

Investigación mecano-cuántica de la deshidratación y deshidroxilación de filosilicatos 2:1 dioctaédricos.

Memoria para la obtención del grado de Doctor

Directores: Dr. Alfonso Hernández Laguna, Dr. C. Ignacio Sainz-Díaz

Tutor: Dr. José Antonio Dobado Jiménez

Doctoranda: María Esther Molina Montes



Dr. Alfonso Hernández Laguna, Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Estación Experimental del Zaidín, Granada), y

Dr. Claro Ignacio Sainz Díaz, Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Granada),

CERTIFICAN:

Que Dña. María Esther Molina Montes ha realizado bajo nuestra dirección la memoria de tesis doctoral titulada "Investigación mecano-cuántica de la deshidratación y deshidroxilación de filosilicatos 2:1 dioctaédricos", cumpliendo todos los objetivos previstos, finalizando su trabajo en forma satisfactoria para su defensa pública y capacitándola para optar al grado de doctor.

Lo que certificamos en Granada, a 20 de Febrero de 2008.

Director:
Dr. Alfonso Hernández Laguna

Director:
Dr. Claro Ignacio Sainz Díaz

Tutor:
Dr. José Antonio Dobado

Doctoranda:
María Esther Molina Montes

Dedico esta tesis a quien con su elocuencia, apoyo y amor incondicional, ha llenado de sentido y de densidad mi vida:

A mi madre

“Buscando el secreto de la vida, llegué hasta los átomos y los electrones, que carecen totalmente de vida. *En algún momento de la investigación, la vida se me escapó de entre los dedos.* Por esto, ahora, estoy volviendo sobre mis pasos.”

Albert Szentgyorgy (Premio Nobel húngaro)

Finalmente, aunque figure en las páginas iniciales de esta tesis, termino la redacción de este trabajo con esta sección de **agradecimientos**. Precisamente esta sección suele escribirse apresuradamente, tras unos meses de hastío y de cansancio, de escritura ardua y paciente, ... pero acompañados a su vez por una serie de sensaciones, en cierto modo contradictorias, de expectación y de ilusión. Quizás sea éste el motivo por el cual esta sección tenga un valor meramente anecdótico, ... pero al fin y al cabo, pone punto y final a la escritura de esta tesis. Sin embargo, quiero detenerme en estas páginas y no solamente dar unas gracias "profesionales" y protocolarias, como es debido, sino extenderme y agradecer con estas líneas a todos aquellos que han contribuido, aún a veces sin saberlo, a lo que tengo hoy entre mis manos.

Para consolidar y comunicar este trabajo, he contado con innumerables fuentes de estímulo que merecen mi gratitud:

En este punto me corresponde nombrar en primer lugar a quien ha sido mi guía indiscutible todos estos años: *mi madre*. Todo lo que me ha transmitido ella es lo único verdaderamente provechoso para lo que se me avecina en vida, y todo lo que he logrado hasta ahora, incluso lo que me propongo a terminar en este mismo momento, ha sido gracias a inculcarme sus valores, su talante y su bondad, para modelarme en su reflejo y guiarme por el camino de la felicidad. Esta tesis es para ella: *porque en algún momento de la investigación, la vida se me escapó de entre los dedos...*

Desde el punto de vista formativo, me siento en deuda con mis directores de tesis, *Alfonso Hernández Laguna e Ignacio Sainz Díaz*, por sus generosas enseñanzas, asesoramiento metodológico y valiosa tutela para llevar a cabo esta investigación, y sobre todo, por brindarme la oportunidad de poder aventurarme en este campo. Aparte de estas líneas de puro formalismo común, que por otra parte, les corresponde como directores de tesis inmejorables y que no se puede expresar con otras palabras, quisiera también agradecerles "otra labor" que les hace ser "tan especial": el haberme mostrado constantemente su semblante humano.

A los miembros del laboratorio de química computacional ETH en Lugano (Suiza), a *Michelle Parrinello* por acogerme en su centro y ofrecerme todo tipo de facilidades y medio para llevar a cabo este trabajo, y sobre todo, por poner a mi plena disposición a dos de los grandes genios de su equipo: *Davide Donadio y Alessandro Laio*.

Al Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias, sede del grupo de Modelización Molecular. En especial a *José Antonio Dobado*, y *María Dolores Portal* por su disponibilidad para todo tipo de consultas y por su accesibilidad para tramitar todos los enredos administrativos que ha habido que solventar para llevar a término esta tesis.

A mis compañeros de laboratorio, *Noemí y Joaquin*, y en especial a *África*, con quien he compartido innumerables horas de trabajo en el laboratorio durante los que me ha infundido motivación e ilusión en los momentos arduos que padecíamos, y en los exitosos que celebrábamos, pero también fuera del laboratorio, donde ha demostrado ser mi amiga. También a *Dani* y a *Vicente* porque su reciente incorporación ha sido muy gratificadora para todo el grupo.

Y desde una perspectiva más personal, quiero expresar mi agradecimiento a:

Mi padre y hermanos, (José Manuel, German y Rubén), por aportarme la armonía familiar que me ha hecho sentir segura y con fortaleza para afrontar adversidades y sobre todo por compartir conmigo mis desconsuelos y mi alegrías.

A mi tita Aurora por inspirarme la tranquilidad que he necesitado estos meses, por insuflarme aliento para seguir hacia adelante, por regalarme su oído y hacerme ver a través de sus ojos,....., tal y como lo hicieron también siempre mi madre y mi abuela..., y porque ella ahora sigue asumiendo ese papel para que yo no advierta esas ausencias. Gracias también a mis primos (Manolo, Ángel y Aurora) y a mi tío Manolo por compartir conmigo su cariño.

Muy especialmente quiero agradecer desde estas páginas a Blas por haberme acogido en su regazo, por entregar sin esperar nada claro, por despertarme la pasión por los cuentos, la fantasía y el chocolate belga, por enseñarme a detenerme ante el resplandor de las estrellas y a escuchar el canto de los pájaros bajo el sol, a orillas del mar, y en las montañas, a..., a disfrutar de dejar pasar el tiempo, saboreando cada instante, cada hora y cada día.

Agradezco igualmente a una larga lista de amigos (seguramente incompleta) que me han apoyado y animados estos años: a mis compañeros de la Estación Experimental del Zaidín (Regina, Alejandro, César y Carlos), del Laboratorio de Estudios Cristalográficos (Paco y Xander), de la EASP (en especial a Nieves y Máximo) a Jaime, a mis amigos de Dúrcal..., y a todos aquellos que me dejó en el tintero por mi mala cabeza...

La última fuente de agradecimiento es para todas las fuentes de financiación y de recursos computacionales que han permitido la realización de este trabajo:

- *Al centro de supercomputación de Galicia CESGA*
- *Al centro de cálculo del CIEMAT*
- *Al centro de supercomputación de la Universidad de Granada*
- *Al proyecto MCYT-BTE-03838-2002: Efectos de la sustitución isomórfica de cationes y su distribución sobre las propiedades cristalográficas y las reacciones de deshidroxilación en silicatos laminares 2:1.*
- *Al Ministerio de Educación y Ciencia por la beca FPU*
- *Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por el contrato posgraduado I3P*

Índice de Contenidos

CAPÍTULO 1

| | |
|---------------------------|----|
| INTRODUCCIÓN | 9 |
| 1.1. INTRODUCCIÓN..... | 11 |
| 1.2. JUSTIFICACIÓN..... | 15 |
| 1.3. OBJETIVOS..... | 17 |
| BIBLIOGRAFÍA | 19 |

CAPÍTULO 2

LOS FILOSILICATOS:

| | |
|--|----|
| ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA Y COMPORTAMIENTO TÉRMICO | 23 |
| 2.1. LOS FILOSILICATOS..... | 25 |
| 2.1.1. <i>Estructura cristalográfica</i> | 25 |
| 2.1.1.1 Ejemplos de filosilicatos..... | 29 |
| Pirofilita..... | 29 |
| Esmectitas..... | 29 |
| Ilitas..... | 31 |
| 2.1.1.2 Los grupos hidroxilo estructurales..... | 32 |
| 2.1.2. <i>Comportamiento térmico de los filosilicatos</i> | 33 |
| 2.1.2.1. Deshidratación..... | 35 |
| Adsorción de cationes en la interlámina..... | 35 |
| Adsorción de cationes aislados (deshidratados)..... | 36 |
| Adsorción de cationes hidratados..... | 39 |
| 2.1.2.2. Reacción de Deshidroxilación..... | 43 |
| Mecanismos de la reacción de deshidroxilación..... | 44 |
| Cambios estructurales durante la reacción de deshidroxilación..... | 50 |
| Energética de la reacción de deshidroxilación..... | 55 |
| Reacción de rehidroxilación..... | 58 |
| BIBLIOGRAFÍA | 61 |

CAPÍTULO 3

MÉTODOS:

| | |
|---|----|
| TEORÍA MECANO-CUÁNTICA | 67 |
| 3.1. PRINCIPIOS Y APROXIMACIONES PARA LA RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER: MÉTODOS AB INITIO..... | 69 |
| 3.1.1. <i>Aproximación Born-Oppenheimer (BO)</i> | 70 |
| 3.1.2. <i>Principio variacional</i> | 71 |
| 3.1.3. <i>Aproximación orbital</i> | 72 |
| 3.1.4. <i>Aproximación de Hartree-Fock</i> | 73 |
| 3.1.5. <i>Ecuaciones de Roothaan-Hall</i> | 76 |
| 3.1.6. <i>Cálculos post Hartree-Fock</i> | 81 |
| 3.1.7. <i>Formalismo de Kohn-Sham</i> | 82 |
| 3.1.8. <i>Pseudopotenciales</i> | 85 |
| 3.1.9. <i>Ecuaciones de Kohn-Sham en una base de ondas planas</i> | 88 |

| | |
|---|-----|
| 3.1.10. Teorema de Bloch..... | 90 |
| 3.2. DINÁMICA MOLECULAR AB INITIO | 91 |
| 3.2.1. El colectivo microcanónico NVE..... | 98 |
| 3.2.2. Integración numérica de las ecuaciones del movimiento: el algoritmo de Verlet..... | 99 |
| 3.2.3. Metadinámica: estimación de la energía libre y de “eventos raros” en DMCP..... | 100 |
| BIBLIOGRAFÍA | 110 |

CAPÍTULO 4

| | |
|--|------------|
| METODOLOGÍA COMPUTACIONAL..... | 113 |
| 4.1. MÉTODOS..... | 115 |
| 4.1.1. Programas mecano-cuánticos..... | 115 |
| 4.1.1.1. Gaussian98..... | 115 |
| 4.1.1.2. CASTEP y CPMD: modelos periódicos en estado sólido..... | 117 |
| 4.1.2. Técnicas computacionales..... | 117 |
| 4.1.2.1. Optimización de geometrías..... | 117 |
| 4.1.2.2. Error de superposición de base (BSSE)..... | 118 |
| 4.1.2.3. Modos normales de vibración..... | 119 |
| 4.1.2.4. Análisis de población de Mulliken..... | 120 |
| 4.1.2.5. Oniom..... | 121 |
| 4.1.2.6. Estados de Transición..... | 123 |
| 4.1.3. Programas de visualización..... | 124 |
| 4.2. MATERIALES Y MODELOS EMPLEADOS | 125 |
| 4.2.1. Materiales..... | 125 |
| 4.2.2. Aplicación de la metodología a los modelos moleculares de arcillas..... | 125 |
| 4.2.3. Aplicación de la metodología al modelo de estado sólido..... | 131 |
| BIBLIOGRAFÍA | 154 |

