria cualquiera

$$\tilde{\psi}_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^N U_{mj}^{(\mathbf{k})} \psi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

ya que se pueden realizar rotaciones unitarias $U_{mj}^{(\mathbf{k})}$ arbitrariamente entre los N estados de Bloch ocupados. Por tanto, la operación más general para transformar funciones de Bloch en funciones de Wannier es

$$|\mathbf{R}j\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_{m=1}^N U_{mj}^{(\mathbf{k})} \psi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}$$

Las funciones de Wannier forman un conjunto ortonormal, lo cual las hace apropiadas para diversos propósitos, como por ejemplo ser usadas como conjunto de funciones base. Sin embargo, poseen algunos inconvenientes:

i) Las WF no son autofunciones del Hamiltoniano, por lo que no es posible asignar una energía concreta a cada función, al contrario que en las funciones de Bloch. Al pasar de funciones de Bloch a funciones de Wannier, se sacrifica “localización en energía” a cambio de localización en el espacio.

ii) Diferentes elecciones de $U_{mj}^{(\mathbf{k})}$ originan diferentes conjuntos de funciones de Wannier (se dice que las funciones de Wannier poseen *libertad Gauge*), de forma que las representaciones de Wannier no son únicas.

5.5.2.2.- Funciones de Wannier máximamente localizadas

De los diversos enfoques que se han tomado para construir diferentes conjuntos de funciones de Wannier, uno de los más extendidos es el criterio de localización introducido por Marzari y Vanderbilt.^{96,97} Se define el funcional

$$\Omega = \sum_n [\langle \mathbf{0}n | r^2 | \mathbf{0}n \rangle - \langle \mathbf{0}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle^2] = \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - \bar{r}_n^2]$$

que es la suma de las dispersiones cuadráticas de las distintas WF alrededor de sus centros calculada en la celda unidad origen. A continuación, se procede de forma iterativa a minimizar Ω con respecto de $U_{mj}^{(k)}$, resultando el conjunto de *funciones de Wannier máximamente localizadas* (MLWF). De este procedimiento resultan además los valores esperados \bar{r}_n , denominados *centros de Wannier* (WC), que permiten el cálculo de diversas propiedades como la polarización electrónica. Por otra parte, las dispersiones (*spreads*) individuales de cada WF $\langle r^2 \rangle_j - \bar{r}_j^2$ permiten comparar distintas WF en base a su grado de localización.

En la Fig. 5.7 se muestra un ejemplo de la utilidad de las WF para estudiar las interacciones que tienen lugar a lo largo de una reacción química.

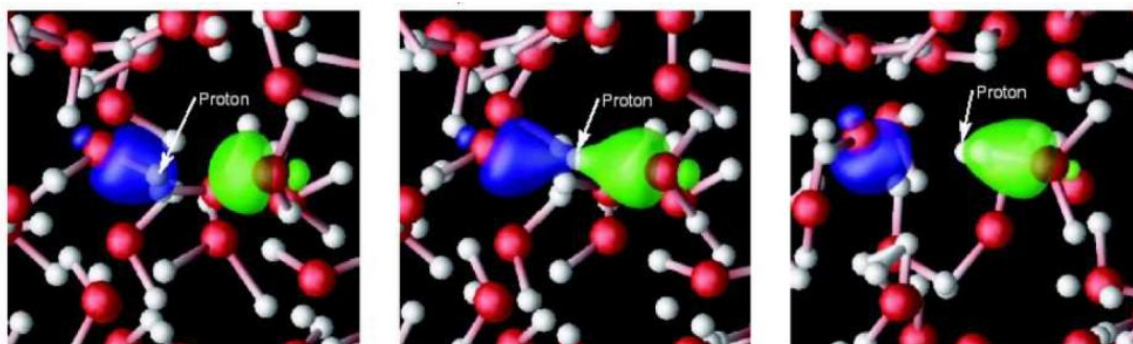


Figura 5.7: (extraído de la ref. 97a) Simulación a alta T y P de la disociación del agua, con las MLFWs del enlace O-H de las moléculas donora (azul) y aceptora (verde).

⁹⁶ N. Marzari and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 12847.

⁹⁷ Véanse también los reviews:

a) N. Marzari, I. Souza and D. Vanderbilt, *Psi-K Newsletter* 57 (2003) 129-168.

b) N. Marzari, A.A. Mostofi, J.R. Yates, I. Souza, D. Vanderbilt, arXiv:1112.5411v1 (Submitted to *Rev. of Mod. Phys.*).

6

DETALLES COMPUTACIONALES

6.1.- SOFTWARE EMPLEADO DESARROLLADO POR OTROS AUTORES

- Gaussian03 (revisión E.01):⁹⁸ Todos los cálculos *ab initio* del bloque dedicado a la adsorción del 2-nitro-1-propanol se realizaron con este programa comercial.

- AIMPAC:⁹⁹ El análisis de la topología de la densidad electrónica se realizó a partir de las funciones de onda optimizadas por Gaussian, con el subprograma `ext94b` de la suite AIMPAC. AIMPAC es un paquete de subprogramas y subrutinas en lenguaje Fortran, gratuitos y de código abierto, desarrolladas por el grupo de Bader para realizar diversos cálculos relacionados con la teoría AIM. En concreto, el programa `ext94b` localiza los puntos críticos de la densidad electrónica y proporciona los valores en dichos puntos de las magnitudes de interés (densidad electrónica, laplaciana, elipticidad, etc.). Sin embargo, el desarrollo de AIMPAC se fue deteniendo durante los últimos años 90 y en su lugar se fueron desarrollando otros códigos (AIM2000,¹⁰⁰ AIMAll¹⁰¹) dotados de interfaz gráfica, más fáciles de utilizar y con mayores prestaciones, pero de pago y de código cerrado. Debido a su antigüedad, el paquete AIMPAC estaba diseñado para funcionar con escasos recursos computacionales, incluyendo en su código fuente ciertos parámetros que limitan el tamaño del sistema y la cantidad de funciones base empleadas, generando errores si se intentan analizar sistemas grandes o descritos con muchas funciones base. Concretamente, el código fuente del subprograma `ext94b.f` hubo de ser alterado cambiando el valor por defecto del parámetro `MaxOff = 200000` por `MaxOff = (NMO*NPRIMS + NMO + NPRIMS)`, donde NMO es el número orbitales

⁹⁸ Gaussian 03, Revision .E01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

⁹⁹ R.F.W. Bader, et al., *AIMPAC: a Set of Programs for the Theory of Atoms in Molecules*, McMaster University, Hamilton, Ont., Canada L8S 4M1, **1994**. Disponible en: <http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac/>

¹⁰⁰ Biegler-König, F.; Schönbohm, J.; Bayles, D.; *J. Comp. Chem.* **22** (2001) 545-559.

¹⁰¹ AIMAll, Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, **2011** (aim.tkgristmill.com)

moleculares en el sistema y `NPRIMS` el número total de gaussianas primitivas. En nuestro caso, el sistema más exigente de los estudiados requiere un valor de `MaxOff` = 663863. Si se hubiese deseado estudiar sistemas aún más grandes, también hubiera sido necesario alterar algunos parámetros como `MaxAtm` (máximo número de átomos, valor por defecto 100) y `MaxCrt` (máximo número de puntos críticos en la magnitud a estudiar, valor por defecto 500).

- CP2K:¹⁰² Todas las simulaciones MD de la reacción de deshidroxilación se realizaron con este programa, gratuito y de código abierto. CP2K incluye el módulo QuickStep,¹⁰³ que hasta la fecha es la única implementación del método GPW. El uso de CP2K requiere un considerable esfuerzo por parte del usuario debido a que aún no existe un manual del programa, y la documentación existente se limita a una guía que recoge las distintas palabras clave para los archivos de entrada con muy breves descripciones de las mismas. Por ello es frecuente tener que consultar el código fuente del programa (escrito en Fortran95) para comprender totalmente el funcionamiento de algunas opciones de éste. Hay que puntualizar que CP2K realiza simulaciones de Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer, y es totalmente distinto del popular programa CPMD (que realiza Dinámica Molecular de Car-Parrinello) a pesar de la similitud en los nombres. CP2K también permite realizar Metadinámica en sus diferentes modalidades, y la integración de las funciones Gaussianas se realiza con un pequeño programa auxiliar denominado `fes.sopt`, incluido como utilidad con CP2K.

- En cuanto a los programas de diseño, visualización y análisis de estructuras, para los modelos cluster se emplearon los programas Molden,¹⁰⁴ VMD¹⁰⁵ y Vesta,¹⁰⁶ mientras que para los cálculos MD se empleó solamente VMD. Para las gráficas elaboradas a partir de datos numéricos se empleó el programa Gnuplot.¹⁰⁷

¹⁰² <http://www.cp2k.org/>

¹⁰³ J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing and J. Hutter, *Comp. Phys. Comm.* 167 (2005) 103.

¹⁰⁴ G.Schaftenaar, J.H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* 14 (2000) 123-134.

¹⁰⁵ W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD - Visual Molecular Dynamics, *J. Molec. Graphics* 14 (1996) 33

¹⁰⁶ K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653-658.

¹⁰⁷ <http://www.gnuplot.info/>

6.2.- SOFTWARE EMPLEADO DESARROLLADO POR EL AUTOR

Se diseñaron varios programas en lenguaje Fortran90 para realizar diversas tareas: en primer lugar, el tratamiento de los archivos de salida de AIMPAC, ya que dichos archivos no están en un formato legible por los programas de visualización y es necesario extraer las coordenadas de los átomos y puntos críticos, además de cambiar sus unidades (de la salida de AIMPAC en Bohr a Å). En segundo lugar, para el cálculo de los parámetros geométricos en las estructuras optimizadas (distancias medias, α , τ y Δz). Se muestra a continuación el código fuente de todos esos programas.

6.2.1.- Programa para listar los puntos críticos

```
PROGRAM criticos
!
! Este programa lee los archivos .crt que devuelve la rutina "ext94b"
! de AIMPAC con la información de los puntos críticos y escribe un
! archivo .xyz con los átomos y puntos críticos, preparado para ser
! visualizado con VMD (VMD numera los átomos a partir de 0 y es
! necesario introducir un dummy atom al principio para que la
! numeración coincida con la de otros programas. Si se desea
! visualizar con Vesta o Molden, basta eliminar el primer átomo T de
! coordenadas (0.0 0.0 0.0) y restar uno al número al principio del
! archivo. Este programa también cambia las unidades de Bohr a
! Angstroms (AIMPAC devuelve la salida en Bohr), y realiza el conteo
! de los distintos tipos de puntos críticos.
! En el archivo .xyz resultante, los BCP, RCP y CCP se denominarán X,
! Z y T respectivamente (excepto el primer átomo T, que es el dummy).
!
character(len=16) :: busca
character(len=20) :: nombrein
character(len=26) :: nombreout
character(len=6)  :: tipo
character(len=4)  :: simbolo
integer          :: n,numat,numpc,i,numero,nacp,nbcp,nrcp,nccp,ph
double precision :: x,y,z
!
write(*,*) 'Escriba el nombre del archivo .crt sin la extension'
read(*,*) nombrein
nombreout = trim(nombrein)//'cr.xyz'
!
write(*,*) 'Leyendo el archivo...'
open(unit=1,file=trim(nombrein)//'.crt',status='old')
open(unit=2,file=trim(nombreout),status='replace')
!
write(*,*) '¿Cuántos átomos tiene la molécula?'
read(*,*) numat
```

```

!
write(*,*) '¿Cuantos puntos criticos tiene la molecula?'
read(*,*) numpc
!
n=numpc+1
!
write(2,*) n
write(2,*) ' '
write(2,*) 'T    0.00000000 0.00000000 0.00000000'
!
busca='valor inicial  '
do while (busca/=' CRITICAL POINTS')
read(1, '(A16)') busca
end do
!
nacp=0
nbcp=0
nrpc=0
nccp=0
!
do i=1,numpc
read(1, '(I4,1X,3(1PE16.8),A4,14X,A6)') numero,x,y,z,simbolo,tipo
x=x*0.5291772
y=y*0.5291772
z=z*0.5291772
!
SELECT CASE (tipo)
CASE ('(3,-3)')
write(2,*) simbolo,x,y,z
nacp=nacp+1
CASE ('(3,-1)')
write(2,*) 'X ',x,y,z
nbcp=nbcp+1
CASE ('(3, 1)')
write(2,*) 'Z ',x,y,z
nrpc=nrpc+1
CASE ('(3, 3)')
write(2,*) 'T ',x,y,z
nccp=nccp+1
END SELECT
end do
!
write(2,*) '!'
write(2,*) '! ATOMOS      ',numat
write(2,*) '! ATRACTORES',nacp
write(2,*) '! BOND CP      ',nbcp
write(2,*) '! RING CP      ',nrpc
write(2,*) '! CAGE CP      ',nccp
ph=nacp-nbcp+nrpc-nccp
write(2,*) '! N-B+R-C = ',ph
write(2,*) '!'
!
close(unit=1,status='keep')
close(unit=2,status='keep')
!
END PROGRAM criticos

```

6.2.2.- Programa para tabular las características de los puntos críticos

```
PROGRAM tabula
!
! Este programa lee el archivo .crt que devuelve la rutina "ext94b"
! de AIMPAC con la información de los puntos críticos y escribe un
! archivo .txt tabulando la información de los puntos críticos
! deseados (densidad, laplaciana, elipticidad). Requiere que el
! usuario vaya introduciendo el índice de dichos puntos críticos.
!
character(len=20) :: nombrein
character(len=24) :: nombreout
character(len=39) :: busca
character(len=12) :: busca2
character(len=7) :: busca3
integer :: p,r
character(len=3), dimension(50) :: pun,rin
real :: ro, delro, elip
character(len=3) :: n
!
write(*,*) 'Escriba el nombre del archivo .crt sin la extension'
read(*,*) nombrein
nombreout = trim(nombrein)//'.txt'
!
write(*,*) 'Leyendo el archivo...'
open(unit=1,file=trim(nombrein)//'.crt',status='old')
open(unit=2,file=trim(nombreout),status='replace')
!
!
write(*,*) 'Introduce el numero de puntos criticos de enlace'
read(*,*) p
!
write(*,*) 'Introduce los BCP como salen en VMD, 0 = salir'
write(*,*) ';;;De menor a mayor!!!'
!
do i=1,p
read (*,'(A3)') pun(i)
end do
!
write(*,*) 'Introduce el numero de puntos criticos de anillo o caja'
read(*,*) r
!
write(*,*) 'Introduce los RCP como salen en VMD, 0 = salir'
write(*,*) ';;;De menor a mayor!!!'
!
do i=1,r
read (*,'(A3)') rin(i)
end do
!
!
write(2,*) 'Puntos de enlace'
write(2,*) 'Numero, Ro, Del2Ro, Elipticidad'
!
do i=1,p
busca='inicial'
!
n=adjustr(pun(i))
!
```

```

do while (busca/=(' NEW CRITICAL POINT FOUND:  NUMBER  '//n))
read(1, '(A39) ') busca
end do
!
busca2='inicial      '
do while (busca2/=' EIGENVALUES')
read(1, '(A12) ') busca2
end do
read(1, '(2/,21X,1PE16.8,23/,25X,1PE17.10,5/,25X,1PE17.10)') elip,ro,delro
write(2,*) pun(i),ro,delro,elip
!
end do
!
rewind(unit=1)
write(2,*) 'Puntos de anillo y caja'
write(2,*) 'Numero, Ro, Del2Ro'
!
do i=1,r
busca='inicial      '
n=adjustr(rin(i))
do while (busca/=(' NEW CRITICAL POINT FOUND:  NUMBER  '//n))
read(1, '(A39) ') busca
end do
!
busca3='inicial'
do while (busca3/=' VALUES')
read(1, '(A7) ') busca3
end do
!
read(1, '(25X,1PE17.10,5/,25X,1PE17.10)') ro,delro
write(2,*) rin(i),ro,delro
!
end do
!
close(unit=1,status='keep')
close(unit=2,status='keep')
write(*,*) 'Busqueda finalizada correctamente'
!
END PROGRAM tabula

```

6.2.3.- Programa para el cálculo de las distancias medias

```

PROGRAM distan
!
! Este programa calcula las distancias medias Si-O, requiere que el
! usuario vaya introduciendo los índices de los átomos según los pida
! el programa. Está preparado para reconocer los modelos I, II y III y
! para reconocer distintos cationes interlaminares: K, Li, Na.
!
implicit none
character(len=2) :: b
character(len=20) :: nombrexyz
integer :: n, i, ion, numsi, parejasint, parejasext, ox, si, salvasi
double precision :: mediaosi, desvosoi, sumdosoi, sumdosoi2, desvosiotot
double precision :: mediaoesi, desvoesi, sumdoesi, sumdoesi2, sumdoasi,
sumdoasi2, mediaoasi, desvoasi, mediaositot
double precision, dimension(:),allocatable :: x,y,z

```

```

!
write(*,*) 'Escriba el nombre del archivo .xyz sin la extension'
write(*,*) ';;;El archivo ha de ser uno preparado para VMD!!!'
!
! VMD numera los átomos a partir de 0, de forma que los archivos para
! VMD contienen un dummy atom al principio para que los índices sean
! los mismos que visualizando con Molden y Vesta. El programa devuelve
! el índice del catión interlaminar para que el usuario compruebe que
! la numeración que usa el programa es coherente con la del programa
! de visualización que se esté empleando.
!
read(*,*) nombrexyz
!
write(*,*) 'Leyendo el archivo...'
open(unit=1,file=trim(nombrexyz)//'.xyz',status='old')
!
read(1,'(9X,I3,/)' ) n
write(*,*) 'N es', n
!
allocate(x(0:n-1),y(0:n-1),z(0:n-1))
!
write(*,*) 'alocatado'
!
numsi=0
do i=0,n-1
read(1,*) b,x(i),y(i),z(i)
if (b=='Si') numsi=numsi+1
if (b=='K ') ion=i
if (b=='Na') ion=i
if (b=='Li') ion=i
end do
write(*,*) 'El numero total de atomos y p. criticos es', n
! n incluye el dummy atom
write(*,*) 'El cation es el numero', ion
write(*,*) 'Hay',numsi,'silicios'
!
close(unit=1,status='keep')
!
if (numsi==6) then
parejasint=12
parejasext=6
else
if (numsi==13) then
parejasint=30
parejasext=9
end if
end if
!
if (numsi==13) then
write(*,*) 'Introduce posiciones Si-Obi, Si-Obi, ... (enlaces)'
sumdosi=0.
sumdosi2=0.
do i=1,parejasint
read(*,*) si
read(*,*) ox
sumdosi=sumdosi+sqrt((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
sumdosi2=sumdosi2+((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
end do
!

```

```

mediaosi=sumdosi/parejasint
desvosi=sqrt(sumdosi2/parejasint-mediaosi**2.)
!
else
!
write (*,*) 'Introduce indices Si-Obi-Si-Obi... (enlaces sin repetir)'
sumdosi=0.
sumdosi2=0.
read(*,*) si
salvasi=si
read(*,*) ox
do i=1,5
sumdosi=sumdosi+sqrt((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
sumdosi2=sumdosi2+((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
read(*,*) si
sumdosi=sumdosi+sqrt((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
sumdosi2=sumdosi2+((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
read(*,*) ox
end do
sumdosi=sumdosi+sqrt((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
sumdosi2=sumdosi2+((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
si=salvasi
sumdosi=sumdosi+sqrt((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
sumdosi2=sumdosi2+((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
!
mediaosi=sumdosi/parejasint
desvosi=sqrt(sumdosi2/parejasint-mediaosi**2.)
!
end if
!
write (*,*) 'Introduce posiciones Si-Obe, Si-Obe, ...'
!
sumdoesi=0.
sumdoesi2=0.
do i=1,parejasext
read(*,*) si
read(*,*) ox
sumdoesi=sumdoesi+sqrt((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
sumdoesi2=sumdoesi2+((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
end do
!
mediaoesi=sumdoesi/parejasext
desvoesi=sqrt(sumdoesi2/parejasext-mediaoesi**2.)
!
write (*,*) 'Introduce posiciones Si-Oap, Si-Oap, ...'
!
sumdoasi=0.
sumdoasi2=0.
do i=1,numsi
read(*,*) si
read(*,*) ox
sumdoasi=sumdoasi+sqrt((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
sumdoasi2=sumdoasi2+((x(si)-x(ox))**2.+(y(si)-y(ox))**2.+(z(si)-z(ox))**2.)
end do
!
mediaoasi=sumdoasi/numsi
desvoasi=sqrt(sumdoasi2/numsi-mediaoasi**2.)
!
if (numsi==6) mediaositot=(mediaosi*12.+mediaoesi*6.+mediaoasi*6.)/24.

```

```

if (numsi==13) mediaositot=(mediaosi*30.+mediaoesi*9.+mediaoasi*13.)/52.
!
desvositot=sqrt((sumdosi2+sumdoesi2+sumdoasi2)/(numsi+parejasint+parejasext)-
mediaositot**2.)
!
write (*,*) 'Las medias y desviaciones típicas de las distancias son:'
write (*,*) 'd(Si-Obi)',mediaosi,desvosi
write (*,*) 'd(Si-Obe)',mediaoesi,desvoesi
write (*,*) 'd(Si-Oap)',mediaoasi,desvoasi
write (*,*) 'd(Si-O)',mediaositot,desvositot
!
STOP
!
END PROGRAM distan

```

6.2.4.- Programa para el cálculo de Δz

```

PROGRAM corrugacion
!
! Este programa calcula el parámetro de corrugación  $\Delta z$ . Requiere que
! el usuario introduzca los índices de los oxígenos basales. Está
! preparado para reconocer varios cationes interlaminares: Li, Na, K.
!
implicit none
character(len=2) :: b
character(len=20) :: nombrexyz
integer :: n, i, ion, numsi, numox, ox, si, salvasi, salida
double precision, dimension(:), allocatable :: x,y,z
integer,dimension(:),allocatable :: oxig
!
double precision, dimension(:,,:), allocatable :: A, AT, MX, MY, S, MSI, MZ,
Ycal
double precision :: ysum, ym, coefdet, sumsup, suminf
integer(kind=4) :: m,j
double precision :: ap,bp,cp,dp, displan, dismed, diso, dismin, dismax
!
m=2
!
write(*,*) 'Escriba el nombre del archivo .xyz sin la extension'
write(*,*) '¡¡¡El archivo ha de ser uno preparado para VMD!!!'
! VMD numera los átomos a partir de 0, de forma que los archivos para
! VMD contienen un dummy atom al principio para que los índices sean
! los mismos que visualizando con Molden y Vesta. El programa devuelve
! el índice del catión interlaminar para que el usuario compruebe que
! la numeración que usa el programa es coherente con la del programa
! de visualización que se esté empleando.
read(*,*) nombrexyz
!
write(*,*) 'Leyendo el archivo...'
open(unit=1,file=trim(nombrexyz)//'.xyz',status='old')
!
read(1,'(9X,I3,/)' ) n
write(*,*) 'N es', n
! n incluye el dummy atom
allocate(x(0:n-1),y(0:n-1),z(0:n-1))
!

```

```

write(*,*) 'alocatado'
!
numsi=0
do i=0,n-1
read(1,*) b,x(i),y(i),z(i)
if (b=='Si') numsi=numsi+1
if (b=='K ') ion=i
if (b=='Na') ion=i
if (b=='Li') ion=i
end do
write(*,*) 'El numero total de atomos y pc es', n
write(*,*) 'El ion es el numero', ion
write(*,*) 'Hay',numsi,'silicios'
!
close(unit=1,status='keep')
!
!
write(*,*) 'Introducir numero de oxigenos basales'
read(*,*) numox
!
allocate(oxig(1:numox))
write(*,*) 'Introducir indices de los oxigenos'
!
do i=1,numox
read(*,*) oxig(i)
end do
!
write(*,*) 'ok'
!
allocate(A(1:numox,1:m+1))
allocate(AT(1:m+1,1:numox))
allocate(MX(1:m+1,1))
allocate(MY(1:numox,1))
allocate(S(1:m+1,1:m+1))
allocate(MZ(1:m+1,1))
allocate(MSI(1:m+1,1:m+1)) ! Matriz inversa de S
allocate(Ycal(1:numox,1)) ! Vector que contiene los valores de Y
! predichos por el ajuste
do i=1,numox
ox=oxig(i)
A(i,1)=1.
A(i,2)=x(ox)
A(i,3)=y(ox)
MY(i,1)=z(ox)
end do
!
AT=transpose(A)
S=matmul(AT,A)
MZ=matmul(AT,MY)
call inversion(S,m,MSI)
MX=matmul(MSI,MZ)
!
ap=MX(2,1)
bp=MX(3,1)
cp=-1.
dp=MX(1,1)
!
displan=(abs(ap*x(ion)+bp*y(ion)+cp*z(ion)+dp))/sqrt(ap**2.+bp**2.+cp**2.)
!

```

```

dismin=0.
dismax=0.
dismed=0.
do i=1,numox
ox=oxig(i)
diso=((ap*x(ox)+bp*y(ox)+cp*z(ox)+dp)/sqrt(ap**2.+bp**2.+cp**2.))
dismed=dismed+abs(diso)
if (diso<dismin) dismin=diso
if (diso>dismax) dismax=diso
end do
dismed=dismed/numox
!
! Para calcular R**2
!
ysum=0.
do i=1,numox
ysum=ysum+MY(i,1)
end do
ym=ysum/numox
!
Ycal=matmul(A,MX)
suminf=0.
sumsup=0.
do i=1,numox
suminf=suminf+(MY(i,1)-ym)**2.
sumsup=sumsup+(Ycal(i,1)-ym)**2.
end do
coefdet=sumsup/suminf
!
! Fin calculo R**2
!
write(*,*) 'd(Ion-plano O basales)', displan
write(*,*) 'la d(O-plano ajuste) media es', dismed
write(*,*) 'las distancias maximas a ambos lados son', dismax, dismin
!
! La corrugacion se obtiene como  $\Delta z = |dismax| + |dismin|$ 
!
write(*,*) 'El coef. R**2 del ajuste al plano es...', coefdet
write(*,*) 'Ax+By+Cz+D=0', ap,bp,cp,dp
!
STOP
!
CONTAINS
!
! Aquí está la subrutina de inversión matricial
!
SUBROUTINE inversion(S,m,MSI)
!
implicit none
integer(kind=4),intent(in) :: m
integer(kind=4) :: k,i,j,filpiv
double precision,dimension(1:m+1,1:m+1),intent(in) :: S
double precision,dimension(1:m+1,1:2*m+2) :: SAmp
double precision,dimension(1:m+1,1:m+1),intent(out) :: MSI
double precision,dimension(1:2*m+2) :: filascratch
double precision :: fac,piv
!
! Definimos la matriz SAmp, compuesta por S y la identidad: (S|I)
!

```

```

do i=1,m+1
    do j=1,m+1
        SAmp(i,j)=S(i,j)
        if (i==j) SAmp(i,j+m+1)=1.
        if (i/=j) SAmp(i,j+m+1)=0.
    end do
end do
!
! Empieza el algoritmo de Gauss-Jordan aplicado a SAmp
do k=1,m+1
    !
    ! Se hace el pivoteo y se ve si la matriz es o no inversible
    piv=SAmp(k,k)
    filpiv=k
    do i=k,m+1
        if (SAmp(i,k)>piv) then
            piv=SAmp(i,k)
            filpiv=i
        end if
    end do
    !
    if (piv==0.) then
        write(*,*) 'Error al invertir la matriz S'
        MSI=0.
        goto 30
    end if
    !
    if (filpiv/=k) then
        do i=1,2*m+2
            filascratch(i)=SAmp(k,i)
            SAmp(k,i)=SAmp(filpiv,i)
            SAmp(filpiv,i)=filascratch(i)
        end do
    end if
    !
    ! Ya ha terminado el pivoteo, sigue el algoritmo
    do i=1,m+1
        if (i==k) then
            go to 20
        end if
        fac=(SAmp(i,k)/SAmp(k,k))
        do j=1,2*m+2
            SAmp(i,j)=SAmp(i,j)-((fac)*SAmp(k,j))
        end do
    20 end do
end do
!
! Ha terminado el algoritmo GJ a falta de dividir las filas por los
! elementos de la diagonal, lo hacemos a la vez que definimos SI
do i=1,m+1
    do j=1,m+1
        MSI(i,j)=SAmp(i,j+m+1)/SAmp(i,i)
    end do
end do
!
30 END SUBROUTINE Inversion
!
END PROGRAM corrugación

```

6.2.5.- Programa para el cálculo de α y τ

```
PROGRAM angulos
!
! Este programa calcula los angulos  $\alpha$  y  $\tau$ . Requiere que el usuario
! vaya introduciendo los índices de los átomos. Está preparado para
! reconocer los modelos I, II y III con distintos cationes: Li, Na, K.
!
implicit none
character(len=2) :: b
character(len=20) :: nombrexyz
integer :: n, i, j, ion, numsi, numox, ox, si, oa, ob, nring
double precision, dimension(:), allocatable :: x,y,z
integer,dimension(:), allocatable :: oxig
double precision,dimension(3) :: u,v
double precision :: alpha, sumalpha, alphamed, tau, sumtau, taumed,
alphamedtot
!
!
write(*,*) 'Escriba el nombre del archivo .xyz sin la extension'
write(*,*) ';;;El archivo ha de ser uno preparado para VMD!!!'
! VMD numera los átomos a partir de 0, de forma que los archivos para
! VMD contienen un dummy atom al principio para que los índices sean
! los mismos que visualizando con Molden y Vesta. El programa devuelve
! el índice del catión interlaminar para que el usuario compruebe que
! la numeración que usa el programa es coherente con la del programa
! de visualización que se esté empleando.
read(*,*) nombrexyz
!
write(*,*) 'Leyendo el archivo...'
open(unit=1,file=trim(nombrexyz)//'.xyz',status='old')
!
read(1,'(9X,I3,/)' ) n
write(*,*) 'N es', n
! n incluye el dummy atom
allocate(x(0:n-1),y(0:n-1),z(0:n-1))
!
numsi=0
do i=0,n-1
read(1,*) b,x(i),y(i),z(i)
if (b=='Si') numsi=numsi+1
if (b=='K ') ion=i
if (b=='Na') ion=i
if (b=='Li') ion=i
end do
write(*,*) 'El numero total de atomos y pc es', n
write(*,*) 'El ion es el numero', ion
write(*,*) 'Hay',numsi,'silicios'
!
close(unit=1,status='keep')
!
allocate(oxig(1:8))
alphamedtot=0.
!
if (numsi==6) nring=1
if (numsi==13) nring=3
!
do j=1,nring
```

```

write(*,*) 'Anillo ', j
write(*,*) 'Introducir indices de los oxigenos basales internos consecutivos'
do i=1,6
read (*,*) oxig(i)
end do
oxig(7)=oxig(1)
oxig(8)=oxig(2)
!
sumalpha=0.
!
do i=2,7
u(1)=x(oxig(i-1))-x(oxig(i))
u(2)=y(oxig(i-1))-y(oxig(i))
u(3)=z(oxig(i-1))-z(oxig(i))
v(1)=x(oxig(i+1))-x(oxig(i))
v(2)=y(oxig(i+1))-y(oxig(i))
v(3)=z(oxig(i+1))-z(oxig(i))
alpha=0.5*(abs(3.14159265*2./3.-
acos((dot_product(u,v))/sqrt((dot_product(u,u))*(dot_product(v,v))))))
sumalpha=sumalpha+alpha
end do
alphamed=30.*sumalpha/3.14159265
write (*,*) 'Alpha medio= ',alphamed
alphamedtot=alphamedtot+alphamed/nring
end do
!
!
!
sumtau=0.
write(*,*) 'Introducir los indices: Oap-Si-Ob1-Ob2-Ob3'
do i=1,numsi
read(*,*) oa,si
u(1)=x(oa)-x(si)
u(2)=y(oa)-y(si)
u(3)=z(oa)-z(si)
do j=1,3
read(*,*) ob
v(1)=x(ob)-x(si)
v(2)=y(ob)-y(si)
v(3)=z(ob)-z(si)
tau=acos((dot_product(u,v))/sqrt((dot_product(u,u))*(dot_product(v,v))))
sumtau=sumtau+tau
end do
end do
!
taumed=180.*sumtau/(numsi*3.*3.14159265)
!
write(*,*) 'Tau medio total= ',taumed
write(*,*) 'Alpha medio total= ',alphamedtot
!
STOP
END PROGRAM angulos

```

7

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1.- ADSORCIÓN DEL 2-NITRO-1-PROPANOL SOBRE MODELOS DE ESMECTITA

7.1.1.- Primera publicación: Estudio teórico de la adsorción del 2-nitro-1-propanol en modelos de superficie de esmectita

Para el estudio de la adsorción del 2-nitro-1-propanol (NP) en modelos de esmectita, el primer paso fue determinar el modelo apropiado para simular correctamente las interacciones superficie...NP, así como el tipo de cálculo que mejor pueda describir el proceso. Se diseñaron 3 modelos de superficie de esmectita sódica y los correspondientes complejos de adsorción, estudiándose todos ellos empleando dos métodos diferentes: por un lado, el método Hartree-Fock, y por otro la Teoría del Funcional de la Densidad con el funcional de correlación-intercambio B3LYP. En ambos casos se empleó la base de funciones 6-31+G**. Se optimizaron las geometrías de los distintos modelos y complejos de adsorción y se calcularon las correspondientes energías de adsorción, corrigiendo el BSSE por el método *counterpoise*. Posteriormente, se caracterizaron las interacciones NP...superficie y Na⁺...superficie empleando la teoría AIM.

En el estudio se concluyó que el modelo más idóneo de los diseñados era el que constaba de 6 tetraedros SiO₄ y 6 octaedros (AlO₆)₅MgO₆, y que el nivel de cálculo más apropiado era el B3LYP/6-31+G**. Se encontró que el proceso de adsorción afecta a la geometría de la superficie, y que existe una interacción entre el catión intercambiable y el grupo OH en el fondo de la cavidad ditrigonal que de ser ignorada conlleva la sobreestimación de las energías de adsorción.

El estudio dio lugar a una publicación que se reproduce a continuación, con la referencia:

D. Muñoz-Santiburcio, J. Ortega-Castro, C.I. Sainz-Díaz, F.J. Huertas, A. Hernández-Laguna, "Theoretical study of the adsorption of 2-nitro-1-propanol on smectite surface models", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 912 (2009) 95-104. doi:10.1016/j.theochem.2009.01.001.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure: THEOCHEM

journal homepage: www.elsevier.com/locate/theochem



Theoretical study of the adsorption of 2-nitro-1-propanol on smectite surface models

D. Muñoz-Santiburcio^a, J. Ortega-Castro^b, C.I. Sainz-Díaz^c, F.J. Huertas^a, A. Hernández-Laguna^{a,*}

^a Estación Experimental del Zaidín (CSIC), Prof. Albareda 1, 18008 Granada, Spain

^b Departamento de Química, Universidad de las Islas Baleares, ctr. Valldemosa km 7.5, 07071 Palma de Mallorca, Spain

^c Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR), Campus de Fuentenueva, 18071 Granada, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 December 2008

Accepted 8 January 2009

Available online 16 January 2009

Keywords:

Adsorption

2-Nitro-1-propanol

Na-smectite

Theoretical calculation

Cluster models

ABSTRACT

Because their layered structure, high specific surface and natural occurrence, specifically in soils, clay minerals play an important role in the adsorption of pollutants, especially organic compounds. Different nitroorganic compounds are adsorbed in soils coming from pesticides, agrochemical and other different sources. Adsorption of nitrobenzene derivatives on phyllosilicates has been studied by experimental and theoretical techniques. In this work, the adsorption of 2-nitro-1-propanol on Na-smectite surface cluster models was theoretically studied at HF/6-31+G** and B3LYP/6-31+G** levels of theory. Three cluster models were designed in order to elucidate the different contributions of the mineral part of the system to the adsorption process, finding a very localized interaction between the adsorbate and the surface, mainly through an interaction between the NO₂ group with the surface cation and an hydrogen bond of the hydroxyl group with the basal oxygens; in addition, some weak CH...O and O...O interactions are also found. The adsorption energies have been estimated between –10 and –14 kcal/mol, depending on the model and level of theory. With Atoms In Molecules analysis the bonding structure of the Na⁺ with the surface was characterized, finding the surface cation show four or five (3, –1) bond critical points with the oxygens of the surface (four for the interaction with the basal oxygens and one with the oxygen of the hydroxyl in the ditrigonal cavity). Adsorption process is able to produce some modifications in the geometry of the surface, increasing the rotation of the siloxane tetrahedral units, together with the vertical distance Na-surface, and the weakening of the Na...O_{hydroxyl} interaction. All these facts suggest that the deformation of the surface is in part related with the bonding cation-surface.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Phyllosilicates are one of the most frequent minerals in the Earth's crust, even they are found in the upper mantle, taking part of soils and rocks and playing an important role in many geological processes. Clay minerals (a family of phyllosilicates found mainly in soils and sediments) are mainly composed by two structural units: SiO₄ tetrahedra and MO₆ octahedra, being M = Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺. SiO₄ tetrahedra are linked between themselves, sharing one oxygen atom (called basal oxygens, O_b), it turns out to be an arrangement in hexagons of six tetrahedra, which, by repetition, form a sheet with quasi hexagonal symmetry named tetrahedral sheet (T-sheet). Each pair of MO₆ octahedra share two oxygen atoms (one edge), and the octahedral sheet (O-sheet) formed in this way may have all the octahedra occupied by Mg²⁺ and/or Fe²⁺ cations (leading to the so-called trioctahedral phyllosilicates

series) or only the two thirds of them by Al³⁺ and Fe³⁺ (leading to the dioctahedral phyllosilicates series). T-sheets and O-sheets are linked by sharing a plane of oxygens, called apical oxygens (O_{ap}). Non-apical oxygens of the O-sheet form hydroxyl groups. These T- and O-sheets can be frequently associated in TO or TOT units stacked along the *c* crystallographic axis leaving a space between themselves, the so-called interlayer space, which can be easily swelled by water or other compounds in some minerals of the series. Isomorphic cation substitutions are possible (for instance, in the dioctahedral series, Al³⁺ in O-sheet can be substituted by Mg²⁺, Fe³⁺,... or Si⁴⁺ in T-sheet can be substituted by Al³⁺, Fe³⁺,...), resulting different mineral series. When isomorphic substitutions do not balance the charge of the coordination atoms in T- and/or O-sheets, charge is balanced with interlayer (or surface) cations. The nature of these cations and the isomorphic substitutions determine the different mineralogical species of phyllosilicate. Particularly, the subject of this paper is the smectite, a TOT dioctahedral phyllosilicate in which some octahedral Al³⁺s are replaced by Mg²⁺s, and the charges are balanced by means of

* Corresponding author. Tel.: +34 958181600; fax: +34 958129600.
E-mail address: alfonso.hernandez@eez.csic.es (A. Hernández-Laguna).

Na^+ , K^+ , Ca^{2+} or Mg^{2+} as interlayer or surface cations. The interlayer cations are easily exchanged, and the interlayer space can be swelled by different compounds.

The ideal geometry previously described is almost never found in nature because of several distortions [1,2], due to the misfit between the ideal T-sheets and O-sheets (ideal T-sheet dimensions in the (001) plane are less than those for O-sheets). Specifically, with regard to the T-sheet, there are three main ways of distortion: (i) rotation, involving the tetrahedra rotation around the $\text{O}_{\text{ap}}\text{-Si}$ axis; (ii) thickening, involving the increasing of the $\text{O}_{\text{ap}}\text{-Si-O}_b$ angle; and (iii) tilting, involving the tetrahedra tilting with respect to the apical oxygens plane. The first distortion leads to the change of the T-sheet hexagonal symmetry to a ditrigonal symmetry and is measured by the tetrahedral rotation angle $\alpha = \sum_{i=1}^n \frac{|\phi_i - 120^\circ|}{2n}$, where ϕ_i is the angle between basal edges of neighbouring tetrahedra and n is the number of tetrahedra. The second one is measured by the thickening angle τ , which is the mean of the $\text{O}_{\text{ap}}\text{-Si-O}_b$ angles. The last one leads to the corrugation of the basal oxygens plane, and is quantified by the parameter $\Delta z = z_{\text{Omax}} - z_{\text{Omin}}$, where z is the Cartesian coordinate in the axis orthogonal to the ideal basal oxygens plane.

Because their layered structure, high specific surface and natural occurrence, specifically in soils, clay minerals play an important role in the adsorption of pollutants, especially organic compounds. In effect, organic compounds coming from different sources (industry, agriculture, chemical warfare and home products) are thrown out to the environment and they can be adsorbed in soils and sediment, being an important issue for pollution and remediation problems. Different nitrocompounds are adsorbed in soils coming from pesticides, agrochemical, explosives and other different sources. Besides, nitrocompounds could be also considered as precursors of agrochemical nitrogen by means of biotransformations. Adsorption of nitroorganic compounds on clay minerals has been widely studied by both experimental and theoretical methods [3–9]. Most of these works have been devoted to nitrobenzene derivatives: Boyd et al. [3] experimentally determined the influence of the exchangeable cation in the adsorption of some nitrobenzenes by smectites, finding the importance that the exchangeable cations have in the adsorption process. Boyd et al. [4] studied the toxicity for aquatic plants by 2,4-dinitrotoluene adsorbed on smectites, to unravel that when K^+ is substituted by Ca^{2+} , the nitrocompounds are released in more concentration, inhibiting the growth of aquatic plants. Teppen et al. [5] determined the thermodynamics of the adsorption of 1,3- and 1,4-dinitrobenzene and 1,3,5-trinitrobenzene by smectites, to find out that K^+ , as interlayer cation, show more affinity than Ca^{2+} for the nitroorganic adsorbates, and finding adsorption energies for these compounds on K-smectites in the range of -20 to -28 kcal/mol. Li et al. [6] observed the effect of ionic strength in the adsorption of 1,3-dinitrobenzene by smectites.

Pelmenschikov and Leszczynski [7] studied theoretically the adsorption of 1,3,5-trinitrobenzene on siloxane surface models, finding an unspecific interaction with the molecule in planar configuration with respect to a siloxane surface model. Gorb et al. [8] carried out theoretical studies of the adsorption of nitrobenzene on hydrated montmorillonite, to estimate an adsorption energy of some -11 kcal/mol. Also Gorb et al. [9] theoretically calculated as some -14.5 kcal/mol the adsorption energy of 1,3,5-trinitrobenzene with different siloxane surface models. However, adsorption of nitroaliphatic compounds on clay minerals has not been studied yet, though it is possible to find a wide bibliography about theoretical studies of adsorption of a great variety of compounds on clay minerals [10–19].

Most of theoretical studies [7–19] employed cluster models for the mineral, keeping their structure frozen when they optimize the adsorption complexes (or optimizing only the positions of surface

cations), which can lead to underestimate the relationship between the structural aspects of the mineral and the adsorption process, specially when dealing with minerals containing surface or interlayer cations. They tried to model the stiffness of the solid surface in which the adsorption is produced. However, taken into account the type of bond of the interlayer cation with the surfaces and the possible influence of the cation and the adsorbate on the special geometrical features (α , τ and Δz) of the phyllosilicates, a more deep study is necessary in order to know the influence of the adsorbate on the nearby surface and the electronic charge density topology of the bonding.

In this work, in order to achieve a better understanding of the local adsorption of a nitroaliphatic compound, the 2-nitro-1-propanol (NP) adsorption on some cluster models of smectite minerals was investigated by means of quantum models mechanical methods, allowing a wide relaxation of the systems. We have studied the distortion parameters (α , τ and Δz) and the bonding of the exchangeable cation in the surface and observed the way in which the adsorption process affects them. We have also carried out the electronic charge density topology analysis, or Atoms in Molecules (AIM) analysis [20], in order to obtain a detailed characterization of the bonding and the nitroorganic-surface interactions.

2. Models and methods

The adsorption site of NP in smectite can be: (i) on top of the tetrahedral sheet of the TOT units; (ii) between two TOT units, that is, in the interlayer space; and (iii) in the broken bonds region, the lateral side of the TOT units. In this work, the first one was chosen as adsorption site. Adsorption process in smectites is considered a local phenomenon, which can be modelled by cluster models. In order to mimic the smallest chemical meaningful piece of the surface of a smectite mineral, three cluster models were designed: (i) the model I ($\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_{11}\text{-Na}$, Figs. 1 and 4) consists of one ring of six SiO_4 tetrahedra, where all dangling bonds have been saturated with hydrogens with the exception of one apical oxygen, which is kept anionic for modelling the octahedral charge of a smectite, electrical neutrality is achieved placing Na^+ as surface cation; (ii) the model II ($\text{Si}_{13}\text{O}_{37}\text{H}_{21}\text{-Na}$, Figs. 2 and 5) is analogous to I, but

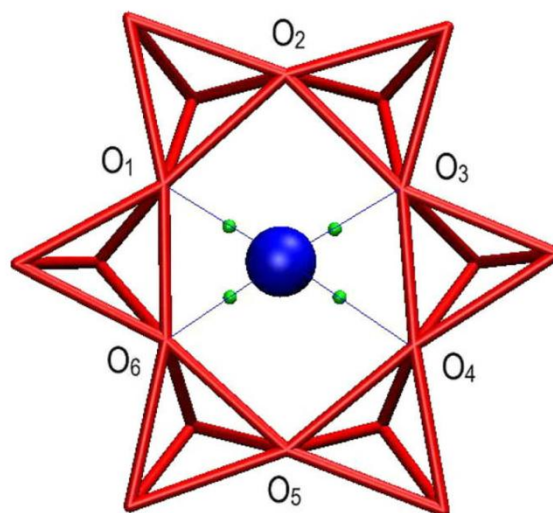


Fig. 1. Top view of the model I at B3LYP level. Only tetrahedral edges of the SiO_4 units are shown, together with the Na^+ , the bond paths and BCPs of the interactions $\text{Na}^+\cdots\text{O}_b$.

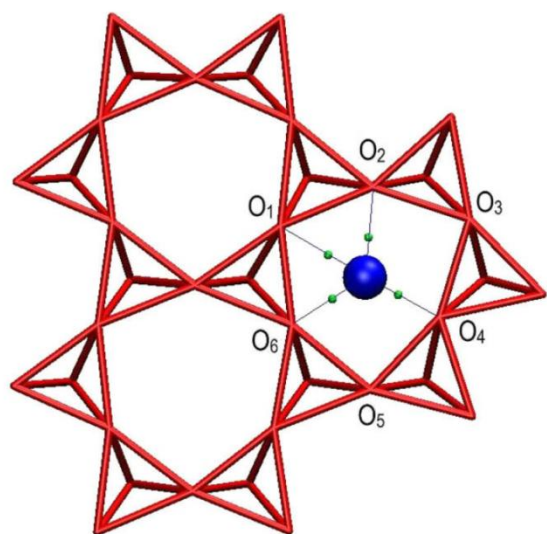


Fig. 2. Top view of the model **II** at B3LYP level. Only tetrahedral edges of the SiO_4 units are shown, together with the Na^+ , the bond paths and BCPs of the interactions $\text{Na}^+ \cdots \text{O}_i$.

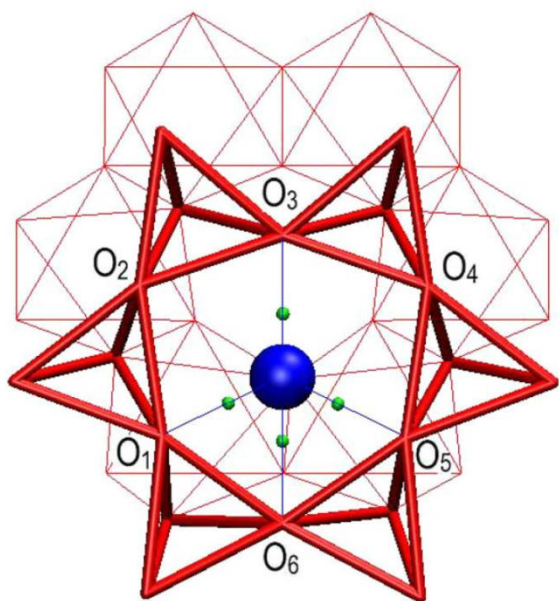


Fig. 3. Top view of the model **III** at B3LYP level. Only tetrahedral edges of the SiO_4 units of the T-sheet and AlO_6 and MgO_6 octahedral edges of the O-sheet are shown, together with the Na^+ , the bond paths and BCPs of the interactions $\text{Na}^+ \cdots \text{O}_i$.

it is enlarged until three rings of six SiO_4 tetrahedra each one; and iii) the model **III** ($\text{Si}_6\text{Al}_5\text{MgO}_{36}\text{H}_{30}\text{-Na}$, Figs. 3 and 6) is obtained placing under the model **I** a ring of six AlO_6 octahedra, in which one of the Al^{3+} has been replaced isomorphically by one Mg^{2+} . These three models were initially designed with the ideal distances and angles employed in other theoretical works [9]: $d(\text{Si}-\text{O}) = 1.604 \text{ \AA}$, $d(\text{Al}-\text{O}) = 2.139 \text{ \AA}$, $d(\text{O}-\text{H}) = 0.95 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{O}-\text{Si}-\text{O}) = 109.5^\circ$, $\alpha(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) = 141^\circ$, $\alpha(\text{Al}-\text{O}-\text{Si}) = 125.26^\circ$, $\alpha(\text{Al}-\text{O}-\text{Al}) = \alpha(\text{O}-\text{Al}-\text{O}) = 90^\circ$.

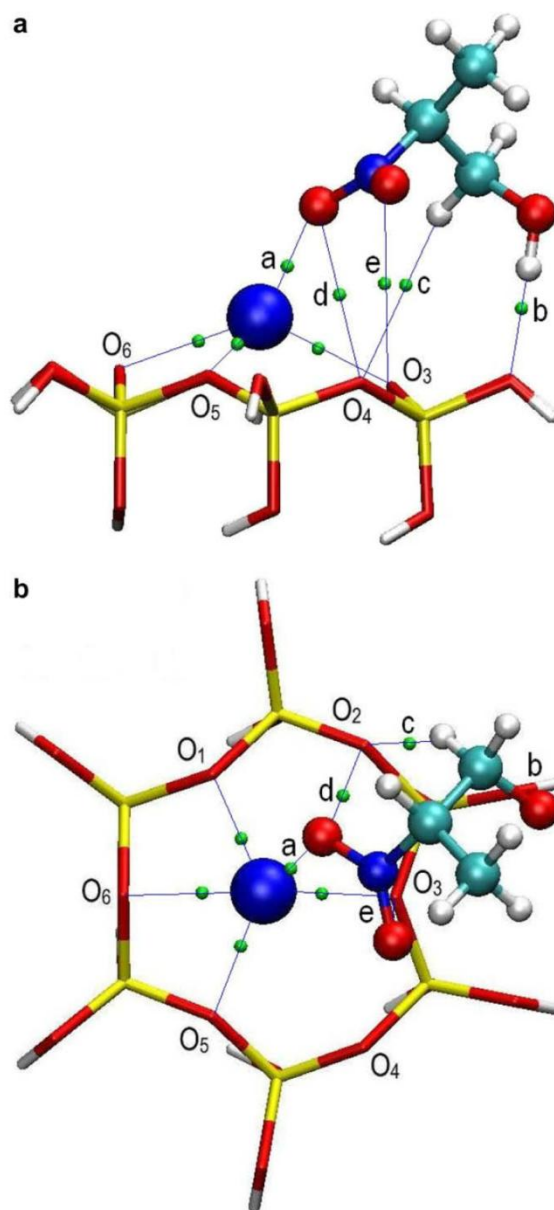


Fig. 4. Adsorption complex with model **I** at B3LYP level. Front view (a) and top view (b). Bond paths and BCPs of the relevant interactions are depicted. Bond critical points labels (a–e) refer to Table 3.

To make clear the analysis and description of the results, we define four types of oxygens: (i) apical oxygens (O_{ap}), which are shared between the T- and the O-sheets in model **III** and their analogous in models **I** and **II**; (ii) the basal oxygens that have dangling bonds saturated with hydrogens are external basal oxygens (O_{eb}); (iii) the rest of the basal oxygens situated in the internal part of the tetrahedral ring are the internal basal oxygens (O_{ib}); and (iv) in model **III**, the oxygen of the hydroxyl group in the ditrigonal cavity is labelled as O_{h} .

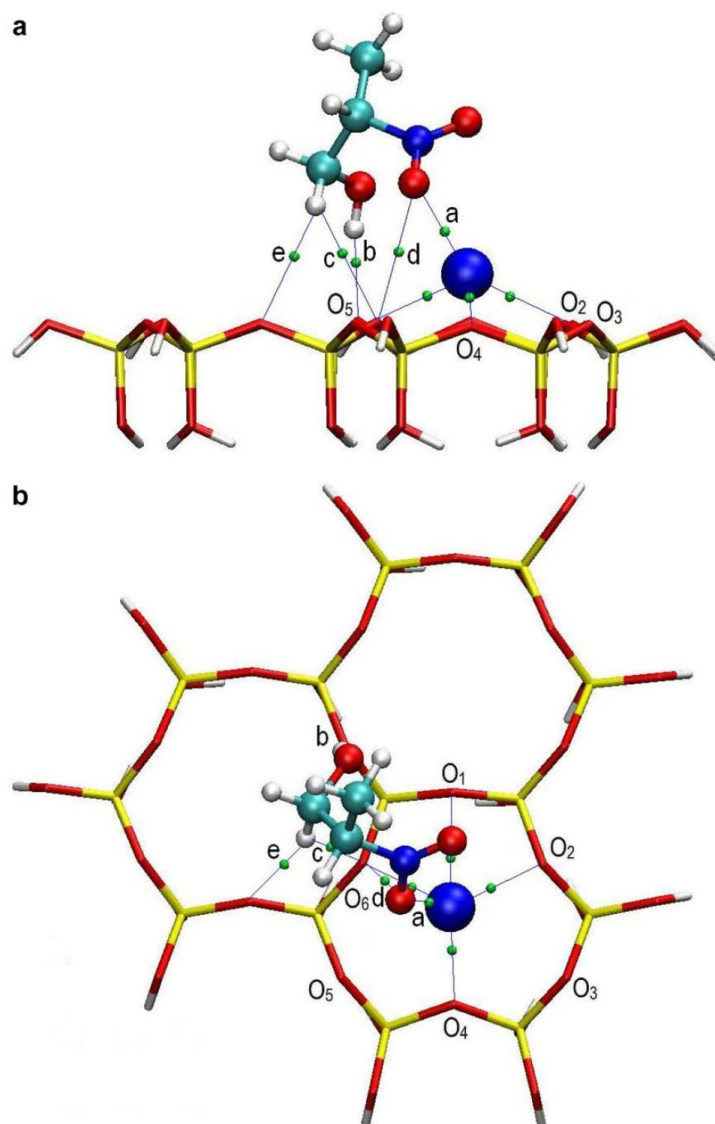


Fig. 5. Adsorption complex with model II at B3LYP level. Front view (a) and top view (b). Bond paths and BCPS of the relevant interactions are depicted. Bond critical points labels (a–e) refer to Table 3.

All the calculations were carried out with Gaussian03 [21], at Hartree–Fock (HF)/6-31+G** level and density functional theory method at B3LYP/6-31+G** level. In a first step of the study, the geometry of the surface models was optimized. The algorithm of optimization was the GDIIIS [22]. In the course of the optimization, the dihedral angles $O_{ap}-Si-O_{eb}-H$ were frozen in order to avoid the reorientation of the dangling hydrogens towards the external side of the surface. Also the positions of the apical oxygens were frozen in models I and II, and the whole octahedral sheet was frozen in model III, with the exception of the apical oxygens and the hydroxyl group in the ditrigonal cavity. On the other hand, the geometry of the NP molecule was fully optimized. The energies of the most stable conformations of the mineral cluster (E_{min}) and nitroorganic

compound (E_{NP}) were stored. Once these optimizations were finished, the NP was placed over the surface and the adsorption complex was reoptimized. Same geometrical restrictions as in the previous steps were applied to the mineral part of the complex. The energy of the optimized adsorption complex was corrected for the basis set superposition error with the counterpoise method [23], and stored as E_{cplx} . So, the adsorption energy is straightforwardly calculated as: $\Delta E_{ads} = E_{cplx} - E_{NP} - E_{min}$.

Also the following surface geometrical parameters, both in the isolated surface and in the adsorbed complexes, were measured: α , τ and Δz , the mean bond distances $O_{ap}-Si$, $O_{ib}-Si$ and $O_{eb}-Si$ and the orthogonal distance from Na to the surface (d_{Na}), defined as the distance between the Na and the plane of best fit to the basal oxygens.

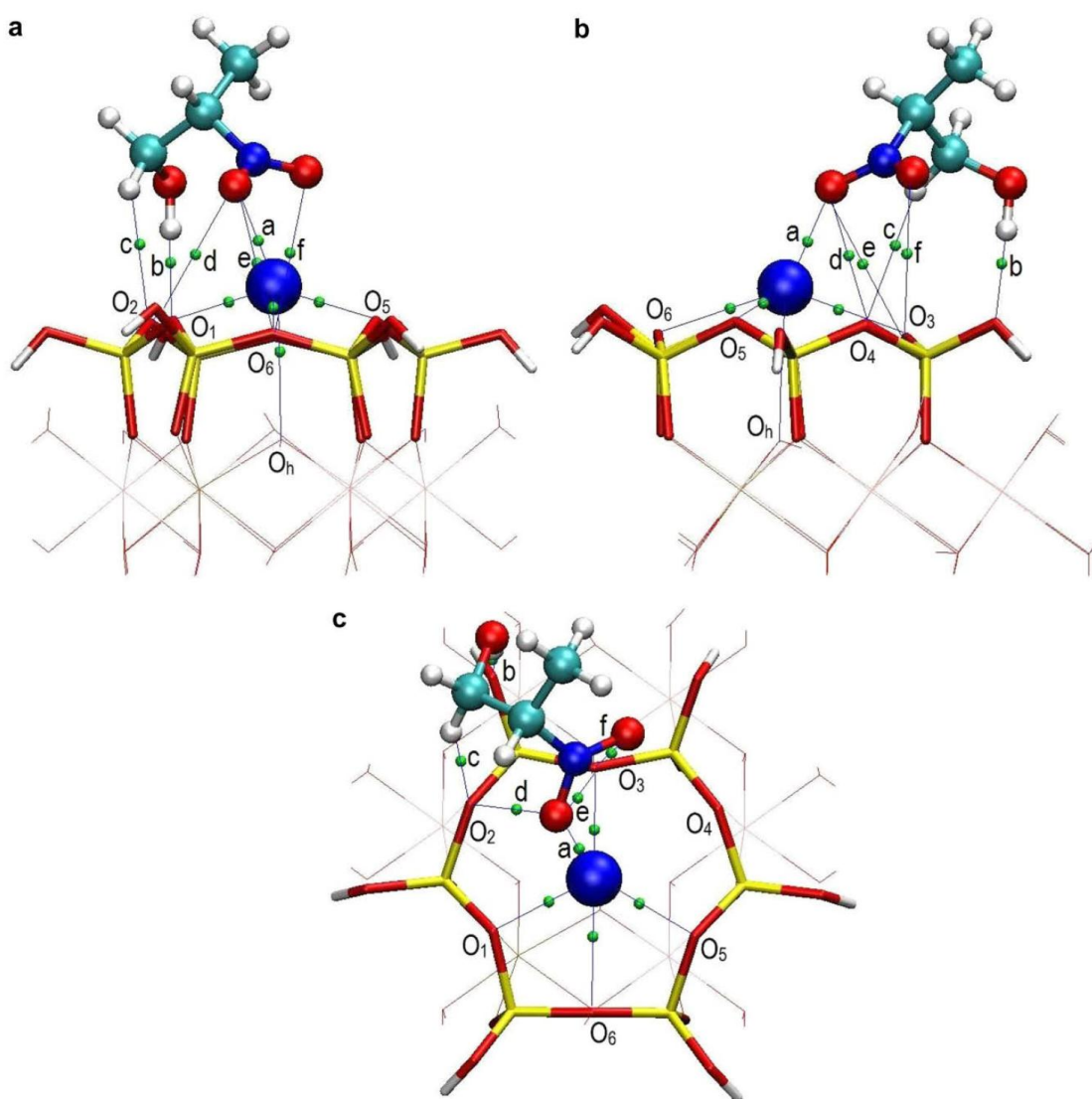


Fig. 6. Adsorption complex with model III at B3LYP level. Front view (a), side view (b) and top view (c). Bond paths and BCPs of the relevant interactions are depicted. Bond critical points labels (a–f) refer to Table 3.

The topology of the charge density of the surface models and adsorption complexes were analyzed following Bader's Atoms in Molecules (AIM) theory [20] with the AIMPAC software [24]. The figures were drawn with the VMD program [25].

3. Results and discussion

3.1. Model structures

3.1.1. Surface models

The geometrical parameters of the models are listed in Table 1, and the optimized structures are depicted in Figs. 1–3 (only optimized structures at B3LYP are shown), representing only the tetrahedral and octahedral edges of the models. At Hartree–Fock (HF) approach, in model I, Si–O_{ib} distances are slightly larger than Si–

O_{eb} and Si–O_{ap}. Si–O_{eb} value is very close to the experimental one [1]. In the model II, Si–O_{bi} and Si–O_{ap} distances are shorter and longer, respectively, than in the model I. The model III yields similar values to the model I. At the B3LYP level, all distances are longer than at HF level, but the relative trends between the different values remain unchanged with respect to the HF approach.

An interesting parameter depending on the surface model is the tetrahedral rotation angle, α . It is worth to notice that all the isolated surface models show a significant tetrahedral rotation. Although this distortion comes from the misfit between the ideal T-sheets and O-sheets [1,2], in models I and II, where there is no O-sheet, significantly α values are also observed, and a ditrigonal structure is obtained in consequence. All models approximately show similar α values, with the exception of the model II at the HF approach. Experimental α values detected in similar minerals

Table 1

Average geometrical parameters (distances in Å, angles in °) of the surface models with and without adsorption, and adsorption energies (kcal/mol).

Model	$\langle d(\text{Si}-\text{O}_{\text{ib}}) \rangle$	$\langle d(\text{Si}-\text{O}_{\text{eb}}) \rangle$	$\langle d(\text{Si}-\text{O}_{\text{ap}}) \rangle$	$\langle d(\text{Si}-\text{O}) \rangle^a$	Δz	α	τ	d_{Na}	ΔE_{ads}
<i>HF level</i>									
I	1.638	1.618	1.612	1.627	0.228	8.009	111.076	0.877	
I ··· NP	1.636	1.622	1.614	1.627	0.192	10.335	110.930	1.065	-14.38
II	1.623	1.617	1.627	1.623	0.172	6.117	109.870	0.920	
II ··· NP	1.623	1.617	1.627	1.623	0.154	6.531	109.892	1.104	-14.38
III	1.637	1.616	1.617	1.627	0.496	7.893	110.831	0.428	
III ··· NP	1.635	1.621	1.617	1.627	0.492	8.978	110.904	0.825	-11.28
<i>B3LYP level</i>									
I	1.661	1.640	1.638	1.650	0.264	8.078	111.588	0.838	
I ··· NP	1.659	1.644	1.638	1.650	0.185	11.818	111.439	1.031	-13.04
II	1.645	1.638	1.651	1.645	0.140	8.526	110.405	0.890	
II ··· NP	1.645	1.638	1.651	1.645	0.128	9.215	110.407	1.072	-13.20
III	1.660	1.638	1.639	1.650	0.459	8.054	111.136	0.329	
III ··· NP	1.658	1.643	1.638	1.649	0.446	9.607	111.249	0.762	-10.46

^a Mean bond distance Si–O, without distinction of the different oxygen types.

are very spread depending on the particular mineral, reaching values near 20° [1]. Structures optimized at B3LYP level yield higher values of α in all models than at HF approach. In order to test if any tetrahedral rotation appears in models without surface cation, calculations at both levels of theory were performed with model **I**, by removing the Na⁺ and saturating the charged apical oxygen. As a result, a null α value was obtained.

With regard to the isolated surface, in models **I** and **II** the perpendicular distances surface–Na, d_{Na} , are very similar, lying in the range 0.84–0.92 Å, but in model **III** this distance is reduced to approximately the half of these values. This shortening could come from the interaction of the surface cation with the electron lone pair of the O_h. The DFT method yields lower d_{Na} values than HF.

The surface corrugation, Δz , changes significantly between the three models, achieving its highest value, 0.459 Å, in model **III**, and its lowest, 0.140 Å, in model **II**. Average experimental value in related minerals is 0.2 Å [1]. These differences may be due to the fact that the model **III** is the only one where apical oxygens are allowed to move during the geometrical optimization, being the tetrahedral units more free than in models **I** and **II**. Besides, the model **I** is more flexible than model **II** because of the smaller size of model **I** and the three joint tetrahedral rings at model **II**. The B3LYP Δz values are slightly lower (except in model **I**, which is higher) than the HF Δz values.

Tetrahedral thickening angles, τ , are in all cases higher than the ideal value (109.47°), being very slightly higher at B3LYP than at HF calculations, so it is higher in models **I** and **III** than in model **II**, by the same reasons pointed out with Δz .

All models show similar geometrical features, with the exception of model **III**, which shows an important interaction of the O_h with the surface cation.

3.1.2. 2-Nitro-1-propanol

NP was fully optimized, finding different conformations. The most stable conformer has an internal hydrogen bond between the hydroxyl group and one oxygen atom of the nitro group. The second conformer does not show this internal hydrogen bond, and it is 1.78 and 2.18 kcal/mol less stable than the minimum, at HF and B3LYP level, respectively.

3.1.3. Adsorption complexes

The adsorption complexes are shown in Figs. 4–6. Adsorption of NP on the surface model is performed through the interaction of the nitro group with the surface cation. One of the oxygens of the nitro group is much nearer to the Na⁺ than the other oxygen, the lowest distance is 2.268 Å. Furthermore, a hydrogen bond between the hydroxyl group of the NP and one basal oxygen of the

surface model is also observed. The conformation of the NP is essentially the same at both levels of theory and at the three surface models. With regard to the surface models, the adsorption complexes show some significant geometrical differences with respect to the isolated surfaces:

- At all models and levels of theory, the Δz parameter is reduced as a consequence of the adsorption process, especially in model **I**.
- The distance d_{Na} is longer than that of the isolated surfaces in some 0.2 Å in models **I** and **II**, and 0.4 Å in model **III**. The interaction of the cation with the oxygen of the NP decreases the interaction with the surface. This is especially meaningful in the model **III**, where the surface cation interacts with the O_h, indicating that the Na⁺ ··· O_h interaction is the most affected by the adsorption of NP.
- The α values at the complexes are higher than in the isolated surfaces, observing a direct correlation between the increment in d_{Na} and the increment in α , which may suggest that the tetrahedral rotation is related to the interaction Na–surface.
- The rest of parameters (Si–O bond distances and τ angle) are essentially unchanged.
- Similar trends occur at both levels of the theory.

3.2. Adsorption energies

Adsorption energies are in the range of –10.5 and –13.2 kcal/mol at B3LYP level, the lower value is for the complex in model **III** and the higher one is at model **II**, being the adsorption energy at the model **I** very close to that of the model **II**. At HF level, adsorption energies are approximately 1 kcal/mol higher than those with DFT theory, following the same trends than at the DFT calculations. Interaction with the surface cation is the most relevant, though the hydrogen bond of the hydroxyl group of NP with the basal oxygen is also bonding. In order to estimate the contribution of the hydrogen bond to the adsorption energy, we performed a calculation employing the model **I** and the NP adsorbed at a conformation with the hydroxyl group oriented opposite to the surface, obtaining a decreasing in the adsorption energy of 4.0 and 4.8 kcal/mol at HF and B3LYP levels, respectively. So the energetic contribution of the nitro group and other possible weak interactions to the adsorption processes is –10.4 kcal/mol (HF) and –8.3 kcal/mol (B3LYP). Experimental values of adsorption enthalpy are known for the dinitro and trinitro aromatic derivatives adsorbed in K–smectite samples [5], to be some –20 kcal/mol for the dinitro derivatives

and some -28 kcal/mol for the trinitro derivative. However, the authors of Ref. [5] argued that these values may be underestimating with respect to the true values as a consequence of the hydration of the clay minerals. The nitroaromatic derivatives can interact with the surface through the interlayer cations and/or through unspecific interactions in planar configurations with the non charged sites of the surface [7,9]. If we consider that the strongest interaction of the adsorbate with the surface should come from the interaction with the interlayer/surface cation, and if most of the nitro groups interact with them, the adsorption energy per nitro group can be estimated by some -10 kcal/mol, therefore, our values are very close to those experimental values. Nonetheless, using two water molecules in the adsorption complex in a model similar to our model **III**, where the adsorption is mediated by the water molecules on the surface cation, theoretical adsorption energies are -11.4 and -11.8 kcal/mol at HF/6-31G* and B3LYP/6-31G* levels, respectively [8].

3.3. AIM analysis

In our AIM analysis, we have located and characterized the bond (3,−1), ring (3,+1) and cage (3,+3) critical points (BCP, RCP and CCP, respectively) of the optimized structures with the help of the AIMPACK package. A large quantity of charge density critical points appear, however, in this work, only the most meaningful charge critical points with respect to the adsorption phenomena will be shown. The BCPs are characterized by its electronic density (ρ), the Laplacian of the electronic density ($\nabla^2\rho$), the ellipticity (ε) and the distance from the BCP to the nearest RCP (L_{RCP}). In a system at equilibrium geometry, the presence of a BCP is a necessary and sufficient condition to conclude that a bond is present. However, a BCP with an abnormally high ellipticity and very near to a RCP indicates a locally unstable electronic structure, in the sense that any small displacement from the equilibrium geometry will lead to the coalescence of the BCP and RCP in a so-called degenerate critical point [20].

3.3.1. Surface models

In Table 2, the BCPs for both the isolated surfaces and the adsorption complexes (see also Figs. 1–6) of the bonds Na-surface are listed. In all the models and levels of theory employed, Na⁺ is linked to the surface approximately at the centre of the ditrigonal hole, four BCPs are found between the cation and the O_{ib}s. These bond paths are along the nearest distances between the Na⁺ and the O_{ib}. Each pair of these bond paths, together with the O_{ib}-Si-O_{ib} skeleton, form a ring, in the centre of which one RCP is found as a consequence of the charge topological structure coherence. Besides, in model **III** one additional BCP is also found between the cation and the O_h (see Fig. 6). The charge density of the BCPs is in the range of 0.008–0.022 a.u. This range is low enough if it is compared with typical ionic molecules, such as NaCl ($\rho = 0.0358$ a.u.) and LiCl ($\rho = 0.0462$ a.u.) [20]. The bond path of Na⁺ with the O_{ib} is the longest, and its BCP has the lowest charge density value among all these Na⁺-O bonds. $\nabla^2\rho$ s are in the range of 0.05–0.14 a.u., being typical values of closed-shell interactions. The ellipticity values are in the range of 0.02–0.07, with exception of a few values. In some bond paths high ε values are found on the BCPs nearest to a RCP, in which a certain charge density instability can be ascertain, and these BCPs show the lowest charge density values of the O_{ib} bond paths. Therefore, we can consider these bonds as the weakest, unstable and doubtful in nature.

In the solid, the fitting between O- and T-sheets determine the ditrigonal symmetry of the tetrahedral ring [1,2], and the α parameter values this symmetry. However, the finding of four BCPs between the surface cation and four O_{ib} of our cluster model show that the ditrigonal symmetry of the tetrahedral ring has also a

Table 2
BCPs of Na⁺ with the oxygens. ρ and $\nabla^2\rho$ values are in atomic units and distances in Å.

Model	O label	ρ	$\nabla^2\rho$	ε	L_{RCP}	$d(O\cdots Na)$
HF level						
I	O ₁	0.017665	0.110331	0.03926	0.62	2.39
	O ₆	0.017665	0.110331	0.03926	0.62	2.39
	O ₃	0.011992	0.072503	0.02550	0.59	2.54
	O ₄	0.011993	0.072509	0.02551	0.59	2.54
I\cdotsNP	O ₁	0.016657	0.103832	0.04848	0.68	2.40
	O ₆	0.013154	0.080317	0.02578	0.56	2.51
	O ₃	0.009925	0.060152	0.06544	0.99	2.60
	O ₅	0.010494	0.063724	0.04337	0.53	2.60
II	O ₆	0.018220	0.114022	0.05312	0.72	2.38
	O ₄	0.014742	0.089654	0.06957	1.01	2.45
	O ₁	0.012093	0.073885	0.07349	0.50	2.54
	O ₂	0.010162	0.061564	0.03718	0.54	2.60
II\cdotsNP	O ₆	0.014277	0.087453	0.04534	0.76	2.47
	O ₄	0.012654	0.076647	0.06865	1.05	2.51
	O ₂	0.008079	0.049283	0.02521	0.58	2.69
	O ₁	0.008368	0.051574	0.14461	0.44	2.69
III	O ₁	0.021806	0.142740	0.04487	0.79	2.30
	O ₆	0.011341	0.070901	0.26496	0.43	2.57
	O ₃	0.013542	0.083047	0.04687	0.91	2.49
	O ₅	0.018568	0.118216	0.03323	0.75	2.37
	O _h	0.008596	0.050395	0.05607	0.65	2.69
	O _h	0.019465	0.125242	0.04959	0.82	2.34
III\cdotsNP	O ₆	0.008978	0.056247	0.39709	0.35	2.66
	O ₃	0.007890	0.048709	0.03657	0.85	2.69
	O ₅	0.017117	0.107561	0.04692	0.79	2.39
	O _h	0.002997	0.019447	0.67476	0.22	3.11
B3LYP level						
I	O ₁	0.018557	0.106622	0.02828	0.62	2.38
	O ₆	0.018996	0.109914	0.03226	0.63	2.37
	O ₃	0.016184	0.090529	0.05310	0.77	2.43
	O ₄	0.009313	0.049748	0.21862	0.39	2.67
I\cdotsNP	O ₁	0.017892	0.102515	0.04462	0.73	2.39
	O ₆	0.012450	0.067249	0.09682	0.52	2.55
	O ₃	0.012057	0.065228	0.06705	1.02	2.54
	O ₅	0.012711	0.068976	0.02578	0.61	2.53
II	O ₆	0.019960	0.116301	0.05467	0.90	2.35
	O ₄	0.016797	0.094770	0.06876	1.06	2.41
	O ₂	0.013397	0.072858	0.02545	0.68	2.51
	O ₁	0.010646	0.057073	0.27472	0.41	2.63
II\cdotsNP	O ₆	0.015607	0.086611	0.04927	0.88	2.44
	O ₄	0.015199	0.084727	0.06732	1.09	2.45
	O ₂	0.011494	0.061558	0.03446	0.78	2.57
	O ₁	0.006950	0.037412	0.74320	0.28	2.81
III	O ₁	0.022244	0.134592	0.03703	0.60	2.31
	O ₅	0.019096	0.111262	0.02461	0.76	2.37
	O ₃	0.014821	0.081870	0.04066	0.92	2.47
	O ₆	0.012013	0.066024	0.33597	0.44	2.57
	O _h	0.011232	0.057491	0.05582	0.73	2.61
III\cdotsNP	O ₁	0.020281	0.119975	0.04605	0.89	2.34
	O ₅	0.018323	0.105571	0.04167	0.86	2.38
	O ₃	0.009935	0.053299	0.03977	0.93	2.63
	O ₆	0.008541	0.046343	0.91131	0.31	2.72
	O _h	0.003954	0.020855	0.59448	0.26	3.07

bonding origin. Nonetheless, our models have more degrees of freedom than the crystal structure of phyllosilicates, and they let the rotation of the tetrahedra more easily than in the crystals, however, model **II** is more rigid than model **I**, and the same asymmetry is found in the charged ring, connecting these distortions to the other non-charged rings (Fig. 2). In model **III** the same asymmetry is also found. Besides, different α values are found in different minerals, depending on the nature of the interlayer cations and isomorphous substitutions. Therefore, the atomic composition of the minerals varies the strength of the bonding between the interlayer/surface cations and the basal oxygens, giving different α val-

Table 3BCPs linking NP with the surface models. ρ and $\nabla^2\rho$ values are in atomic units, distances in Å and angles in °.