CAPÍTULO 5

| | |
|---|------------|
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 159 |
| I. DESHIDRATACIÓN | 159 |
| 5.1. ADSORCIÓN DE CATIONES DESHIDRATADOS | 161 |
| 5.1.1. Geometría y adsorción de los complejos catión-superficie laminar..... | 161 |
| 5.1.1.1. Adsorción de cationes con el grupo OH octaédrico fijo..... | 166 |
| 5.1.1.2. Adsorción de cationes optimizando el grupo -OH octaédrico..... | 174 |
| 5.1.1.3. Efecto del catión interlaminar y de la substitución catiónica sobre los grupos hidroxilo..... | 177 |
| 5.1.1.4. Distancias del catión interlaminar a los oxígenos basales..... | 189 |
| 5.1.2. Geometría de los cationes poliatómicos NH_4^+ y H_3O^+ adsorbidos..... | 193 |
| 5.2. ADSORCIÓN DE CATIONES SOLVATADOS..... | 196 |
| 5.2.1. Geometría de clusters $M(H_2O)_n^+$ | 196 |
| 5.2.2. Energía de solvatación de los complejos catión-agua..... | 205 |
| 5.2.3. Efecto de la solvatación del catión sobre la adsorción de éste deshidratado en el modelo de la superficie del mineral..... | 208 |
| 5.3. ENERGÍA DE DESHIDRATACIÓN | 212 |
| Explicación de la inhibición de hinchamiento de las ilitas..... | 218 |
| BIBLIOGRAFÍA | 220 |

CAPÍTULO 6

| | |
|---|-----|
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 223 |
| II REACCIÓN DE DESHIDROXILACIÓN | 223 |
| 6.1. REACCIÓN DE DESHIDROXILACIÓN EN MODELOS MOLECULARES DE CLUSTER.... | 225 |
| 6.1.1. <i>Primer paso: formación de la molécula de agua</i> | 225 |
| 6.1.1.1. Mecanismo de hidroxilos contiguos “ <i>on-site</i> ”: modelo de cluster de dos octaedros | 225 |
| 6.1.1.2. Efecto de la substitución isomórfica catiónica | 228 |
| 6.1.1.3. Mecanismo a través del hueco octaédrico “ <i>cross</i> ”: modelo de cluster de hexágono de octaedros | 238 |
| 6.1.2. <i>Segundo paso de la reacción de deshidroxilación: migración de la molécula de agua. Formación del derivado deshidroxilado</i> | 242 |
| 6.2. REACCIÓN DE DESHIDROXILACIÓN EN MODELOS DE SÓLIDO CRISTALINO | 249 |
| 6.2.1. <i>Primer paso: formación de la molécula de agua</i> | 249 |
| 6.2.1.1. Mecanismos de reacción y energética | 249 |
| 6.2.2. <i>Segunda etapa: formación de sucesivas moléculas de agua</i> | 272 |
| 6.2.2.1. Mecanismos de reacción y energética | 272 |
| 6.2.3. <i>Migración de la molécula de agua</i> | 286 |
| 6.2.3.1. Mecanismos de reacción y energética | 286 |
| <i>Reacción de migración de la molécula de agua desde el semideshidroxilado on-site</i> | 286 |
| <i>Reacción de migración de la molécula de agua desde el semideshidroxilado cross</i> | 289 |
| <i>Reacción de migración de la molécula de agua desde el derivado deshidroxilado con agua</i> .. | 291 |
| 6.2.4. <i>Reacción de rehidroxilación</i> | 295 |
| 6.2.4.1. Mecanismos de reacción y energética | 295 |
| 6.2.5. <i>Caracterización de reactivos, intermedios y estados de transición a lo largo de los caminos de reacción: primera y segunda etapa de la reacción de deshidroxilación</i> | 309 |
| 6.2.5.1. Reactivos e Intermedios de reacción | 310 |
| 6.2.5.2. Estados de transición | 331 |
| 6.2.6. <i>Caracterización de reactivos, intermedios y estados de transición a lo largo de los caminos de reacción: migración del agua y reacción de rehidroxilación</i> | 338 |
| 6.2.7. <i>Efecto de la substitución isomórfica</i> | 340 |
| BIBLIOGRAFÍA | 343 |

CAPÍTULO 7

| | |
|-------------------------------------|-----|
| RESUMEN Y CONCLUSIONES | 347 |
|-------------------------------------|-----|

ANEXO I

| | |
|---------------------------------|-----|
| PUBLICACIONES CIENTÍFICAS | 357 |
|---------------------------------|-----|

ANEXO II

| | |
|---|-----|
| ESTANCIAS EN CENTROS EXTRANJEROS DE INVESTIGACIÓN | 361 |
|---|-----|

ANEXO III

| | |
|--|-----|
| PARTICIPACIÓN EN EVENTOS CIENTÍFICOS | 365 |
|--|-----|

ABREVIATURAS:

CPMD: Dinámica Molecular de Car Parrinello
BOMD: Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer
DM: Dinámica Molecular
MTD: Metadinámica
FES: Superficie de Energía Libre (Free Energy Surface)
SEP: Superficie de Energía Potencial
TS: Estado de transición (Transition State)
CV: Variable Colectiva (Collective Variable)
CN: Número de Coordinación (Coordination Number)
D: Distancia
CL: Cluster
CI: Cation interlaminar
IR: infrarrojo
DRX: difracción de rayos-X
DSC: calorimetría diferencial de barrido
RMN: resonancia magnética nuclear
ATG: análisis termogravimétrico
OS: mecanismo *on-site*
CR: mecanismo *cross*
ISC: complejos de esfera interna (inner sphere complex)
OSC: complejos de esfera externa (outer sphere complex)
E_a: energía de activación
F: energía libre

NOMENCLATURA:

- orto: sustitución isomórfica en –orto
- para: sustitución isomórfica en –para
- meta: sustitución isomórfica en –meta

- cis-v: vacante octaédrica en cis
- trans-v: vacante octaédrica en trans

On-site: mecanismo de deshidroxilación entre grupos hidroxilo contiguos

Cross: mecanismo de deshidroxilación entre hidroxilos a través del hueco octaédrico

Or: oxígeno residual (sin grupos OH)

OHr: hidrógeno residual unido al oxígeno residual

O(OH)r: OH residual que comparte el par de cationes octaédricos con el oxígeno residual

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

Los filosilicatos son unos minerales formados por silicatos de aluminio, con estructura laminar y con distintas substituciones isomórficas. Forman parte de arcillas y rocas, son muy abundantes en la corteza terrestre e intervienen en las formaciones geomórficas de los suelos, y en los procesos geoquímicos. Muchos de estos fenómenos son de importancia crucial para la sociedad y para la estabilidad de la vida en la corteza terrestre como, por ejemplo, para el transporte de metales, contaminantes inorgánicos y orgánicos, los ciclos geoquímicos y climáticos globales, el transporte de partículas atmosféricas y su reactividad, el comportamiento físico-químico de los suelos, la acción geoquímica microbiana, etc.

Desde el punto de vista tecnológico, los filosilicatos son materiales ampliamente utilizados en:

- Ingeniería medioambiental, en la estabilización de suelos (desalación) y mejora del aprovechamiento de los recursos naturales en agricultura (como absorbentes de compuestos activos tipo abonos, pesticidas y fertilizantes), para el almacenamiento de residuos radiactivos en depósitos como materiales de sellado, etc.
- Ingeniería civil, como materiales de construcción y materiales cerámicos (tejas, ladrillos, tubos, porcelana,...), materiales refractarios (aislantes térmicos y cementos), etc.
- Industria química, como materiales absorbentes para la purificación de grasas, aceites, vinos, como catalizadores químicos en polimerización de olefinas, desulfuración de gasolina, como detergentes, emulsionantes y decolorantes, aditivos, en los lodos de perforación, en la producción de plásticos, resinas y pinturas, etc.
- Industria farmacéutica, como excipientes, absorbentes estomacales, cosmética (suspensiones tópicas) y alimentación animal.

La mayor parte de las propiedades físico-químicas de los minerales de arcilla derivan de su estructura cristalina, morfología laminar (filosilicatos), pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 micras), y de las substituciones isomórficas en las láminas, que dan lugar a la aparición de carga en las mismas y que se neutralizan con los cationes interlaminares. Todo ello confiere a estos minerales una gran superficie específica que les permite interaccionar con muy diversas sustancias, en especial con compuestos polares, entre los que el más importante es el agua. Este comportamiento explica, además, sus propiedades de hinchamiento y reológicas, así como su utilidad en muchos de los fenómenos mencionados. Por otra parte, como ya se ha mencionado,

la existencia de carga en las láminas se compensa con la presencia en el espacio interlamilar de cationes débilmente ligados y con un estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de estos minerales con una solución saturada en otros cationes. Esta capacidad de intercambio catiónico es también la base de la mayoría de sus aplicaciones industriales.

Por todo ello, y dadas estas propiedades físico-químicas, el espectro de aplicación de estos compuestos es muy amplio y ha provocado que numerosos trabajos de investigación se hayan centrado en los últimos años en el estudio de su estabilidad, estructura cristalina, interacciones en la superficie, fenómenos de adsorción de moléculas de agua, moléculas orgánicas y cationes.

El estudio de los minerales de arcilla a través de técnicas experimentales cristalográficas ha presentado diversas limitaciones, que han restringido un conocimiento más profundo de los procesos geoquímicos que transcurren a escala nanométrica. La dificultad para obtener monocristales (pequeño tamaño cristalino) y la presencia de múltiples entornos locales generados por la substitución isomórfica (elevado grado de desorden), han obligado a complementar las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) (Drits *et al.* 2003) con distintas técnicas instrumentales como, por ejemplo, la espectroscopía de infrarrojo (IR) (Farmer *et al.* 1974). Aún así, existen aspectos estructurales como, por ejemplo, la orientación de los grupos hidroxilo que permanecen en parte poco conocidos (Giese *et al.* 1979).

En los últimos años, la incorporación de los métodos computacionales al estudio de los filosilicatos (Mineralogía Computacional), ha facilitado enormemente el estudio de las propiedades cristalográficas, y ha adquirido la consideración de método complementario a las técnicas experimentales. Así, se han aplicado métodos computacionales atomísticos tipo:

- *Mecano-clásicos con potenciales empíricos*: Estos métodos han permitido reproducir modelos de filosilicatos (Collins & Catlow 1992, Bleam 1993, Sainz-Díaz *et al.* 2001a, 2001b).
- *Mecano-cuánticos con Modelos moleculares de "cluster"*: Para una mejor descripción de la estructura, puentes de hidrógeno e interacciones débiles interlaminares, se requiere recurrir a la mecánica-cuántica. Los cálculos mecano-cuánticos (*ab initio*) han proporcionado resultados muy útiles y válidos para el estudio de propiedades físico-químicas locales de la superficie de adsorción mediante modelos locales donde se produce el fenómeno a estudiar (Kubicki *et al.* 1997), de reacciones de disolución en modelos de oxi-hidróxidos de aluminio (Kubicki *et al.* 1998, Lasaga *et al.* 1992, 1995), e

incluso sobre las propiedades vibracionales de los grupos hidroxilo (Sainz-Díaz *et al.* 2000, Timón *et al.* 2003).

- *Mecano-cuánticos de sistemas periódicos en “estado sólido”*: Los métodos *ab initio* también se han aplicado al estudio de la estructura de los filosilicatos a través de sistemas periódicos (Bridgeman *et al.* 1996, Sherman *et al.* 1991, Smrcok & Benco 1996, Winkler *et al.* 1994, Sainz-Díaz *et al.* 2002). En estos métodos, los electrones pueden ser descritos mediante ondas planas (Payne *et al.* 1992), o bien mediante una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) (Sánchez-Portal *et al.* 1997). En particular, Hobbs *et al.* (1997) obtuvieron una buena aproximación de una estructura optimizada de caolinita, Refson *et al.* (2003) profundizaron en el estudio de la estructura cristalina de la pirofilita, mediante teoría del funcional de la densidad (DFT), Sainz-Díaz *et al.* (2002) reprodujeron las propiedades cristalográficas de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos y el efecto de la sustitución catiónica sobre sus propiedades vibracionales (Botella *et al.* 2004), e incluso también se ha estudiado la reactividad y capacidad de adsorción de la superficie laminar de la pirofilita (Churakov *et al.* 2006).