Model	BCP ^a	ρ	$\nabla^2\rho$	ε	L_{RCP}	d^b	D^b	θ^b
<i>HF level</i>								
I	a.-O...Na	0.019661	0.135433	0.04832	1.47	2.287		
	b.-OH...O	0.018136	0.060823	0.06190	1.49	2.088	2.970	165.480
	c.-CH...O ₂	0.003377	0.015236	0.02283	0.77	2.956	3.896	148.325
	d.-O...O ₂	0.002605	0.013485	0.18878	0.64	3.516		
II	a.-O...Na	0.020147	0.141311	0.06902	1.10	2.268		
	b.-OH...O	0.016089	0.051985	0.01841	1.31	2.161	3.038	164.218
	c.-CH...O ₆	0.004839	0.021176	0.03115	0.77	2.811	3.658	137.167
	d.-O...O ₆	0.003997	0.019061	0.78413	0.19	3.360		
III	a.-O...Na	0.018545	0.126733	0.04433	1.13	2.305		
	b.-OH...O	0.020224	0.068658	0.05273	1.44	2.040	2.927	166.997
	c.-CH...O ₂	0.004011	0.017776	0.02796	0.76	2.879	3.813	147.368
	d.-O...O ₂	0.003275	0.016081	0.16532	0.68	3.418		
	e.-O...O ₃	0.002919	0.014445	0.33509	0.27	3.508		
<i>B3LYP level</i>								
I	a.-O...Na	0.019310	0.115811	0.05474	1.41	2.338		
	b.-OH...O	0.027014	0.079976	0.06914	1.64	1.932	2.867	175.720
	c.-CH...O ₂	0.002326	0.009496	0.03930	0.60	3.165	4.071	142.624
	d.-O...O ₂	0.003454	0.014091	0.23508	0.65	3.438		
	e.-O...O ₃	0.002874	0.012841	0.44496	0.31	3.525		
II	a.-O...Na	0.020386	0.129771	0.06534	1.03	2.290		
	b.-OH...O	0.023274	0.064940	0.02496	1.41	2.013	2.934	168.157
	c.-O...O ₆	0.005441	0.020195	0.66684	0.24	3.247		
	d.-CH...O ₆	0.004312	0.017115	0.04127	0.66	2.896	3.717	133.581
	e.-CH...O	0.002391	0.009940	0.69176	0.26	3.137	4.171	162.169
III	a.-O...Na	0.018138	0.108257	0.04823	1.10	2.352		
	b.-OH...O	0.029547	0.088038	0.05691	1.46	1.894	2.833	177.300
	c.-CH...O ₂	0.004304	0.016605	0.02899	0.75	2.882	3.796	142.941
	d.-O...O ₂	0.004686	0.017753	0.21579	0.75	3.300		
	e.-O...O ₃	0.003841	0.015509	1.09575	0.14	3.456		
	f.-O...O ₃	0.003957	0.016441	0.06208	0.59	3.361		

^a BCP labels and interacting atoms are listed.^b Interaction distances, and in the case of hydrogen bonds (XH...Y), d = H...Y distance, D = X...Y distance, θ = X-H...Y angle.

ues in consequence. If we have found five BCPs with the surface atoms in the surface models, it is worthwhile questioning, how many BCPs will be found between the Na⁺ and the two tetrahedral sheets in an interlayer model? Possibly, more BCPs would appear between the cation and the charged sheet.

In conclusion, the bonding of the surface cation with the Os can be characterized by four or five (depending of the model) bonds, where the far Coulombic interactions (around 2.5 Å, BCPs with low charge density, positive Laplacian and neighbour RCPs) of the cation with the O_{ib} and O_h show a typical closed-shell interaction topology, introducing an asymmetry in the tetrahedral ring.

3.3.2. Adsorption complexes

Adsorption complexes are depicted in Figs. 4–6. The interaction of the nitro group with the Na⁺ takes place through only one of the oxygens of the nitro group with the cation, finding one BCP. Charge density in these BCPs are in the range of 0.018–0.020 a.u. in all models and levels of theory. The $\nabla^2\rho$ values are between 0.11 and 0.14 a.u., being typical of closed-shell interactions, with large bond distances (2.3 Å).

The hydrogen bond interaction of the alcohol group with the O_b is characterized by one BCP with ρ in the range of 0.016–0.020 a.u. at HF level and 0.023–0.029 a.u. at B3LYP level. They are a little higher than the typical values of hydrogen bond interactions [20]. $\nabla^2\rho$ values are in the range of 0.05–0.07 a.u. at HF level and 0.06–0.09 at B3LYP level. The OH...O hydrogen bond lengths are in the range of 2.0–2.2 Å at HF level and 1.9–2.0 Å at B3LYP. These bond lengths are in the range of a typical hydrogen bond [20,26].

Another non-typical hydrogen bonds interaction are also characterized with BCP between a H of a C–H group and a O_b of the sur-

face. These interactions approximately show a sixth of the values of ρ and a variable factor of $\nabla^2\rho$ with respect to the alcohol group hydrogen bonds. These bonds are larger than the latter, to be in the range of 2.8–3.1 Å, depending on the models and levels of theory. They can be considered as weak hydrogen bonds [26]. Their ellipticities show values close to the alcohol hydrogen bond. This type of CH...O interaction has also been determined in other theoretical studies of adsorption on phyllosilicate models [14–17], as well as they have been theoretically characterized as intramolecular non-bonded interactions in 3'-azido-3'-deoxy-thymidine and as intermolecular interactions in the complexes formaldehyde–chloroform, acetone–chloroform, benzene–formaldehyde and 1, 1-dichloroethane–acetone [27], and in canonical 2'-deoxyribonucleotides [28].

NO...O_b interactions are also characterized by means of BCPs, to give charge densities of the same order than that the previous CH...O hydrogen bonds. The oxygen of the nitro group, which participates in this O...O interaction, is also linked to the Na⁺. If we performed a paramorphism with the hydrogen bonds, we can call it a bifurcate interaction to two atoms. Besides, we have also found a bifurcate interaction to three atoms at HF level in model III, and B3LYP level in models I and III. At the model III, and at B3LYP level the other oxygen of the nitro group also gives an O...O interaction with another O_b (Fig. 6). $\nabla^2\rho$ values are approximately at the same range that the previous (CH...O) interactions. However, the ε values are much greater than the CH...O interactions, and some of them show very low L_{RCP} values. The range of distances of these O...O interactions is the largest, 3.20–3.50 Å. This kind of interaction has been also theoretically characterized by means of AIM analysis as intramolecular bonds in *cis*- β -diketones [29], nonethe-

less their O...O distances are shorter than in our systems. As these authors argue, even though the chemical knowledge can sort these interactions as repulsive, they actually have a bonding effect. Bader et al. [30] also sorted O...O intermolecular interactions in theoretical calculations of CO₂ dimers. Applying AIM theory to accurate densities coming from X-ray diffraction O...O inter- and intramolecular interactions were also determined, and all of them were sorted as bonding [31–33]. The O...O distances referred in [31] are of the same order than in our systems.

Adsorption of NP on the surface has several distinct charge density effects on the models:

(i) The increased distance of the Na⁺ to the surface results in a decreasing of the charge density with oxygens, weakening the bonding of the cation with the surface in consequence, which is supported by the fact that in some of the BCPs, the ellipticity shows a high value, and the L_{RCP} is shortened, indicating that some bonds are close to disappear. This is especially relevant in the case of the BCP with O_h at the model **III**. This latter fact is related with the larger increasing of the d_{Na} in this adsorption complex with respect to the other models. Besides, as this additional bond weakening is the unique feature regarding the Na-bonding which distinguishes the model **III** with respect to the models **I** and **II**, this bond weakening may be considered as the very responsible of the lower adsorption energy observed in the model **III**. The adsorption on the models **I** and **II** yields similar energy, indicating that the adsorption phenomenon is located on the surface cation and on the nearest local surface region under the NP, which is corroborated by the fact that no more BCPs appear in the model **II**. This fact proves that the adsorption process is a very local effect, and it is not driven by high-range interactions.

(ii) α Values also augment with the increasing of d_{Na} , depending on the model. In spite of the charge density decreasing at the BCPs of the Na...O_b bonds, the tetrahedral units are forced to rotate a little more, in order to keep these interactions as constant as possible.

(iii) Δz decreases with the adsorption of the NP.

Obviously all these changes are produced in the small cluster models, and, at first sight, they are difficult to extrapolate to the crystal structure. However, when adsorption is produced on the surface cation, the rise in d_{Na} with the adsorption looks like a normal structural effect. Besides, the rotation of the tetrahedra is also a very well known feature of some phyllosilicates [1,2], and extrapolated to the rest of the series. If these effects can also appear in small cluster models, a greater electronic effect can also be underlying them.

4. Conclusions

Adsorption process of the NP on smectite surface models has been performed with the help of quantum-mechanical methods at HF/6-31+G** and B3LYP/6-31+G** levels. Both parallel studies yield similar results, with minimal quantitative differences.

Three models were designed to give a meaningful local representation of the surface of smectite, reproducing typical geometrical features experimentally observed in similar mineral series. The ditrigonal symmetry of the tetrahedral ring is also reproduced.

The surface cation, Na⁺, is bonded to the ditrigonal hole by means of four or five low charge density bonds, depending on the models. The first four bonds are characterized by means of bond paths linking the cation with the O_b, and the fifth, only in the model **III**, linking the Na⁺ to the oxygen of the hydroxyl group in the ditrigonal cavity. This bonding structure could be in part responsible of the ditrigonal symmetry of the cluster, giving a more deeply electronic basis to this structural effect.

Adsorption of NP is mainly produced through the oxygen of the nitro group with the Na⁺, and a hydrogen bond of the alcohol group

with one O_b. However, a certain number of CH...O and O...O (direct or bifurcate interactions) weak interactions appear. Therefore, adsorption can be considered as a very local phenomenon between NP and the nearest atoms in the surface under the molecule, finding none high-range interactions between the NP and the further basal siloxane surface.

The adsorption on the surface models produces an increase of the Na⁺-surface distance, increasing, in a parallel way, the α average angle. The tetrahedral rotation looks like to balance the effect of the increased distance Na⁺-surface, by distorting the surface even more, in order to maintain the bonding of the Na⁺ with the basal oxygens as constant as possible, supporting the idea that a supposed structural effect could also have an electronic base.

Adsorption energies are in the range of -14 to -10 kcal/mol, depending on the level of theory and model. Models **I** and **II** show very close adsorption energies, but the model **III**, in which a portion of the O-sheet is included, yields adsorption energies 3 kcal/mol lower than the other two models, possibly due to the important Na⁺...O_h contribution. The alcohol hydrogen bond contributes between 4.0 and 4.8 kcal/mol, depending on the level of the theory. DFT calculations yield adsorption energies 1 kcal/mol lower than HF approach. All data agree with the known experimental values of related compounds.

Acknowledgements

Authors are thankful to NUNIFER project (200630F0073 from "Proyectos intramurales frontera del CSIC"). D.M.-S. thanks for a fellowship from the project. Authors are also thankful to the CESGA Supercomputing Centre.

References

- [1] M.F. Brigatti, S. Guggenheim, Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature, and solid solution on atomistic models, in: A. Mottana, F.P. Sassi, J.B. Thompson Jr., S. Guggenheim (Eds.), *Micas: Crystal Chemistry and Metamorphic Petrology*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 46, 2002, p. 1.
- [2] D.M. Moore, R.C. Reynolds Jr., *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, 1989.
- [3] S. Charles, B.J. Teppen, H. Li, D.A. Laird, S.A. Boyd, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70 (2006) 1470.
- [4] M.G. Roberts, C.L. Rugh, H. Li, B.J. Teppen, S.A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1641.
- [5] H. Li, B.J. Teppen, C.T. Johnston, S.A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5433.
- [6] H. Li, T.R. Pereira, B.J. Teppen, D.A. Laird, C.T. Johnston, S.A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1251.
- [7] A. Pelmenschikov, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6886.
- [8] L. Gorb, J. Gu, D. Leszczynska, J. Leszczynski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 5007.
- [9] L. Gorb, R. Lutchny, Y. Zub, D. Leszczynska, J. Leszczynski, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 766 (2006) 151.
- [10] G. Dios-Cancela, L. Alfonso-Méndez, F.J. Huertas, E. Romero-Taboada, C.I. Sainz-Díaz, A. Hernández-Laguna, *J. Col. Int. Sci.* 222 (2000) 125.
- [11] A. Michalková, D. Tunega, L.T. Nagy, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 581 (2002) 37.
- [12] D. Tunega, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek, H. Lischka, *Langmuir* 18 (2002) 139.
- [13] C.-H. Yu, S.Q. Newton, M.A. Norman, L. Schäfer, D.M. Miller, *Struct. Chem.* 14 (2003) 175.
- [14] A. Michalkova, L. Gorb, O.A. Zhikol, J. Leszczynski, *Int. J. Quantum Chem.* 100 (2004) 818.
- [15] A. Michalkova, L. Gorb, M. Ilchenko, O.A. Zhikol, O.V. Shishkin, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1918.
- [16] A. Michalkova, J. Martínez, O.A. Zhikol, L. Gorb, O.V. Shishkin, D. Leszczynska, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21175.
- [17] T.L. Robinson, A. Michalkova, L. Gorb, J. Leszczynski, *J. Mol. Struct.* 844-845 (2007) 48.
- [18] D. Tunega, M.H. Gerzabek, G. Haberhauer, H. Lischka, *Eur. J. Soil Sci.* 58 (2007) 680.
- [19] V. Aggarwal, Y.-Y. Chien, B.J. Teppen, *Eur. J. Soil Sci.* 58 (2007) 945.
- [20] R.F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1990.
- [21] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox,

- H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. González, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Gaussian 03, Wallingford, CT, 2004.
- [22] P. Csaszar, P. Pulay, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 114 (1984) 31.
- [23] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- [24] R.F.W. Bader and coworkers (Eds.), *AIMPAC: A Suite of Programs for the Theory of Atoms in Molecules*, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, L8S 4M1. Available from: <<http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac/>>.
- [25] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *VMD – visual molecular dynamics*, *J. Mol. Graph.* 14 (1996) 33.
- [26] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, 1999.
- [27] U. Koch, P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9747.
- [28] O.V. Shishkin, G.V. Palamarchuk, L. Gorb, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4413.
- [29] A.H. Pakiari, K. Eskandari, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 806 (2007) 1.
- [30] R.G.A. Bone, R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10892.
- [31] R. Bianchi, G. Gervasio, D. Marabello, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2360.
- [32] E.A. Zhurova, A. Martin, A.A. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8741.
- [33] E.A. Zhurova, V.G. Tsirelson, A.I. Stash, A.A. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4574.

7.1.2.- Material complementario de la primera publicación

7.1.2.1.- Descripción detallada del 2-nitro-1-propanol

Se eligió este compuesto como adsorbato en base a diversas razones: en primer lugar, la presencia de tanto un grupo OH como un grupo NO₂ harían posible una mayor interacción nitroorgánico...superficie, y así se podría estudiar no sólo la naturaleza de la interacción NO₂...superficie sino también la interacción OH...superficie. En segundo lugar, el reducido tamaño de la cadena carbonada posibilita un menor coste computacional de los cálculos; no tanto por el hecho de que el adsorbato sea de menor tamaño, sino por el hecho de que así no es necesario emplear un modelo excesivamente grande para la superficie.

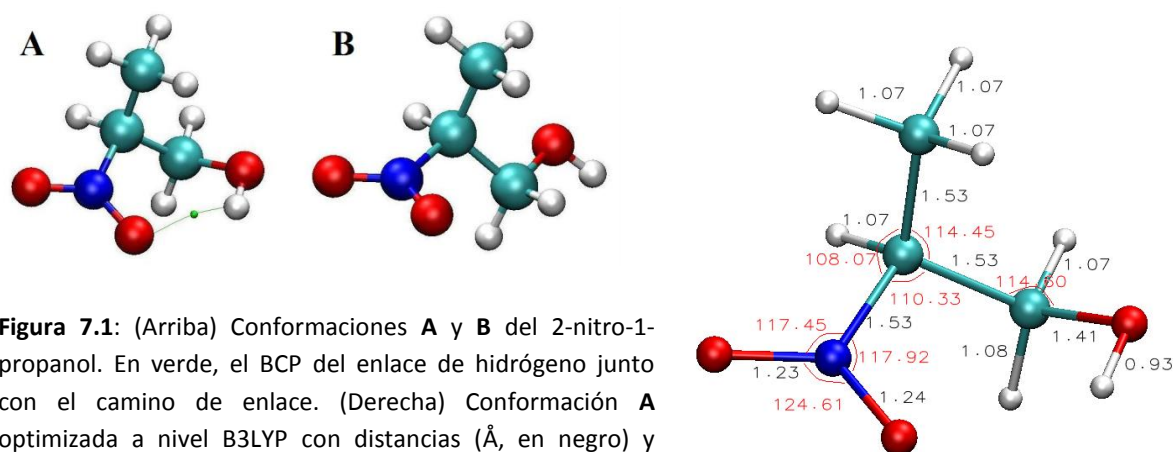


Figura 7.1: (Arriba) Conformaciones **A** y **B** del 2-nitro-1-propanol. En verde, el BCP del enlace de hidrógeno junto con el camino de enlace. (Derecha) Conformación **A** optimizada a nivel B3LYP con distancias (Å, en negro) y ángulos de enlace (°, en rojo).

Como se comenta en la publicación, el NP muestra dos conformaciones estables, **A** y **B** (Fig. 7.1) que se diferencian en la existencia de un enlace de hidrógeno intramolecular. La estructura de cada conformero no mostró variaciones importantes al comparar los resultados a nivel HF con los mismos a nivel B3LYP, como demuestra la desviación cuadrática media entre las estructuras optimizadas con ambos métodos, que fue 0.036 Å para el conformero **A** y 0.047 Å para el **B**. El enlace de hidrógeno en la conformación **A** fue confirmado mediante análisis AIM, hallando un BCP caracterizado por los parámetros listados en la Tabla 7.1, todos ellos típicos de enlaces de hidrógeno,⁹⁴ y un RCP en el interior de la estructura anular resultante.

Nivel	ρ	$\nabla^2\rho$	ε	L_{RCP}	d	D	θ
HF	0.015152 a.u.	0.060584 a.u.	0.24720	0.45 Å	2.281 Å	2.852 Å	121.062°
B3LYP	0.017613 a.u.	0.058899 a.u.	0.11516	0.56 Å	2.207 Å	2.854 Å	125.661°

Tabla 7.1: Parámetros que caracterizan el enlace de hidrógeno del conformero **A**; d, D y θ corresponden a las distancias H \cdots O y O-H \cdots O y al ángulo O-H \cdots O respectivamente.

7.1.2.2.- Estructuras detalladas de los modelos de superficie

Se presentan a continuación las estructuras detalladas de los diferentes modelos optimizados a los niveles HF y B3LYP, con la representación de poliedros habitual en geoquímica, que permite una visualización más clara de las deformaciones estructurales.

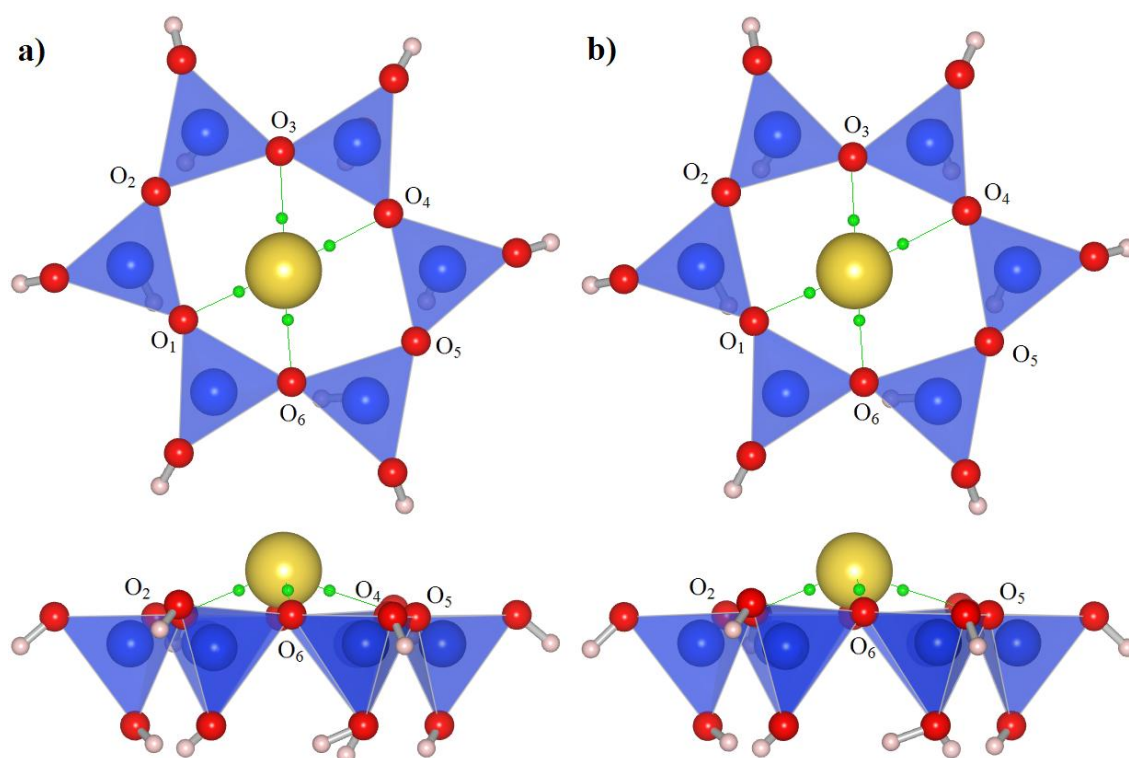


Figura 7.2: Vistas en planta y alzado del modelo I optimizado a nivel HF (a) y B3LYP (b).

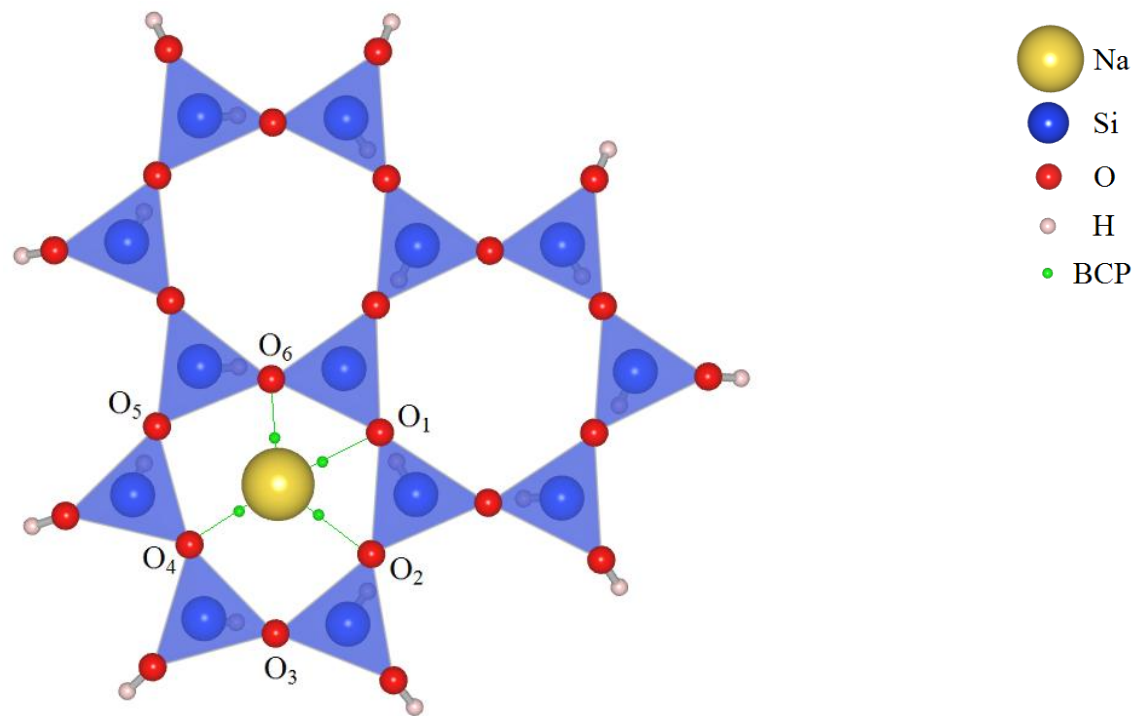


Figura 7.3: Vistas en planta y alzado del modelo II optimizado a nivel HF.

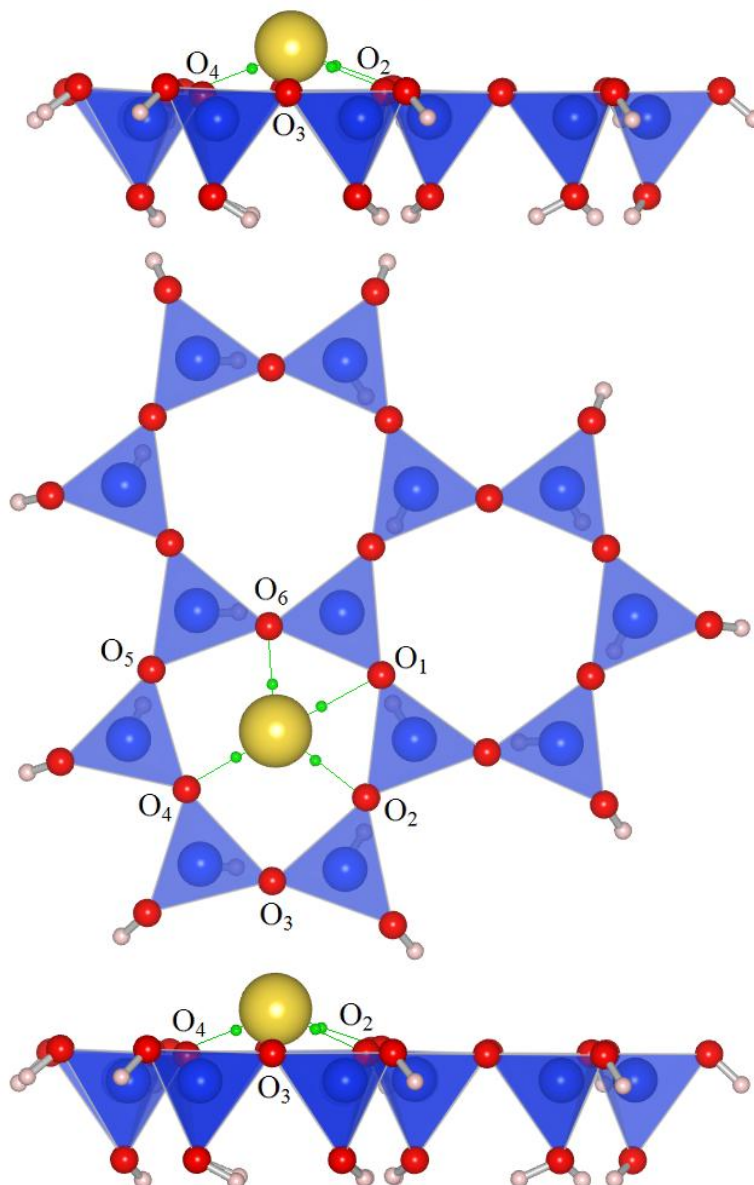


Figura 7.4: Vistas en planta y alzado del modelo II optimizado a nivel B3LYP.

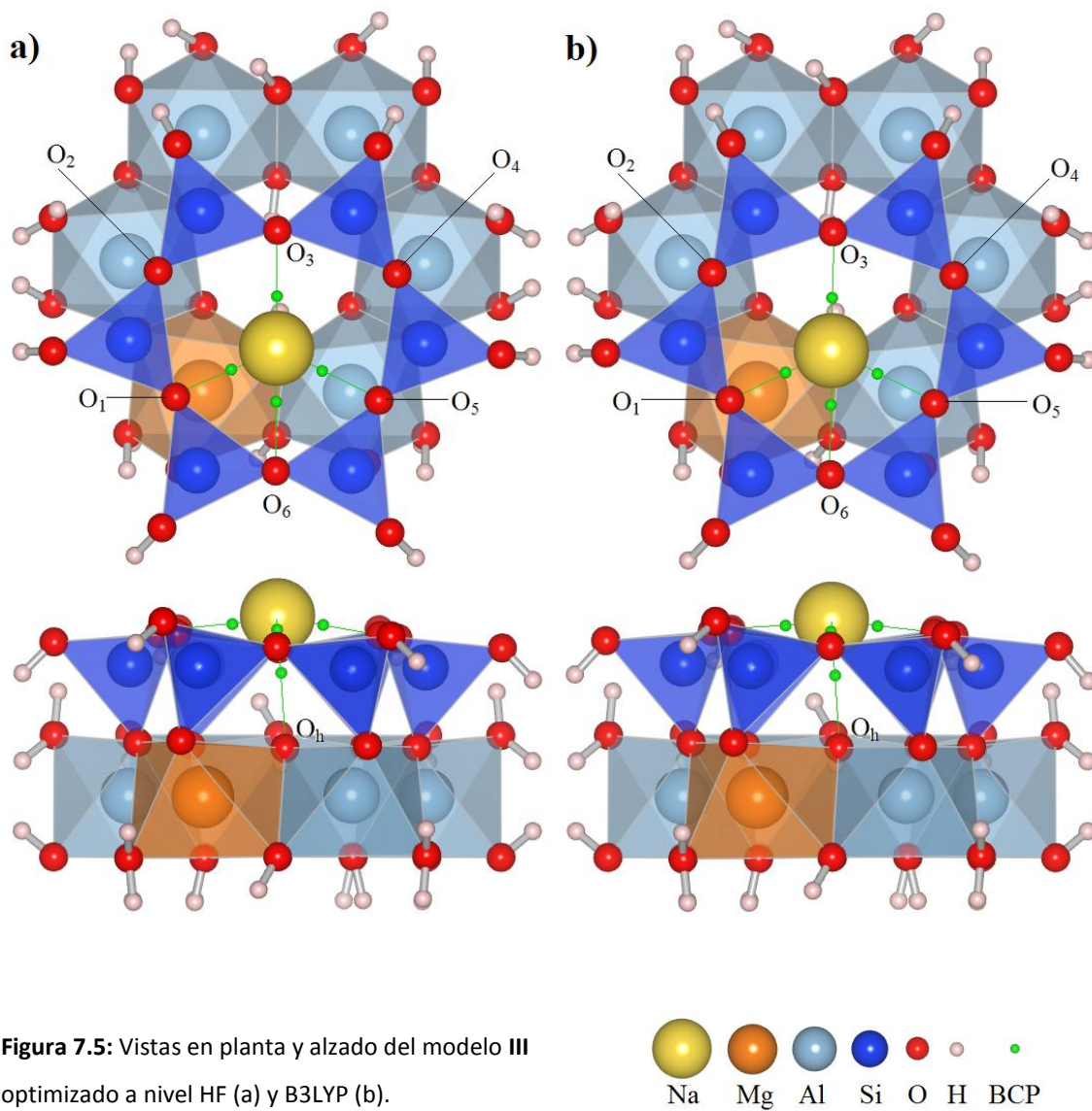


Figura 7.5: Vistas en planta y alzado del modelo III optimizado a nivel HF (a) y B3LYP (b).

7.1.2.3.- Estructuras detalladas de los complejos de adsorción

Al igual que en el apartado anterior, se presentan a continuación las estructuras detalladas de los complejos de adsorción optimizados a los niveles HF y B3LYP con la representación de poliedros.

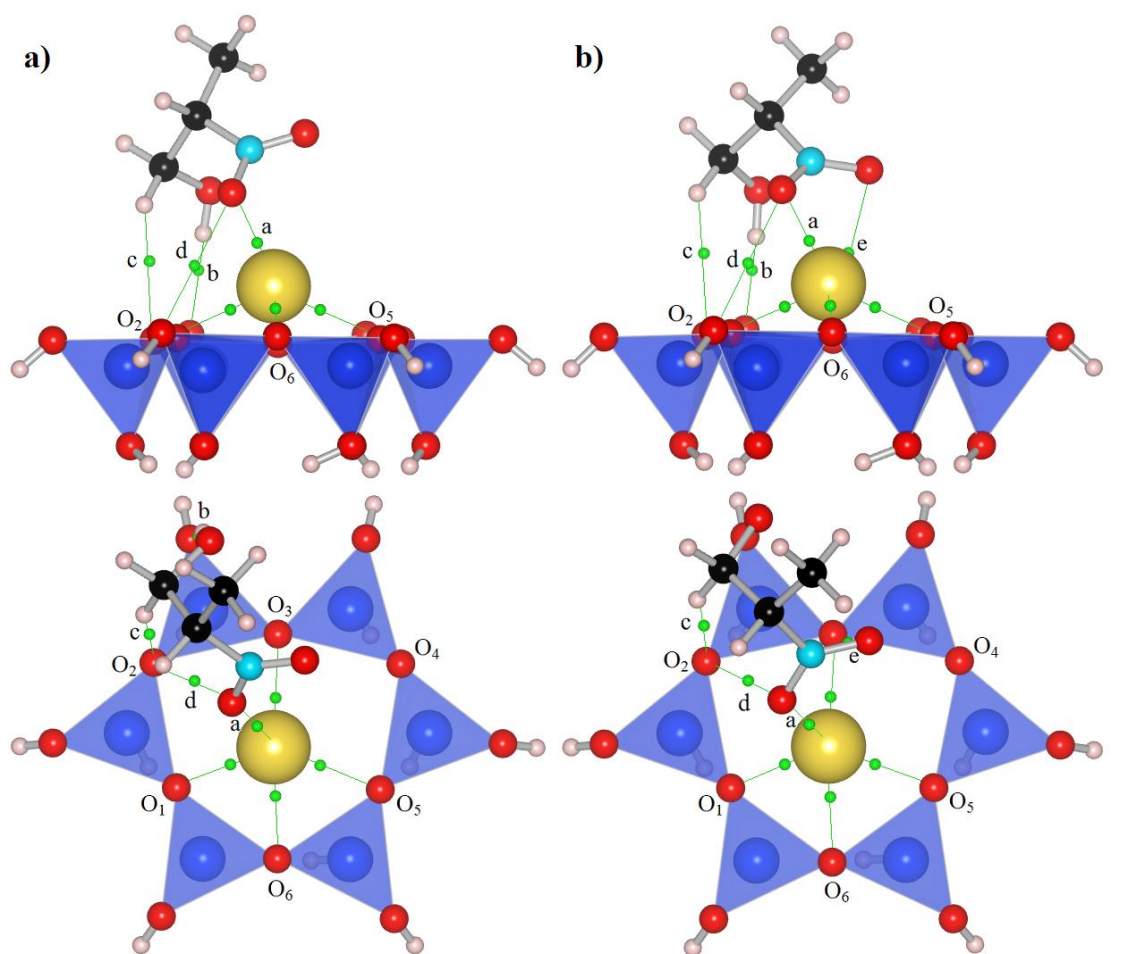


Figura 7.6: Vistas en planta y alzado del complejo de adsorción I...NP optimizado a nivel HF (a) y B3LYP (b).



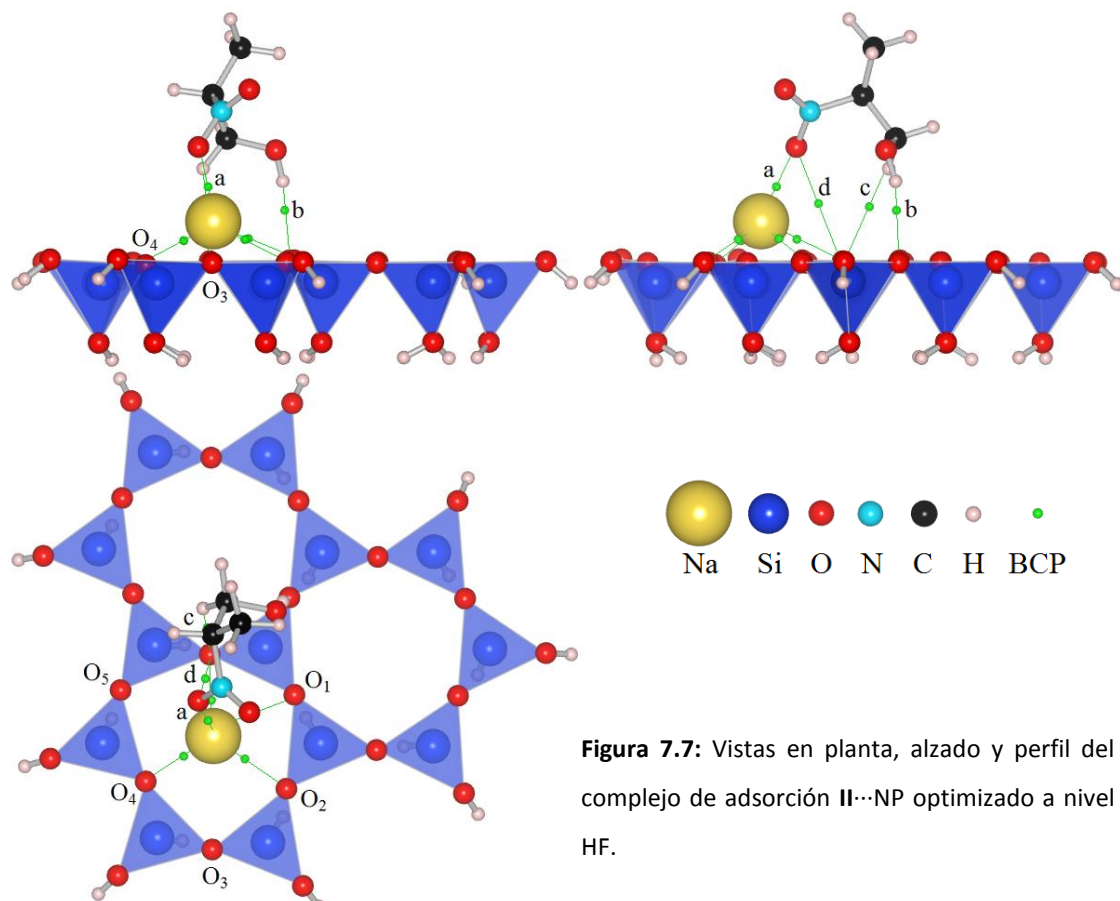


Figura 7.7: Vistas en planta, alzado y perfil del complejo de adsorción II...NP optimizado a nivel HF.

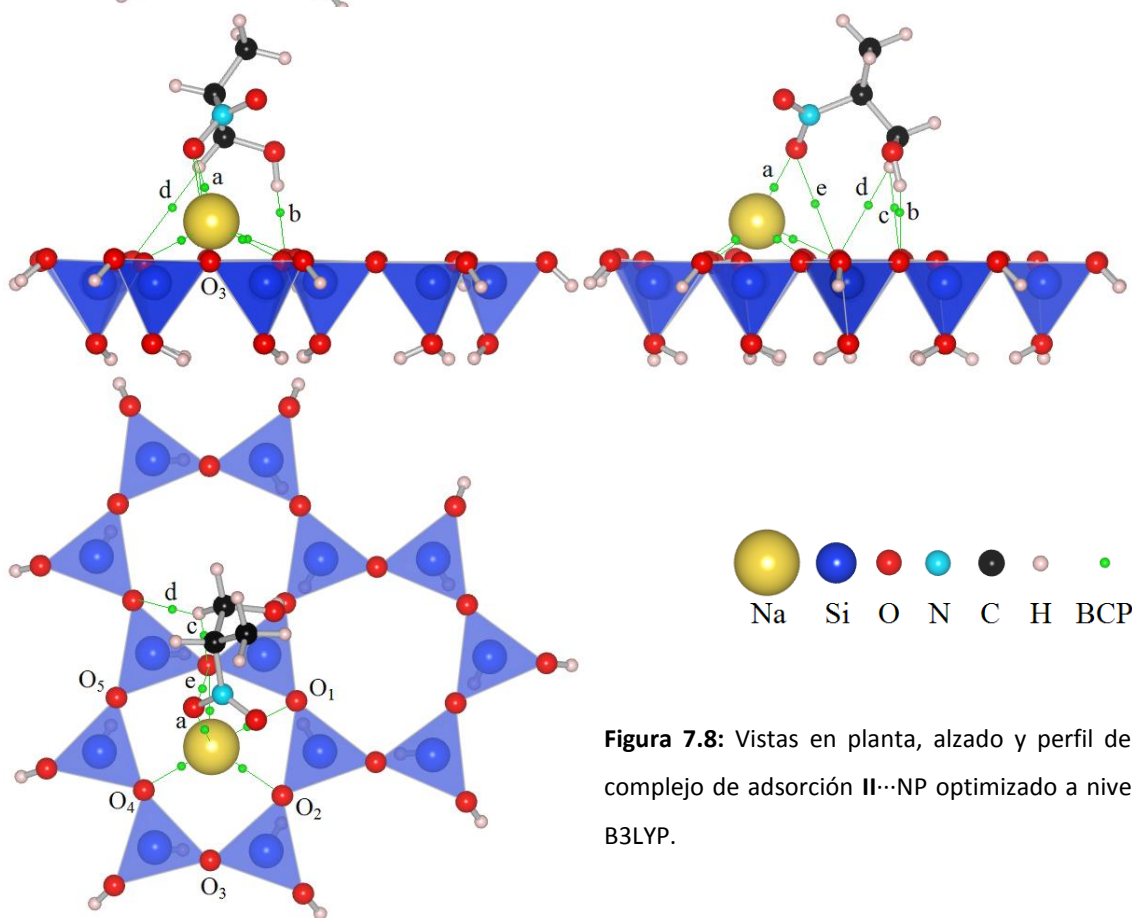


Figura 7.8: Vistas en planta, alzado y perfil del complejo de adsorción II...NP optimizado a nivel B3LYP.

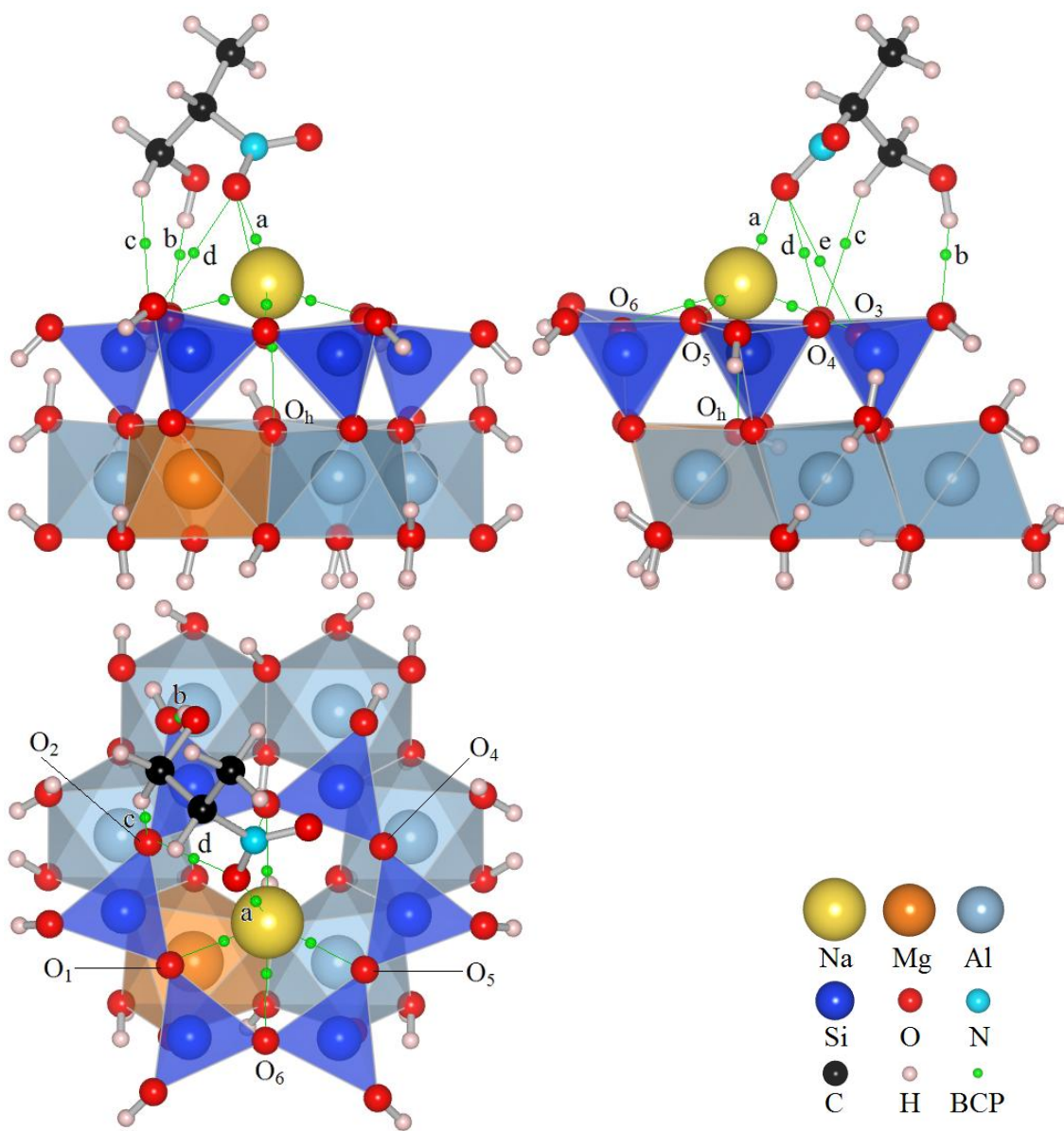


Figura 7.9: Vistas en planta, alzado y perfil del complejo de adsorción III...NP optimizado a nivel HF.

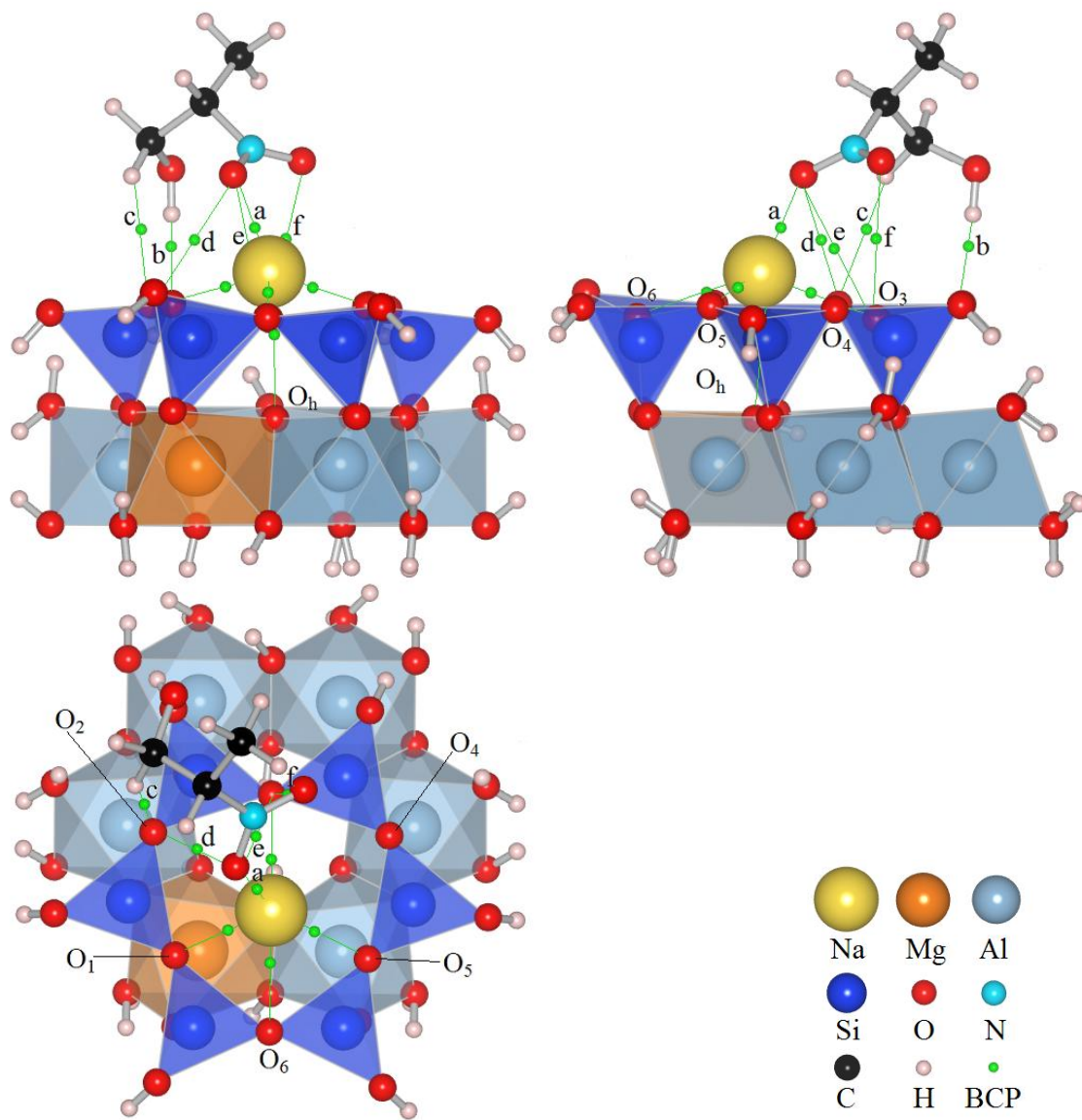


Figura 7.10: Vistas en planta, alzado y perfil del complejo de adsorción III...NP optimizado a nivel B3LYP.

7.1.3.- Segunda publicación: Influencia del catión intercambiable en la adsorción del 2-nitro-1-propanol en modelos de superficie de esmectita

Una vez seleccionado el método y el modelo a emplear, se estudió la influencia del catión intercambiable en la adsorción del NP, empleando como cationes Li^+ , Na^+ y K^+ así como estudiando la adsorción en ausencia de catión. Una vez más, se caracterizaron las interacciones NP...superficie y catión...superficie empleando la teoría AIM.

Se concluyó que la energética del proceso de adsorción está fuertemente correlacionada con la fortaleza de la interacción entre el catión y el grupo OH en el fondo de la cavidad ditrigonal, de forma que cuanto más fuerte es dicha interacción (en el orden $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$), menos favorable energéticamente es la adsorción. Esto se debe a que la adsorción implica un debilitamiento o desaparición de la interacción catión...OH. Por otra parte, se determinó que la adsorción en ausencia de catión no es energéticamente favorable.

Esta segunda parte del estudio dio lugar a la siguiente publicación, con la referencia:

D. Muñoz-Santiburcio, J.Ortega-Castro, F.J. Huertas and A. Hernández-Laguna, "Influence of the exchangeable cation on the adsorption of 2-nitro-1-propanol of smectite models", *Chemical Physics Letters*, 515 (2011) 49-55. doi:10.1016/j.cplett.2011.09.016.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Influence of the exchangeable cation on the adsorption of 2-nitro-1-propanol on smectite surface models

D. Muñoz-Santiburcio^a, J. Ortega-Castro^b, F.J. Huertas^a, A. Hernández-Laguna^{a,*}

^aInstituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR), Avda. de las Palmeras 4, Armilla, 18100 Granada, Spain

^bDepartamento de Química, Universidad de las Islas Baleares, ctr. Valldemosa km 7.5, 07071 Palma de Mallorca, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 July 2011

In final form 2 September 2011

Available online 7 September 2011

ABSTRACT

B3LYP/6-31+G** calculations and AIM analysis have been performed for studying the 2-nitro-1-propanol (NP) adsorption on smectite cluster models, employing Li⁺, Na⁺ and K⁺ as surface cations, and a fourth model with no cation. The adsorption is energetically more favored in the order K⁺>Na⁺>Li⁺. Adsorption takes place mainly by NP-NO₂...cation and NP-OH...O interactions. The adsorption process weakens the interactions cation–surface, especially the interaction between the cation and the hydroxyl group in the ditrigonal cavity, which is believed to be particularly responsible for the differences observed in the adsorption energy among the different models.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Because of their layered structure, high specific surface and natural occurrence, specifically in soils, smectite minerals [1,2] play an important role in the adsorption of pollutants, especially organic compounds. In particular, nitro-organic compounds are adsorbed in soils coming from pesticides, agrochemical, explosives and other different sources. Adsorption of nitro-organic compounds on clay minerals has been widely studied by both experimental and theoretical methods [3–9], most of them devoted to nitro-benzene derivatives.

Boyd et al. [3] determined that nitro-aromatic adsorption is generally greater with monovalent exchangeable cations than with divalent cations, and that exchangeable cations favor nitro-aromatic adsorption in the order K⁺ >> Li⁺ > Na⁺ and Mg²⁺ > Ba²⁺ > Ca²⁺; they also [4] studied the toxicity for aquatic plants of 2,4-dinitrotoluene adsorbed on smectites and concluded that the nitro-compounds are released in more concentration when K⁺ is substituted by Ca²⁺. Li et al. [5] determined the thermodynamics of the adsorption of nitro-benzenes by smectites, finding out that K⁺ shows more affinity than Ca²⁺ for the nitro-organic, and finding adsorption energies for these compounds on K-smectites in a range of –20 to –28 kcal/mol; in another work [6] they observed the effect of ionic strength in the adsorption of 1,3-dinitrobenzene by smectites.

Pelmenschikov and Leszczynski [7] studied computationally the adsorption of 1,3,5-trinitrobenzene on siloxane surface models, finding an unspecific interaction with the molecule in planar configuration with respect to a siloxane surface model. Gorb et al. [8]

carried out theoretical studies of the adsorption of nitro-benzene on hydrated Na-montmorillonite, to estimate some –11 kcal/mol for the adsorption energy, and they also [9] theoretically calculated in –14.5 kcal/mol the adsorption energy of 1,3,5-trinitrobenzene with different siloxane surface models. Even though it is possible to find a wide bibliography about theoretical studies of adsorption of a great variety of compounds on clay minerals [10–19], there is just one study of adsorption of nitro-aliphatic compounds on clay minerals [20]. In the Letter [20], we studied the adsorption of the 2-nitro-1-propanol (NP) over Na-smectite cluster models. It was shown that the adsorption takes place mainly through the interaction of the nitro group with the exchangeable cation, as well as by a hydrogen bond between the hydroxyl group of NP and one of the basal oxygens of the surface. It was also pointed out the importance of the interaction between the exchangeable cation and the hydroxyl group at the bottom of the ditrigonal cavity, and certain geometrical parameters of the surface (tetrahedral rotation, surface-exchangeable cation distance...) are altered when the adsorption process takes place.

In this Letter, we take a step forward in that study and investigate the way in which the nature of the exchangeable cation affects the adsorption process of the NP on smectite surface models.

2. Models and methods

For a review about the structure and geometrical features of the phyllosilicate minerals, we refer to the texts [1,2] and to our previous paper [20]. In this Letter we are going to focus on the adsorption of the NP on smectite models when the adsorption takes place in the (001) surface of the mineral, as opposed to the other two possibilities, which can be in the interlayer space or in the crystal

* Corresponding author.

E-mail address: ahlaguna@ugr.es (A. Hernández-Laguna).

Table 1

Average geometrical parameters (distances in Å, angles in degrees) of the surface models with and without adsorption, and adsorption energies (kcal/mol).

Model	<Si–O _{bi} >	<Si–O _{be} >	<Si–O _{ap} >	<Si–O> ^a	τ^b	α^c	Δz	Δz^d	$\Delta \Delta z$	d_{cat}^e	Δd_{cat}	ΔE_{ads}^f
n-c	1.641	1.641	1.667	1.648	109.267	9.945	0.258	0.348	0.062			+0.82 (–1.36) ^f
n-c...NP	1.641	1.641	1.666	1.648	109.165	10.203		0.410				
Li ⁺	1.663	1.636	1.641	1.650	110.512	15.725	–3.263	0.599	–0.125	–0.258	0.843	–5.87
Li ⁺ ...NP	1.658	1.643	1.639	1.649	111.205	12.012		0.474		0.585		
Na ⁺	1.660	1.638	1.639	1.650	111.136	8.054	1.553	0.459	–0.013	0.329	0.433	–10.46
Na ⁺ ...NP	1.658	1.643	1.638	1.649	111.249	9.607		0.446		0.762		
K ⁺	1.659	1.643	1.638	1.650	111.605	6.193	1.160	0.413	0.015	1.301	0.194	–11.52
K ⁺ ...NP	1.656	1.647	1.639	1.649	111.469	7.353		0.428		1.495		

^a Mean bond distance Si–O, without distinction of the different oxygen types.^b Thickening angle, equal to the mean of O_{ap}–Si–O_b angles.^c Tetrahedral rotation angle $\alpha = \sum_{i=1}^n \frac{|\phi_i - 120^\circ|}{2n}$, where ϕ_i is the angle between basal edges of neighboring tetrahedra and n is the number of these tetrahedra.^d Corrugation parameter $\Delta z = z_{\text{Omax}} - z_{\text{Omin}}$, where z is the Cartesian coordinate in the axis orthogonal to the ideal basal oxygens plane.^e Distance between the exchangeable cation and the plane of best fit to the basal oxygens.^f Adsorption energy calculated employing the conformation B of NP.

edges (1 0 0) or (0 1 0). The election of the (0 0 1) surface is justified because of the predominant role of the exchangeable cation, which it is not present in the crystal edges. Nonetheless, it will be an interesting possibility to model and search the adsorption of these compounds on the other two crystal faces. In the Ref. [20] we found that, in an appropriate model, the octahedral sheet must be present in order to account for the important interaction between the exchangeable cation and the hydroxyl group at the bottom of the ditrigonal cavity. It was also found that the model does not need to represent an especially big extension of the siloxane surface, since long-range surface...NP interactions were not found. According to these arguments, we will employ three models analog to the model III in Ref. [20], with the same geometrical parameters, so the resulting models have the formula Si₆Al₃MgO₃₆H₃₀X, being X = Li⁺, Na⁺, K⁺. We have also designed a fourth model with no exchangeable cation (n-c), in which there is no substitution of Al³⁺ by Mg²⁺, with formula Si₆Al₆O₃₆H₃₀. This model, closer to the pyrophyllite surface than to the smectite, allows us to study the adsorption process without any exchangeable cation. Four types of oxygens are defined: (i) apical oxygens (O_{ap}), (ii) basal oxygens that have dangling bonds saturated with hydrogens are called external basal oxygens (O_{eb}); (iii) basal oxygens shared between adjacent tetrahedra are the internal basal oxygens (O_{ib}); and (iv) the oxygen of the hydroxyl group in the ditrigonal cavity (O_h).

All the calculations were carried out with GAUSSIAN03 [21], using DFT method at B3LYP/6-31+G** level. In a first step of the study, the geometry of the surface models was optimized. In the course of the optimization, the dihedral angles O_{ap}–Si–O_{eb}–H were frozen to prevent the dangling hydrogens from reorienting towards the external side of the surface. The whole octahedral sheet was also frozen, with the exception of the apical oxygens and the hydroxyl group in the ditrigonal cavity. The geometry of the NP molecule was fully optimized. The energies of the most stable conformations of both the mineral cluster (E_{min}) and nitro-organic compound (E_{NP}) were stored. The NP was placed over the surface and the adsorption complex was re-optimized. The same geometrical restrictions as in the previous steps were applied to the mineral part of the adsorption complex. The energy of the optimized adsorption complex was corrected for the basis set superposition error (BSSE) with the counterpoise method [22], and stored as E_{cplx} . The adsorption energy is calculated as: $\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{cplx}} - E_{\text{NP}} - E_{\text{min}}$.

The topology of the charge density of the NP, the surface models and the adsorption complexes was analyzed following Bader's Atoms in Molecules (AIM) [23] theory with the AIMPAC software [24]. In the AIM analysis we have located and characterized the bond (3,–1), ring (3,+1) and cage (3,+3) critical points (BCP, RCP and CCP, respectively) of the optimized structures. Only the relevant critical points for the adsorption process are shown and dis-

cussed in this Letter. The BCP's are characterized by its electronic density (ρ), the Laplacian of the electronic density, $\nabla^2 \rho$, the ellipticity (ϵ) and the distance from the BCP to the nearest RCP (L_{RCP}). In a system at equilibrium geometry, the presence of a BCP is a necessary and sufficient condition to conclude that a bond is present [23]. However, a BCP with an abnormally high ellipticity and very near to a RCP indicates a locally unstable electronic structure, in the sense that any small displacement from the equilibrium geometry will lead to the coalescence of the BCP and RCP in a so-called degenerate critical point [23].

The figures were drawn with the VESTA program [25].

3. Results and discussion

3.1. Isolated surface models

The optimized geometrical parameters of the four models are listed on Table 1 (together with the corresponding data for the adsorption complexes), and the structures are shown in Figure 1. The four models reproduce the typical geometrical features of phyllosilicates like the ditrigonal symmetry and the surface corrugation. All the four models show similar values for the mean bond distances Si–O, with the only exception of the n-c model, in which Si–O_{ap} bonds are slightly longer and Si–O_{bi} bonds are slightly shorter than in the rest of the models. The tetrahedral thickening angle τ is approximately the same in all models, being the n-c model the closest to the ideal value of 109.47°.

The surface corrugation (Δz) takes its lowest value in n-c model and it increases in presence of a surface cation, showing an inverse correlation between the Δz values and the ionic radii. Hence, it seems that small exchangeable cations, like Li⁺, induce a bigger deformation on the phyllosilicate surface than big cations, like K⁺.

The cation is always located approximately at the center of the ditrigonal cavity, but the vertical elevation over the basal plane is different for each cation, as indicated by the parameter d_{cat} (Table 1). It is clear that smaller the cation, deeper it penetrates and accommodates itself in the ditrigonal cavity. In effect, d_{cat} is 1 Å lower for Na⁺ than for K⁺, and almost 0.6 Å lower for Li⁺ than for Na⁺, up to the point that the Li⁺ is under the level of the basal oxygens plane.

It is well known that the tetrahedral rotation is due to the misfit between Tetrahedral (T)- and Octahedral (O)-sheets of phyllosilicates [1,2], but it is also related to the interaction between the exchangeable cation and the basal oxygens [20], though it is unclear to what extent. Now, we can observe how α changes depending on the cation, ranging from almost 16° with Li⁺ to 8° with Na⁺ and 6° with K⁺. When there is no exchangeable cation, α is almost 10°. So, while the interaction cation–surface is not responsible for

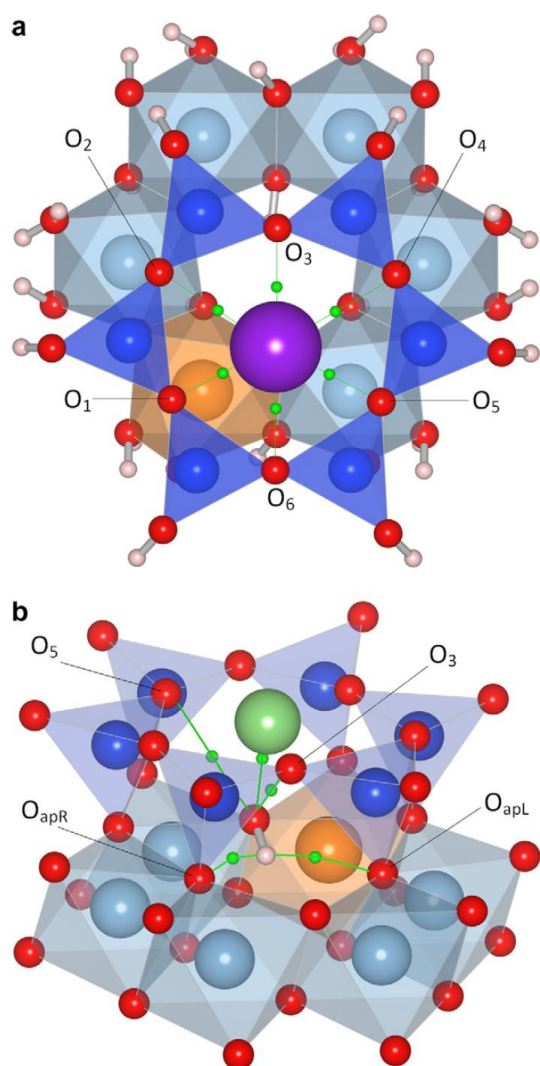


Figure 1. (a) Top view of the optimized structure of the K^+ isolated surface model. BCPs and bond paths of the Cation...O interactions are shown in green. Li^+ and Na^+ models are analog to the K^+ model. O is depicted in red, Si in navy blue, Al in sky blue, Mg in orange, H in light pink and K in purple. (b) Scheme of the interactions between the OH group in the ditrigonal hole and atoms of the T-sheet in the Li^+ model. In the rest of the models interactions are similar. BCPs and bond paths are shown in green, dangling hydrogens of the model are not shown. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the tetrahedral rotation phenomena, it can affect the rotation by forcing the structure to adjust itself to the cation and consequently increasing or decreasing the α angle, depending on the exchangeable cation nature. In fact, if the distance between the cation and the interacting oxygens (Table 2) is compared with the known ionic radii for O^{2-} (1.36 Å), Li^+ (0.59 Å), Na^+ (0.99 Å) and K^+ (1.38 Å) [26], we realize that these ionic radii almost add up to the corresponding distance O...cation. Anyway, it is convenient to keep in mind that we are dealing with cluster models, and it is very likely that the surface deformation effects induced by the cation will be diminished in the periodic solid. Nonetheless, in calculations in periodic models, the α angle increases as a function of the Na^+ content in the muscovite-paragonite series [27].

While we found three $Li^+ \dots O_b$ BCPs, there are four for the Na^+ and six for the K^+ (Table 2). It is clear that larger ionic radius cations are capable of electronically interacting with more basal oxygens. In all these cases, each pair of $X \dots O_b$ bond paths, together with the $O_{ib}-Si-O_{ib}$ skeleton, forms a ring in whose center a RCP can be found (not shown in the figures). There are also BCPs between the cations and the O_h . All the $X \dots O$ BCPs present positive Laplacian values, as expected for closed-shell interactions, which charge density ranges from 0.0285 to 0.00252 a.u., values low enough when compared with typical ionic interactions like NaCl (0.0358 a.u.) or LiCl (0.0462 a.u.) [23]. Furthermore, the electronic density at these BCPs increases when the number of BCPs decreases, following the series $Li^+ > Na^+ > K^+$.

The interaction $X \dots O_h$ plays an important role in the adsorption process [20]. When comparing the $X \dots O_h$ distance and the charge density at the corresponding BCP for the three models, we found that in the case of Li^+ this interaction is comparable to the $Li \dots O_{ib}$ interactions, but for the Na^+ and K^+ cases it is the weakest of all the $Na^+/K^+ \dots O$ interactions. Moreover, in the K^+ case the extremely low value of ρ , the high value of the ellipticity and the presence of a RCP very close to the BCP are proofs of an extremely weak and unstable interaction.

Finally, we have also studied the interactions of the OH group at the bottom of the ditrigonal cavity with the oxygens of the T-sheet (Figure 1(b)). Long hydrogen bonds were found between the H and the two apical oxygens placed at the front-left (O_{apl}) and front-right (O_{apr}) of the O_h-H group (Figure 1(b)). In the n-c model only one $H \dots O_b$ interaction was also found. The low ρ values at these BCPs, (0.005–0.007 a.u.), the distance $H \dots O$ (2.6–2.8 Å) allow us to sort them as weak hydrogen bonds [23,28].

Interactions between the O_h and the O_b 's were also present in the three models with a surface cation. In all of them, the interatomic distance is in the range 2.9–3.4 Å with positive Laplacian values (closed-shell interactions). The ρ at the corresponding BCPs depends on the surface cation of the model, decreasing along the series $Li^+ > Na^+ > K^+$. In the Li^+ model, two $O_h \dots O_b$ interactions were observed and, although they have a higher ellipticity and lower L_{RCP} values than the $Li^+ \dots O$ BCPs, the ρ values are in the same order. In the Na^+ model, four $O_h \dots O_b$ BCPs were present, but with ρ values lower than at the $Na^+ \dots O$ BCPs. This fact, and the ϵ and L_{RCP} values, makes us consider these interactions considerably weaker than the $Na^+ \dots O$ interactions. Finally, only one $O_h \dots O_b$ BCP can be also found in the K^+ model. When compared to the $K^+ \dots O_b$ BCPs, this interaction is weaker than them, but even so $O_h \dots O_b$ is more stable than the $K^+ \dots O_h$ interaction. This kind of $O \dots O$ interaction has been previously reported in a number of works, both in AIM analysis of theoretically [20,31,32] and experimentally [33–35] calculated electronic densities. In all of these works, this interaction was considered to have bonding nature.

3.2. 2-nitro-1-propanol

The NP has two stable conformations [20], labeled as A and B. Conformation A is 2.18 kcal/mol more stable than conformation B, and it is characterized by the presence of an intramolecular hydrogen bond between the OH group and one O of the nitro group (Table 3), which is not present in the conformation B. The energy of the conformation A (while not stated otherwise) will be used for calculation of the adsorption energy.

3.3. Adsorption complexes

3.3.1. NP...surface interaction

BCPs corresponding to the NP...surface interactions are listed in Table 3, and the structures of the adsorption complexes are shown on Figures 2–5. In the Li^+ , Na^+ and K^+ models, adsorption of NP

Table 2BCPs of the interactions within the mineral part of the models, ρ and $\nabla^2\rho$ values are in atomic units and distances in Å.

Model	BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	ε	L_{RCP}	d	
n-c	H...O _{apl}	0.005308	0.022858	0.23953	0.45	2.736	
	H...O _{apR}	0.005594	0.023641	0.21296	0.47	2.709	
	H...O ₃	0.005377	0.023429	0.14400	0.60	2.759	
n-c...NP	H...O _{apl}	0.005144	0.022367	0.28951	0.44	2.753	
	H...O _{apR}	0.005554	0.023593	0.24253	0.47	2.711	
	H...O ₃	0.006229	0.026467	0.13586	0.66	2.681	
Li ⁺	Li ⁺ ...O ₁	0.028507	0.184745	0.03657	0.99	1.957	
	Li ⁺ ...O ₅	0.023209	0.144072	0.04730	0.69	2.034	
	Li ⁺ ...O ₃	0.010491	0.060059	0.07471	0.57	2.335	
	Li ⁺ ...O _h	0.023376	0.141628	0.07897	0.70	2.040	
	O _h ...O ₅	0.013031	0.039783	0.34063	0.38	2.944	
	O _h ...O ₃	0.008526	0.025842	0.25013	0.45	3.140	
	H...O _{apl}	0.004928	0.021961	0.01995	0.48	2.785	
	H...O _{apR}	0.006712	0.028121	0.16816	0.49	2.685	
Li ⁺ ...NP	Li ⁺ ...O ₁	0.026095	0.167779	0.03147	0.76	1.981	
	Li ⁺ ...O ₅	0.020623	0.125165	0.03292	0.69	2.070	
	Li ⁺ ...O ₆	0.012107	0.069502	1.50875	0.22	2.313	
	O _h ...O ₅	0.010347	0.035748	0.05159	0.40	3.041	
	O _h ...O ₁	0.007703	0.026819	0.21109	0.52	3.184	
	O _h ...O ₃	0.005762	0.022110	0.58744	0.68	3.296	
	H...O _{apl}	0.004589	0.020414	0.12364	0.49	2.805	
	H...O _{apR}	0.006531	0.026981	0.13763	0.50	2.667	
Na ⁺	Na ⁺ ...O ₁	0.022244	0.134592	0.03703	0.60	2.311	
	Na ⁺ ...O ₅	0.019096	0.111262	0.02461	0.76	2.372	
	Na ⁺ ...O ₃	0.014821	0.081870	0.04066	0.92	2.469	
	Na ⁺ ...O ₆	0.012013	0.066024	0.33597	0.44	2.568	
	Na ⁺ ...O _h	0.011232	0.057491	0.05582	0.73	2.612	
	O _h ...O ₅	0.008590	0.031319	0.08287	0.20	3.177	
	O _h ...O ₆	0.007313	0.027136	3.28661	0.14	3.187	
	O _h ...O ₃	0.006687	0.021418	0.21745	0.56	3.253	
	O _h ...O ₁	0.006130	0.022023	0.25487	0.32	3.354	
	H...O _{apl}	0.004879	0.021569	0.04480	0.53	2.785	
	H...O _{apR}	0.006803	0.028258	0.10645	0.52	2.659	
	Na ⁺ ...NP	Na ⁺ ...O ₁	0.020281	0.119975	0.04605	0.89	2.341
Na ⁺ ...O ₅		0.018323	0.105571	0.04167	0.86	2.380	
Na ⁺ ...O ₃		0.009935	0.053299	0.03977	0.93	2.629	
Na ⁺ ...O ₆		0.008541	0.046343	0.91131	0.31	2.718	
Na ⁺ ...O _h		0.003954	0.020855	0.59448	0.26	3.069	
O _h ...O ₅		0.008475	0.032323	0.11981	0.13	3.167	
O _h ...O ₃		0.006021	0.020988	0.28489	0.73	3.277	
O _h ...O ₁		0.005986	0.022671	0.44988	0.23	3.331	
H...O _{apl}		0.004758	0.021143	0.07043	0.52	2.793	
H...O _{apR}		0.006856	0.028279	0.10797	0.53	2.651	
K		K ⁺ ...O ₁	0.019609	0.085252	0.06515	0.87	2.669
		K ⁺ ...O ₅	0.016975	0.072608	0.05432	0.83	2.734
	K ⁺ ...O ₃	0.012645	0.053627	0.05119	0.84	2.864	
	K ⁺ ...O ₆	0.011143	0.048145	0.08093	0.55	2.929	
	K ⁺ ...O ₂	0.008003	0.035674	0.29014	0.39	3.084	
	K ⁺ ...O ₄	0.006738	0.030686	0.40301	0.36	3.161	
	K ⁺ ...O _h	0.002519	0.012300	2.74831	0.07	3.619	
	O _h ...O ₃	0.005215	0.019030	0.21602	0.64	3.346	
	H...O _{apl}	0.004841	0.021355	0.07385	0.53	2.785	
	H...O _{apR}	0.006805	0.028094	0.11514	0.53	2.655	
	K ⁺ ...NP	K ⁺ ...O ₁	0.017882	0.076917	0.02623	0.91	2.707
		K ⁺ ...O ₅	0.015328	0.064323	0.05508	0.87	2.782
K ⁺ ...O ₃		0.009140	0.039700	0.03045	0.87	3.002	
K ⁺ ...O ₆		0.009018	0.039211	0.14934	0.50	3.029	
K ⁺ ...O ₂		0.005437	0.026078	1.77386	0.14	3.250	
K ⁺ ...O ₄		0.005315	0.025092	0.79740	0.24	3.262	
O _h ...O ₃		0.005125	0.019032	0.19144	0.62	3.347	
H...O _{apl}		0.004728	0.021004	0.07297	0.52	2.797	
H...O _{apR}		0.006863	0.028258	0.10595	0.53	2.650	

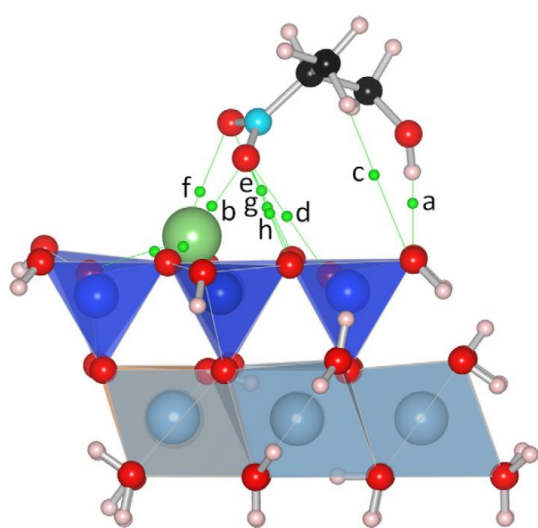
takes place by the interaction of the nitro group with the surface cation and by a hydrogen bond between the OH group of the NP and one of the O_b's.

The NO₂ group of the NP interacts with the surface cation through one oxygen in the Li⁺ and Na⁺ models and two oxygens in the K⁺ model. The interatomic distances O...cation are no more

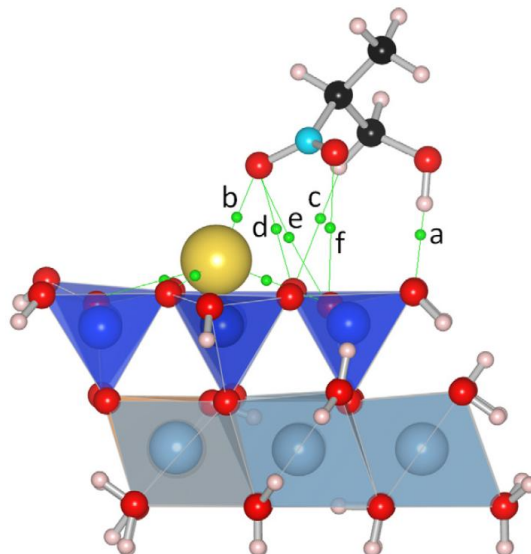
than 0.3 Å longer than the sum of the corresponding ionic radii [26]: $r(\text{Li}^+) + r(\text{O}^{2-}) = 1.94 \text{ \AA}$; $r(\text{Na}^+) + r(\text{O}^{2-}) = 2.34 \text{ \AA}$; $r(\text{K}^+) + r(\text{O}^{2-}) = 2.73 \text{ \AA}$. The highest density at the BCP was obtained for the Li⁺ model (0.022 a.u.), and the lowest for the K⁺ model (0.009 a.u.). All the corresponding BCPs have positive Laplacians (closed-shell interactions) in the range 0.037–0.14 a.u.

Table 3BCPs linking NP with the surface models (and intramolecular hydrogen bond in the isolated NP). ρ and $\nabla^2\rho$ values are in atomic units, distances in Å and angles in degrees.