Dentro de la línea de Investigación del Departamento de Geoquímica Ambiental de la Estación Experimental del Zaidín, se ha investigado el fenómeno de orden/desorden catiónico en filosilicatos 2:1 dioctaédricos a partir de datos de espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear y mediante Monte Carlo inverso. En estos trabajos se encontró una tendencia a la agregación de los cationes Fe^{3+} y una tendencia a la dispersión de los cationes Mg^{2+} en la capa octaédrica (Cuadros *et al.* 1999, Sainz-Díaz *et al.* 2001c). Mediante potenciales interatómicos empíricos adecuados a este tipo de minerales (Sainz-Díaz *et al.* 2001b) se reprodujeron propiedades cristalográficas de los filosilicatos y se calcularon los potenciales de intercambio catiónico responsables del ordenamiento catiónico en la capa octaédrica. Por otra parte, mediante simulaciones Monte Carlo, se estudió el cambio de fase orden/desorden en una serie de mezclas binarias, tipo Al/Mg, Al/Fe, (Sainz-Díaz *et al.* 2003), Fe/Mg (Palin *et al.* 2004) y sobre tres cationes octaédricos Al/Fe/Mg simultáneamente (Sainz-Díaz *et al.* 2004).

Además, se han llevado a cabo cálculos a primeros principios y mediante modelos de sólidos periódicos, sobre las distintas configuraciones catiónicas y polimorfismo vacante en *cis* y *trans* con resultados muy satisfactorios (Sainz-Díaz *et al.* 2002, 2005). Asimismo, en este grupo de investigación se han llevado a cabo investigaciones mecanocuánticas en modelos moleculares para estudiar la influencia de los entornos catiónicos sobre las propiedades espectroscópicas vibracionales de los grupos hidroxilo en la capa octaédrica (Sainz-Díaz *et al.* 2000, Timón *et al.* 2004, Botella *et al.* 2004). En estos trabajos se demostró el efecto de los entornos catiónicos inmediatos sobre las vibraciones de los grupo hidroxilo en los filosilicatos 2:1 dioctaédricos.

El trabajo de investigación que se presenta para optar al *grado de doctor* se ha centrado en el estudio mecano-cuántico de las reacciones de deshidratación y de deshidroxilación de filosilicatos 2:1 dioctaédricos, de estructura “vacante en *trans*”. Este trabajo consta de dos secciones:

- ⇒ Deshidratación, que a su vez se ha subdividido en los siguientes subapartados:
- i) La adsorción de cationes interlaminares tales como H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+} , Ni^{2+} , H_3O^+ y NH_4^+ sobre la superficie de modelos de filosilicatos, bajo el efecto de la sustitución isomórfica y naturaleza del catión interlaminar.
 - ii) La hidratación de los cationes.
 - iii) La adsorción de cationes interlaminares hidratados sobre la superficie de modelos de silicatos laminares, y bajo los mismos efectos anteriores.
 - iv) La deshidratación.
- ⇒ Reacción de deshidroxilación, que a su vez se ha desglosado en los siguientes subapartados:
- i) Mecanismos y energética de la reacción de deshidroxilación mediante modelos moleculares tipo *cluster*, y la influencia de la sustitución isomórfica.
 - ii) Dinámica, mecanismos y energética de la reacción de deshidroxilación de la pirofilita en *estado sólido*.
 - iii) Reacción de rehidroxilación de la pirofilita.
 - iv) Variaciones estructurales de los puntos críticos de los mecanismos de reacción explorados en el punto anterior.

1.2. Justificación

El conocimiento de la deshidratación y de la reacción de deshidroxilación de los filosilicatos a nivel atómico, es un complemento muy útil a la investigación experimental macroscópica, que contribuye al fortalecimiento de los hallazgos e hipótesis aportadas a través de los trabajos experimentales.

En este sentido, se considera que el conocimiento de las características y mecanismos de esta reacción de deshidroxilación, es de gran interés para evaluar su estabilidad y conseguir un mejor aprovechamiento industrial de estos minerales en ingeniería petrolífera, catálisis química, síntesis de resinas, producción de plásticos y pinturas, etc. Así, las transformaciones de los filosilicatos sometidos a altas temperaturas son de gran importancia en el procesado tecnológico de las cerámicas y en el diseño de materiales de construcción tipo cementos y ladrillos. Los filosilicatos forman parte de la composición de estos materiales en una gran proporción por lo que un conocimiento más profundo de su procesado a alta temperatura repercutirá en una mejor optimización de los procesos y de sus aplicaciones, así como en el diseño de materiales nuevos. Otra potencial aplicación de la reacción de deshidroxilación de los minerales de arcilla se encuentra en los complejos de adsorción organo-arcilla constituidos a alta temperatura y que se usan para la estabilización de suelos en agricultura (Langier-Kuznariowa 1993). También se han llevado a cabo estudios sobre esmectitas a altas temperaturas en relación al almacenamiento de residuos radiactivos continentales y marinos (Trillo *et al.* 1992). En cuanto a la reacción de deshidratación, se sabe que la hidratación y deshidratación de esmectitas juega un papel importante en muchos procesos geológicos que transcurren a alta temperatura y se ha asociado, por ejemplo, a procesos de sedimentación a alta presión (Plumley 1980, Bruce 1984), migración de petróleo (Brust 1969) y a la transición de esmectita a illita (Velde & Vasseur 1992, Ransom & Helgerson 1995). Además, la deshidratación de esmectitas en rocas sedimentarias interviene en los procesos diagenéticos (Ransom & Helgerson 1995), e incluso, se ha propuesto que la conversión de esmectita en illita genera sobrepresión en valles sedimentarios (Hall *et al.* 1986). En este sentido, Koster van Groos y Guggenheim (1986) sugirieron que un mayor entendimiento del comportamiento de la esmectita a alta temperatura puede ayudar a predecir su comportamiento en las zonas de subducción en los márgenes continentales.

Por otra parte, diversos aspectos de ambas reacciones de deshidratación y de deshidroxilación permanecen aún desconocidos:

Respecto a la reacción de deshidratación, se desconoce la localización del catión interlamilar tras la pérdida del agua de hidratación (Chorom & Rengasmy 1996), así como la

del catión solvatado (Sposito *et al.* 1983), que en conjunto determinan la capacidad de hinchamiento, de hidratación y de intercambio iónico de los filosilicatos. A nivel teórico, se han llevado a cabo algunos estudios acerca de la influencia de la carga laminar generada por la sustitución isomórfica sobre la localización del catión y de los complejos catión-agua (Yong *et al.* 2003, Chatterjee *et al.* 1999, Boek *et al.* 2003, entre otros), pero dada la diversidad de modelos y niveles de cálculo, no se han obtenido resultados afines entre sí.

En cuanto a la reacción de deshidroxilación, que consiste en la reacción de los grupos hidroxilo estructurales de la capa octaédrica para formar moléculas de agua, se proponen dos posibles mecanismos de reacción: i) la reacción que transcurre entre grupos hidroxilo adyacentes (Guggenheim *et al.* 1987); y ii) la reacción que transcurre entre grupos hidroxilo a través del hueco octaédrico (Olgoza & Malhotra 1989, Malhotra & Olgoza 1989). La reacción concluye con la formación de una fase deshidroxilada donde los cationes octaédricos pasan a estar pentacoordinados, y que se ha caracterizado mediante resonancia magnética nuclear (Fitzgerald *et al.* 1996, 1989), difracción de rayos-X (Wardle & Brindley 1972) y espectroscopia infrarroja (Wang *et al.* 2002). No se han logrado identificar los intermedios de reacción detectados experimentalmente, si bien a nivel teórico se ha caracterizado un posible intermedio de reacción (Sainz-Díaz *et al.* 2004) que se ha asignado a un hallazgo a nivel experimental (Wang *et al.* 2002), aunque subsisten otros posibles intermedios de grupos silanólicos sin caracterizar (Kloprogge *et al.* 1999, 2000). Por último, la reacción de deshidroxilación finaliza cuando la molécula de agua migra a través del hueco octaédrico hacia el espacio interlaminar. Algunos autores sostienen que esta etapa corresponde al paso limitante de la reacción (Gaultier *et al.* 2006, Mazzucato *et al.* 1999), aunque este supuesto no se ha contrastado mediante cálculos teóricos (Stackhouse *et al.* 2004). Otros aspectos, como el carácter homogéneo de la reacción y el amplio intervalo de temperatura de la reacción (Guggenheim *et al.* 1987, Stackhouse *et al.* 2004, Drits *et al.* 1995) permanecen controvertidos.

Debido a las limitaciones de las técnicas experimentales en cuanto al esclarecimiento de las transformaciones estructurales de los filosilicatos a altas temperaturas, se plantea el presente trabajo de investigación. La Mineralogía Computacional aplicada al estudio de la reacción de deshidroxilación y de deshidratación, ha demostrado ser una herramienta útil para esta pretensión (Sainz-Díaz *et al.* 2004). No obstante, es necesario estudiar estas reacciones desde un punto de vista energético-termodinámico y/o estructural, mediante modelos moleculares de cluster y modelos periódicos de estado sólido, para esclarecer con mayor evidencia algunos de los aspectos anteriormente comentados.

1.3. Objetivos

1.- Estudiar teóricamente la adsorción de cationes interlaminares, hidratados y deshidratados, bajo las variables de la sustitución isomórfica, naturaleza del catión e hidroxilo estructural.

2.- Explorar los mecanismos de la reacción de deshidroxilación de la pirofilita y estimar su energía de reacción.

3.- Establecer la influencia de la sustitución isomórfica catiónica sobre la energética de la reacción de deshidroxilación y, por tanto, hacerla extensible a otros filosilicatos.

4.- Conocer la evolución dinámica de la reacción de deshidroxilación de la pirofilita, y a partir de ella, caracterizar los puntos críticos de sus mecanismos de reacción a 0 K, y su energética de reacción en términos de energía libre a alta temperatura.

Esta pretensión ha sido abordada mediante:

- Métodos mecano-cuánticos ab initio a nivel Hartree-Fock (HF) en modelos moleculares tipo cluster de la estructura del filosilicato, mediante el programa Gaussian98.
- Métodos mecano-cuánticos ab initio en estado sólido a nivel de la teoría del funcional de la densidad (DFT), mediante el programa CPMD, y particularmente mediante Dinámica Molecular *ab initio* y *metadinámica*.
- Los resultados teóricos obtenidos se han comparado con los datos experimentales de la bibliografía.

Estructuración de los contenidos:

En el siguiente capítulo se introduce con una breve descripción estructural de los filosilicatos y del argumento objeto de estudio en esta tesis: el comportamiento térmico de los filosilicatos. En esta sección se describen en profundidad la deshidratación y deshidroxilación, procesos que tienen lugar cuando el filosilicato se somete a alta temperatura.

En el capítulo tres se desarrollan los fundamentos teóricos de la mecánica-cuántica que constituyen los elementos básicos de la metodología empleada en este trabajo. Se describen los principios y aproximaciones de los métodos *ab-initio* que se aplican, particularmente también a la Dinámica Molecular *ab-initio*, y a la variante de *metadinámica*.

El capítulo cuatro, basado en el anterior, se centra en describir todos los métodos de cálculo (programas y técnicas computacionales), y modelos y materiales empleados.

En los capítulos cinco y seis se exponen los resultados obtenidos en este trabajo. Se distingue entre los resultados obtenidos en el estudio de la deshidratación (capítulo cinco), estudio que ha sido enteramente abordado con modelos moleculares de *cluster*, y los obtenidos en la exploración de la reacción de deshidroxilación (capítulo seis) a través de la combinación de modelos moleculares de *cluster* y de estado sólido.

Finalmente, en el capítulo siete se exponen el resumen y las conclusiones obtenidas en este trabajo.

En la última sección de Anexos, se adjunta la actividad científica que ha servido de base para realizar este trabajo: publicación de los resultados de este trabajo en artículos científicos, algunos de los cuales se encuentran actualmente en proceso de evaluación (Anexo I), estancias en centros de investigación extranjeros (Anexo II), y asistencia a congresos, seminarios y reuniones científicas (Anexo III).

Bibliografía

- (1) Bleam W.F. Atomic theories of phyllosilicates: quantum chemistry, statistical mechanics, electrostatic theory, and crystal chemistry. *Rev Geophys* 1993; 31:51-73.
- (2) Boek E, Sprik M. Ab initio Molecular Dynamics study of the hydration of a sodium smectite clay. *J Phys Chem B* 2003; 107:3251-256.
- (3) Botella V, Timón V, Escamilla-Roa E, Hernández-Laguna A, Sainz-Díaz CI. Hydrogen bonding and vibrational properties of hydroxy groups in the crystal lattice of dioctahedral clay minerals by means of First Principles calculations. *Phys Chem Min* 2004; 31:475-486.
- (4) Bridgeman CH, Buckingham AD, Skipper NT, Payne MC. Ab initio total energy study of uncharged 2:1 clays and their interaction with water. *Mol Phys* 1996; 89:879-888.
- (5) Bruce CH. Smectite dehydration - Its relation to structural development and hydrocarbon accumulation in northern Gulf of Mexico. *Am Assoc Petrol Geologists Bull* 1984; 68:673.
- (6) Brust JF. Diagenesis of Gulf coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. *Am Assoc of Petrol Geologists Bull* 1969; 53:73-93.
- (7) Chatterjee A, Miyamoto A, Ebina T, Iwasaki T. A DFT study on clay-cation-water interaction in montmorillonite and beidellite. *Comp Mat Science* 1999; 14:119-124.
- (8) Chorom M, Rengasmy P. Effect of heating on swelling and dispersion of different cationic forms of a smectite. *Clays Clay Min* 1996; 44:783-790.
- (9) Churakov SV. Ab initio study of sorption on pyrophyllite: structure and acidity of the edge sites. *J Phys Chem B* 2006; 110:4135-4146.
- (10) Collins DR, Catlow CR. Computer simulations of structures and cohesive properties of micas. *Am Mineral* 1992; 77:1172-1181.
- (11) Cuadros J, Sainz-Díaz CI, Ramirez R, Hernández-Laguna A. Analysis of Fe segregation in the octahedral sheet of bentonitic illite/smectite by means of FT-IR, ^{27}Al MAS NMR, and Monte Carlo. *Am J Sci* 1999; 299:289-303.
- (12) Drits VA, Besson G, Muller F. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays Clay Min* 1995; 43:718-731.
- (13) Drits VA. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Min* 2003; 38:403-430.
- (14) Farmer VC, Russel JD. *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society, Adlard & Son, London 1964; 350.
- (15) Fitzgerald JJ, Dec SF, Hamza AI. Observation of five-coordinated Al in pyrophyllite dehydroxylate by solid-state ^{27}Al NMR spectroscopy at 14 T. *Am Mineral* 1989; 74:1405-1408.

- (16) Fitzgerald JJ, Hamza AI, Dez Sf, Bronnimann CE. Solid state ^{27}Al and ^{29}Si NMR and H CRAMPS studies of the thermal transformations of the 2:1 phyllosilicate pyrophyllite. 37. J Phys Chem 1996; 100:17351-17360.
- (17) Gualtieri AF, Ferrari S. Kinetics of illite dehydroxylation. 15. Phys Chem Min 2006; 33:490-501.
- (18) Guggenheim S, Chang YH, Van Groos AFK. Muscovite dehydroxylation: high temperature studies. Am Mineral 1987; 72:537-550.
- (19) Hall PL, Astill DM, McConnell JDC. Thermodynamic and structural aspects of the dehydration of smectites in sedimentary rocks. Clay Min 1986; 21:633-648.
- (20) Hobbs JD, Cygan RT, Nagy KL, Schulz PA, Sears MP. All atom ab initio energy minimization of the kaolinite crystal structure. Am Mineral 1997; 82:657-662.
- (21) Klopogge JT, Kamarneni S, Yanagirawa K, Fry R, Frost RL. Infrared emission spectroscopy study of the dehydroxylation via surface silanol groups of synthetic and natural beidellite. J Coll Interface Sci 1999; 212:562-569.
- (22) Klopogge JT, Frost RL, Hiskey L. Infrared emission spectroscopy study of the dehydroxylation of some hectorites. Thermochemica Acta 2000; 345:145-156.
- (23) Koster van Groos AF, Guggenheim S. Dehydration of Ca and Mg-exchanged montmorillonite at elevated temperatures and pressures. Clays Clay Min 1987; 34:281-286.
- (24) Kubicki JD, Blake GA, Apitz SE. Molecular orbital calculations for modeling acetate-aluminosilicate adsorption and dissolution reactions. Geochim Cosmochim Acta 1997; 61:1031-1046.
- (25) Kubicki JD, Apitz SE. Molecular cluster models of aluminium oxides and aluminium hydroxide surfaces. Am Mineral 1998; 83:1054-1066.
- (26) Langier-Kuzniarowa A. Evolution of the approach to thermal studies of clays. J Thermal Analysis 1993; 39:1169-1179.
- (27) Lasaga AC. *Ab initio* methods in mineral surface reactions. Rev Geophys 1992; 30:269-303.
- (28) Lasaga AC. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In A.F. White and S.L. Brantley, Eds., Chemical Weathering rates of silicate minerals. Rev in Mineralogy. Mineralogical Society of America, Washington, D C 1995; 31:23-86.
- (29) Malhotra VM, Olgoza AA. FTIR spectra of hydroxyls and dehydroxylation kinetics mechanism in montmorillonite. Phys Chem Min 1989; 16:386-393.
- (30) Mazzucato E, Artioli G, Gualtieri A. High temperature dehydroxylation of muscovite-2M1: a kinetic study by in situ XRPD. Phys Chem Min 1999; 26:375-381.
- (31) Olgoza AA, Malhotra VM. Dehydroxylation induced structural transformations in montmorillonite: an isothermal FTIR study. Phys Chem Min 1989; 16:378-385.
- (32) Palin EJ, Dove ME, Hernández-Laguna A, Sainz-Díaz CI. A computational investigation of the Al/Fe/Mg order-disorder behaviour in the dioctahedral sheet of phyllosilicates. Am Mineral 2004; 89:164-175.

- (33) Payne MC, Teter MP, Allen DC, Arias Ta, Joannopoulos JD. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev Mod Phys* 1992; 64:1045-1097.
- (34) Plumley WJ. Abnormally high fluid pressure. Survey of some basic principles. *Am Assoc Petrol Geol Bull* 1998; 64:414-430.
- (35) Ransom B, Helgeson HC. A chemical and thermodynamic model of dioctahedral aluminous smectite as a function of temperature and depth in sedimentary basins. *Am J Sci* 1995; 295:245-281.
- (36) Refson K, Park SH, Sposito G. Ab initio computational crystallographic of 2:1 clay minerals: 1. Pyrophyllite-1Tc. *J Phys Chem B* 2003; 107.
- (37) Sainz-Díaz CI, Timon V, Botella V, Hernández-Laguna A. Isomorphous substitution effect on the vibration frequencies of hydroxyl groups in molecular cluster models of the clay octahedral sheet. *Am Mineral* 2000; 85:1038-1045.
- (38) Sainz-Díaz CI, Hernández-Laguna A, Dove MT. Modelling of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of transferable empirical potentials. *Phys Chem Min* 2001a; 28:130-141.
- (39) Sainz-Díaz CI, Hernández-Laguna A, Dove MT. Theoretical modelling of cis-vacant and trans-vacant configurations in the octahedral sheet of illites and smectites. *Phys Chem Min* 2001b; 28:322-31.
- (40) Sainz-Díaz CI, Cuadros J, Hernández-Laguna A. Analysis of cation distribution in the dioctahedral 2:1 phyllosilicates by using inverse Monte Carlo methods. *Phys Chem Min* 2001c; 28:445-454.
- (41) Sainz-Díaz CI, Palin EJ, Dove ME, Hernández-Laguna A. Ordering of Al, Fe and Mg cations in the octahedral sheet of smectites and illites by means of Monte Carlo simulations. *Am Mineral* 2002; 88:1033-1037.
- (42) Sainz-Díaz CI, Escamilla-Roa E, Hernández-Laguna A. Pyrophyllite dehydroxylation process by first-principles calculations. *Am Mineral* 2004; 89:1092-1100.
- (43) Sainz-Díaz CI, Escamilla-Roa E, Hernández-Laguna A. Quantum mechanical calculations of trans-vacant and cis-vacant polymorphism in dioctahedral 2:1 phyllosilicates. *Am Mineral* 2005; 90:1827-1834.
- (44) Sanchez-Portal D, Ordejon P, Artacho E, Soler JM. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Inter J Quantum Chem* 1997; 65:453-461.
- (45) Sherman MD. Hartree-Fock band structure, equation of state, and pressure-induced hydrogen bonding in brucite, $Mg(OH)_2$. *Phys Chem Min* 1991; 12:161-75.
- (46) Smrcok L, Benco L. Ab initio periodic Hartree-Fock study of lizardite 1T. *Am Mineral* 1996; 81:1405-1412.
- (47) Sposito G, Prost R, Gaultier JP. Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced charge Na/Li-montmorillonites. *Clays Clay Min* 1983; 31:9-16.
- (48) Stackhouse S, Coveney PV, Benoit DM. Density functional theory based study of the dehydroxylation behavior of aluminous dioctahedral 2:1 layer type clay minerals. 36. *J Phys Chem B* 2004; 108:9685-9694.

- (49) Timon V, Sainz-Díaz CI, Botella V, Hernández-Laguna A. Isomorphous cation substitution in dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of ab initio quantum mechanical calculations on clusters. *Am Mineral* 2003; 88:1788-1795.
- (50) Trillo JM, Alba MD, Castro MA, Munoz A, Poyato J, Tobias MM. Local environment of lanthanum ions in montmorillonite upon heating. *Clay Miner* 1992; 27:34.
- (51) Velde B, Vasseur G. Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. *Am Mineral* 1992; 77:967-976.
- (52) Wang L, Zhang M, Redfern SAT, Zhang Z. Dehydroxylation and transformations of the 2:1 Phyllosilicate pyrophyllite at elevated temperatures: an infrared spectroscopic study. 11. *Clays Clay Miner* 2002; 50:272-283.
- (53) Wardle R, Brindley GW. The crystal structures of pyrophyllite, 1Tc, and its dehydroxylate. *Am Mineral* 1972; 57:732-750.
- (54) Winkler B, Milman V, Payne MC. Orientation, location, and total energy of hydration of channel H₂O in cordierite investigated by ab initio total energy calculations. *Am Mineral* 1994; 79:200-204.
- (55) Yong C, Warren M, Hillier IH, Vaughan DJ. Theoretical studies of cation adsorption on hydroxylated α -Al₂O₃ (corundum). *Phys Chem Min* 2003; 30:76-87.

Capítulo 2

LOS FILOSILICATOS: ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA Y COMPORTAMIENTO TÉRMICO

2.1. Los filosilicatos

Seguidamente se expone de forma resumida la estructura cristalográfica general de los filosilicatos, sus aplicaciones y el comportamiento térmico de los mismos a altas temperaturas.

2.1.1. Estructura cristalográfica

Como ya se ha dicho, los minerales son formadores de rocas, suelos y arcillas. Los minerales de arcilla se definen como un conjunto de minerales aluminosilicatos de estructura cristalina laminar. Desde un punto de vista mineralógico, los minerales de arcilla están formados mayoritariamente por filosilicatos, cuyas propiedades físico-químicas, dependen de su estructura y de su tamaño de grano (inferior a $2\mu\text{m}$). Según la definición petrológica de la arcilla, ésta es una roca sedimentaria, y según la sedimentológica es un sedimento con un tamaño de grano inferior a $2\mu\text{m}$. Por lo tanto, el término arcilla tiene connotaciones mineralógicas y de tamaño de partícula.

Los filosilicatos se caracterizan por su apilamiento estructural en forma de láminas a lo largo del eje cristalográfico *c*. Dicha estructura laminar se subdivide en capas:

- Capa tetraédrica, formada por tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$, donde estos silicios comparten tres de estos cuatro oxígenos con otros silicios vecinos constituyendo así capas periódicas de hexágonos de tetraedros, y donde incluso uno de los cationes Si^{4+} se puede substituir por un Al^{3+} fundamentalmente, o incluso por Fe^{3+} . La relación catión/anión en esta capa es 2:5. La distancia Si-O es de aproximadamente 1.62 \AA , y la de O...O de 2.64 \AA . La substitución por Al incrementa la distancia T-O a 1.77 \AA (T = catión tetraédrico).
- Capa octaédrica, formada por octaedros de oxihidróxidos de Al^{3+} , donde el Al^{3+} puede ser substituido por diversos cationes, y entre ellos los más frecuentes son Mg^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} , aunque también se han detectado otros cationes ocupando esta capa tales como litio y otros metales de transición. La relación catión/anión clasifica estos minerales en dioctaédricos y en trioctaédricos como se explicará más adelante.