Model	BCP ^a	ρ	$\nabla^2\rho$	ε	L_{RCP}	d^b	D^b	θ^b
n-c.NP	(a) OH...O _{eb}	0.012981	0.045085	0.42743	1.12	2.381	2.930	117.606
	(b) CH...O ₁	0.004948	0.018694	0.02093	0.78	2.780	3.837	169.117
	(c) CH...O ₂	0.003358	0.013815	0.56377	0.46	3.007	3.792	130.593
	(d) CH...O ₄	0.001993	0.008191	0.04725	0.75	3.217	4.219	156.310
	(e) O...O ₃	0.008737	0.031510	1.15345	0.65	3.017		
	(f) C...O ₅	0.001380	0.005749	2.25113	0.77	4.036		
Li ⁺ .NP	(a) OH...O _{eb}	0.026421	0.077912	0.03064	1.86	1.944	2.864	166.586
	(b) O _A ...Li ⁺	0.022463	0.144269	0.01349	1.32	2.015		
	(c) CH...O _{eb}	0.000651	0.002624	0.18290	0.41	3.708	4.765	170.350
	(d) O _A ...O ₃	0.007140	0.025281	0.18130	0.96	3.069		
	(e) O _B ...O ₂	0.005050	0.020111	0.15508	0.69	3.225		
	(f) O _B ...O ₁	0.005576	0.020430	0.16576	0.55	3.233		
	(g) O _B ...O ₂	0.003611	0.016130	2.36245	0.14	3.455		
	(h) O _A ...O ₄	0.002722	0.013010	1.11580	0.14	3.484		
Na ⁺ .NP	(a) OH...O _{eb}	0.029547	0.088038	0.05691	1.46	1.894	2.833	177.300
	(b) O _A ...Na ⁺	0.018138	0.108257	0.04823	1.10	2.352	3.259	127.234
	(c) CH...O ₂	0.004304	0.016605	0.02899	0.75	2.882	3.796	142.941
	(d) O _A ...O ₂	0.004686	0.017753	0.21579	0.75	3.300	3.884	108.780
	(e) O _A ...O ₃	0.003841	0.015509	1.09575	0.14	3.456	3.592	86.099
	(f) O _B ...O ₃	0.003957	0.016441	0.06208	0.59	3.361	3.592	90.853
K ⁺ .NP	(a) OH...O _{eb}	0.033258	0.101196	0.04476	1.76	1.842	2.783	176.079
	(b) O _A ...K ⁺	0.011380	0.046072	0.02214	0.66	2.922		
	(c) O _B ...K ⁺	0.009139	0.037496	0.17739	0.46	3.023		
	(d) CH...O ₂	0.001544	0.006405	0.89400	0.21	3.391	4.184	131.690
	(e) O _A ...O ₂	0.002579	0.011502	0.26689	0.55	3.557		
	(f) O _B ...O ₃	0.002605	0.011514	0.45089	0.42	3.555		
NP _{isolated}	OH...O _{intramolecular}	0.017613	0.058899	0.11516	0.56	2.207	2.854	125.661

^a BCP labels employed in the figures and interacting atoms are listed.^b Interaction distances, and in the case of hydrogen bonds (XH...Y), $d = H...Y$ distance, $D = X...Y$ distance, $\theta = X-H...Y$ angle.**Figure 2.** Adsorption complex NP...Li⁺ model, side view. BCPs and bond paths are marked in green, BCP labels refers to Table 3. Bond path *f* is behind the Li⁺ ion, leading to an O_b. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The hydrogen bond OH...O_b is characterized by a BCP with ρ in the range 0.026–0.033 a.u., that increases in the order Li⁺ < Na⁺ < K⁺. Thus, smaller surface cations slightly diminish the basal oxygens capability to perform hydrogen bonds. $\nabla^2\rho$ values (0.078–0.101 a.u.) follow the same trend as ρ . The OH...O bond lengths (1.84–1.94 Å) coincide with typical hydrogen bond distances [23,28].

**Figure 3.** Adsorption complex NP...Na⁺ model, side view. BCPs and bond paths are marked in green, BCP labels refers to Table 3. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

A non-typical hydrogen bond CH...O was identified in these three models. The interaction is stronger in the Na⁺ model than in the other two models, being in the Na⁺ model $\rho = 0.0043$ a.u. and the bond length 2.88 Å, therefore, the interaction can be classified as a weak hydrogen bond [23,28]. As discussed in [20], this type of CH...O interaction has also been determined in other the-

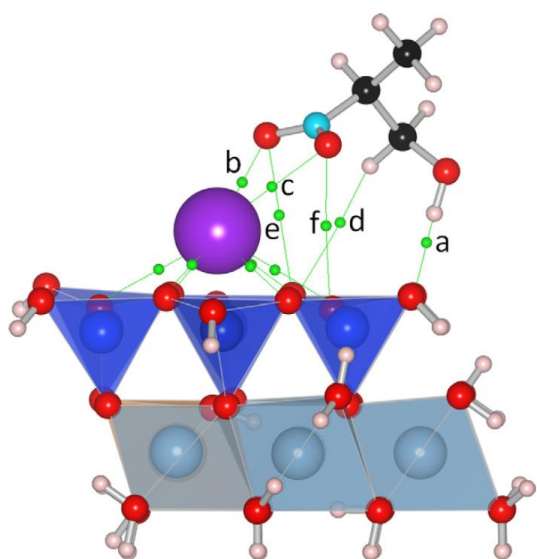


Figure 4. Adsorption complex NP...K⁺ model, side view. BCPs and bond paths are marked in green, BCP labels refers to Table 3. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

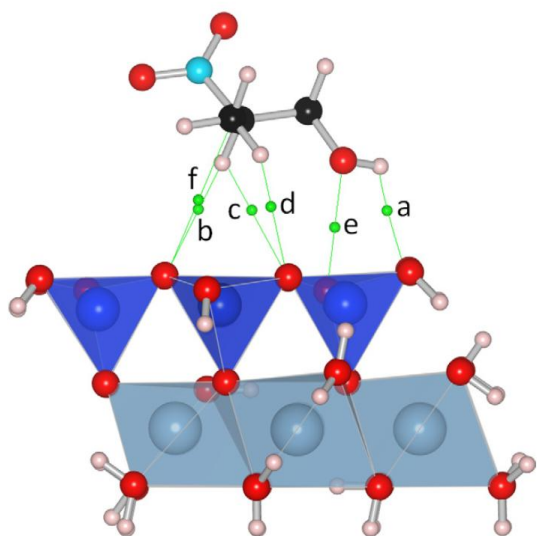


Figure 5. Adsorption complex NP...n-c model, side view. BCPs and bond paths are marked in green, BCP labels refers to Table 3. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

oretical studies of adsorption on phyllosilicate models [14–17], as well as it has been characterized as inter- and intramolecular interaction in other systems, like formaldehyde–chloroform, acetone–chloroform and benzene–formaldehyde [29], and in canonical 2'-deoxyribonucleotides [30].

The last kind of interaction is NO...O_b. There are five of these interactions in the Li⁺ model, three for Na⁺ and two for K⁺. Electronic densities at the BCPs (0.0026–0.0071 a.u.) and Laplacians (0.011–0.025 a.u.) take the highest values in the Li⁺ model and the lowest in the K⁺ model. Interatomic distances (3.07–3.56 Å) fol-

low the opposite trend, being the highest in the K⁺ model and the lowest in the Li⁺ model. From all of the BCPs observed, two of them in the Li⁺ model and one in the Na⁺ model show very high ϵ values and are very close to a RCP, which indicates that in these three cases the interactions are very unstable. However, the rest of them seems to be stable enough and it should be considered they contribute to the binding NP...surface.

In the n-c model, NP adopts a conformation with the NO₂ group oriented opposite to the surface and no NO₂...surface interactions. The OH...O_b hydrogen bond is longer, and the density at the BCP is lower, than in any of the previous three models. There also exist three weaker hydrogen bonds of the kind CH...O, with densities at the BCPs between 0.002 and 0.005 a.u. and interatomic distances between 2.78 and 3.22 Å. According to these data, this type of interaction is slightly stronger in this model, probably because this conformation of the adsorbed NP favors the formation of these bonds. Another O...O interaction is observed, this time between an O_b and the O of the OH group of the NP, being the O...O distance lower than in almost the rest of the cation models, and the density at the BCP lower than in any of the previous models. This feature, and very high ϵ values at the BCP are evidences of the instability of this interaction. Finally, an unusual interaction C...O_b is also found, but the very long interatomic distance, the very low value of ρ at the BCP and the high value of ϵ make us consider this interaction as very weak and unstable.

3.3.2. Interactions within the surface models

Adsorption of NP induces some geometrical and topological charge density changes in the surface models. In these three models the adsorption of NP induces the elevation of the cation over the surface (Table 1). This elevation, measured by the parameter $\Delta d_{\text{cat}} = d_{\text{cat}}(\text{adsorption complex}) - d_{\text{cat}}(\text{no adsorption})$, decreases following the series Li⁺ > Na⁺ > K⁺. The rotation angle also changes, decreasing in the Li⁺ model and increasing in the Na⁺ and K⁺ models, in the quantity measured by the parameter $\Delta\alpha = \alpha(\text{adsorption complex}) - \alpha(\text{no adsorption})$. The explanation to this behavior is given in Table 2: the adsorption process slightly weakens the X...O_b interactions, proved by the higher interatomic distances and the lower electronic density at the BCPs than in absence of adsorption. So, the logical consequence is that the geometry of the surface model will be less affected by the exchangeable cation when the adsorption takes place, and then the surface geometrical parameters will be more alike to the ones in the surface with no exchangeable cation.

Corrugation of the surface only registers a significant change in the Li⁺ model, as shown by the parameter $\Delta\Delta z = \Delta z(\text{adsorption complex}) - \Delta z(\text{no adsorption})$. The rest of the geometrical parameters of the surface (Si–O bond distances and τ angle) are essentially unchanged by the adsorption of NP in all models.

Regarding the other interactions that take place in the surface model, the O_h...O_b interactions are slightly weakened by the adsorption process, and the weak O_hH...O_{ap} hydrogen bonds are essentially unchanged.

3.4. Adsorption energies

Adsorption energies are listed on Table 1. The adsorption process is more energetically favored in the order K⁺ > Na⁺ > Li⁺. These differences are attributed particularly to the changes in the X...O_h interaction induced by the adsorption process. In consequence, adsorption is energetically less favored in the cases in which this interaction is stronger. In this way, as the strength of the cation...O_h interaction follows Li⁺ >> Na⁺ > K⁺, adsorption energy follows the trend Li⁺ << Na⁺ < K⁺. In fact, there is a linear relationship between the absolute value of the adsorption energy and $\Delta\rho = \rho_a(\rho \text{ at the } X...O_h \text{ BCP in isolated models}) - \rho_b(\text{idem in$

adsorption complexes) (a ρ value of 0 was taken for the adsorption complexes in the Li and K models, where there is no cation...O_h BCP), given by $|\Delta E_{\text{ads}}| = -274.518 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ au}^{-1} \cdot \Delta\rho + 12.319 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($r = 0.999$).

In absence of surface cation, adsorption is an endoenergetic process if the energy of NP in conformation A is used for the calculation. This conformation of NP shows an intramolecular hydrogen bond that is broken in the conformation in which the adsorption takes place, so this bond breaking should be the responsible of the positive adsorption energy observed. This value (+0.82 kcal/mol) indicates that the OH...O_b hydrogen bond and the rest of the minor NP...surface interactions are not high enough to compensate the 2.18 kcal/mol needed to break the intramolecular hydrogen bond of NP. Nevertheless, if we calculate the adsorption energy taking the energy of NP in conformation B, we find that the adsorption is favored, and the -1.36 kcal/mol obtained should correspond to the energetic contribution of the hydrogen bond OH...O_b and the rest of the minor interactions.

4. Conclusions

The isolated surface models show the typical geometrical features observed in phyllosilicates, reproducing the ditrigonal symmetry of the tetrahedral ring. The exchangeable cations are also able to modify the values of the geometrical distortion parameters, particularly α angle. The exchangeable cation is bonded to the surface by O_{ib}...cation and O_h...cation ionic interactions, being the latter especially sensitive to the nature of the cations.

Adsorption of NP is mainly due to NO₂...cation and OH...O_b interactions, as well as some minor CH...O_b and O...O_b interactions. In absence of cation, NO₂ group is oriented opposed to the surface and does not intervene in the adsorption. Adsorption process causes an elevation of the cation over the basal oxygen surface and weakens the cation-surface interactions, which results in the change of the surface geometry towards a conformation more alike to the one observed in absence of cation. The O_h...cation interaction disappears or is dramatically weakened by the adsorption process. Variations in the adsorption energy are particularly related to the O_h...cation interaction, which is broken when the adsorption takes place. As a consequence, the adsorption is more energetically favored as weaker is the O_h...cation interaction in the isolated surface (thus, in the series $K^+ > Na^+ > Li^+$). In absence of cation, adsorption is an endoenergetic process, since the energy released in the NP...surface interactions does not compensate the energy needed to break the intramolecular hydrogen bond present in the isolated NP.

Acknowledgments

Authors are thankful to NUNIFER project (200630F0073 from 'Proyectos intramurales frontera del CSIC') and CGL2008-02850/BTE project from Spanish MICINN. D.M.S is thankful for a fellowship

from the NUNIFER project. D.M.S thanks N.S.S for her unconditional support. Authors thank the 'Centro de Servicios de Informática y Redes de Comunicaciones' (CSIRC), University of Granada, for providing the computing time. FJH a.m.d.g.

References

- [1] S.W. Bailey, Structure of Layer Silicates, in: G.W. Brindley, G. Brown (Eds.), Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, Mineralogical Society of America Monograph n.5, Mineralogical Society, London, 1980, pp. 1–123.
- [2] D.M. Moore, R.C. Reynolds Jr., X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University Press, 1989.
- [3] S. Charles, B.J. Teppen, H. Li, D.A. Laird, S.A. Boyd, Soil Sci. Soc. Am. J. 70 (2006) 1470.
- [4] M.G. Roberts, C.L. Rugh, H. Li, B.J. Teppen, S.A. Boyd, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 1641.
- [5] H. Li, B.J. Teppen, C.T. Johnston, S.A. Boyd, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 433.
- [6] H. Li, T.R. Pereira, B.J. Teppen, D.A. Laird, C.T. Johnston, S.A. Boyd, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 1251.
- [7] A. Pelmenchikov, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6886.
- [8] L. Gorb, J. Gu, D. Leszczynska, J. Leszczynski, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 5007.
- [9] L. Gorb, R. Lutychyn, Y. Zub, D. Leszczynska, J. Leszczynski, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 766 (2006) 151.
- [10] G. Dios-Cancela, L. Alfonso-Méndez, F.J. Huertas, E. Romero-Taboada, C.I. Sainz-Díaz, A. Hernández-Laguna, J. Col. Int. Sci. 222 (2000) 125.
- [11] A. Michalková, D. Tunega, L.T. Nagy, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 581 (2002) 37.
- [12] D. Tunega, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek, H. Lischka, Langmuir 18 (2002) 139.
- [13] C.-H. Yu, S.Q. Newton, M.A. Norman, L. Schäfer, D.M. Miller, Struct. Chem. 14 (2003) 175.
- [14] A. Michalkova, L. Gorb, O.A. Zhikol, J. Leszczynski, Int. J. Quantum Chem. 100 (2004) 818.
- [15] A. Michalkova, L. Gorb, M. Ilchenko, O.A. Zhikol, O.V. Shishkin, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 1918.
- [16] A. Michalkova, J. Martínez, O.A. Zhikol, L. Gorb, O.V. Shishkin, D. Leszczynska, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 21175.
- [17] T.L. Robinson, A. Michalkova, L. Gorb, J. Leszczynski, J. Mol. Struct. 844–845 (2007) 48.
- [18] D. Tunega, M.H. Gerzabek, G. Haberhauer, H. Lischka, Eur. J. Soil Sci. 58 (2007) 680.
- [19] V. Aggarwal, Y.-Y. Chien, B.J. Teppen, Eur. J. Soil Sci. 58 (2007) 945.
- [20] D. Muñoz-Santiburcio, J. Ortega-Castro, C.I. Sainz-Díaz, F.J. Huertas, A. Hernández-Laguna, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 912 (2009) 95.
- [21] M.J. Frisch et al., GAUSSIAN 03, GAUSSIAN, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [22] S.F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. 19 (1970) 553.
- [23] R.F. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, 1990.
- [24] R.F.W. Bader et al. (Eds.), AIMPACK: A Suite of Programs for the Theory of Atoms in Molecules, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, L8S 4M1.
- [25] K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 41 (2008) 653.
- [26] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751.
- [27] N. Hernández-Haro, J. Ortega-Castro, C. Pérez del Valle, D. Muñoz-Santiburcio, C.I. Sainz-Díaz, A. Hernández-Laguna (In preparation).
- [28] G.R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond, Oxford University Press, 1999.
- [29] U. Koch, P.L.A. Popelier, J. Phys. Chem. 99 (1995) 9747.
- [30] O.V. Shishkin, G.V. Palamarchuk, L. Gorb, J. Leszczynski, J. Phys. Chem B 110 (2006) 4413.
- [31] A.H. Pakiari, K. Eskandari, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 806 (2007) 1.
- [32] R.G.A. Bone, R.F.W. Bader, J. Phys. Chem. 100 (1996) 10892.
- [33] R. Bianchi, G. Gervasio, D. Maraballo, Inorg. Chem. 39 (2000) 2360.
- [34] E.A. Zhurova, A. Martin, A.A. Pinkerton, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 8741.
- [35] E.A. Zhurova, V.G. Tsirelson, A.I. Stash, A.A. Pinkerton, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 4574.

7.1.4.- Material complementario de la segunda publicación

7.1.4.1.- Estructuras detalladas de los modelos de superficie

Se presentan las estructuras optimizadas de los modelos empleados, no incluidas en la publicación.

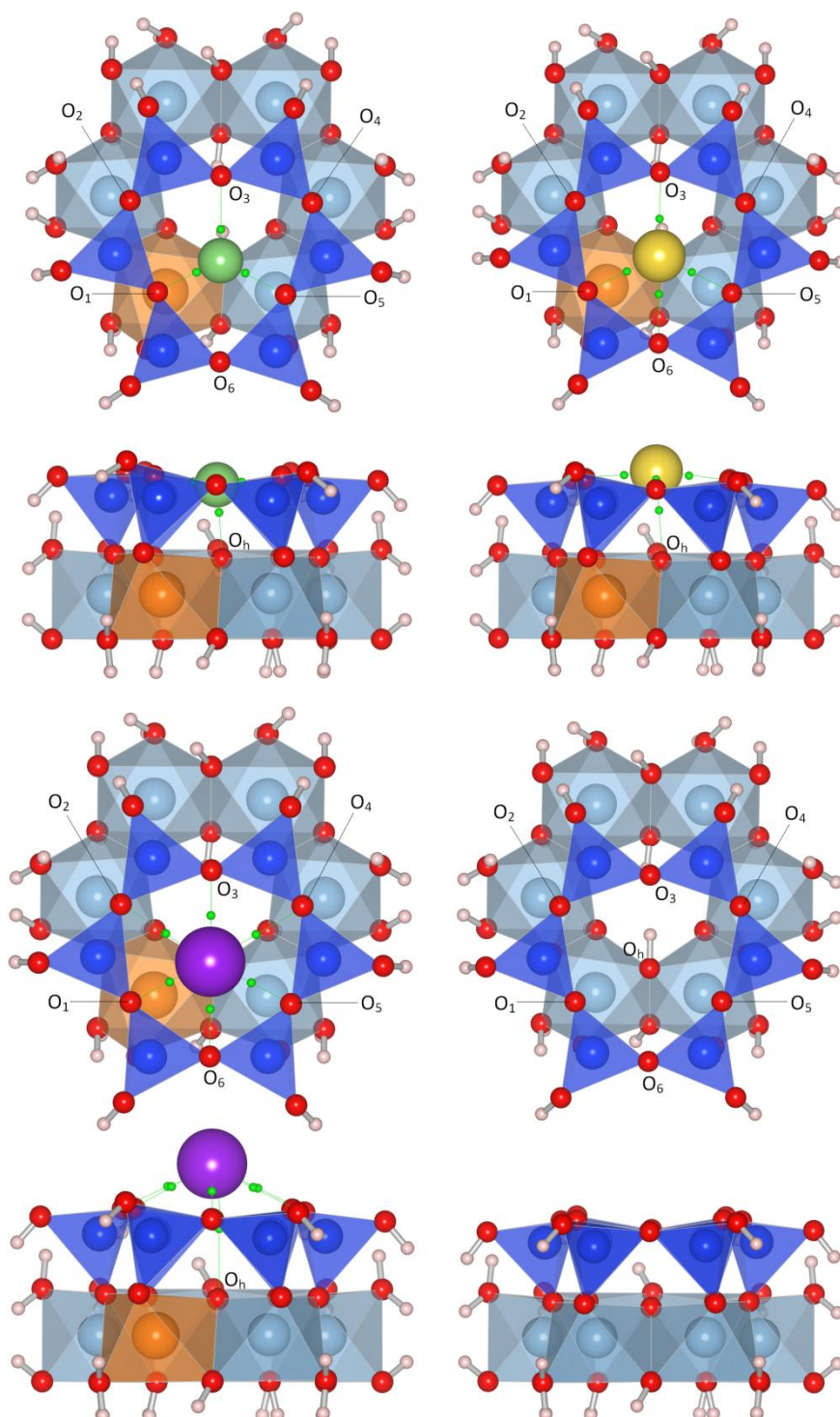


Figura 7.11: vistas en planta y alzado de los modelos empleados, con los cationes Li^+ (verde), Na^+ (amarillo), K^+ (violeta) y sin catión.

7.1.4.2.- Estructuras detalladas de los complejos de adsorción

Se incluyen las vistas en planta, alzado y perfil de los complejos de adsorción, para una mejor comprensión de los resultados.

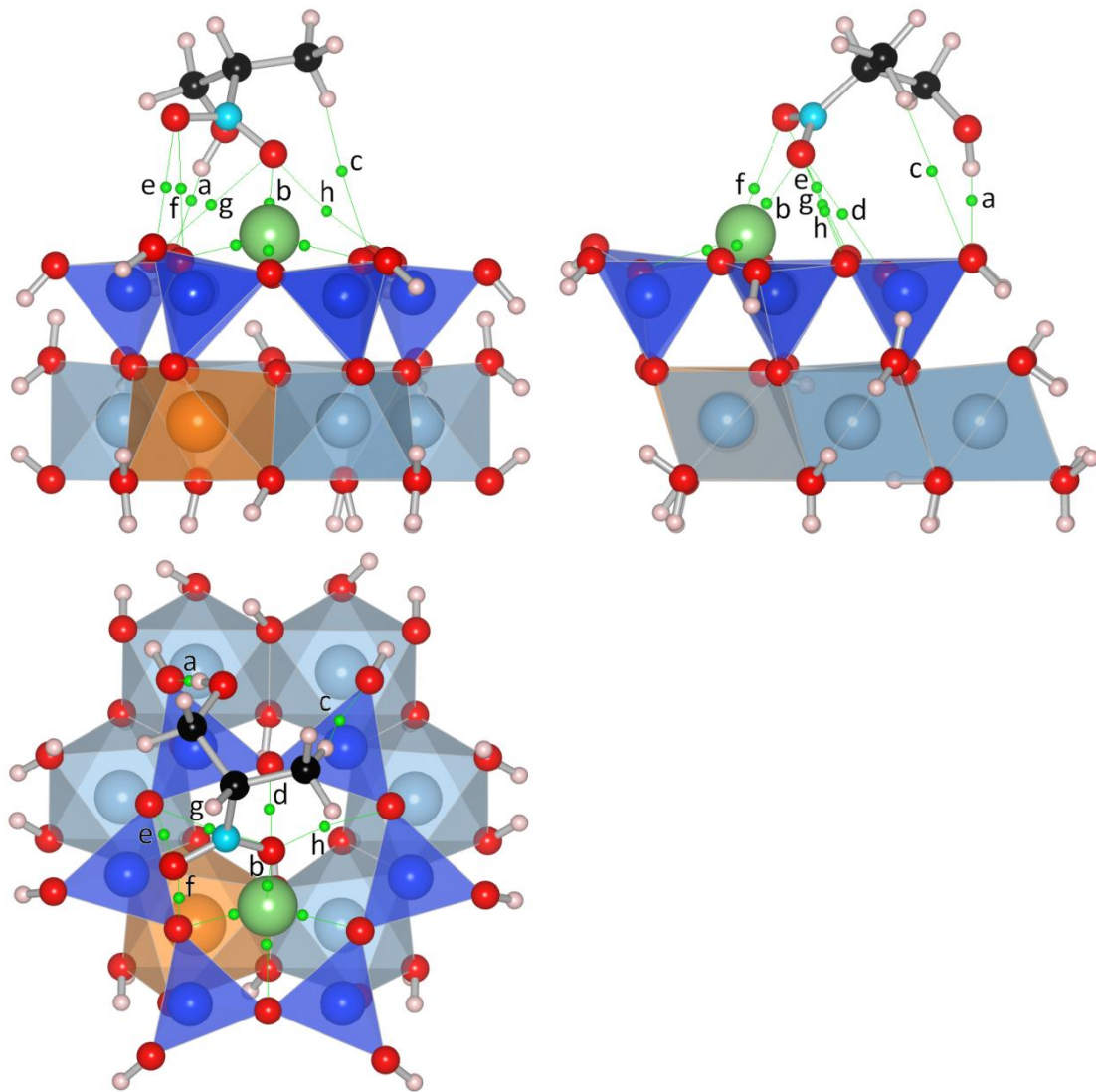


Figura 7.12: modelo con el catión Li^+ .

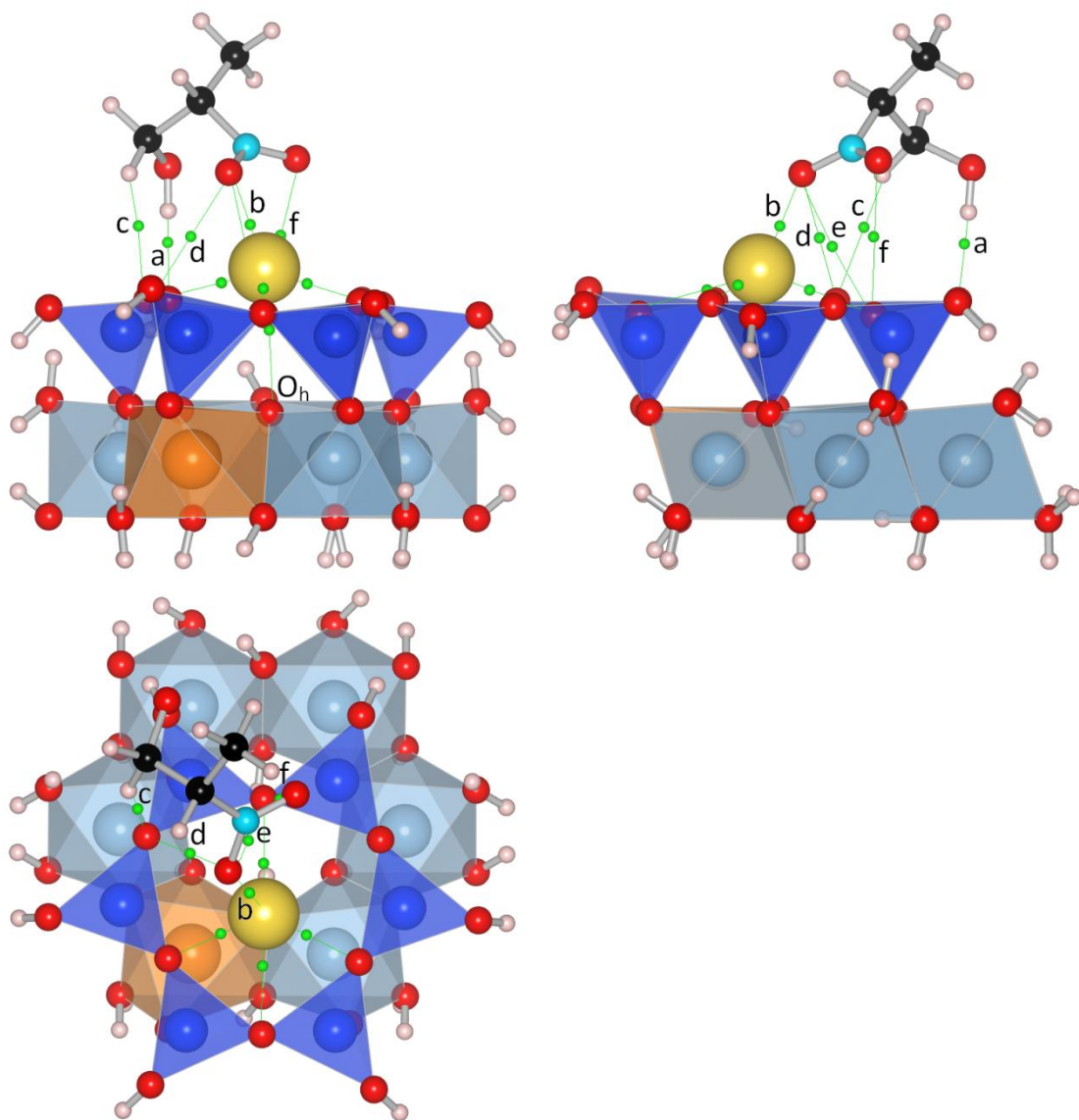


Figura 7.13: modelo con el catión Na^+ .

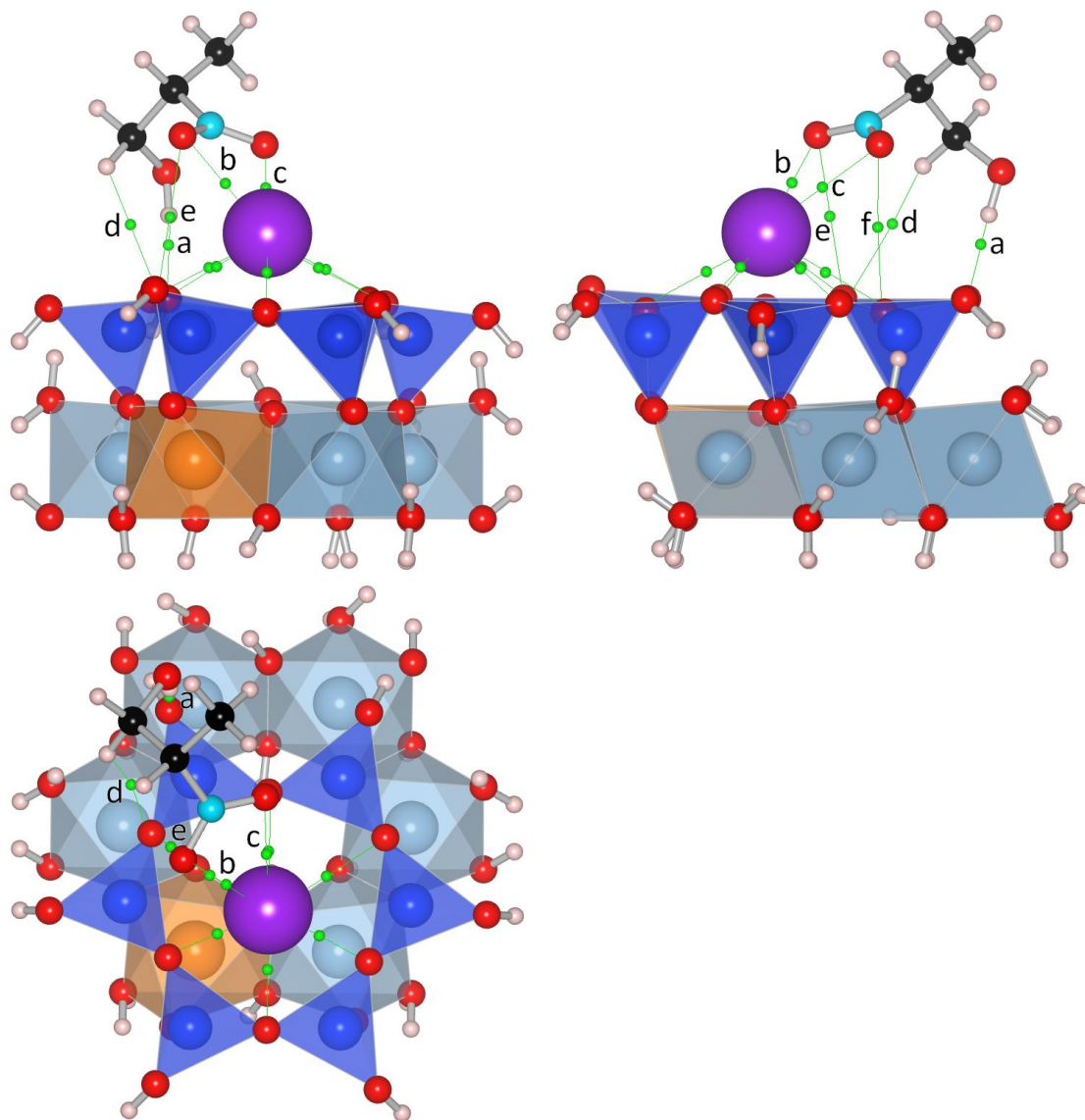


Figura 7.14: modelo con el catión K^+ .

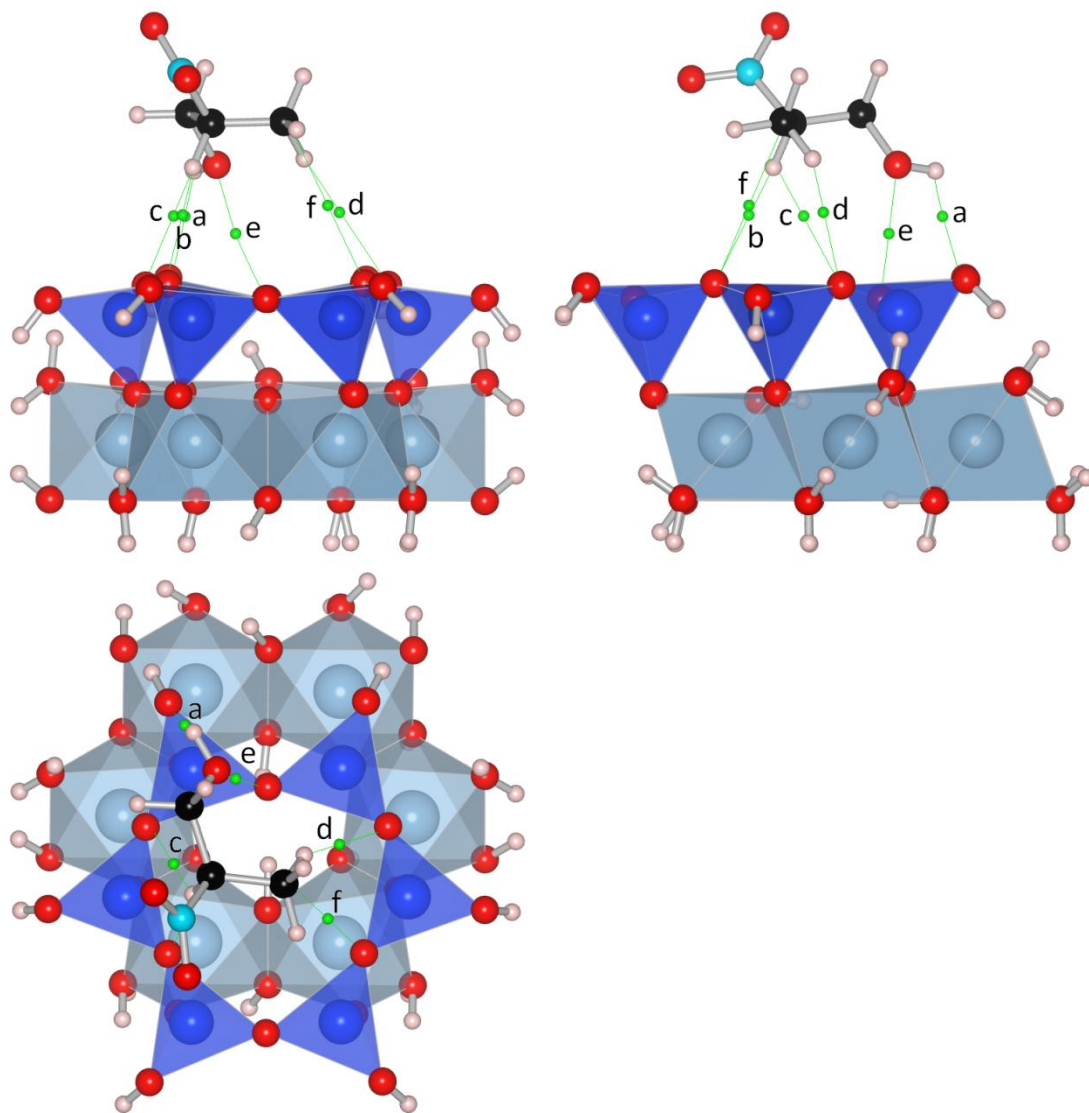


Figura 7.15: modelo sin catión intercambiable.

7.1.4.3.- Variación de la energía de adsorción

Como se comenta en la publicación, existe una relación casi lineal entre la energía de adsorción y el cambio en la densidad electrónica del BCP que caracteriza la interacción catión...O_h cuando se compara el modelo en ausencia de NP y con NP adsorbido (es decir, $\Delta\rho = \rho_{no\ ads} - \rho_{ads}$). Esta variación se ilustra gráficamente en la Fig. 7.16.

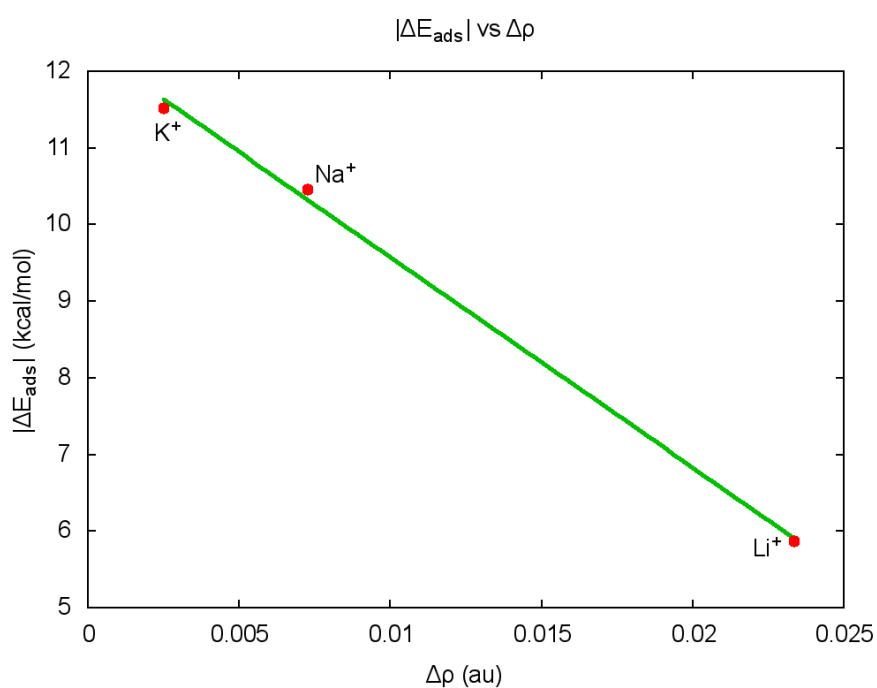


Figura 7.16: dependencia lineal de la energía de adsorción en valor absoluto frente a la variación de la densidad en el BCP que caracteriza la interacción catión...O_h.