Ambas capas se van a unir entre sí siguiendo un plano común donde los oxígenos que unen los tetraedros de silicio, de tal manera que, tres de los cuatro oxígenos del óxido de silicio constituyen la estructura tetraédrica (basales), y el último oxígeno (apical) que completa la coordinación es el que se comparte con los octaedros de aluminio de la capa octaédrica. Los

oxígenos de los octaedros que no corresponden a oxígenos apicales de la capa tetraédrica se encuentran como grupos hidroxilo (OH^-) para conservar la electroneutralidad.

Según se combinen estas capas, se distingue entre:

- Filosilicatos 1:1 (Figura 2.1). Una sola capa tetraédrica se une a una sola capa octaédrica, como, por ejemplo, las caolinitas.

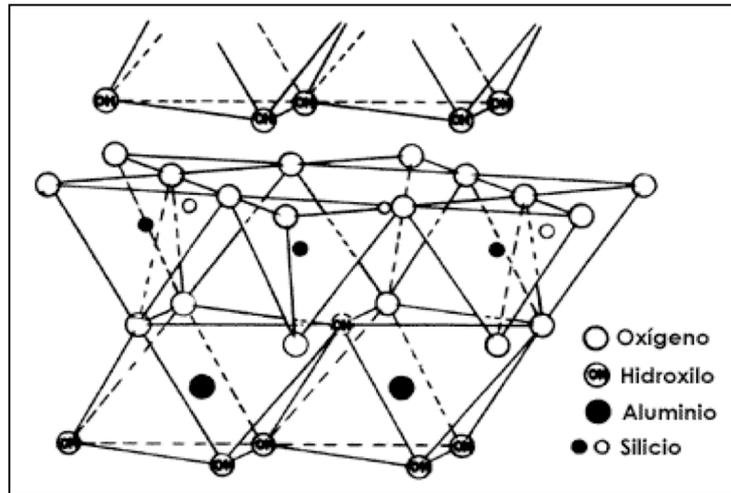


Figura 2.1: Estructura de un filosilicato tipo 1:1.

- Filosilicatos 2:1 (Figura 2.2). Una capa octaédrica se une a dos capas tetraédricas a modo de sandwich como, por ejemplo, las esmectitas y las ilitas. El espacio entre las láminas se denomina espacio interlaminar.

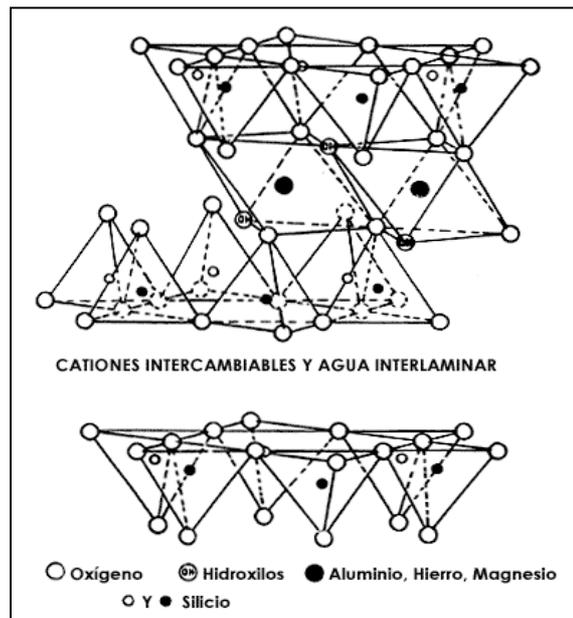


Figura 2.2: Estructura de un filosilicato tipo 2:1.

También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos tienen hábito fibroso, ya que la capa basal de oxígenos es continua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita) formando canales. Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua.

En función del grado de ocupación de la capa octaédrica, los filosilicatos pueden ser dioctaédricos (Figura 2.3a) cuando solamente $2/3$ del total de los huecos octaédricos están ocupados por cationes que suelen ser de tipo trivalente como Al^{3+} y Fe^{3+} y divalente como Mg^{2+} y Fe^{2+} (relación catión/anión 1:3); o trioctaédricos (Figura 2.3b) cuando todos los huecos están ocupados predominantemente por cationes divalentes como Mg^{2+} y Fe^{2+} (relación catión/anión 1:2).

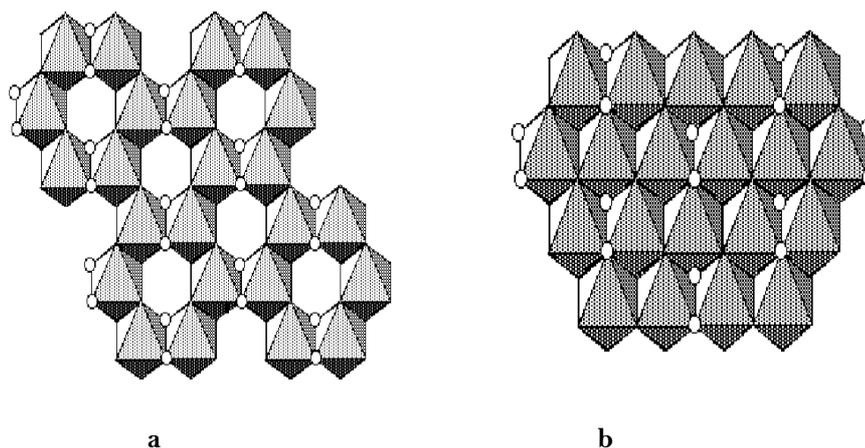


Figura 2.3: Proyección de la capa octaédrica de un filosilicato dioctaédrico (a) y trioctaédrico (b). Las esferas blancas corresponden a los grupos hidroxilo.

La variedad en la estructura laminar de los filosilicatos también se debe al hecho de la de la variedad en la sustitución catiónica tanto en la capa tetraédrica como en la capa octaédrica. Así, la carga negativa laminar puede ser inducida bien por una sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} , o bien Mg^{2+} por Al^{3+} . El balance de carga neto (electroneutralidad), como consecuencia de esta sustitución, se mantiene por la presencia de cationes en el espacio interlaminar, que normalmente son K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+} ,... Estos cationes proveen de hidratación y capacidad de hinchamiento a determinados filosilicatos a puesto que se disponen en este espacio con agua de hidratación. En este espaciado se adsorben además otros cationes como NH_4^+ , o incluso moléculas orgánicas e inorgánicas.

Como ya se ha indicado, las propiedades de los filosilicatos vienen dadas por su superficie específica, carga laminar, doble capa eléctrica, puntos isoeléctricos,... que inciden en su capacidad de adsorción, capacidad de intercambio catiónico (CEC, de acuerdo al acronismo anglosajón), interacción con agua y moléculas orgánicas, etc. El agua en la interlámina a su vez determina propiedades como la plasticidad, compactación, capacidad de suspensión,... del mineral. Centrándonos en la capacidad de intercambio catiónico, en soluciones ricas en determinados cationes las arcillas pueden cambiar su composición sustituyendo el catión interlamilar propio de su estructura por el catión presente en la solución, en el siguiente orden: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$. Se sabe que estos cationes interlaminares se distribuyen en el silicato en función de la localización de la carga generada en la substitución, y que su tamaño y carga determinan la presencia y disposición de agua interlamilar. No se han encontrado con exactitud datos contundentes relativos a estos aspectos.

La clasificación y nomenclatura de los filosilicatos, dada su variada composición (tipo de substitución isomórfica y naturaleza del catión interlamilar), es enormemente compleja y no existe una homogeneidad de criterios para su delimitación en diferentes grupos. No obstante, se pueden clasificar en orden a su carga laminar (X), ocupación octaédrica diocta (Di) y trioctaédrica (Tr) y tipo de lámina (1:1; 2:1), tal y como se muestra en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1: Clasificación de los filosilicatos. X = carga laminar, por fórmula estructural $\text{M}_4\text{T}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

| Tipo lámina | Grupo | Subgrupo | Especie |
|-------------|--------------------------------------|--|--|
| 1:1 | Serpentina-Caolinita X=0 | Serpentinas Tr Caolinitas Di | Crisotilo, Antigorita, Lizardita Kaolinita, Dickita, Haloisita |
| 2:1 | Talco-Pirofilita X=0 | Talco Tr Pirofilita Di | |
| | Esmectita X=0.2-0.6 | Esmectita Tr Esmectita Di | Saponita, Hectorita Montmorillonita, Beidellita, Nontronita |
| | Vermiculita X=0.6-0.9 | Vermiculita Tr Vermiculita Di | |
| | Ilita X=<0.9>0.6 | Ilita Tr Ilita Di | |
| | Mica X>1.0 | Micas Tr Micas Di | Biotita, Phlogopita, Lepidolita Moscovita, Paragonita |
| | Micas frágiles X=2.0 | Micas frágiles Di | Margarita |
| 2:1 | Clorita X=variable | Clorita Tr,Tr Clorita Di,Di Clorita Tr,Di Clorita Di,Tr | Más comunes y nombradas según Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} . |
| | Sepiolita-Paligorskita X=variable | | |

Todos estos minerales cristalizan en general en el sistema monoclinico de la clase 2/m y en el grupo espacial C2/c.

Las características diferenciales entre los filosilicatos estudiados en el presente trabajo, se exponen a continuación.

2.1.1.1 Ejemplos de filosilicatos

Pirofilita

La pirofilita posee una estructura laminar de tipo 2:1 dioctaédrica. No se dan sustituciones en las capas tetraédricas ni octaédricas, con lo cual la carga laminar es neutra y no existen cationes interlaminares (Figura 2.4). La atracción entre láminas es dominada por fuerzas van der Waals. La fórmula estructural de la celda unitaria compuesta por 40 átomos es $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Se han encontrado algunas desviaciones respecto a esta fórmula general debido a pequeñas sustituciones tetraédricas (Si^{4+} por Al^{3+}) y octaédricas (Al^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{2+}).

Las posiciones atómicas de este mineral y la estructura cristalina de la pirofilita han sido determinadas por difracción de rayos-X (Wardle & Brindley 1972, Lee & Guggenheim 1981), siendo los parámetros cristalográficos:

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

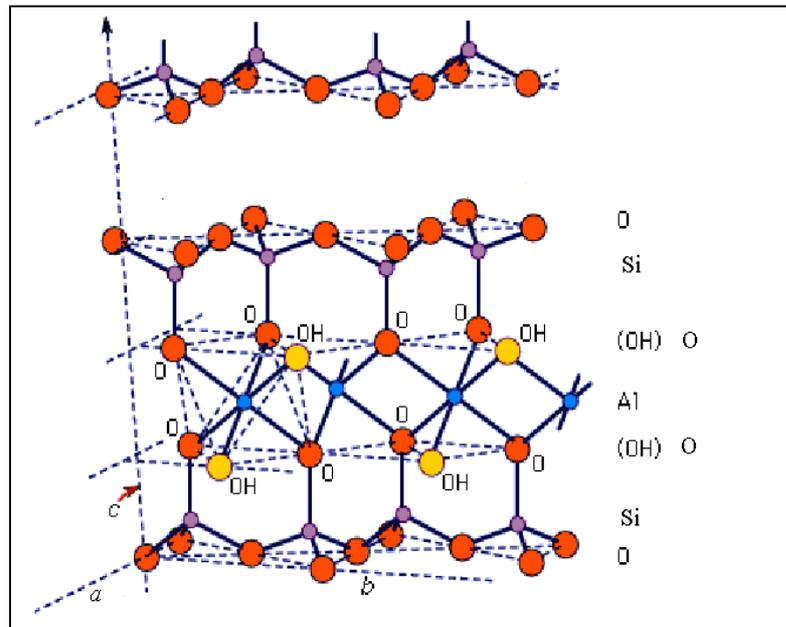


Figura 2.4: Estructura de la pirofilita.