7.2.- DINÁMICA MOLECULAR *ab initio* DE LA REACCIÓN DE DESHIDROXILACIÓN EN UN MODELO DE ESMECTITA

7.2.1.- Cálculos preliminares

7.2.1.1.- Elección del *cutoff*

Para poner en marcha un cálculo en el esquema GPW, una vez elegido el sistema de estudio (véase apartado “*Models and Methods*” en la publicación) hay que elegir la base de funciones gaussianas y el *cutoff* para la representación auxiliar de la densidad en ondas planas. En este caso se usó una base tipo DZVP (*double- ζ valence and polarization*), ya que TZVP hubiera sido demasiado exigente computacionalmente; mientras que para elegir el *cutoff* se recurrió al procedimiento habitual de representar energía frente a *cutoff* para un rango lo más amplio posible (Fig. 7.17).

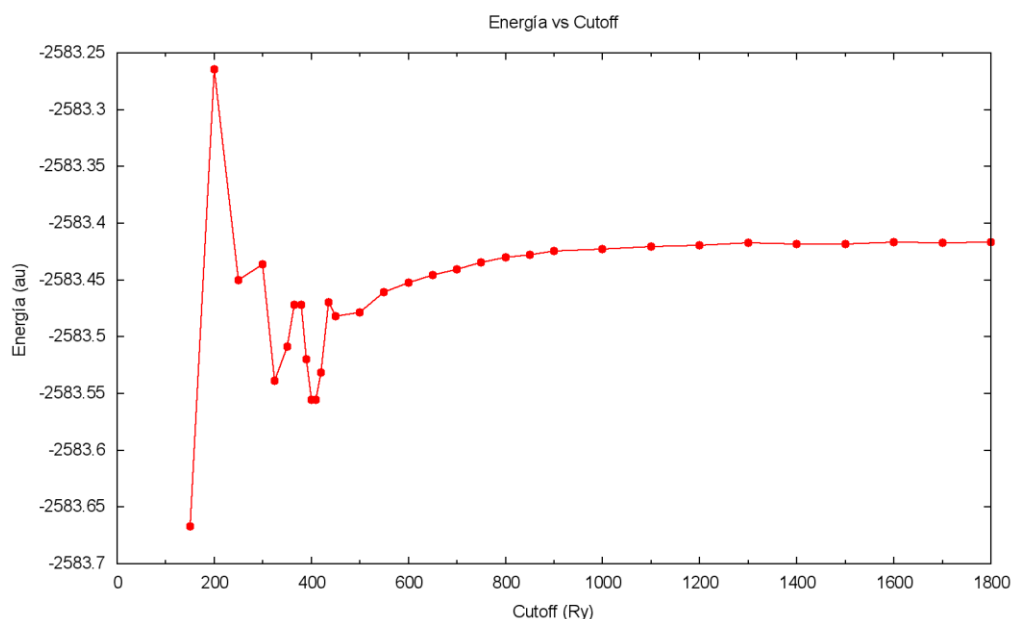


Fig. 7.17:

A la vista de los resultados, la celda (posiciones atómicas y parámetros de celdilla) fue optimizada con un *cutoff* de 400 Ry, que no siendo un valor especialmente bueno permitió una optimización en un tiempo razonable; y posteriormente se reoptimizaron las posiciones atómicas con un *cutoff* de 700 Ry, comprobando que la variación en las mismas era mínima. En todos los cálculos posteriores se empleó el *cutoff* de 700 Ry, puesto que un valor mayor supone un excesivo tiempo de cálculo.

7.2.1.2.- Elección del tamaño de paso

Una vez definidos los detalles de la descripción de la estructura electrónica, el siguiente paso para poner en marcha una simulación MD *ab initio* es definir el tamaño de paso (*timestep*) con el que irá evolucionando la simulación. Como se ha comentado, CP2K implementa el algoritmo *Velocity Verlet*, que suele proporcionar una buena conservación de la energía. Para decidir el tamaño de paso concreto, se realizan varias simulaciones en el colectivo NVE y se observa la conservación de la energía en cada caso (Fig. 7.18), así como el tiempo de cálculo (Fig. 7.19).

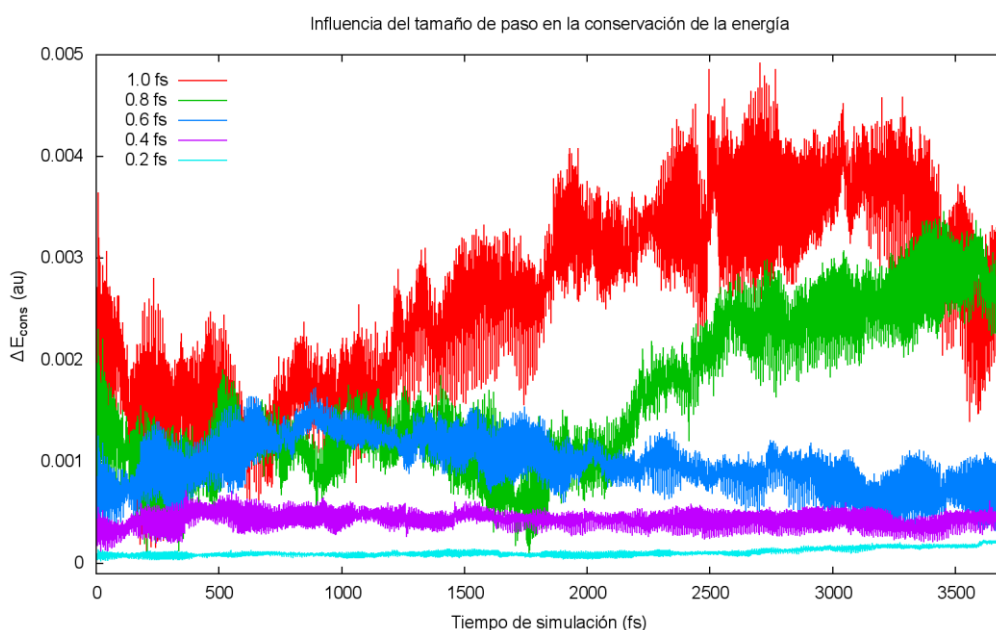


Fig. 7.18:

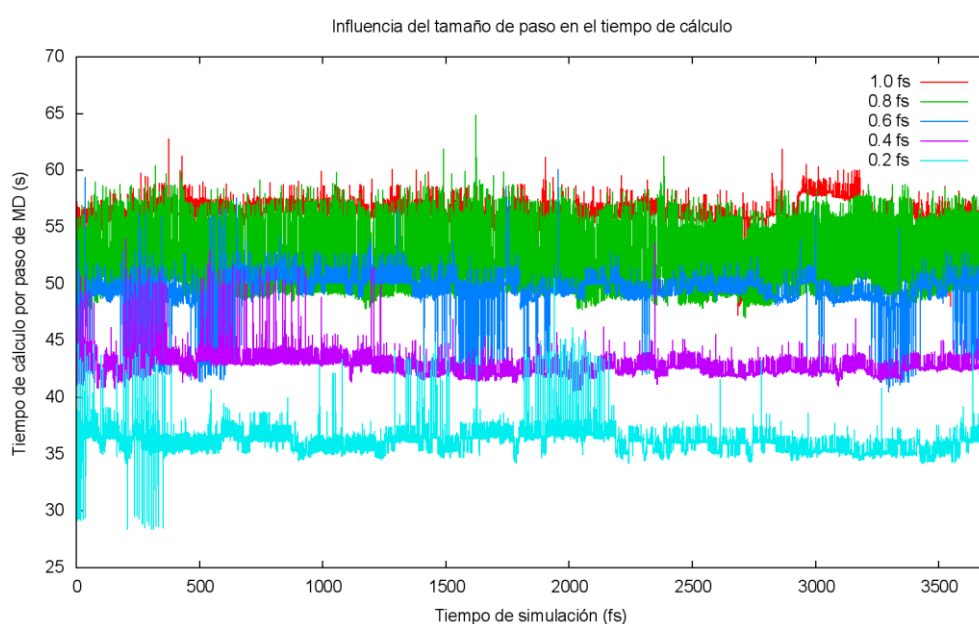


Fig. 7.19:

En este caso, tanto 0.2 fs como 0.4 fs dan una conservación de la energía aceptable. En cuanto al tiempo de computación, la media fue de 35.94 s/paso empleando 0.2 fs y 42.69 s/paso con 0.4 fs. Esto hace que una simulación con 0.2 fs no tarde 2 veces más que una con 0.4 fs, sino 1.68 veces más. Por tanto, se eligió como tamaño de paso 0.2 fs, ya que aportaba una excelente conservación de la energía con un coste no excesivamente elevado en cuanto al tiempo de computación.

7.2.1.3.- Elección del parámetro γ para la ecuación de Langevin

Para que las simulaciones tuvieran lugar a temperatura constante, se empleó la ecuación de Langevin (véase “Metodología”), para lo que era necesario elegir un valor apropiado del parámetro γ . En principio, la estadística final debe corresponderse con un muestreo NVT sea cual sea γ , lo que se traduce en que en nuestro caso la temperatura media debe ser $\langle T_k \rangle = 600\text{ K}$ y la varianza relativa de la temperatura instantánea debe ser (tomando $N = 168$, que son los átomos por supercelda)

$$\frac{\sigma_{T_k}^2}{\langle T_k \rangle_{NVT}^2} = \frac{2}{3N} = \frac{2}{3 \cdot 168} = 0.00397$$

independientemente del valor de γ elegido. La importancia en la elección de γ se debe a que éste controla el acoplamiento entre el sistema y el “baño térmico local”, de forma que la acción del termostato sobre el sistema será mayor cuanto mayor sea γ . Esto se traduce en que un valor alto de γ permite alcanzar más rápidamente esos valores ideales de la temperatura media y de la varianza relativa, pero a la vez el baño interfiere más en la transferencia de momento entre las partículas del sistema. Por lo tanto, lo ideal es elegir el valor de γ más bajo posible que a la vez permita un control eficaz de la temperatura.

Para comprobar el efecto que tiene γ sobre el comportamiento térmico del sistema, se preparó un sistema equilibrándolo a 600 K durante 6 ps con un valor de prueba $\gamma = 0.001\text{ fs}^{-1}$, y partiendo del sistema en ese estado concreto se realizaron 5 simulaciones a 600 K con diferentes valores de γ . Éstas se prolongaron durante 3.8 ps y se observó la evolución de la temperatura instantánea o cinética T_k , la temperatura media $\langle T_k \rangle$ y la varianza relativa de ésta, $\sigma_{T_k}^2 / \langle T_k \rangle_{NVT}^2$ (Figs 7.20 - 7.22).

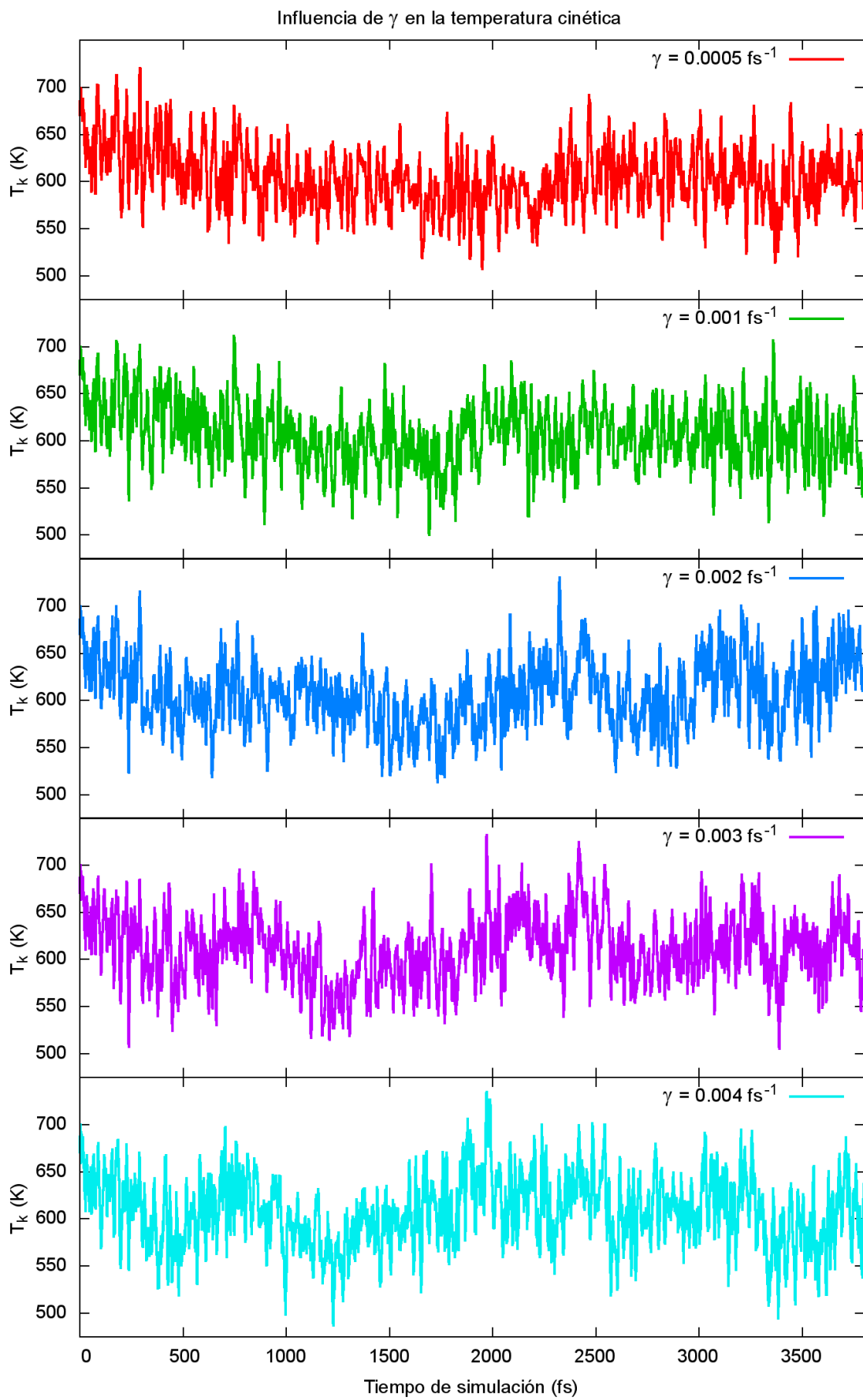


Figura 7.20: Temperatura cinética en las diferentes simulaciones MD estándar con diferentes γ .

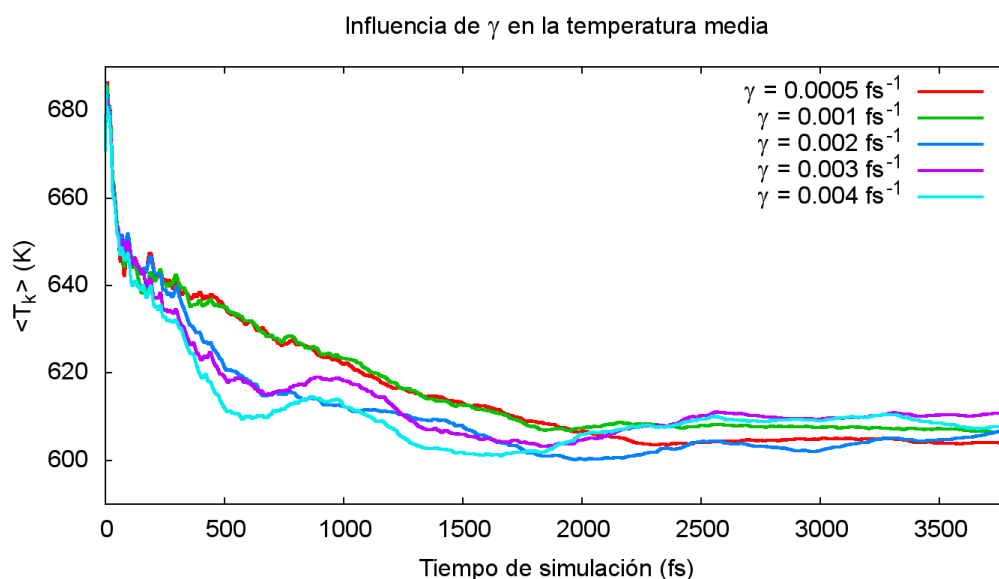


Figura 7.21: Temperatura media en las diferentes simulaciones. Aunque todas tienden a estabilizarse alrededor de 600 K, la estabilización es más rápida cuanto mayor es γ .

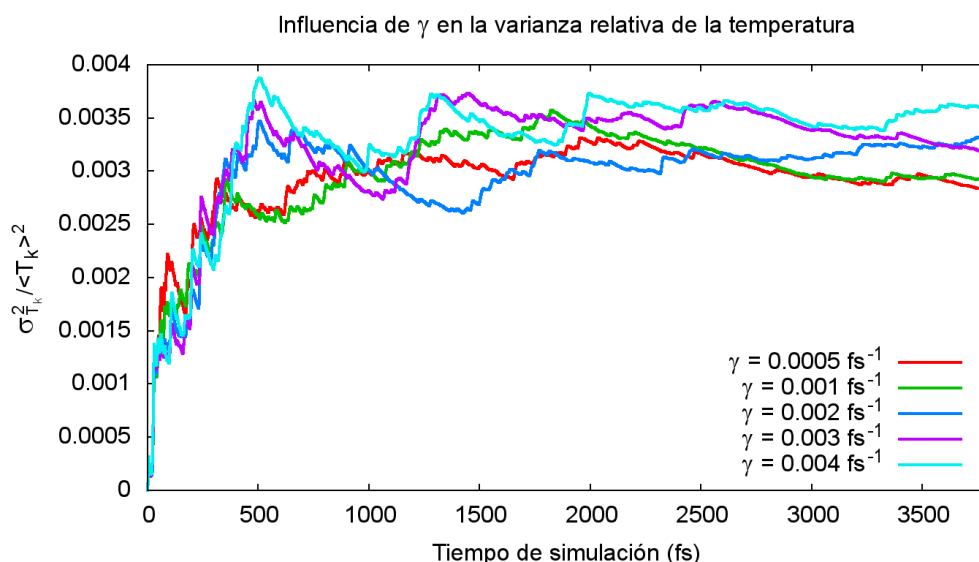


Figura 7.22: Varianza relativa en las diferentes simulaciones. Aunque todas tienden a alcanzar el valor de 0.00397, la tendencia es más rápida cuanto mayor es γ .

En efecto, en las figuras 7.20-7.22 se observa que con mayores valores de γ se consigue una estabilización más rápida del sistema. El valor de $\gamma = 0.001 \text{ fs}^{-1}$ proporciona unos resultados lo bastante buenos como para no tener que emplear valores más altos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que durante las simulaciones de Metadinámica tanto las oscilaciones de la temperatura como la temperatura media pueden aumentar (especialmente si las Gaussianas se depositan a un ritmo elevado), de forma que es posible que en algún caso haya que elegir un mayor γ con objeto de mantener la temperatura más controlada.

7.2.1.4.- Elección de los parámetros para las Metadinámicas

Una vez equilibrado el sistema a la temperatura de interés, hay que elegir los parámetros que definirán las simulaciones de Metadinámica. Éstos son: las variables colectivas con las que describir el proceso de interés (distancias interatómicas, ángulos de enlace, números de coordinación...), el ritmo de deposición de las gaussianas que conformarán el potencial histórico-dependiente, y la altura y anchura de éstas.

Para ello, es conveniente realizar una simulación MD estándar para observar el comportamiento de las diferentes variables colectivas que podrán ser empleadas. Si el sistema se encuentra en un mínimo de la superficie de energía libre, esas variables presentarán ciertas oscilaciones en torno a unos valores de equilibrio, y la anchura de las gaussianas que conformarán el potencial histórico-dependiente se elegirá en base a la amplitud de dichas oscilaciones. En el caso que nos ocupa, en primer lugar se consideraron como CV las distancias $H-O_i$ y $H-O_{cr}$ para la simulación del mecanismo *cross* y $H-O_i$ y $H-O_{os}$ para el *on-site* (ver Figura 2 en la publicación). Su comportamiento se muestra en la Figura 7.23.

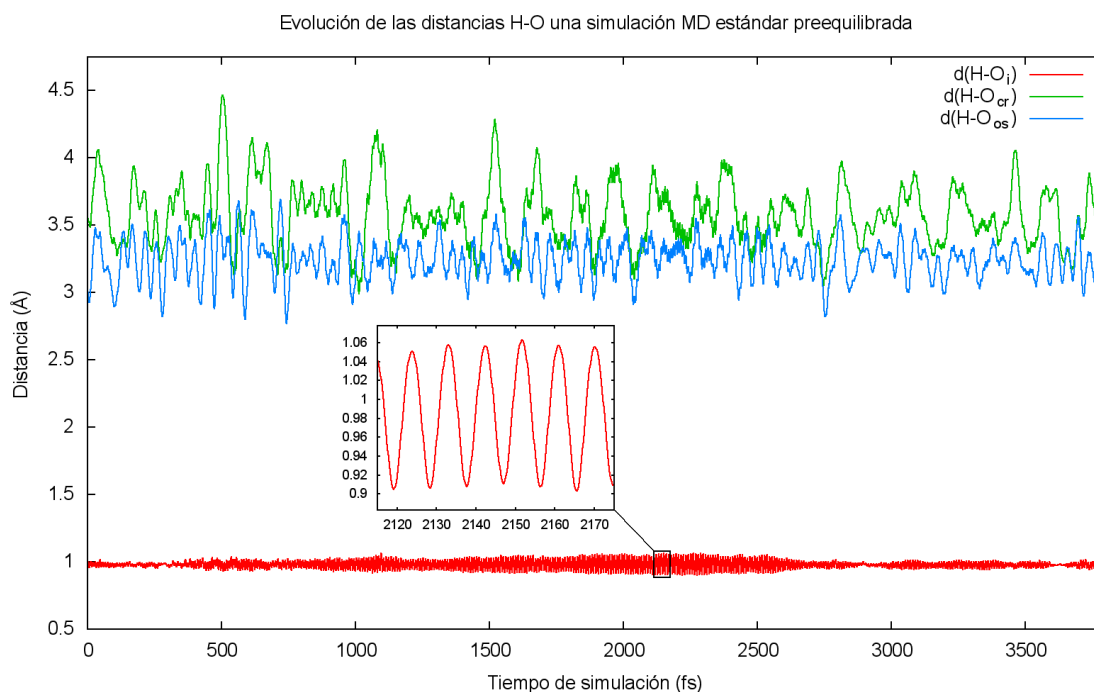


Figura 7.23: Evolución de las distancias $H-O_i$, $H-O_{cr}$ y $H-O_{os}$ en una simulación MD estándar (previamente equilibrada a 600 K durante 6 ps). En la ampliación se muestran las oscilaciones de *stretching* del enlace $H-O_i$.

Se recomienda elegir la anchura para cada CV del orden de la mitad de la oscilación de dicha CV en una simulación MD estándar.^{89b} Sin embargo, en este trabajo se optó por definir las gaussianas de forma que tuvieran simetría radial (es decir, con la misma anchura para ambas CV) para condicionar el resultado de la simulación lo menos posible a la elección de los parámetros y evitar “privilegiar” la exploración de la FES con respecto a cualquiera de las CV. En este caso, la anchura máxima está limitada por las oscilaciones típicas de la distancia H-O_i, que son del orden de 0.15 Å como máximo. Sin embargo, elegir una anchura de 0.075 Å hubiera sido muy ineficiente, ya que las oscilaciones de las distancias H-O_{cr} y H-O_{os} son mucho mayores y es previsible que la exploración de la superficie de energía libre requiriese un tiempo de simulación excesivamente largo. Por lo tanto, se eligió una anchura de 0.2 Bohr (0.1058 Å), ligeramente superior a lo recomendado pero que permite un cálculo más eficiente.

Una alternativa a las CV de distancias son los números de coordinación. Podemos obtener la evolución de éstos en una MD estándar a partir del mismo cálculo anterior, empleando la definición de número de coordinación: $CN(O-H) = \frac{1-(R_{OH}/R_0)^n}{1-(R_{OH}/R_0)^m}$. Usando los exponentes habituales $n = 6$, $m = 12$ y tomando $R_0 = 3.6$ bohr (1.9 Å) la evolución de los CN es la descrita en la Figura 7.24.

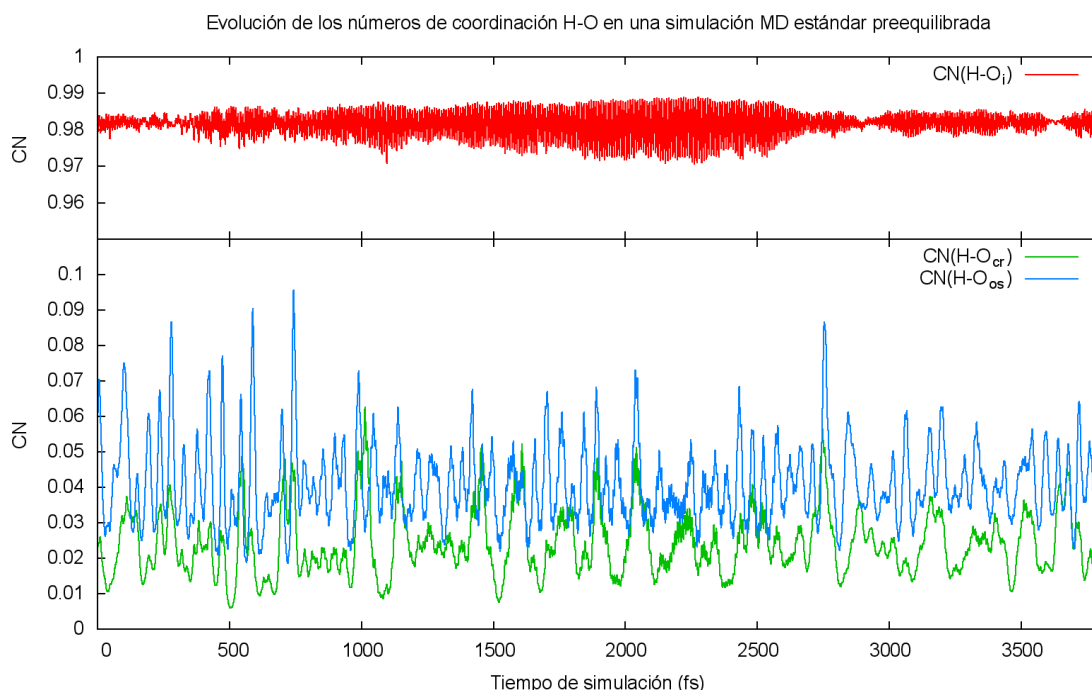


Figura 7.24: evolución de los números de coordinación CN(H-O_i), CN(H-O_{cr}) y CN(H-O_{os}) en una simulación MD estándar (previamente equilibrada a 600 K durante 6 ps).

Al igual que en el caso de las distancias interatómicas, las oscilaciones más pequeñas son las del CN(H-O_i), del orden de 0.02, por lo que la anchura de gaussiana recomendable es 0.01.

En cuanto al tiempo de deposición entre gaussianas (τ_G) y la altura de éstas (W), está demostrado que una mayor ratio W/τ_G implica un mayor error en la reconstrucción de la FES.^{89b} Sin embargo, tanto un ritmo de deposición muy lento como una altura de gaussiana muy baja implicarán un mayor tiempo de simulación, por lo que hay que tener en cuenta la previsible profundidad del pozo de la superficie de energía libre del que se desea escapar. En el caso de la reacción de deshidroxilación, los estudios previos en pirofilita apuntan a una energía libre de activación superior a 38 kcal/mol a 900 K, por lo que parece razonable elegir una altura de 0.0015 au (0.9413 kcal/mol) y un ritmo de deposición de una gaussiana cada 10 fs. Por otra parte, se recomienda que el ritmo de deposición de gaussianas sea tal que el sistema pueda relajarse apropiadamente entre cada deposición de gaussianas sucesivas, con lo que τ_G está condicionado por el modo más rápido del sistema. En este caso éste es el *stretching* del enlace H-O_i, que tarda del orden de 10 fs en completar un ciclo (fig. 7.23), de forma que la elección de $\tau_G = 10$ fs está en el límite de lo que se considera aceptable. Esta elección era prácticamente obligada, ya que cuando se trata de salvar diferencias de energía libre empleando Metadinámica con cálculos *ab initio*, se hace necesario usar parámetros al límite de lo aceptable para que el tiempo total de simulación de la Metadinámica sea asequible.

7.2.2.- Publicación: Dinámica Molecular *ab initio* de la reacción de deshidroxilación en un modelo de esmectita

Se diseñó un modelo periódico de esmectita con el que se realizaron diversas simulaciones de MD *ab initio* para estudiar los posibles mecanismos del primer paso de la reacción de deshidroxilación. Para acelerar la reacción y explorar la superficie de energía libre del sistema se empleó la técnica de la Metadinámica. Se consiguió simular la reacción por los dos mecanismos propuestos en la literatura, *cross* y *on-site*, siendo el *cross* el más favorable energéticamente. Se halló que el mecanismo *cross* tiene lugar en dos pasos, y que durante el primer paso aparece una distorsión estructural consistente en la rotura de un enlace basal Si-O, de forma que el Si se coordina con el O que sufre la pérdida del protón. Esta distorsión es necesaria para que se establezca el intermedio de reacción, en el que el hidrógeno está coordinado con un O apical, y se mantiene a lo largo de toda la reacción. Por otra parte, el mecanismo *on-site* tiene lugar en un solo paso y en él no se observan distorsiones permanentes de la estructura.

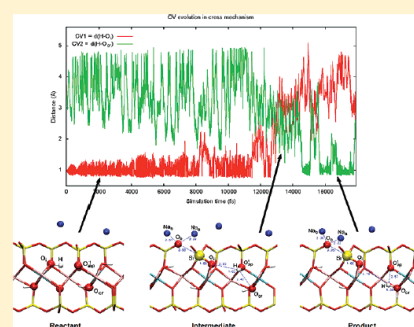
El estudio ha sido publicado en la revista *Journal of Physical Chemistry C*, con la referencia:

D. Muñoz-Santiburcio, M. Kosa, A. Hernández-Laguna, C.I. Sainz-Díaz and M. Parrinello, "Ab initio Molecular Dynamics study of the dehydroxylation reaction in a smectite model", *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 12203-12211 (Published online: 14 May 2012). doi:10.1021/jp301366r.

Ab Initio Molecular Dynamics Study of the Dehydroxylation Reaction in a Smectite Model

D. Muñoz-Santiburcio,[†] M. Kosa,^{‡,§} A. Hernández-Laguna,^{*,†} C. I. Sainz-Díaz,[†] and M. Parrinello[‡][†]Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR), Avda. de las Palmeras 4, 18100 Armilla, Granada, Spain[‡]Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zürich, USI-Campus, Via G. Buffi 13, 6900 Lugano, Switzerland

ABSTRACT: We have studied the dehydroxylation reaction in a smectite model, with the purpose of determining the influence of the octahedral layer composition and the possible role of the interlayer cations. Employing ab initio molecular dynamics and with the help of metadynamics for accelerating the reaction, we study the two possible mechanisms for the formation of the first water molecule. In the first mechanism, the migration of the proton across the octahedral vacancy takes place by means of a stable intermediate in which the proton is coordinated with an apical oxygen. The formation of this intermediate is not possible without a local deformation of the tetrahedral sheet, in which a Si–O basal bond is broken so that the Si coordinates with the O that releases the H, stabilizing its residual charge. In turn, the basal oxygen that loses the Si is stabilized by the nearest interlayer Na atoms. This tetrahedral deformation is permanent at this step of the reaction. In the second mechanism the proton migrates to the neighboring OH group in the same octahedral units. This takes place without reaction intermediates and it does not imply any permanent distortion in the structure, though it is observed that the environment of a tetrahedral Si spontaneously fluctuates between a tetrahedral and a ditrigonal bipyramidal arrangement.



INTRODUCTION

The high temperature transformations of phyllosilicates play an important role in ceramic technology, in the design of new materials, in chemical and nuclear waste management, as well as in many geological processes such as earthquakes and vulcanism. Of special relevance is dehydroxylation, which has been linked to the phenomenology of diverse sediments overpressurization, to petroleum diffusion, to the smectite-illite transition, and to the rheology of sediments in the subduction zones.^{1,2}

Phyllosilicates are mainly composed of two structural units: SiO₄ tetrahedra and MO₆ octahedra, where M = Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, and Fe²⁺. The SiO₄ tetrahedra are linked and arranged in hexagons, forming the so-called tetrahedral or T-sheet. The MO₆ octahedra are edge linked, forming the octahedral or O-sheet, and one distinguishes between the trioctahedral and the dioctahedral series. In the former all octahedral sites are occupied by divalent cations (mainly Mg²⁺ or/and Fe²⁺), whereas in the latter one out of three octahedra is left empty while the other two are occupied by trivalent cations (mainly Al³⁺ and Fe³⁺). T- and O-sheets are linked by sharing a plane of oxygens, called apical oxygens (O_{ap}). Nonapical oxygens of the O-sheet form hydroxyl groups, which can be located at the opposite sides of the octahedral vacancy or in the same side (trans-vacant and cis-vacant configurations, respectively). The T- and O-sheets can be associated in TO or TOT units, which are stacked along the *c* crystallographic axis leaving an interlayer space. TO and TOT phyllosilicates are also referred to as 1:1 and 2:1 phyllosilicates, respectively. Isomorphic cation

substitutions are possible: for instance, in the dioctahedral series, Al³⁺ in the O-sheet can be substituted mainly by Mg²⁺, Fe³⁺ or Fe²⁺; or Si⁴⁺ in the T-sheet can be substituted mainly by Al³⁺ or Fe³⁺. When isomorphic substitutions do not balance the charge of the coordination atoms in T- and/or O-sheets, charge is balanced by interlayer cations. The nature of these cations and the isomorphic substitutions determine the different mineralogical species of phyllosilicates.

The dehydroxylation proceeds via the reaction of two neighboring structural hydroxyl groups to form one water molecule from a half unit cell leaving a residual oxygen behind (Figure 1). A puzzling feature of dioctahedral 2:1 phyllosilicates dehydroxylation is that it occurs in a continuous fashion over a broad range of temperature ranging from 400 to 900 °C.^{3,4}

Nuclear magnetic resonance (NMR),⁵ powder X-ray diffraction,⁶ and infrared spectroscopy⁷ have shown that pyrophyllite in its dehydroxylate form consists of five-coordinate, distorted, trigonal bipyramidal AlO₅ units in the octahedral sheet, sandwiched between two distorted but still intact tetrahedral SiO₄ sheets. After the water molecule formation, the residual oxygen position lies midway between the two penta-coordinated Al atoms. Although this final structure is well established, it is not yet clear why dehydroxylation takes place over a wide range of temperatures.^{8–10} Some authors try to explain this behavior on the

Received: February 10, 2012

Revised: May 4, 2012

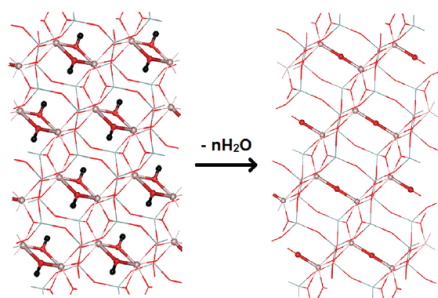


Figure 1. Dehydroxylation reaction in a dioctahedral phyllosilicate (in this picture, H atoms in black, O atoms in red, and octahedral cations in pink).

basis of the Al–OH bond strength.^{11–13} In this picture, after the formation and release of the first water molecule, the negative charge on the residual oxygen has an attractive effect over the octahedral cations, which in turn causes the strengthening of the remaining Al–OH bonds. Therefore, higher temperatures would be needed for the successive water release until complete dehydroxylation. On the other hand, other authors propose that the reaction is in fact homogeneous and the wide temperature range is due to the particle size and the kinetics inside the crystal domain.^{8,9}

Two possible reaction mechanisms have been proposed. In one of them, the reaction takes place between two adjacent hydroxyl groups in an octahedral cation pair;^{11,12} in the other one, the water formation takes place across the octahedral vacancy between the hydroxyl groups that are oriented toward the vacancy.¹⁴ Infrared spectroscopic studies of this process between 200 and 1500 °C revealed the formation of an intermediate during the dehydroxylation of pyrophyllite (the signal of OH species was observed at 3690 and 3702 cm⁻¹), but no structure was proposed for this intermediate.⁷ Previous rehydroxylation studies reported that an intermediate should be formed during the rehydroxylation of the dehydroxylate pyrophyllite, but its structure was also unknown.¹⁵ Recently by means of quantum mechanical calculations,¹⁶ a semi-dehydroxylate derivative structure with properties in agreement with the spectroscopic studies of Wang et al.⁷ has been proposed.

However, more theoretical work is needed to fully understand all the details of the underlying molecular processes. In the last years, steps have been taken in this direction.¹⁷ Density functional theory (DFT) based studies have been recently applied to the dehydroxylation process^{16,18} by using periodic crystal models. Different mechanisms and intermediates have been computationally proposed^{19–21} suggesting that a sequence of dehydroxylation-rehydroxylation steps can justify the wide range of temperatures over which this reaction takes place; however, the model used was rather idealized. Here we take another step forward toward a realistic description of the system by modeling a phyllosilicate with cationic octahedral substitutions. These substitutions are important since they are known to have an effect on the thermal stability of the hydroxyl groups.^{15,22} One of the aims of this work is to study the effect of the octahedral substitution of Mg²⁺ (thus, modeling a mineral belonging to the smectite family). By using advanced sampling techniques such as metadynamics, we find that the formation of the first water molecule is possible via the two pathways described above. However, we discover rather

surprising that the reaction between the hydroxyls facing the octahedral vacancy involves a distortion of a tetrahedral Si. This is made possible by the help of the interlayer cations and the different composition of the octahedral sites. Such mechanism is not possible in the pyrophyllite simpler system studied by Molina-Montes et al.¹⁹

MODELS AND METHODS

In nature, smectites show a simplified general formula Al_{4-x}Mg_x(Si_{8-y}Al_y)O₂₀(OH)₄Na_{x+y}, with 1.2 ≥ x + y ≥ 0.4, where y ≪ x. However, in order to study computationally the effect of Mg²⁺ substitution in the O-sheet on the dehydroxylation reaction and to have a suitable symmetry in our model, the mineral formula per unit cell of our ideal smectite model was Mg₂Al₂Si₈O₂₀(OH)₄Na₂. We took the initial crystal structure from the electron diffraction experiments.²³ All of the calculations were carried out in a 2 × 2 × 1 supercell. In previous similar works in pyrophyllite only 2 × 1 × 1 or 1 × 1 × 1 cells were used.^{19–21} Octahedral cations Al³⁺ and Mg²⁺ were placed alternatively, in such a way that any adjacent pair of octahedra possessed an Al³⁺ and a Mg²⁺. This cation arrangement was determined as the most stable one in previous works.²⁴ Hydroxyl groups were placed in the trans-vacant position.