Esmectitas

Son filosilicatos de composición muy variable debido a la multitud de sustituciones que pueden tener tanto en la capa octaédrica (Al^{3+} por Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+}), como en la capa tetraédrica (Si^{4+} por Al^{3+}). No obstante, la carga generada por dichas sustituciones es baja y principalmente de origen octaédrico. En el espacio interlaminar se neutraliza esta carga negativa mediante cationes, predominantemente Ca^{2+} o Na^+ (Figura 2.5). Pueden ser trioctaédricas (hectorita, saponita, sauconita) o dioctaédricas (montmorillonita, nontronita, beidellita). Poseen una gran capacidad de expansión e hinchamiento lo que explica su alta superficie específica, capacidad de intercambio catiónico y de adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos en la interlámina.

La montmorillonita, como ejemplo de esmectita dioctaédrica, posee como fórmula estructural media: $(\text{Al}^{3+}_{(2-Y)}\text{Mg}^{2+}_Y)(\text{Si}^{4+}_{(4-X)}\text{Al}_X)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Cl}_{(X+Y)}$, donde Cl es un catión interlaminar intercambiable y donde X e Y son las cantidades de sustituciones tetraédricas y octaédricas, respectivamente (en general, $X+Y = 0.2-0.6$; si $Y>X$ se trata de la montmorillonita y si $X>Y$ de la beidellita).

Desde el punto de vista cristalográfico se conoce poco sobre la estructura de estos minerales, fundamentalmente debido a la variable composición y elevado grado de desorden en el apilamiento de las láminas. No obstante, se conocen los parámetros cristalográficos medios, obtenidos por difracción de electrones (Tsipursky & Drits 1984): $a = 5.18 \text{ \AA}$, $b = 8.97-9.01 \text{ \AA}$, $c = 10.05-10.2 \text{ \AA}$, $\beta = 99.6-101.4^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$.

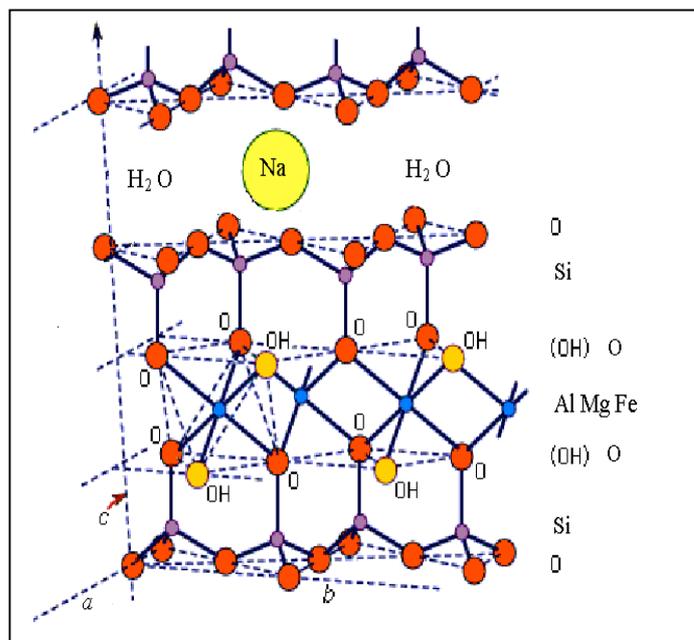


Figura 2.5: Estructura de una esmectita dioctaédrica con catión Na^+ interlaminar.

Debido a la variada composición estructural de las esmectitas, se clasifican en función de la ocupación de cationes octaédricos y sustitución tetra y octaédrica (Tabla 2.2).

Tabla 2.2: Esmectitas del grupo de minerales de arcilla clasificadas según composición de la capa octaédrica:

| <i>Substitución</i> | <i>Filosilicato dioctaédrico</i> | | <i>Filosilicato trioctaédrico</i> | |
|---------------------|----------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| | <i>Catión octaédrico</i> | <i>Esmectita</i> | <i>Catión octaédrico</i> | <i>Esmectita</i> |
| Octaédrica | Al ³⁺ | Montmorillonita | Mg(Li) | Hectorita |
| Tetraédrica | Al ³⁺ | Beidellita | Mg | Saponita |
| Octaédrica | Fe ³⁺ | Nontronita | Fe ²⁺ | Fe-Saponita |
| Octaédrica | Cr ³⁺ | Volkonskoita | Zn ²⁺ | Sauconita |

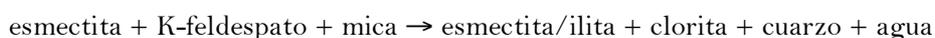
Ilitas

Este filosilicato es de naturaleza muy variable y heterogénea. Descrita por primera vez por Grim en 1967, ha recibido multitud de otras denominaciones como hidromuscovita, mica degradada, K-mica, ... debido a las mezclas de micas encontradas en su composición.

En comparación con la moscovita, es más rica en Si, Mg y agua. Posee menos Al³⁺ y K⁺ aunque algunos autores han sugerido que existe una cantidad fija de 0.75 iones K⁺ en la estructura por cada fórmula unitaria T₄O₁₀(OH)₂. La fórmula estructural de la celda unidad es: K_yAl₄(Si_{8-y},Al_y)O₂₀(OH)₄, donde “y” es menor o igual que 2 (aproximadamente 1.5).

Al igual que las esmectitas, la determinación de la estructura cristalina de la ilita presenta dificultades y se considera similar a la de las esmectitas (Tsipursky & Drits 1984). Sin embargo, posee algunas propiedades diferentes de las esmectitas, ya que absorben poco agua, no hinchan en el espacio interlamina y su capacidad de intercambio es baja.

En la naturaleza, la mayoría de los minerales de este tipo no se encuentran en estado puro, sino que frecuentemente se encuentran asociados a otros minerales semejantes. Así, se encuentran láminas de esmectita intercaladas con láminas de ilitas, las cuales pueden estar estratificadas de forma aleatoria o regular, constituyendo los agregados ilita/esmectita (I/S) que son uno de los minerales más abundantes en las rocas sedimentarias. Además, mediante la diagénesis o proceso de edafización, la esmectita dioctaédrica se transforma lentamente en ilita, a través de la siguiente transformación química (Hower *et al.* 1976):



2.1.1.2 Los grupos hidroxilo estructurales

Para completar la descripción de la estructura de los filosilicatos, es importante hacer mención a los grupos hidroxilos estructurales en cuanto a su posición, orientación y a las posibles discrepancias con respecto a la vacante en *cis* y vacante en *trans*. Estos grupos hidroxilo se localizan en la capa octaédrica donde los cationes están coordinados con seis oxígenos, de los cuales cuatro corresponden a los oxígenos apicales de la capa tetraédrica y los dos oxígenos restantes quedan como grupos hidroxilo.

La posición del protón de estos hidroxilos aún no se ha podido determinar por difracción de rayos-X, pero a través de la espectroscopia de infrarrojo (IR) se ha sugerido que la orientación de estos hidroxilos puede depender de variables como son la estructura de la capa tetraédrica, capa octaédrica y de los cationes interlaminares. Así, las primeras investigaciones que se llevaron a cabo con metodología computacional en los filosilicatos, se centraron sobre la posición de estos grupos hidroxilos estructurales (Giese 1971, 1979).

Como ya se ha dicho, los filosilicatos dioctaédricos se caracterizan por tener ocupados solo 2/3 del total de las posiciones octaédricas por cationes, es decir, una de las tres posiciones octaédricas simétricamente independientes no está ocupado por cationes. Esta posición octaédrica vacía se denomina vacante. La disposición de los grupos hidroxilos en la capa octaédrica con respecto a esta vacante determina dos clases de configuraciones:

- *Vacante en cis* → (Figura 2.6a) Los grupos OH se sitúan sobre la misma cara respecto a la vacante.
- *Vacante en trans* → (Figura 2.6b) Los grupos OH se sitúan en caras opuestas respecto a la vacante.

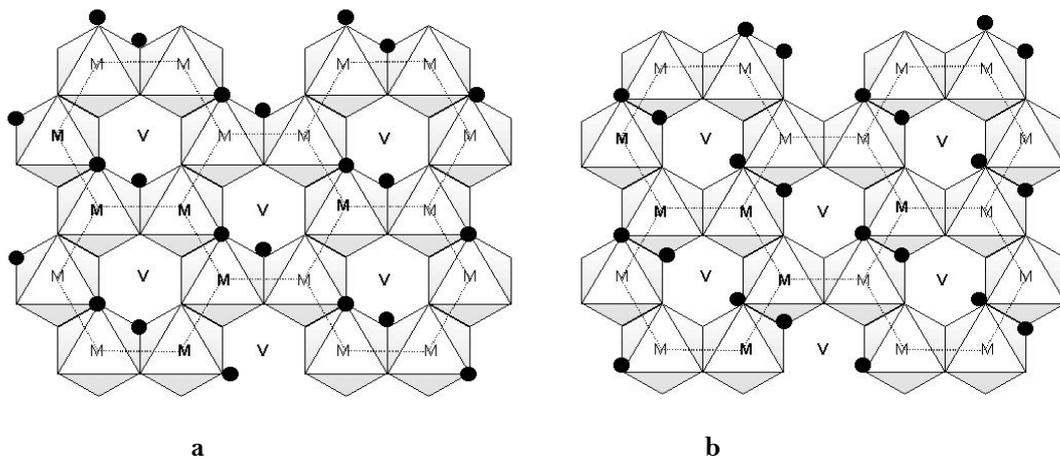


Figura 2.6: Estructura *cis-vacant* (a) y *trans-vacant* (b) de los filosilicatos dioctaédricos. Las esferas negras corresponden a los grupos hidroxilo.

Se sabe que en la esmectita la capa octaédrica tiende a formar estructuras tipo *cis-vacant* mientras que la illita tiende a adoptar una disposición *trans-vacant*. Sin embargo, la relación no es lineal y existen muchas excepciones encontrándose filosilicatos con igual composición que presentan proporciones *trans-vacant/cis-vacant* opuestas. Aún no se conoce el origen y los factores que rigen este polimorfismo *trans-vacant/cis-vacant*.

La importancia de estos grupos hidroxilo radica en la estabilidad térmica de la arcilla durante la deshidroxilación. En este proceso se pierden los grupos OH octaédricos conforme aumenta la temperatura, lo que origina cambios en la microestructura del cristal por la aparición de defectos y desorden en las capas, que a su vez van a incidir en las propiedades físicas del mismo. Las diferentes configuraciones *cis-vacant* y *trans-vacant* también inciden en las diferencias de temperatura de deshidroxilación que se observan entre la illita y la esmectita.

2.1.2. Comportamiento térmico de los filosilicatos

El tratamiento térmico de los filosilicatos produce inicialmente un proceso de deshidratación y posteriormente la deshidroxilación del mineral.

La deshidratación de los filosilicatos consiste en la pérdida de moléculas de agua de la región interlaminar. A nivel experimental, la difracción de rayos-X se ha empleado no sólo para conocer los datos cristalográficos de la estructura deshidratada, sino también para estudiar la dependencia tiempo/temperatura de este fenómeno y el efecto que tienen las diferentes sustituciones catiónicas sobre la misma. Se ha podido comprobar que aumentos de temperatura en el tiempo dan lugar a una disminución progresiva del espacio basal $d(001)$ y que esta disminución se hace máxima a temperaturas cercanas a los 300 °C. Esto es indicativo de que el agua está siendo desplazada de la región interlaminar. De la misma manera, se ha observado que la magnitud de la carga laminar así como su localización, es decir, si es originada por una sustitución octaédrica o tetraédrica, juegan un papel importante en el proceso de deshidratación. Por otra parte, la cantidad de agua perdida depende del catión interlaminar y de su esfera de hidratación. Así, por ejemplo:

- La illita contiene poca cantidad de agua interlaminar debido a que el potasio está fuertemente atraído por la capa tetraédrica y difícilmente forma esferas de hidratación.
- La montmorillonita contiene mayor cantidad de agua interlaminar que depende del tipo de catión interlaminar. Así, las montmorillonitas con cationes divalentes Ca^{2+} ó Mg^{2+} contienen dos capas de esferas de hidratación, mientras que las que poseen cationes

monovalentes, como Na^+ y K^+ , muestran un espacio basal considerablemente menor y una sola esfera de hidratación a temperatura ambiente.

A temperaturas mayores (300-800°C) se da la reacción de deshidroxilación que consta de una serie de etapas sucesivas que, de forma resumida, comprenden: i) la migración del protón desde un grupo hidroxilo, ii) la formación de la molécula de agua con el otro grupo -OH octaédrico vecinal, y iii) la difusión de la misma a lo largo de la lámina.

A este nivel se ha observado una diferencia en el comportamiento térmico entre ilitas y montmorillonitas:

- Las ilitas se deshidroxilan a 550°C
- Las montmorillonitas se deshidroxilan generalmente a unos 700°C aunque algunas montmorillonitas presentan una reacción de deshidroxilación dual: una a 550°C y otra a 700°C.

Estas diferencias en la temperatura de deshidroxilación, así como el amplio intervalo de temperaturas, se han atribuido a diferencias en la composición, defectos estructurales, etc. Otros factores que van a influir en el comportamiento térmico de las arcillas durante la deshidroxilación son:

- La sustitución isomórfica catiónica en la capa octaédrica ya que la proximidad del catión al grupo hidroxilo va a afectar a la fuerza de este enlace.
- El catión interlamina presente, ya que el agua formada en la reacción migrará desde el hueco tetraédrico hacia la región interlamina

Finalmente, la estructura deshidroxilada del filosilicato 2:1 permanece hasta los 800-900°C a partir de la cual la estructura laminar colapsa.

A nivel experimental se han aplicado diversas técnicas al estudio de las transformaciones estructurales y químicas de los minerales de arcilla a altas temperaturas, como la espectroscopia de infrarrojo (IR), la difracción de rayos-X (DRX) y la resonancia magnética nuclear (RMN).

A continuación se exponen con mayor profundidad estos procesos de pérdida de agua interlamina (deshidratación) y de agua estructural (deshidroxilación), que tienen lugar a altas temperaturas en los filosilicatos laminares 2:1.

2.1.2.1. Deshidratación

Como ya se ha indicado, el calentamiento del filosilicato hasta 300 °C, implica la pérdida del agua de solvatación de los cationes y del agua interlaminar. Como consecuencia, tras este proceso, el catión interlaminar deshidratado queda adsorbido a la superficie del mineral.

Adsorción de cationes en la interlámina

Las cargas electrostáticas generadas sobre la superficie del mineral por las distintas sustituciones isomórficas ejercen una adsorción de los cationes interlaminares sobre esta superficie. Estos cationes se comportan como centros hidrofílicos sobre la superficie basal de las láminas del silicato y se asocian con el agua formando complejos de hidratación.

Se sabe que el espesor de la interlámina es función de la cantidad de agua interlaminar más o menos coordinada con los cationes interlaminares, aunque parece ser que también pueden influir otros factores en la posición del catión en dicho espacio interlaminar como (Bray 1999):

- la naturaleza del catión interlaminar
- la magnitud de la carga interlaminar
- la localización de dicha carga, bien en la capa tetraédrica o en la capa octaédrica.

Algunas técnicas experimentales como el análisis termogravimétrico (TGA) demuestra que la cantidad de agua interlaminar, así como la temperatura de deshidratación, dependen de la sustitución isomórfica de silicio por aluminio en los tetraedros (Waclawska *et al.* 1984). Este tipo de sustitución genera una atracción entre el catión interlaminar y el oxígeno basal unido al aluminio que ha creado la deficiencia de carga, y como consecuencia disminuye el número de moléculas de agua complejadas al catión.

A nivel teórico, esta particularidad se ha confirmado mediante cálculos computacionales (Skipper *et al.* 1991). Simulaciones Monte-Carlo han determinado que la posición del catión interlaminar está influida a su vez por la localización del déficit de carga, de manera que:

- la carga tetraédrica se sitúa sobre la superficie del siloxano y el catión sobre el oxígeno basal unido al aluminio que substituye al silicio.

- la carga octaédrica se sitúa dentro de la capa octaédrica y el catión se localiza a nivel de la cavidad hexagonal, justamente por encima del grupo hidroxilo donde la sustitución ha tenido lugar.

Las sustituciones isomórficas que pueden tener lugar sobre ambas o en cada una de las capas por cationes de menor carga, genera una densidad de carga negativa superficial que será compensada por un catión que se adsorbe en la interlámina, generándose una doble lámina eléctrica “*Electrical Double Layer*”, con capacidad de interactuar con moléculas de agua, moléculas orgánicas y cationes (Greathouse & Sposito 2002).

A nivel mecano-cuántico, además, se ha observado que las sustituciones isomórficas inciden en la capacidad de interacción del hidroxilo octaédrico con el catión interlaminar (Sainz-Díaz *et al.* 2000, Timón *et al.* 2004). Esta interacción se produce por medio de fuerzas de repulsión electrostáticas, que alteran parcialmente la interacción del hidrógeno por medio de puente de hidrógeno con los oxígenos basales de la capa tetraédrica.

A continuación se expone de manera separada la adsorción de estos cationes en situación de deshidratación e hidratados.

Adsorción de cationes aislados (deshidratados)

Como ya se ha mencionado, la interacción entre la superficie laminar y los cationes interlaminares tras un tratamiento térmico de deshidratación (pérdida del agua interlaminar y agua solvatada a cationes) está relacionado con la capacidad de intercambio catiónico que posee el filosilicato. En este sentido, un ejemplo conocido es el llamado efecto de Hoffmann-Klemen (Hoffmann & Klemen 1950), que se usa para discernir entre filosilicatos di y trioctaédricos. Según este efecto, al calentar el filosilicato dioctaédrico y si el catión interlaminar es suficientemente pequeño, éste migra hasta la vacante de la capa octaédrica, anulándose la carga laminar, mientras que, en los trioctaédricos al no existir dicha vacante, el catión interlaminar no migra y permanece en el espacio interlaminar.

Concretamente, en cuanto a la localización del catión litio, según Alvero (1994) que aplicó análisis de Al MAS RMN (Magic angle spinning) este ion se sitúa en la cavidad hexagonal tetraédrica. La difracción de rayos-X también ha contribuido al esclarecimiento de estas posiciones, encontrándose que tras el calentamiento los iones litio se sitúan en el hueco pseudo-hexagonal de la capa tetraédrica (Chorom & Rengasmy 1996). En el espectro infrarrojo

(IR) se han detectado cambios a nivel de la banda de tensión Si-O y O-H (3670 cm^{-1}), interpretados por Calvet & Prost (1971) como la migración del litio hacia la vacante octaédrica. Esta ocupación de la vacante octaédrica sólo es estable, según estos autores, cuando los grupos -OH estructurales octaédricos son perpendiculares al plano ab, produciéndose en este caso una reorientación del grupo OH. Algo similar fue interpretado por Sposito *et al.* (1983) para el sodio. En estos casos, estos cationes adoptarían una configuración trioctaédrica. Los espectros de IR de esmectitas saturadas con litio bajo el efecto térmico de deshidratación, también fueron analizados por Madejová *et al.* (2000a, b), y por Hrobáriková *et al.* (2001), constatándose que el litio se introduce en la vacante octaédrica, quedando fijado en este hueco bajo una configuración trioctaédrica. Por otra parte, Chorom & Rengasmy (1996) sostienen que los cationes de pequeño radio iónico ($< 0.7\text{ \AA}$) migran a la vacante octaédrica tras el calentamiento, mientras que los cationes de gran radio iónico ($> 0.9\text{ \AA}$) aparentemente no migran dentro de este hueco, sino que permanecen intercambiables en la interlámina. Estos resultados se apoyan en la reducción de la carga negativa total que se observa tras el tratamiento térmico y cuya magnitud depende de la naturaleza del catión interlaminar.

Cálculos ab-initio DFT también se han empleado para indagar acerca de la adsorción del ion litio sobre el hueco tetraédrico y octaédrico (Stackhouse *et al.* 2002). Estos autores observaron que es energéticamente más estable la residencia de este catión en el hueco octaédrico y que además esta estabilidad se refuerza al aumentar el grado de substitución octaédrica. También confirman en este trabajo la reorientación del grupo hidroxilo octaédrico cuando se da esta ocupación tras la migración catiónica. Esta migración del litio y su localización final después del calentamiento hasta deshidratación, también se ha estudiado a este nivel de cálculo por Ebina *et al.* (1999). La diferencia energética entre la ocupación octaédrica y la tetraédrica, muestra que la migración al hueco octaédrico es viable y que se encuentra inicialmente impedida por la interacción del catión con el grupo hidroxilo, y por la disposición de este hidroxilo octaédrico orientado hacia esta vacante.

Se han establecido varios factores que determinan la posición del catión interlaminar, como son:

- la reactividad de superficie del filosilicato
- la substitución isomórfica
- la interacción que ejerce el grupo hidroxilo de la capa octaédrica

A nivel teórico se ha caracterizado la *reactividad de la superficie de siloxanos* (Benco *et al.* 2001, Sposito *et al.* 1999) sobre la que se adsorben cationes (complejos de esfera interna) y complejos catión-agua (complejos de esfera externa). También se han buscado posibles posiciones de adsorción en la superficie laminar optimizando posiciones de cationes (Yong *et al.*

2003) y moléculas orgánicas (Michalková *et al.* 2002, Tunega *et al.* 2002) en diferentes lugares de adsorción de un modelo molecular. En uno de los trabajos (Michalková *et al.* 2002), a nivel mecanocuántico, se compararon las energías de adsorción de cationes interlaminares en diferentes lugares de adsorción. Se comprobó también que conforme aumenta el tamaño iónico se hace más dificultosa la interacción del catión con los oxígenos superficiales, y como consecuencia disminuye la adsorción en este sentido. Otros autores (Tunega *et al.* 2002) han demostrado que los adsorbatos formados son más estables sobre la superficie octaédrica debido a la mayor atracción electrostática que ejerce el grupo hidroxilo. Esta búsqueda de lugares de adsorción de los cationes sobre el filosilicato deshidratado llevó a Boek & Sprik (2003) a estudiar comparativamente tres lugares de adsorción (anillo tetraédrico sin sustitución, anillo tetraédrico con sustitución y aluminio en sustitución tetraédrica), proponiendo como resultado un lugar de adsorción preferente sobre el anillo tetraédrico con sustitución. Se ha podido incluso comprobar que la carga laminar juega un papel fundamental en la determinación del sitio activo del mineral (Chatterjee *et al.* 2000), de tal manera que, los cationes tienden a situarse en un lugar cercano a la sustitución isomórfica.

Teóricamente (Chatterjee *et al.* 1999) y también experimentalmente (Onodera *et al.* 1998), se ha analizado el efecto que tiene la *sustitución isomórfica* sobre la adsorción y localización de complejos catiónicos sobre la superficie laminar, encontrándose que la sustitución tetraédrica favorece la disposición del catión en el hueco tetraédrico, mientras que la sustitución octaédrica provoca una mayor atracción sobre el catión interlaminar. La sustitución isomórfica determina, por tanto, la distribución de la carga en la lámina y consecuentemente también la localización del catión.

En cuanto a la *interacción del grupo hidroxilo sobre el catión interlaminar*, se sabe que muchas de las propiedades de estos grupos hidroxilo dependen de la naturaleza de los cationes a los que está unido, tales como las propiedades de vibración espectroscópicas (Giese *et al.* 1979). Recientemente se han aplicado técnicas espectroscópicas IR y Raman (Pelletier *et al.* 2003) a la identificación de grupos hidroxilo en arcillas trioctaédricas, encontrando que las propiedades de vibración del hidroxilo dependen de la carga laminar (sustitución isomórfica), grado de hidratación del mineral y composición/distribución catiónica. Así, en el caso de los filosilicatos trioctaédricos existe una repulsión electrostática entre el catión interlaminar y el protón del hidroxilo, ya que éste se orienta perpendicularmente a la lámina, mientras que en filosilicatos dioctaédricos esta repulsión no es tan acusada debido a que este hidroxilo posee mayor libertad y una disposición aproximadamente paralela a la lámina.

El efecto que tiene la sustitución octaédrica en filosilicatos trioctaédricos sobre este hidroxilo también se ha estudiado por métodos mecano-cuánticos DFT (Scholtzka *et al.* 2003).