We performed first-principle calculations using DFT with the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional,²⁵ within the framework of the hybrid Gaussian-plane waves scheme (GPW) developed by Lippert et al.,²⁶ as implemented in the QuickStep module of the CP2K suite of programs.^{27–29} The Goedecker–Tetter–Hutter pseudopotentials were employed.^{30,31} The Gaussian functions basis set was of a DZVP quality,³² and the energy cutoff for the expansion of the electron density in the auxiliary plane-wave representation was set up at 400 Ry for the 0 K optimization of the cell parameters and 700 Ry for the rest of calculations. With the CP2K code we performed static calculations at 0 K as well as Born–Oppenheimer molecular dynamics (MD) simulations. The MD were performed in the NVT ensemble using a Langevin thermostat³³ (the gamma parameter was set as 0.001 fs⁻¹ and the temperature at 600 K), with a time step of 0.2 fs. Metadynamics was employed for observing the reaction and mapping the free energy surface (FES).^{34,35}

During metadynamics the thermostat was not able to fully compensate for the energy deposited by the Gaussians. Nevertheless after a transient time a stationary state was reached in which *T* settled to 700 K, a value different from the preestablished one of 600 K. Reducing the Gaussian size and deposition rate could have eliminated this phenomenon, but the computational cost of ab initio calculations obliged us to force slightly the simulation parameters to expedite the calculation. However, the reliability of the transition paths discovered was extensively checked by a number of auxiliary calculations which included committer analysis. Of course, in the absence of Gaussians deposition the Langevin thermostat did work properly and the observed temperature was the set one.

The reaction involves a proton migration from one oxygen (O_i) to another and can occur via two different mechanisms. Throughout the rest of the paper, we will refer to the migrating proton just as H since the rest of the hydrogens will not be discussed. As in previous work^{19–21} we name “cross” the mechanism of migration to the O across the octahedral vacancy

(O_{cr}) and “on-site” the migration to the contiguous O in the same octahedral cation pair (O_{os}) (Figure 2).

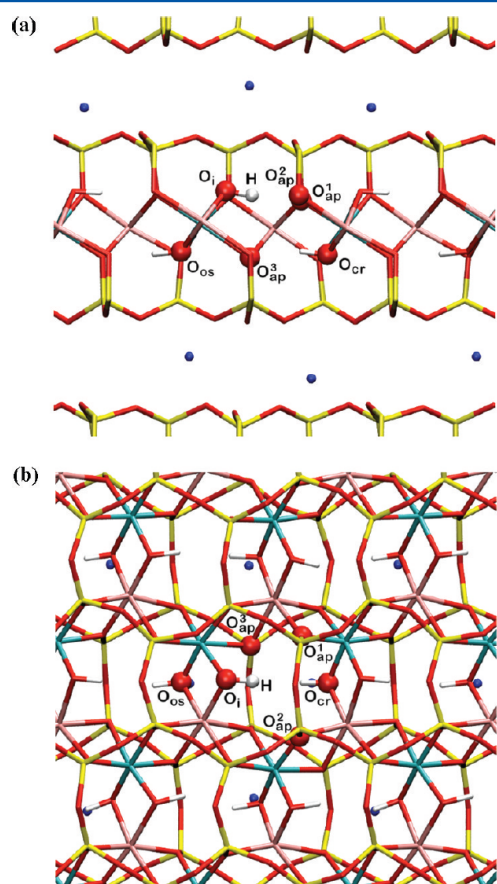


Figure 2. Smectite model employed (PBC conditions applied) with the relevant atom labels. (a) Section parallel to (010). (b) View parallel to (001). Color code: H in white, O in red, Si in yellow, Al in cyan, Mg in pink, Na in blue.

For each mechanism we perform different metadynamics simulations taking different sets of collective variables (CV):

- To study the cross mechanism we employed two CVs: the distance $H-O_i$ (CV1) and the distance $H-O_{cr}$ (CV2). The Gaussians used to build the history-dependent potential had a width of 0.2 bohr and height of 0.0015 au and were added every 50 MD steps (10 fs); in addition quadratic walls with $k = 0.10$ au were placed at 8.5 bohr for both CVs. While these CVs are able to successfully model the whole cross mechanism, we performed an additional metadynamics simulation in which we model only the second step of the reaction with the aim of reassuring the reliability of the second transition state (see the details in the Cross Mechanism Simulation section), in which CV1 and CV2 were chosen to be $H-O_{ap}^1$ and $H-O_{cr}$ while the rest of parameters were chosen as before.
- We performed two simulations for the on-site mechanism: in the first one, CV1 and CV2 were the distances $H-O_i$ and $H-O_{os}$ respectively, with the same Gaussian

parameters as in the cross simulation. In the second one we took $H-O_i$ and $H-O_{os}$ coordination numbers (with the usual definition $CN(A-B) = 1/N_A \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} [1 - (R_{ij}/R_0)^6]/[1 - (R_{ij}/R_0)^{12}]$, with $R_0 = 3.6$ bohr. Gaussians with width of 0.01 and height of 0.0015 au were added every 25 MD steps (5 fs). In this last case, we had changed the Langevin gamma parameter to 0.002 fs^{-1} to stabilize the temperature.

For the most interesting structures we calculated maximally localized Wannier functions (WF),^{36–38} setting a spread converge threshold of 10^{-4} \AA^2 .

RESULTS AND DISCUSSION

Model Optimization. The atomic positions and cell parameters of the supercell were optimized at 0 K, obtaining $a = 10.48 \text{ \AA}$, $b = 18.07 \text{ \AA}$, $c = 10.11 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.34^\circ$, $\beta = 102.51^\circ$, and $\gamma = 89.94^\circ$. These cell parameters agree with the experimental values in similar minerals.²³ After that, the atomic positions were reoptimized with a higher energy cutoff. A model of the partially dehydroxylate product with one water molecule formed was designed and optimized in a similar way, finding negligible differences in the cell parameters, thus this justifies the use of constant cell parameters in the simulation of the first dehydroxylation step. This is also supported by experimental studies in similar minerals^{6,11} in which even full dehydroxylation at temperatures below 1000 K proceeds with small change of the cell parameters. From the optimized reactant structure, a regular MD run at 600 K was launched and the system was equilibrated for 6 ps.

Cross Mechanism Simulation. Starting from the equilibrated state, the metadynamics algorithm was switched on and the reaction was successfully observed. The migration of the proton does not happen directly, but in two steps mediated by the apical oxygens, similarly to one of the mechanisms previously observed in pyrophyllite.¹⁹

The CVs evolution is shown in Figure 3. At the beginning of the simulation, CV1 shows small fluctuations due to the stretching of the $H-O_i$ bond, whereas CV2 shows bigger fluctuations due to the bending out of plane vibration of the $H-O_i$ bond, which moves the H away from O_{cr} . The first observed phenomenon is the alternating breaking/forming of the $H-O_i$ bond with the subsequent protonation/deprotonations of the surrounding apical oxygens (O_{ap}^1 , O_{ap}^2 and O_{ap}^3 , see Figures 2 and 3). The configuration in which the proton is coordinated with the O_{ap}^1 apical oxygen (Figure 4) is a reaction intermediate that is consistent with experimental evidence of silanol groups formation in the dehydroxylation of phyllosilicates.³⁹ We checked its stability in a regular MD run at 600 K for 5 ps, and also a static optimization at 0 K confirmed that this structure is a local minimum. In this first step, the formation of the intermediate is accompanied by a local deformation of the T-sheet: the Si nearest to O_i changes its position, forming a $Si-O_i$ bond and breaking a basal $O-Si$ bond (Figure 5). This basal O (from now on O_b) seems to be stabilized by the closest interlayer Na atoms (Figure 5). The $Si-O_i$ bond distance is around 1.65 \AA , in the typical range for $Si-O$ bonds in phyllosilicates.

The second step of the reaction is the formation of the water molecule with the migration of the proton from O_{ap}^1 to O_{cr} , after which the product retains a tetrahedral distortion for the duration of the metadynamics run. During the metadynamics run it is observed some momentary deprotonation/protonation

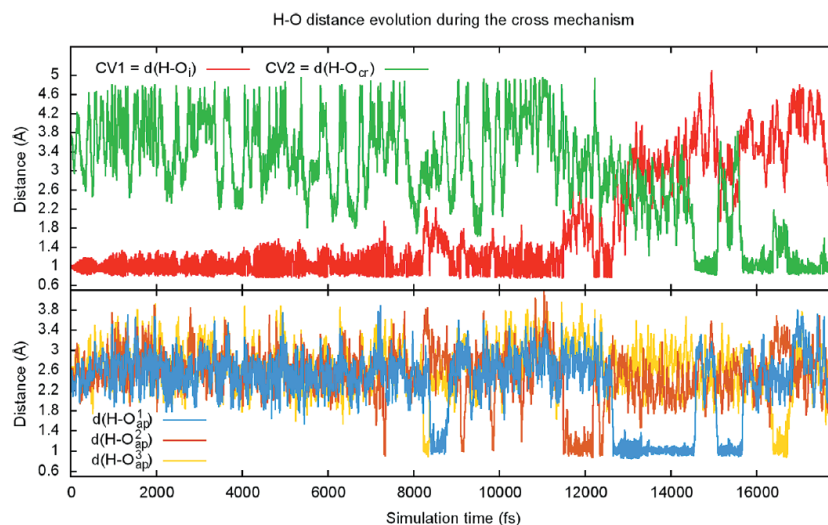


Figure 3. Evolution of the CVs (upper panel) and $\text{H}-\text{O}_{\text{ap}}$ distances (lower panel) along the cross mechanism simulation. Note the momentary protonations/deprotonations of the different O_{ap} until the formation of the intermediate ($\text{H}-\text{O}_{\text{ap}}^1$ bond, in blue), which exists between simulation time $\sim 13\,000$ and $\sim 14\,400$ fs.

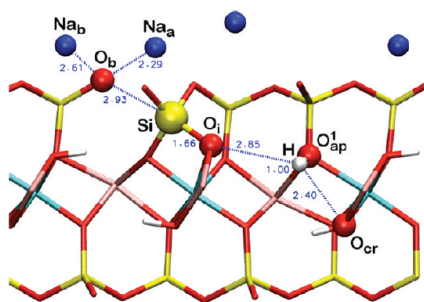


Figure 4. Cross intermediate optimized at 0 K (distances in Å).

of the product water. The stability of the end product was confirmed by a regular MD at 600 K for 5 ps, during which the water molecule was stable. The water molecule remains in the intralayer cavity and no spontaneous migration to the interlayer space is observed either in the metadynamics run or in the regular MD simulation. In addition, a static optimization at 0 K confirmed the product to be a local minimum (Figure 6). In both the 0 K optimization and the MD simulation, the product showed a tetrahedral distortion. We tried to obtain an “undistorted product” with the Si in its crystallographic position. We observed that while such configuration is a local minimum at 0 K, it is not stable at finite temperature. In a number of MD runs performed at 600, 300, and 100 K the structure spontaneously distorted. It would be nice to have an experimental confirmation of this result.

The free energy surface (FES) in the CV space was extracted from the sum of all of the Gaussians added (Figure 7). The ΔF values estimated from the FES have only a semiquantitative value due to the short length of the simulations. The deepest free energy basin corresponds to the reactant and the basin parallel to the CV1 axis corresponds to the product (the former has a well-defined $\text{H}-\text{O}_i$ bond distance and the latter a well-defined $\text{H}-\text{O}_{\text{cr}}$ bond distance), whereas the shallow region in between corresponds to the intermediate configuration.

The transition states (TS) of the reaction were identified by committer analysis. Different structures were taken from the metadynamics trajectory, and from each one of them, several regular MD runs were launched with random initial velocities. The TS are those structures which have approximately a 50% of probability of reverting to reactants or products. We launched 30 regular MD from each structure.

From this analysis, we found that the TS for the step from reactant to intermediate (TS1, Figure 8a) is characterized by the well-defined $\text{H}-\text{O}_{\text{ap}}^1$ bond and the Si midway between the O_b and O_i . An analysis of WF in this structure revealed that the Si is actually coordinated to both the O_i and O_b (Figure 8b) and the O_i is no longer bonded to H (Figure 8c). It is interesting to note that at a previous step (Figure 8d) in which the $\text{H}-\text{O}_{\text{ap}}^1$ bond is already formed but the Si is still undistorted, the O_i is still strongly interacting with the H, as shown by the relevant WF. This explains the role of the Si deformation in stabilizing the O_i charge: as long as the O_i charge is not stabilized by the Si, the $\text{H}-\text{O}_{\text{ap}}^1$ bond is not stable (Figure 5). Therefore, the determinant step in the formation of this intermediate is not the migration of the H to the O_{ap}^1 , but the coordination of the O_i with the Si.

We also looked for the TS in the H migration from O_{ap}^1 to O_{cr} (TS2) following the strategy described earlier. At first sight it appears in an unlikely position of the FES (Figure 7) in spite of having a rather plausible structure (Figure 9). This reflects that the chosen CVs are not appropriate to describe the details of the transition in this second step of the reaction. To be sure that the TS2 is well determined, we performed a separate metadynamics run starting from the equilibrated intermediate and using the $\text{H}-\text{O}_{\text{ap}}^1$ and $\text{H}-\text{O}_{\text{cr}}$ distances as CV1 and CV2. The migration was successfully observed and the location of the TS2 on the FES is now in the saddle region between the basins of intermediate and product (Figure 10).

On-Site Mechanism Simulations. To facilitate the observation of the on-site mechanism, we first used as CVs the distances $\text{H}-\text{O}_i$ and $\text{H}-\text{O}_{\text{cr}}$ in a parallel way to the cross mechanism. These runs were unsuccessful since the proton

D

dx.doi.org/10.1021/jp301366r | J. Phys. Chem. C XXXX, XXX, XXX–XXX

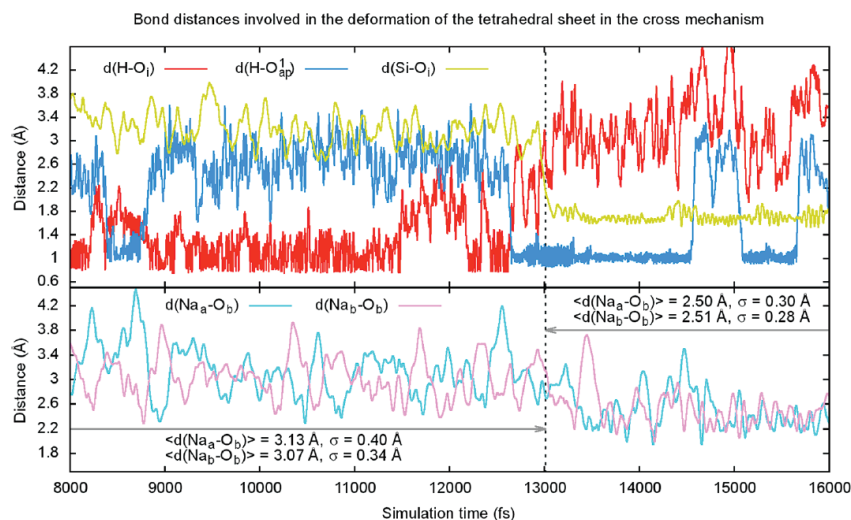


Figure 5. Detail of the evolution of the bond distances involved in the tetrahedral distortion in the first step of the cross mechanism. The dashed line marks the TS1, at time 13 010 fs. In the upper panel, note that the H–O_{ap}¹ bond has a very brief existence while the Si–O_i bond is not yet formed, but it is stable once the Si–O_i bond is formed at time 13 010 fs. In the lower panel, note how the Na–O_b distances decrease after the concerted formation of the Si–O_i bond and breaking of the Si–O_b bond. Mean Na–O_b distances and their standard deviations calculated from time 0 to 13 010 fs and from time 13 010.2 to 17 900 fs are indicated.

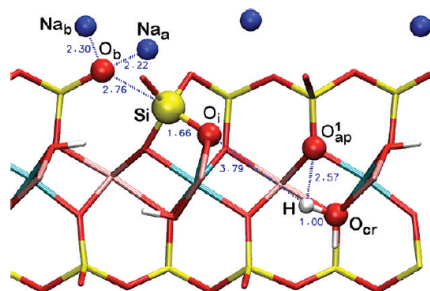


Figure 6. Cross product optimized at 0 K (distances in Å).

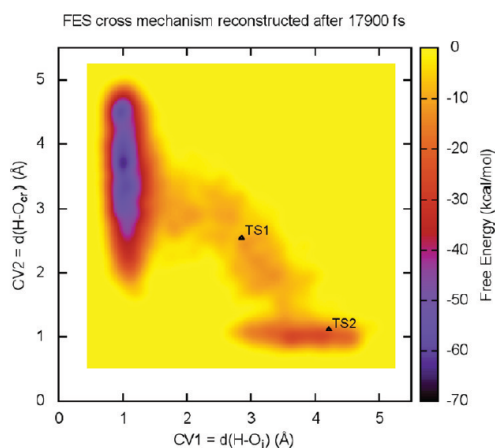


Figure 7. Reconstructed FES for the cross mechanism.

jumped to the neighboring apical oxygens and eventually the cross product was obtained again. Once the water molecule was

formed by the cross mechanism, further continuation of the metadynamics did not lead to the on-site mechanism.

To channel the system toward the desired on-site reaction, we took coordination numbers as CVs: CV1 = CN(O_i–H) and CV2 = CN(O_{os}–H). To expedite the calculation, we increased the Gaussian deposition rate as previously mentioned in the Models and Methods section. We obtained the on-site reaction in a direct fashion (Figure 11), with similar results as those of Molina-Montes et al.¹⁹

The product thus obtained (Figure 12) corresponds to a local minimum in the PES, and furthermore, it was stable at finite temperature in a 5 ps long MD run. It is interesting to note that although there is no permanent distortion of the tetrahedral Si, there are strong fluctuations in which the Si–O_i distance increases while the Si environment fluctuates between tetrahedral and roughly ditrigonal bipyramidal (Figure 13). Since the local structure of the dehydroxylated site is almost analogous to the structure of the fully dehydroxylated mineral in the sense that it presents an oxygen atom joining two octahedral cations, the migration of the water molecule to the interlayer space should be more likely to happen in this case than in the cross product, in which it is a hydroxyl group what joins the octahedral cations (Figure 6). Despite that, neither in the metadynamics run nor in the regular MD simulation of the product we observed a spontaneous migration of the water. Instead, the water moved with a limited freedom in the octahedral vacancy. The mean distances $\langle d(\text{Al}-\text{O}_{\text{os}}) \rangle = 2.47 \text{ \AA}$ and $\langle d(\text{Mg}-\text{O}_{\text{os}}) \rangle = 2.34 \text{ \AA}$ in this simulation suggest that there is a considerable interaction between the octahedral cations and the nonbonding electron pairs of the O_{os} (now belonging to the water molecule) that contributes to hold the water in the intralayer cavity. This is consistent with our previous work with pyrophyllite,²¹ where the water needs to overcome an energy barrier before being released. Nevertheless, much more than 5 ps of MD simulation time would be necessary to completely rule out the possibility of a diffusive process of water migration

E

dx.doi.org/10.1021/jp301366r | J. Phys. Chem. C XXXX, XXX, XXX–XXX

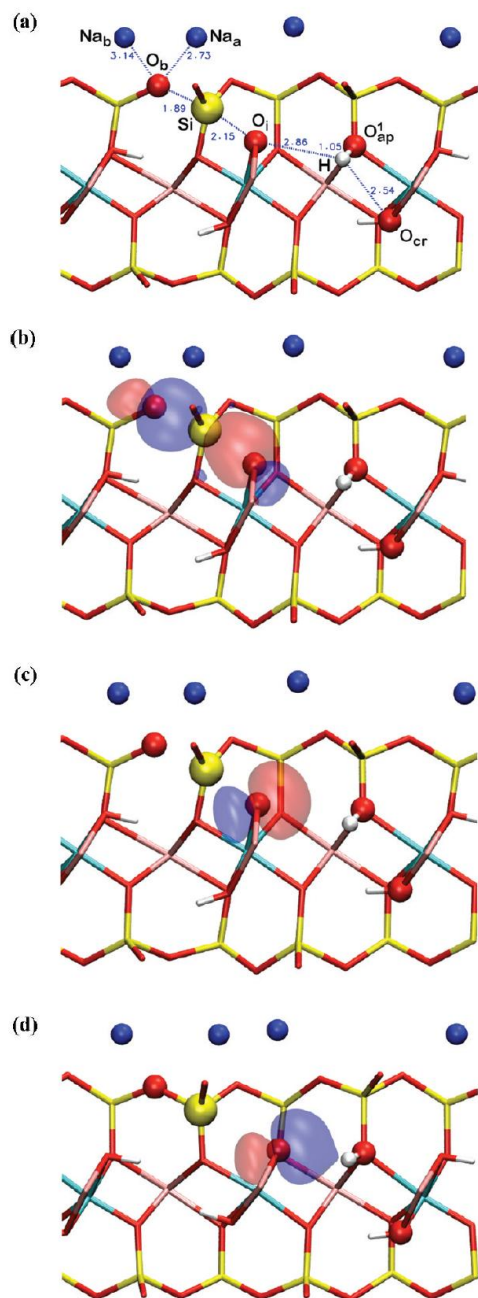


Figure 8. (a) TS1, confirmed by commitor analysis with 14/16 runs reverting respectively to reactant/intermediate, with the relevant bond distances in Å. (b) TS1 with the WFs for the O_b -Si bond (spread 2.134 \AA^2) and the Si- O_i bond (spread 2.638 \AA^2). (c) TS1 with the WF for the O_i -H bond (spread 2.479 \AA^2 ; the spread of the equivalent WF in the intermediate is 2.292 \AA^2). (d) Structure at time 8519.4 fs and WF for the O_i -H bond (spread 2.868 \AA^2).

to the interlayer space, and if it would be the case that the diffusive process were not observed even at larger time scales, a different and appropriate set of CVs would be needed for modeling the migration with the aid of metadynamics.

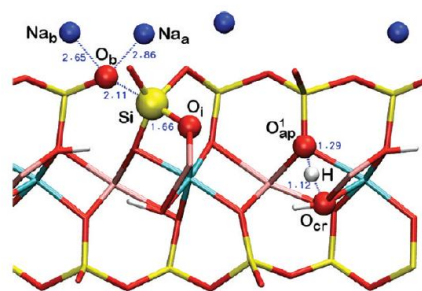


Figure 9. TS2, reached at time 14 551.6 fs and confirmed by commitor analysis with 15/15 runs reverting respectively to intermediate/product (distances in Å).

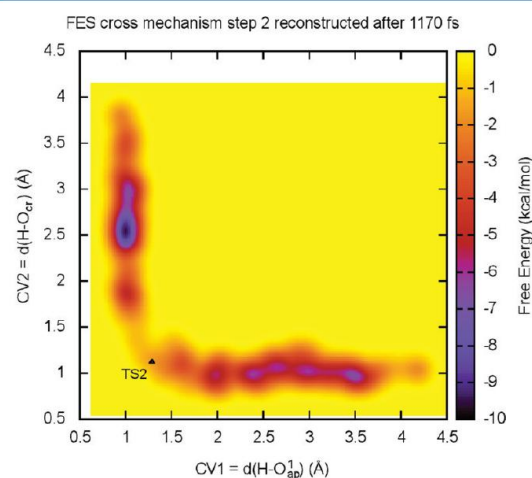


Figure 10. Reconstructed FES for the separate metadynamics simulation for the second step of the cross mechanism. Note the position of the TS2, clearly between the basins of the cross intermediate and the product.

During metadynamics the O_i -H bond rotated of about 180° , crossing the square defined by the Al- O_i -Mg- O_{os} and roughly orienting itself parallel to the O_{os} -H bond, which faced the same octahedral vacancy. From this conformation the H migrated from O_i to O_{os} . We show in Figure 14 the structure of the TS (reached at simulation time 8374.2 fs), which was confirmed by the same strategy as the previous ones, and in Figure 15 the reconstructed FES with the position of the TS. We note that using coordination numbers as CVs, reactant and product are much better defined.

Comparison of the Mechanisms and Further Discussion. Inspection of the obtained FESs shows that the activation free energy in the cross mechanism is $\sim 54 \text{ kcal/mol}$ for the first step and $\sim 8 \text{ kcal/mol}$ for the second step, whereas in the on-site mechanism the barrier is $\sim 65 \text{ kcal/mol}$. As it was previously said, we must stress that these numbers should be taken with caution. However, we can make some semi-quantitative remarks about which mechanism is more likely to happen in nature. The mentioned ΔF values suggest that the free energy barrier of the cross mechanism is lower than that of the on-site mechanism.

As it was previously said, in our simulations of the on-site mechanism employing distances as CVs we have observed the cross mechanism instead. This fact could also suggest that the

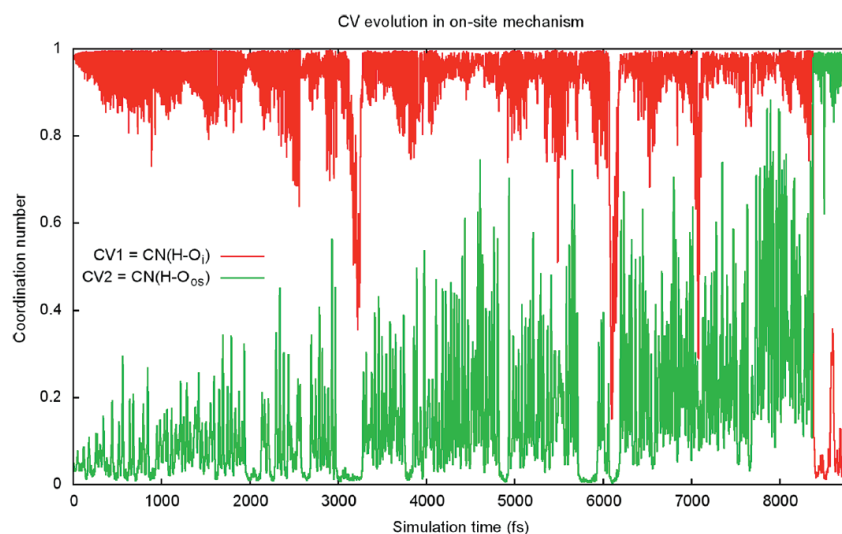


Figure 11. CV evolution in the on-site mechanism simulation. Note the direct transition of the H from O_i to O_{os} , with no intermediate steps.

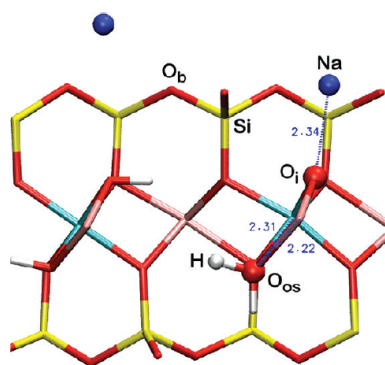


Figure 12. On-site product optimized at 0 K (distances in Å). The O_i is stabilized by the interlayer Na^+ , without any deformation of the T-sheet.

cross mechanism is more energetically favored. The energy differences at 0 K (Table 1) show that the cross product is also energetically favored over the on-site product. Regarding the cross product and the tetrahedral deformation, comparing the stable (distorted) product and the unstable (undistorted) product we can estimate in ~ 11 kcal/mol the stabilization that the tetrahedral distortion contributes to the system.

Regarding the subsequent steps not studied here leading to the fully dehydroxylated mineral, further studies are necessary but we can formulate some educated guesses. The on-site mechanism is indeed the simplest: the following steps would be analogous to the first step, thus being a homogeneous reaction. Experimental studies point to this mechanism as the most probable, since there is no evidence of intermediate steps. On the other hand, the high energy of intermediates like the one we describe in the cross mechanism would imply a very short lifetime, making its experimental detection very difficult. In addition, if the formation of the first water molecule takes place across the octahedral vacancy, the tetrahedral distortion could play a major role in the formation of the subsequent water molecules. If the closest proton to the distorted tetrahedral sites

should migrate, it is probable that it will coordinate with the O_b instead of some of the apical oxygens (Figure 6). In such a case the mechanism of the subsequent water formation would be much more complicated than the first step studied here. It is also possible that the OH group that remains in the site where the H_2O molecule was formed can reorient itself and allow a proton migration to the O_b , leading to a semidehydroxylate derivative. In any case, it is well established that the fully dehydroxylated product does not present any tetrahedral deformation, so the regular structure of the tetrahedral sheet must be recovered in the next steps. In addition, the barriers of both the on-site and cross mechanisms are close enough to allow for the occurrence of both mechanisms in a competitive fashion at the temperatures at which the reaction is observed. In fact, the existence of different mechanisms for both the first step and the successive water release could explain the wide range of temperatures in which the reaction is experimentally observed.

On the other hand, regarding the eventual diffusion of the water molecule to the interlayer space, previous works in pyrophyllite^{19,21} point that the barrier for this process is lower than for the water formation, but the system can react through different paths: in addition to the water diffusion to the interlayer space, it is possible a rehydroxylation reaction or an interconversion between the cross and on-site intermediates, thus making the water release a kinetically slow process. This fact could also be responsible for the wide range of temperatures experimentally observed. The experimental monitoring of the evolution of the process is not easy, since the variations in the crystal structure are negligible to be studied by X-ray diffraction, and the water molecule will have similar H-bond interactions with the oxygens in the intralayer cavity and with the oxygens in the interlayer space to observe a measurable change in vibrational frequency. Perhaps proton-nuclear resonance, tuning the relaxation times, would be sensitive enough to follow the mobility of the water molecule. However, the possible Fe content of these minerals could be a handicap for this last technique.

G

dx.doi.org/10.1021/jp301366r | J. Phys. Chem. C XXXX, XXX, XXX–XXX

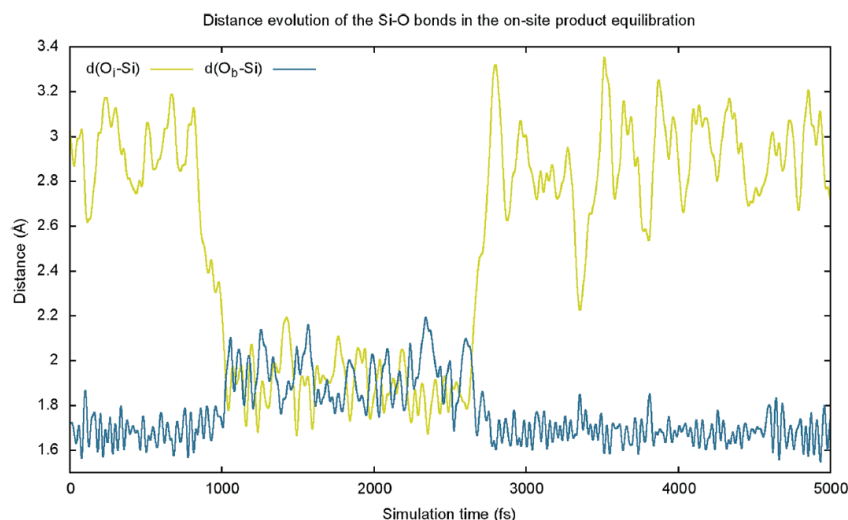


Figure 13. Evolution of the Si–O bonds in the regular MD run of the on-site product. There is a spontaneous, small deformation of the T-sheet in which the Si is pentacoordinated with the surrounding oxygens. Unlike the cross mechanism, the Si–O₆ bond is not completely broken but slightly elongated with respect to a typical Si–O bond distance, whereas the O₁ forms a similar bond. The rest of the Si–O bond distances (not shown) and the Na–O distances show no significant changes.

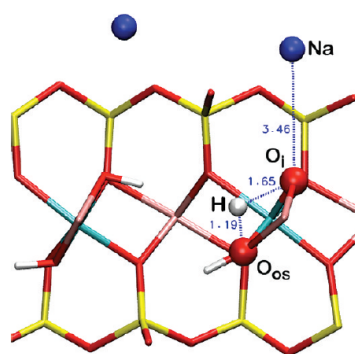


Figure 14. TS for the on-site migration (distances in Å), confirmed by committor analysis with 15/15 runs reverting to reactant/product. Unlike the cross mechanism, the Na–O distances do not show any significant change along the simulation.

CONCLUSIONS

We have simulated by ab initio MD the first stages of the dehydroxylation reaction of a smectite model by studying the formation of the first water molecule by the two possible mechanisms previously suggested in literature. Metadynamics has allowed to accelerate the reaction and to explore the FES employing different sets of CVs. We believe that the mechanism of proton migration across the octahedral vacancy is more favorable than the migration between the octahedral cation pair. The most remarkable feature about this mechanism is that the migration is assisted by the dislocation of one tetrahedral Si, which stabilizes the charge in the proton releasing oxygen. Once the deformation takes place, it is permanent and it is not possible to stabilize the intermediate or the product without it. If the proton migrates to the hydroxyl in the same octahedral pair, no permanent distortions are observed. In all the cases the water molecule remains in the intralayer cavity and no spontaneous diffusion into the

FES on-site mechanism reconstructed after 8800 fs

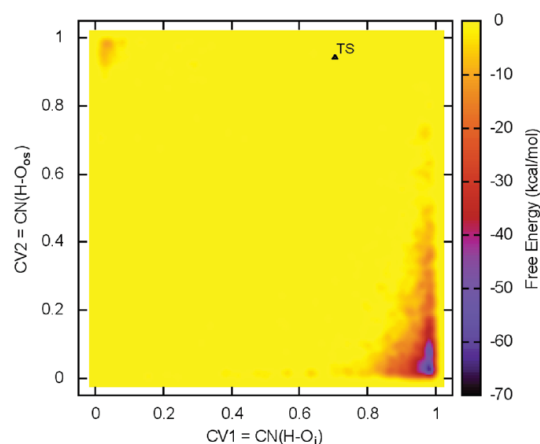


Figure 15. Reconstructed FES for the on-site mechanism. The deeper basin (lower right corner) belongs to the reactant; the shallow one (upper left corner) to the product.

Table 1. Energy Differences between the Local Minimum Structures at 0 K:

reaction step	ΔE (kcal/mol)
reactant \rightarrow intermediate cross	66.592
intermediate \rightarrow product cross (stable)	-15.834
product cross (stable) \rightarrow product cross (unstable)	10.993
reactant \rightarrow product on-site	56.042

interlayer space is observed. Further studies are necessary to determine the subsequent processes.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: ahlaguna@ugr.es.

H

dx.doi.org/10.1021/jp301366r | J. Phys. Chem. C XXXX, XXX, XXX–XXX

Present Address

[§]Chemistry Department, Bar-Ilan University, Ramat-Gan, 52900 Israel.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors thank for providing the computing time the Centro de Servicios de Informática y Redes de Comunicaciones (CSIRC, Universidad de Granada), the Swiss National Supercomputing Center (CSCS), and the High Performance Computing Group of ETH Zürich. D.M.S. is deeply thankful to the group of Prof. M. Parrinello at the ETHZ for the scientific support during his stays and the economic support thanks to the European Union Grant PUSHBOUND (ERC-2009-AdG-247075). This work was also supported by Spanish MICINN Grants CGL2005-02681 and CGL2008-02850.

REFERENCES

- (1) Bruce, C. H. *AAPG Bull.* **1984**, *68*, 673–683.
- (2) Velde, B.; Vasseur, G. *Am. Mineral.* **1992**, *77*, 967–976.
- (3) Drits, V. A.; Besson, G.; Muller, F. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 718–731.
- (4) Guggenheim, S.; Koster van Gross, A. F. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1992**, *38* (7), 1701–1728.
- (5) Fitzgerald, J. J.; Hamza, A. I.; Dec, S. F.; Bronnimann, C. E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *88*, 6206–6209.
- (6) Wardle, R.; Brindley, G. W. *Am. Mineral.* **1972**, *57*, 732–750.
- (7) Wang, L.; Zhang, M.; Redfern, S. A. T.; Zhang, Z. *Clays Clay Miner.* **2002**, *50*, 272–283.
- (8) Drits, V. A.; Derkowski, A.; McCarty, D. K. *Am. Mineral.* **2011**, *96*, 1054–1069.
- (9) Drits, V. A.; Derkowski, A.; McCarty, D. K. *Am. Mineral.* **2011**, *96*, 153–171.
- (10) Drits, V. A.; McCarty, D. K. *Clays Clay Miner.* **2007**, *55*, 45–58.
- (11) Guggenheim, S.; Chang, Y.-H.; Koster van Gross, A. F. *Am. Mineral.* **1987**, *72*, 537–550.
- (12) Koster van Groos, A. F.; Guggenheim, S. *Am. Mineral.* **1987**, *72*, 1170–1175.
- (13) Koster van Gross, A. F.; Guggenheim, S. *Am. Mineral.* **1989**, *74*, 627–636.
- (14) Malhotra, V. M.; Ogloza, A. A. *Phys. Chem. Miner.* **1989**, *16*, 386–393.
- (15) Heller-Kallai, L.; Rozenson, I. *Clays Clay Miner.* **1980**, *28*, 355–368.
- (16) Sainz-Díaz, C. I.; Escamilla-Roa, E.; Hernández-Laguna, A. *Am. Mineral.* **2004**, *89*, 1092–1100.
- (17) Sainz-Díaz, C. I.; Timón, V.; Botella, V.; Artacho, E.; Hernández-Laguna, A. *Am. Mineral.* **2002**, *87*, 958–965.
- (18) Stackhouse, S.; Coveney, P. V.; Benoit, D. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9685–9694.
- (19) Molina-Montes, E.; Donadio, D.; Hernandez-Laguna, A.; Sainz-Díaz, C. I.; Parrinello, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7051–7066.
- (20) Molina-Montes, E.; Timon, V.; Hernandez-Laguna, A.; Sainz-Díaz, C. I. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2008**, *72*, 3929–3938.
- (21) Molina-Montes, E.; Donadio, D.; Hernandez-Laguna, A.; Sainz-Díaz, I. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7593–7601.
- (22) Bray, H. J.; Redfern, S. A. T. *Mineral. Mag.* **2000**, *64*, 337–346.
- (23) Tsipursky, S. I.; Drits, V. A. *Clay Miner.* **1984**, *19*, 177–193.
- (24) Hernández-Laguna, A.; Escamilla-Roa, E.; Timón, V.; Dove, M. T.; Sainz-Díaz, C. I. *Phys. Chem. Miner.* **2006**, *33*, 655–666.
- (25) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (26) Lippert, G.; Hutter, J.; Parrinello, M. *Mol. Phys.* **1997**, *92* (3), 477–487.
- (27) Krack, M.; Parrinello, M. *Forschungszentrum Julich, NIC Series* **2004**, *25*, 29–51.
- (28) VandeVondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *167* (2), 103–128.
- (29) <http://www.cp2k.org>.
- (30) Goedecker, S.; Teter, M.; Hutter, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (3), 1703–1710.
- (31) Krack, M. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114* (1–3), 145–152.
- (32) VandeVondele, J.; Hutter, J. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (11), 114105.
- (33) Ricci, A.; Ciccotti, G. *Mol. Phys.* **2003**, *101* (12), 1927–1931.
- (34) Laio, A.; Parrinello, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99* (20), 12562–12566.
- (35) Laio, A.; Gervasio, F. L. *Rep. Prog. Phys.* **2008**, *71*, 126601.
- (36) Wannier, G. H. *Phys. Rev.* **1937**, *52*, 191–197.
- (37) Marzari, N.; Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 12847–12865.
- (38) Marzari, N.; Souza, I.; Vanderbilt, D. *Psi-k Newsletter* **2003**, *57*, 129–168. See <http://www.psi-k.org>.
- (39) Vantelon, D.; Pelletier, M.; Michot, L. J.; Barres, O.; Thomas, F. *Clay Miner.* **2001**, *36*, 369–379.

7.2.3.- Material complementario de la publicación

7.2.3.1.- Evolución de la temperatura durante las Metadinámicas

Como se apuntó previamente, durante la Metadinámica es posible que la temperatura del sistema aumente, especialmente si las gaussianas se depositan a un ritmo elevado. La evolución de la temperatura durante las Metadinámicas se muestra en las figuras 7.25 y 7.26.

Figura 7.25:

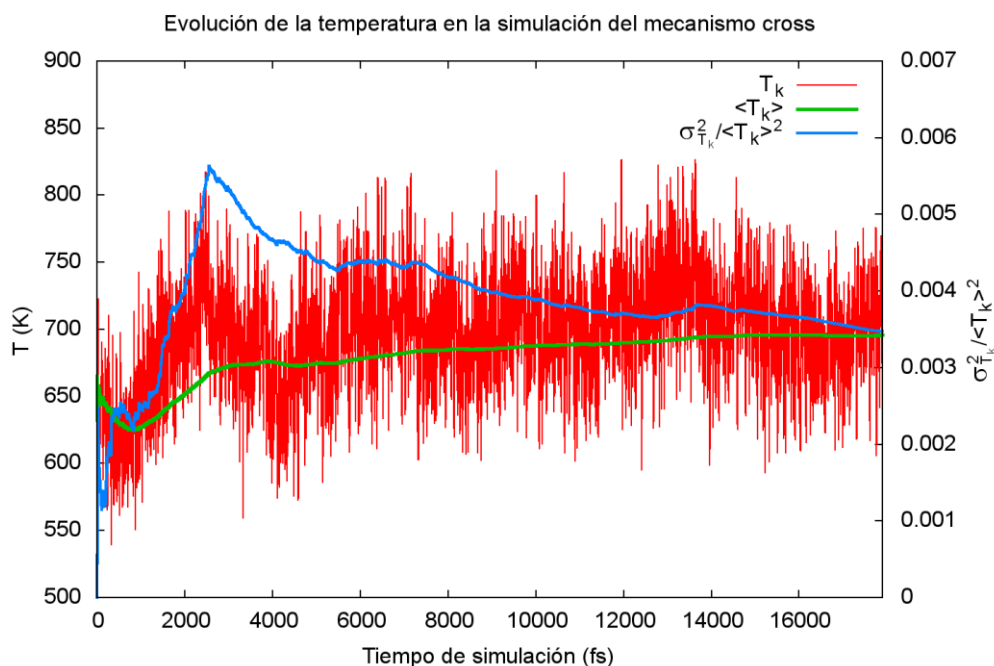
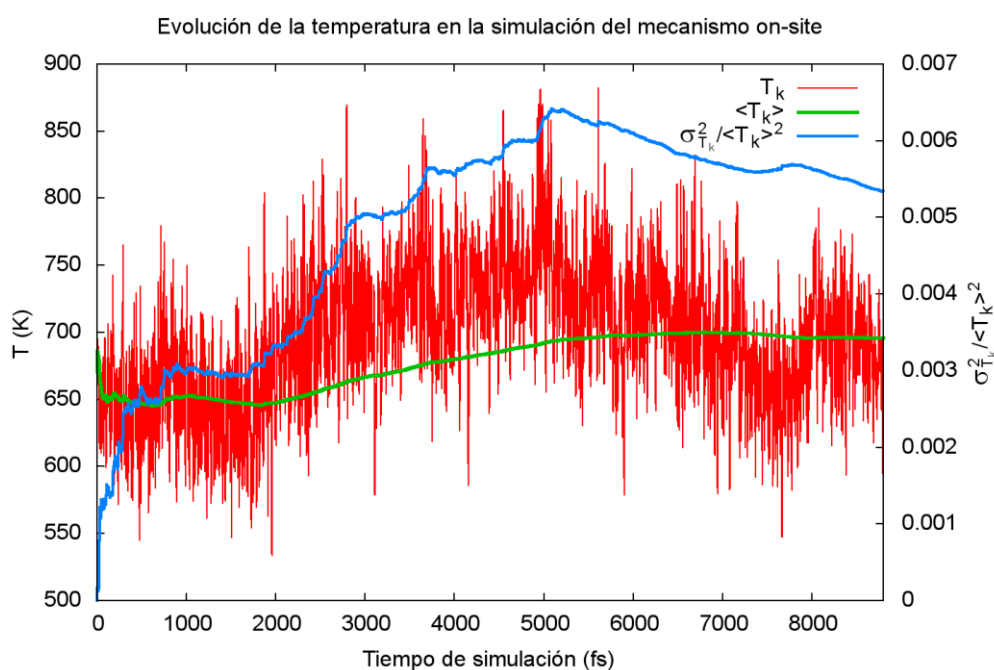


Figura 7.26:



Como puede observarse, en ambas simulaciones la temperatura se estabilizó en torno a 700 K, en lugar de los 600 K de la simulación MD estándar. Durante el mecanismo *cross* la temperatura se mantuvo más controlada, como muestra la varianza relativa (0.0035 al final de la simulación) que estuvo siempre más cerca de su valor teórico de 0.00397 que en el mecanismo *on-site*, en el cual la varianza relativa final fue de 0.0053. Esta diferencia se debe a que en la simulación *on-site* las gaussianas que conforman el potencial histórico dependiente se depositan el doble de rápido, aumentando el efecto de sobrecalentamiento del sistema. En previsión de este hecho y para evitar un excesivo calentamiento del sistema, el valor del parámetro γ empleado durante la simulación *on-site* fue 0.002 fs^{-1} .

7.2.3.2.- Cálculos para el *committor analysis*

El *committor analysis* permite identificar posibles estados de transición en el sentido estadístico del término: una configuración determinada es un TS si, tras promediar sobre diferentes velocidades iniciales de las partículas del sistema, se obtiene la misma probabilidad de evolucionar hacia reactivos o productos. En este trabajo, el procedimiento empleado para confirmar cada uno de los TS (*cross* Reactivo \rightarrow Intermedio, *cross* Intermedio \rightarrow Producto, y *on-site*) fue el siguiente:

En primer lugar, tomar la estructura propuesta para el TS en cuestión. Partiendo de esa estructura, se lanzan 30 cálculos MD estándar con velocidades iniciales aleatorias. Éstas simulaciones se prolongan hasta que el sistema se estabilice en la configuración de reactivo o producto. Si la proporción de simulaciones que finalizan en reactivos/productos es del orden del 50%, la estructura inicial es un TS. De lo contrario, se repite el proceso con otra estructura de prueba hasta conseguir alcanzar esa proporción. A continuación se describe cada caso más detalladamente.

a) TS para la etapa Reactivo \rightarrow Intermedio *cross*

Como se explica en la publicación, el TS para esta etapa (TS1) se caracteriza por el enlace H-O_{ap} ya formado y el Si basal que comienza a alejarse del O_b y acercarse al O_i (Fig. 7.27); y el factor que determina la estabilidad del enlace H-O_{ap} a largo plazo será que el Si se coordine finalmente con el O_i, en lugar de volver a enlazarse al O_b.

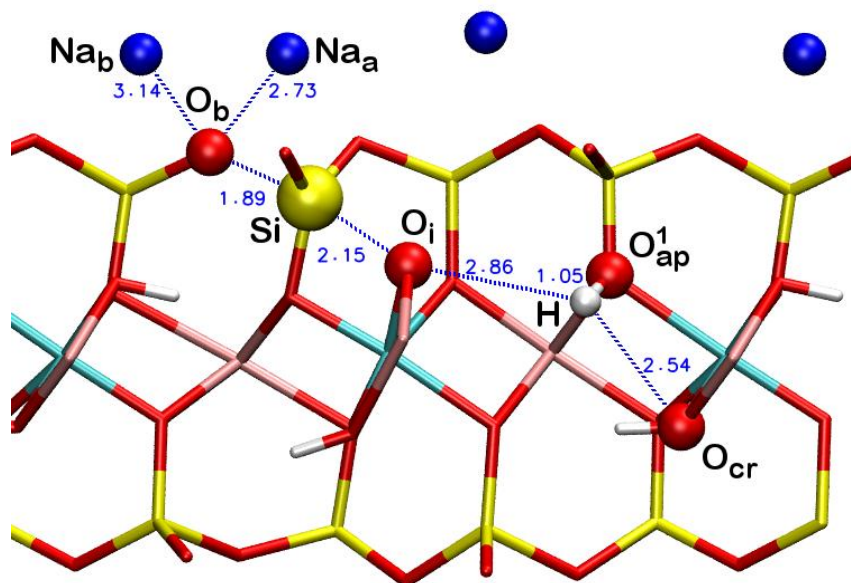


Figura 7.27: TS para la etapa Reactivo \rightarrow Intermedio *cross*.

Para confirmar este hecho se realiza el seguimiento de las diferentes trayectorias de MD, representando la evolución de las distancias Si-O_b y Si-O_i en una gráfica, y en otra las distancias H-O_i y H-O_{ap} (Fig. 7.28). Como se observa en la primera de ellas, a partir de la situación inicial la mitad de las trayectorias acaban en la configuración Reactivo, con $d(\text{Si-O}_i) \approx 1.67 \text{ \AA}$, y la otra mitad en la configuración Intermedio, con $d(\text{Si-O}_b) \approx 1.67 \text{ \AA}$. Comparando ésta con la segunda gráfica se comprueba la correlación existente entre la deformación tetraédrica y la estabilidad del Intermedio. En la situación inicial, el valor de $d(\text{H-O}_{ap})$ es aprox. 1 \AA , y a partir de ese punto las mismas simulaciones en las que el Si se coordina con el O_i son las que permanecen con una $d(\text{H-O}_{ap}) \approx 1 \text{ \AA}$, confirmando que el intermedio se ha estabilizado. Mientras tanto, la otra mitad de las trayectorias, en las que el Si vuelve a coordinarse con el O_b, evolucionan de forma que $d(\text{H-O}_{ap})$ aumenta y $d(\text{H-O}_i)$ disminuye hasta el valor de equilibrio 1 \AA , permaneciendo en el pozo de energía libre correspondiente al reactivo.

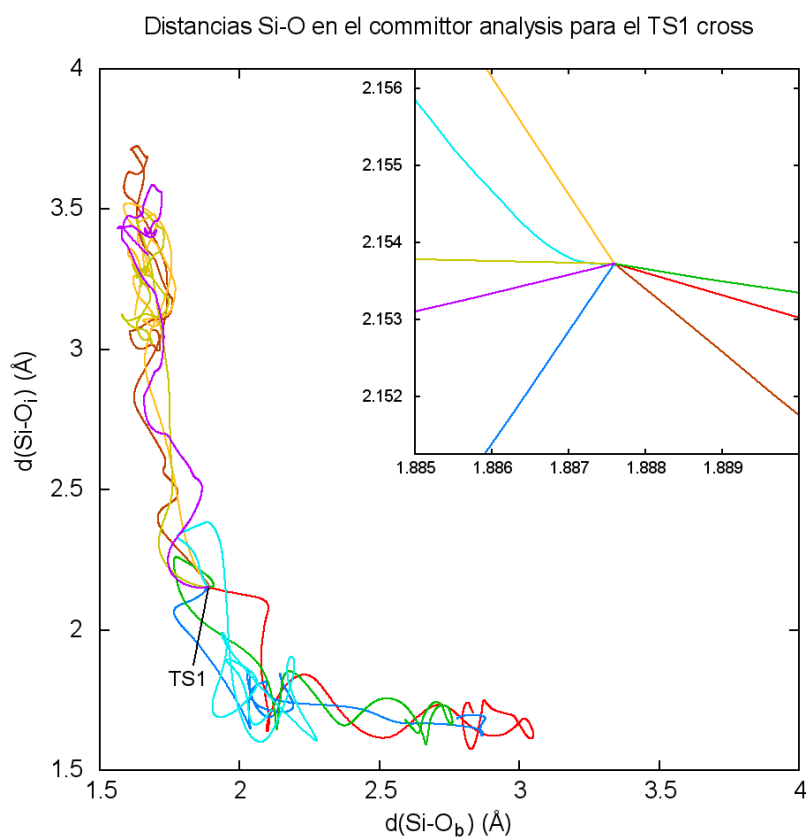
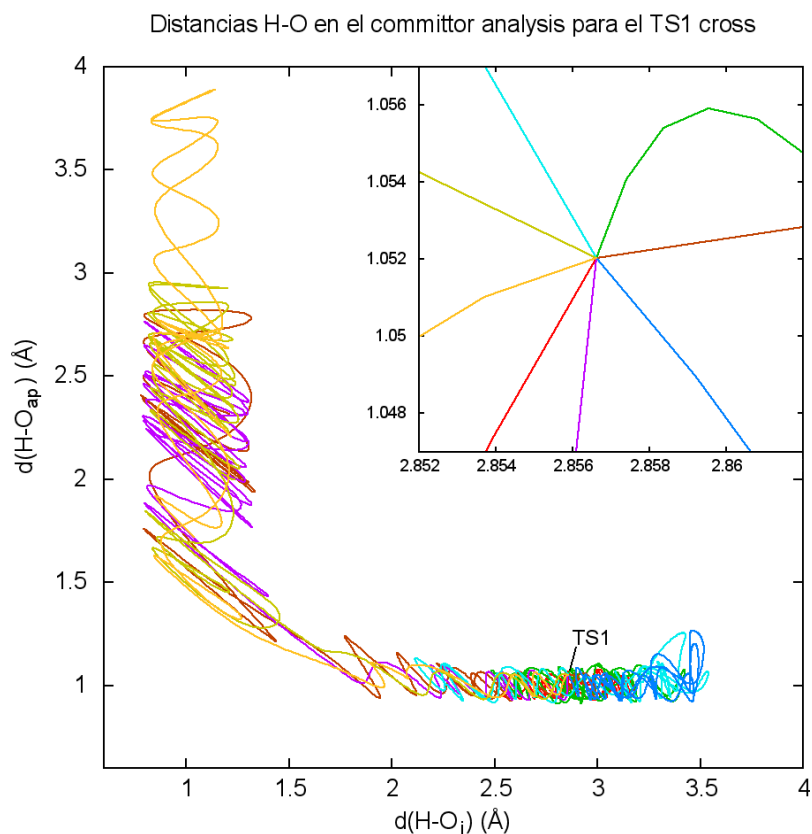


Figura 7.28: Evolución de las distancias H-O_{ap} y H-O_i (superior) y Si-O_i y Si-O_b (inferior) en una muestra de 8 simulaciones de las 30 realizadas durante el *committor analysis* para la estructura del TS1. En las gráficas insertadas se amplía la zona desde la que parten las diferentes simulaciones para comprobar que la distribución de velocidades iniciales es aleatoria.

b) TS para la etapa Intermedio \rightarrow Producto *cross*

El TS de esta segunda etapa (TS2) presenta el H entre el O_{ap} y el O_{cr} , más cerca de éste último (Figura 7.29). En este caso, para el seguimiento de las diferentes trayectorias sólo es necesario observar la evolución de las distancias $H-O_{ap}$ y $H-O_{cr}$ y comprobar que las distintas simulaciones se estabilizan en las configuraciones $d(H-O_{ap}) \approx 1 \text{ \AA}$ y $d(H-O_{cr}) \approx 1 \text{ \AA}$ en la misma proporción (Figura 7.30).

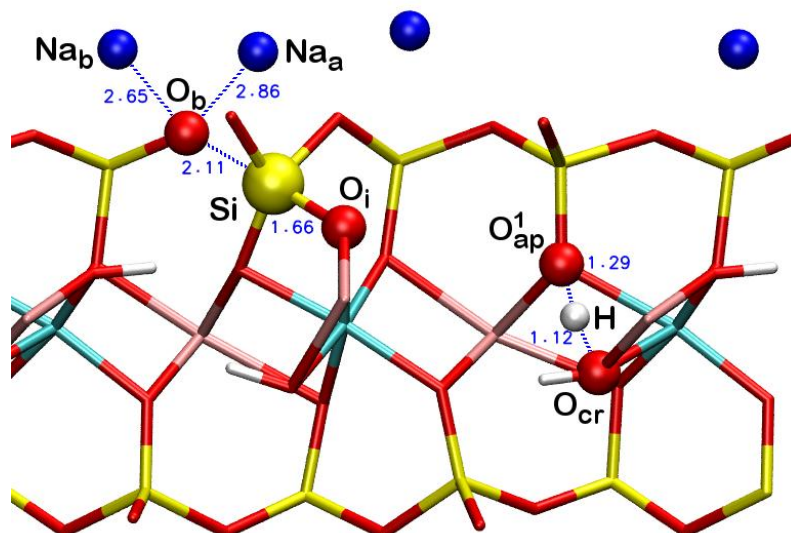


Figura 7.29: TS para la etapa Intermedio \rightarrow Producto *cross*.

Committor analysis para el TS2 del mecanismo *cross*

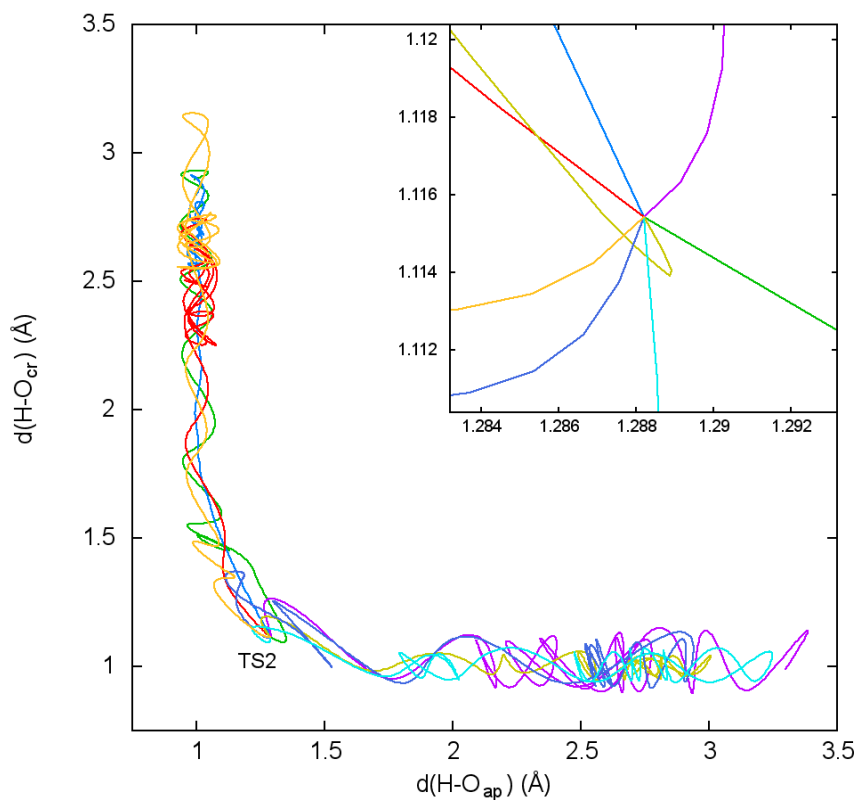


Figura 7.30: Evolución de las distancias $H-O_{ap}$ y $H-O_{cr}$ en una muestra de 8 simulaciones de las 30 realizadas durante el *committor analysis* para la estructura del TS2. En la gráfica insertada se amplía la zona desde la que parten las diferentes simulaciones para comprobar que las velocidades iniciales se distribuyen de forma aleatoria.

c) TS para el mecanismo *on-site*

En este TS, el H migra desde el O_i hasta el O_{os} tras haberse reorientado el enlace $H-O_i$ inicial, y el H se encuentra más cerca del O_{os} que del O_i (Fig. 7.31). Puesto que en este caso las CV empleadas en la Metadinámica eran los números de coordinación $CN(H-O_i)$ y $CN(H-O_{os})$, podemos usar esas mismas variables para analizar la evolución de las diferentes MD estándar (Fig. 7.32) y comprobar cómo las diferentes trayectorias acaban estabilizándose en los mínimos de la superficie de energía libre que fue reconstruida mediante la Metadinámica (ver Fig. 15 en la publicación).

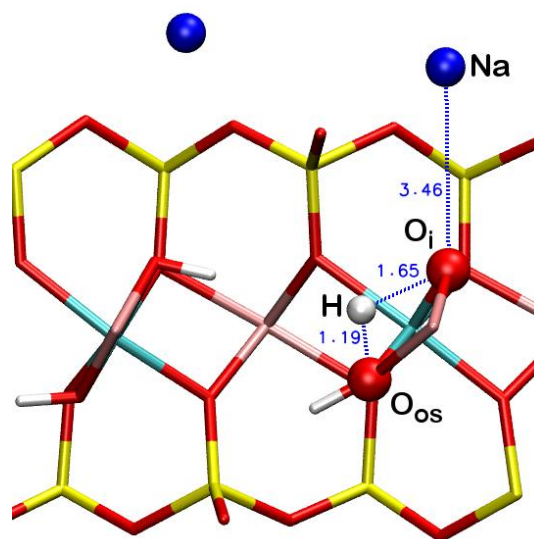


Figura 7.31: TS para el mecanismo *on-site*.

Committor analysis para el TS del mecanismo *on-site*

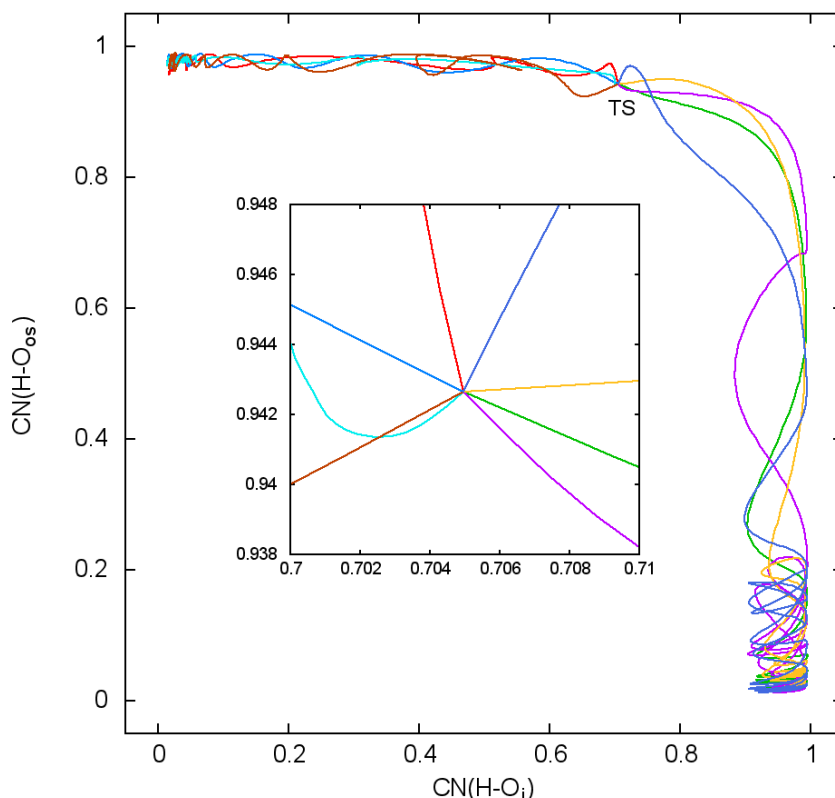


Figura 7.32: Evolución de los números de coordinación $H-O_i$ y $H-O_{os}$ en una muestra de 8 simulaciones de las 30 realizadas durante el *committor analysis* para la estructura del TS. En la gráfica insertada se amplía la zona desde la que parten las diferentes simulaciones para comprobar que la distribución de velocidades iniciales es aleatoria.

Además, en este caso fue necesario realizar varios intentos con diferentes estructuras tomadas del camino de reacción hasta conseguir confirmar una de ellas como TS (Fig. 7.33). Esta cantidad de cálculos permite ilustrar la variación del *committor* p_{Producto} (probabilidad de formar el producto) a lo largo del camino de reacción. En este caso, el camino de reacción se puede describir adecuadamente tomando como coordenada de reacción la diferencia de números de coordinación $\text{CN}(\text{H-O}_{\text{os}}) - \text{CN}(\text{H-O}_{\text{i}})$, como se muestra en la figura 7.34.

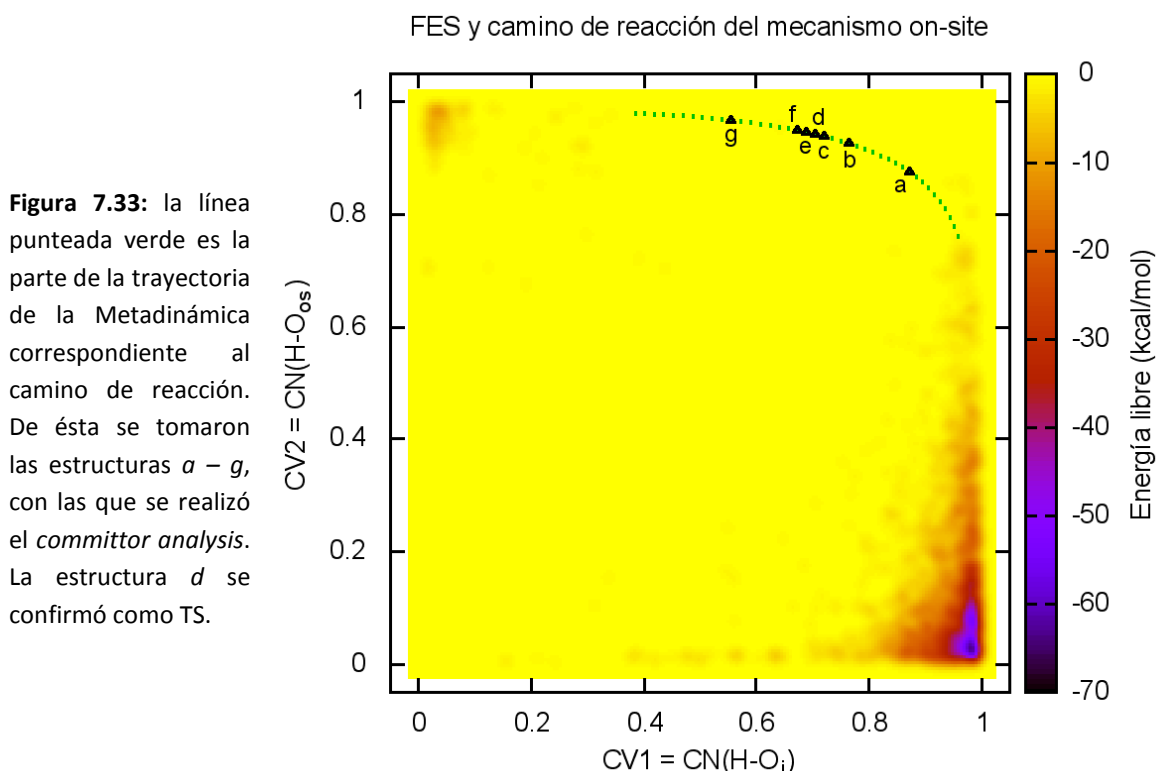
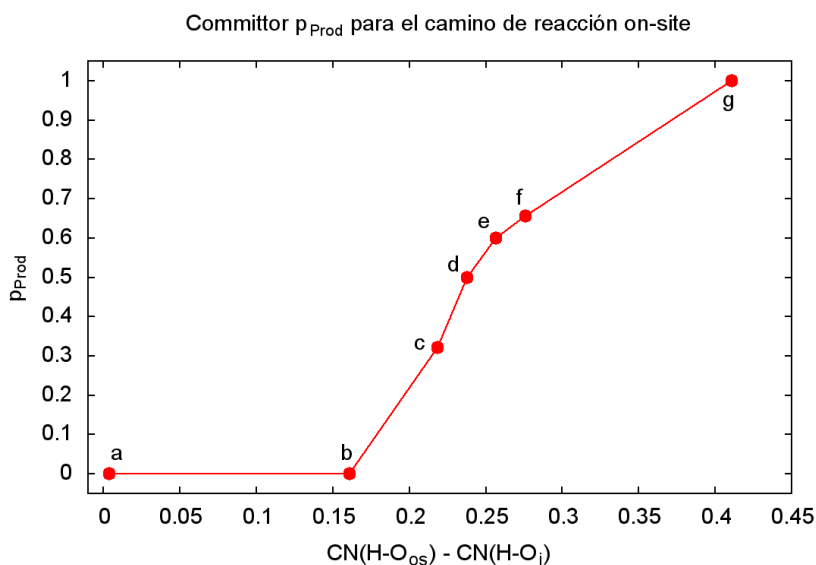


Figura 7.34: para las estructuras *a* – *g* tomadas del camino de reacción, se obtuvo el *committor* p_{Producto} promediando 30 MD estándar en cada caso. Éste se puede representar frente a la diferencia de números de coordinación $\text{CN}(\text{H-O}_{\text{os}}) - \text{CN}(\text{H-O}_{\text{i}})$, que se comporta como una buena coordenada de reacción ya que describe adecuadamente el progreso de la reacción. El TS es la estructura *d*, con $p_{\text{Prod}} = 0.5$.



8

CONCLUSIONES

8.1.- SOBRE LA ADSORCIÓN DEL 2-NITRO-1-PROPANOL

1.- La Teoría del Funcional de la Densidad en su formulación de Kohn-Sham, empleando el funcional de correlación-intercambio B3LYP, aporta una mejor descripción de las interacciones nitroorgánico-superficie y catión-superficie en modelos tipo *cluster* que el método de Hartree-Fock, a igualdad de conjunto de funciones base.

2.- Los modelos *cluster* de esmectita diseñados son capaces de reproducir las principales características geométricas típicas de estos sólidos (distancias y ángulos de enlace, simetría ditrigonal y corrugación).

3.- El análisis según la Teoría de Átomos en Moléculas permite caracterizar todas las interacciones que tienen lugar en el sistema, y en concreto las interacciones de interés en este estudio, que son las que tienen lugar entre el 2-nitro-1-propanol y la superficie y entre el catión superficial y el resto del modelo de esmectita.

4.- La rotación tetraédrica observada en los modelos está estrechamente relacionada con el catión superficial. En ausencia de catión superficial, el modelo presenta una rotación nativa que se ve aumentada cuando el catión es Li^+ y reducida cuando es Na^+ o K^+ .

5.- Existe una interacción entre el oxígeno del grupo hidroxilo en el fondo del hueco ditrigonal, O_h , y el catión interlamilar, que es tanto más fuerte cuanto menor es el radio iónico de éste último. Dicha interacción tiene una importante influencia sobre la energética de la adsorción, por lo que un modelo apropiado debe incluir la capa octaédrica del filosilicato.

6.- La interacción (2-nitro-1-propanol)···superficie está fuertemente localizada en la región de la superficie bajo el nitroorgánico, y sobre ella influye más la capa O que la extensión de la capa T. Por tanto, un modelo apropiado para estudiar la adsorción del 2-nitro-1-propanol no necesita incluir más de un anillo de 6 tetraedros SiO_4 .

7.- La adsorción se produce principalmente por la interacción del grupo NO_2 con el catión superficial y por la presencia de un enlace de hidrógeno $\text{OH}\cdots\text{O}_b$. Además de éstas, tienen lugar otras interacciones más débiles de tipo $\text{CH}\cdots\text{O}_b$ y $\text{NO}_2\cdots\text{O}_b$. En ausencia de catión superficial, la adsorción tiene lugar gracias al enlace de hidrógeno $\text{OH}\cdots\text{O}_b$ y a interacciones más débiles $\text{CH}\cdots\text{O}_b$.

8.- La adsorción del nitroorgánico causa el debilitamiento de la interacción catión \cdots superficie, con lo que el catión se eleva ligeramente sobre la misma. Debido a este debilitamiento, cuando existe adsorción los parámetros geométricos de la superficie tienden a cambiar hacia los valores que presenta el modelo que no posee catión superficial.

9.- La adsorción del 2-nitro-1-propanol implica el debilitamiento o incluso la desaparición de la interacción catión $\cdots\text{O}_h$. Se comprueba que la adsorción es tanto más energéticamente favorable cuanto menor era la interacción catión $\cdots\text{O}_h$, existiendo una relación casi lineal entre el cambio de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace que caracteriza dicha interacción y la energía de adsorción.

10.- De acuerdo a lo anterior, la adsorción está favorecida en el orden $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, con energías de adsorción -11.52, -10.46 y -5.87 kcal/mol respectivamente. En el caso de que no haya catión superficial, la adsorción no es favorable ($\Delta E_{\text{ads}} = +0.82$ kcal/mol), debido a que la energía liberada en las interacciones NP-superficie no compensa la energía necesaria para romper el enlace de hidrógeno intramolecular que presenta el NP en su forma aislada, que se cifra en 2.18 kcal/mol.

8.2.- SOBRE LA REACCIÓN DE DESHIDROXILACIÓN

1.- Mediante cálculos de Dinámica Molecular *ab initio* y empleando Metadinámica, se pudo simular con éxito la reacción de deshidroxilación en un modelo de esmectita a la temperatura de 700 K y observar los dos mecanismos propuestos en la literatura: migración del H desde su posición inicial (en el oxígeno O_i) hacia el OH al otro lado de la cavidad octaédrica (mecanismo *cross*) y migración del H hacia el OH contiguo sobre el mismo par de cationes octaédricos (mecanismo *on-site*).

2.- La simulación del mecanismo *cross* se puede conseguir empleando Metadinámica con las distancias $H-O_i$ y $H-O_{cross}$ como variables colectivas, mientras que para obtener el mecanismo *on-site* es necesario emplear números de coordinación $H-O_{inicial}$ y $H-O_{on-site}$ como variables colectivas.

3.- En el mecanismo *cross*, la migración del protón está asistida por los oxígenos apicales y tiene lugar en dos pasos. Se encuentra un intermedio que se caracteriza por un enlace $H-O_{apical}$ que se ha comprobado estable durante un tiempo de simulación de 5 ps en una MD estándar. Además, dicha estructura es también un mínimo a 0 K.

4.- Ese intermedio presenta además una característica no observada hasta la fecha: la distorsión de un Si de la capa tetraédrica, que implica la rotura de un enlace $Si-O_{basal}$ y la formación de un enlace $Si-O_i$. Dicha distorsión aparece a causa de la carga negativa residual del oxígeno que pierde el protón, O_i . El Si que se coordina a O_i estabiliza esa carga, y a su vez el oxígeno basal que queda sin saturar, O_b , se ve estabilizado por los cationes Na^+ interlaminares.

5.- La formación de esa distorsión es imprescindible para la estabilidad del intermedio de reacción: mientras que la carga del O_i no esté estabilizada por la interacción con el Si, el O_i ejercerá una importante atracción sobre el H, con lo que el enlace $H-O_{ap}$ que caracteriza al intermedio de reacción no será estable. Este hecho está respaldado por la estructura del estado de transición (confirmado por *committor analysis*) para la etapa Producto-Intermedio *cross*, en la cual ese $H-O_{apical}$ está

perfectamente formado y el Si está siendo compartido entre el O_b y el O_i . Estas interacciones fueron descritas mediante las funciones de Wannier del sistema.

6.- Una vez tiene lugar el segundo paso del mecanismo *cross*, en el que el H migra del O_{ap} al O_{cr} con la consiguiente formación del agua, la distorsión tetraédrica se mantiene. La molécula de agua formada se mantiene en la cavidad intralaminar, y no se observa una migración espontánea hacia el espacio interlaminar. La validez del TS para la etapa Intermedio-Producto se apoya con una nueva simulación de Metadinámica además del *committor analysis*.

8.- El mecanismo *on-site* tiene lugar de forma directa, sin la presencia de intermedios de reacción. La migración del H tiene lugar previa reorientación del enlace $H-O_i$, que gira unos 180° . El TS para esta reacción fue confirmado también por *committor analysis*.

9.- Una vez formada la molécula de agua, ésta se mantiene en la cavidad dentro de la lámina y no se observa una migración espontánea hacia el espacio interlaminar.

10.- Ni durante el mecanismo *on-site* ni en el producto obtenido se observan distorsiones permanentes de la estructura. Sin embargo, se da una distorsión parecida a la observada en el mecanismo *cross* pero de carácter transitorio, en la cual un enlace $Si-O_{basal}$ se alarga y la distancia $Si-O_i$ se acorta, quedando el Si pentacoordinado con los O contiguos con una geometría de bipirámide trigonal. En una simulación MD estándar del producto *on-site*, éste fluctúa espontáneamente entre la estructura estándar y la distorsionada.

13.- El mecanismo *cross* es más favorable que el *on-site* a la temperatura estudiada (700 K durante las simulaciones de Metadinámica). Las energías libres de activación fueron 54 kcal/mol y 8 kcal/mol para el primer y segundo paso del mecanismo *cross* respectivamente, y 65 kcal/mol para el mecanismo *on-site*. No obstante, el mecanismo *cross* necesitaría pasos posteriores para obtener una estructura semideshidroxilada similar a la que se obtiene con el mecanismo *on-site*.