En este estudio se observó que se modifica significativamente el ángulo de orientación del grupo OH respecto al plano *ab*, bajo el efecto de los sustituyentes y el número de sustituciones en la capa octaédrica. Una descripción completa de la estructura y ángulo de orientación de este grupo funcional en filosilicatos dioctaédricos se representa en otro trabajo a nivel teórico (Benco *et al.* 2001), en el que se analizaron los grupos hidroxilo, y se distinguió entre sus propiedades de vibración, distancias y ángulos de enlace en relación con los puentes de hidrógeno que forman y presencia del catión interlaminar. También se han llevado a cabo cálculos *ab initio* sobre la vibración del hidroxilo e interacciones de este grupo con los oxígenos que lo rodean, incluyendo los puentes de hidrógeno que se forman (Botella *et al.* 2004, Saínz-Díaz *et al.* 2000), y bajo los efectos de la sustitución isomórfica y naturaleza del catión interlaminar (Sainz-Díaz *et al.* 2001, Timón *et al.* 2004). En estos trabajos, se ha podido poner de manifiesto que las sustituciones isomórficas inciden sobre la geometría del hidroxilo y que los cationes interlaminares interaccionan con el átomo de hidrógeno del hidroxilo por medio de fuerzas de repulsión electrostáticas, que a su vez modifican parcialmente la interacción del hidrógeno con los oxígenos estructurales. Por tanto, según los resultados arrojados en estos trabajos, el grupo hidroxilo puede actuar como lugar activo de adsorción y determinar la posición del catión interlaminar.

Adsorción de cationes hidratados

La disposición del agua en el filosilicato y la distribución de los cationes interlaminares sobre la superficie laminar es de gran interés para dilucidar la actividad catalítica del mineral. Como ya se ha descrito, los filosilicatos pueden albergar cationes solvatados y agua en el espacio interlaminar. La disposición de estos cationes solvatados en una o dos esferas de hidratación, ha sido estudiada ampliamente para justificar las diferentes propiedades de hinchamiento de algunos filosilicatos. Sin embargo, aún no se ha logrado resolver cómo los cationes interlaminares determinan la organización de las moléculas de agua en el filosilicato. Solamente se conoce que el comportamiento de hinchamiento de estos minerales, que depende de la hidratación de los cationes en el espacio interlaminar y de la organización del agua en este entorno, es controlado por el potencial de hidratación del catión, la localización de la carga laminar negativa originada en la sustitución, y por las fuerzas electrostáticas de atracción entre dicha carga y el catión interlaminar (Bray 1999).

El efecto de la carga laminar sobre la capacidad de hidratación del filosilicato depende del lugar de la sustitución isomórfica. Así, en la sustitución tetraédrica la carga se distribuye sobre los oxígenos basales tetraédricos que a su vez atraerán con mayor intensidad al complejo

catión- agua, mientras que, con la sustitución octaédrica, la carga queda más difuminada en la interlámina y consecuentemente el complejo catión-agua será menos atraído por la superficie laminar, aumentando en este caso el espaciado interlaminar en el hinchamiento (Sposito *et al.* 1999). Por otra parte, la influencia que el catión ejerce sobre la hidratación del espacio interlaminar aún no se ha resuelto completamente, a pesar de la caracterización experimental de este fenómeno mediante técnicas de difracción de RX y espectroscopia de IR (Sposito *et al.* 1983) aplicadas a montmorillonitas con Na⁺ y Li⁺, han proporcionado información sobre la disposición de estos cationes solvatados en la interlámina.

Simulaciones Monte Carlo y de Dinámica Molecular han facilitado la indagación de la estructura y adsorción de agua en la superficie mineral. Para ello, ha sido necesario modelizar potenciales empíricos específicos de interacción catión/anión-agua en estructuras de aluminosilicatos (Richards *et al.* 1995). Las investigaciones que se han llevado a cabo muestran que la carga laminar influye sobre la orientación del agua de solvatación del catión interlaminar. Así, a nivel de DFT se ha encontrado que en la sustitución tetraédrica, el catión tiende a aproximarse a la superficie mineral interaccionando con los oxígenos basales, mientras que en la sustitución octaédrica, esta interacción se produce sobre el grupo hidroxilo (Chatterjee *et al.* 1999, 1997). Igualmente, la molécula de agua se orienta disponiendo los dos hidrógenos sobre los oxígenos basales de esta superficie (Chatterjee *et al.* 2000). Además, se ha podido constatar que el número de puentes de hidrógeno formados entre las moléculas de agua y la superficie mineral es menor que los formados entre las moléculas de agua (Boek & Sprik 2003). Así, la superficie laminar influye sobre la organización de las moléculas de agua, cuyo momento dipolar es paralelo a la superficie laminar (Sutton & Sposito 2001).

La coordinación del catión interlaminar con moléculas de agua y con los oxígenos de la superficie mineral viene dado por el tamaño catiónico y por su carga, junto con la carga superficial generada en la sustitución. Los complejos catión-agua adsorbidos sobre esta superficie se clasifican en complejos de esfera interna ISC (inner sphere complex), cuando sólo el catión está adsorbido directamente por la superficie del mineral, y en complejos de esfera externa OSC (outer sphere complex), cuando la superficie laminar adsorbe el complejo catión-agua conjuntamente (Sposito *et al.* 1999, Sung-Ho & Sposito 2002). En los ISC los cationes al adsorberse pierden parte de sus esferas de hidratación, mientras que, en OSC los cationes permanecen completamente solvatados sobre la superficie de la laminar. Así, por ejemplo, un estudio comparativo de la adsorción de litio trihidratado sobre tres modelos de filosilicatos distintos demostró que en los filosilicatos en que predominaba la sustitución tetraédrica se generaban complejos de atracción catión-agua-superficie tan fuertes que ocasionaban un ISC con libertad de movimiento para las moléculas de agua. En cambio, en los filosilicatos con

substitución octaédrica se formaban OSC por lo que el movimiento de las moléculas de agua queda impedido (Greathouse & Sposito 1998).

Con respecto a la diferente capacidad de solvatación de los cationes interlaminares, Na^+ y K^+ , responsables a su vez de la diferente capacidad de hinchamiento que poseen esmectitas e ilitas, se ha podido comprobar que las ilitas, con K^+ como catión interlaminar y substitución preferentemente tetraédrica, tienen poca capacidad de hinchamiento debido a la débil hidratación de este catión. Cationes fuertemente solvatados como el Na^+ , Ca^{2+} o Li^+ tienden a formar ISC en caso de substitución tetraédrica y OSC cuando la substitución es octaédrica. Esta tendencia se debe a la mayor distancia de interacción del catión hidratado cuando la substitución es octaédrica. Cationes débilmente solvatados como el K^+ tienden a formar ISC independientemente de la carga laminar generada, y la pérdida de esferas de hidratación estará siempre facilitada (Sposito *et al.* 1999). Esto se atribuye a la hidrofobicidad del K^+ y además este comportamiento plantea el papel que juega el K^+ como inhibidor del hinchamiento cristalino (Boek *et al.* 1995). A nivel experimental, se ha podido comprobar que conforme aumenta el agua interlaminar, los cationes Na^+ , Ca^{2+} y Li^+ se hidratan y provocan un ensanchamiento del espaciado interlaminar (Figura 2.7). Por el contrario, la poca capacidad de hidratación del K^+ reduce la tendencia a la expansión del mineral, y como consecuencia se inhibe el hinchamiento (Figura 2.8) (Bray 1999). Este carácter diferencial de hidratación de los cationes se ha puesto de manifiesto teóricamente en el trabajo de Carrillo *et al.* (2003) en el que se observa que en la primera esfera de hidratación, la hidratación del Na^+ y Li^+ es energéticamente más favorable, con respecto al K^+ que muestra una inhibición de la hidratación. En otros trabajos teóricos se ha observado que los incrementos del espaciado interlaminar son considerablemente menores para el catión K^+ . Así, el catión K^+ se adsorbe preferentemente sobre la superficie mineral, con respecto a las moléculas de agua, por lo que resistirá a hidratarse en el espacio interlaminar. Además, el catión K^+ tiende a penetrar más que el Na^+ en el hueco ditrigonal (Hernández-Laguna *et al.* 2006). Los cationes Li^+ y Na^+ debido a sus fuertes propiedades de solvatación, determinan la organización del agua interlaminar (Chou *et al.* 1995). En el caso del K^+ , es la superficie laminar la responsable de organizar el agua interlaminar (Sung-Ho & Sposito 2000, 2002).

Experimentalmente se han obtenido las energías de hidratación de algunos cationes solvatados (Dzidic & Kebarle 1970), e isothermas de adsorción y desorción de la montmorillonita (Dios-Cancela *et al.* 1997), válidas para el cómputo de la superficie específica de estos minerales y para establecer la capacidad de intercambio iónico de las mismas en soluciones ricas en determinados cationes.

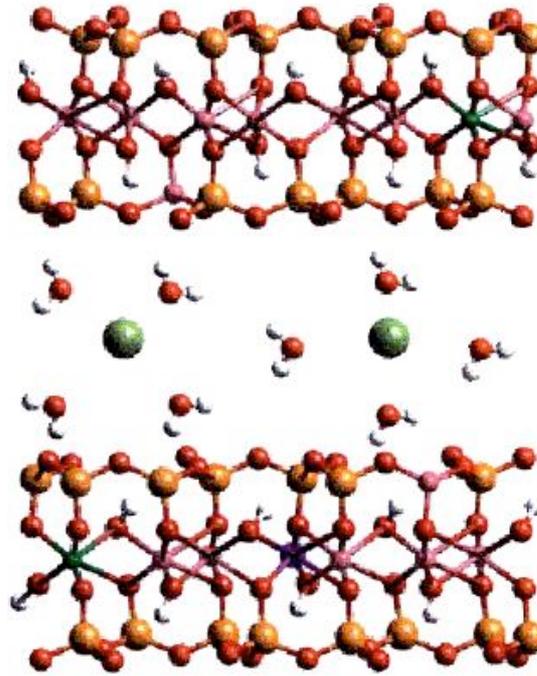


Figura 2.7: Estructura de una esmectita con calcio (esfera de color verde) como catión interlaminar. El catión atrae moléculas de agua para formar esferas de hidratación que confieren gran capacidad de hinchamiento al mineral. Tomado de Bray (1999).

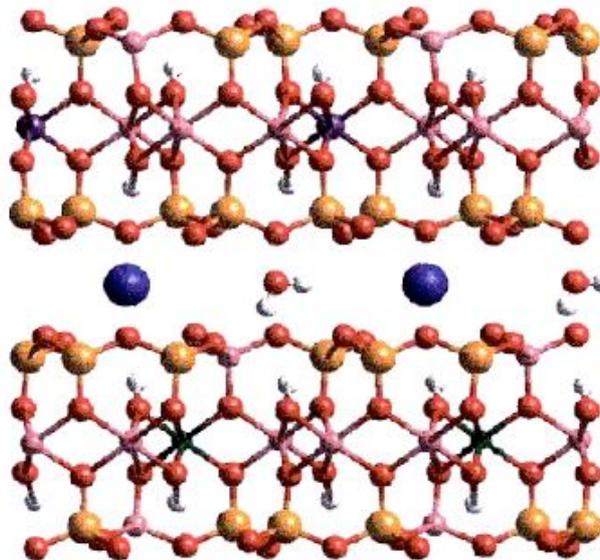


Figura 2.8: Estructura de una illita con potasio (esfera de color azul) como catión interlaminar. El catión posee poca capacidad de hidratación y no forma esferas de hidratación. Tomado de Bray (1999).

2.1.2.2. Reacción de Deshidroxilación

La reacción de deshidroxilación es un proceso que transcurre con la formación de la molécula de agua entre los grupos hidroxilo del filosilicato de acuerdo a: $2(\text{OH}) \rightarrow \text{Or} (\text{residual}) + \text{H}_2\text{O}\uparrow$, y en varias etapas: migración del protón, formación de una molécula de agua y difusión de la misma a lo largo de la lámina del mineral. Así, los grupos hidroxilo en la capa octaédrica del mineral (Figura 2.9a) se condensan en moléculas de agua que migran hacia fuera de la estructura laminar, quedando una estructura deshidroxilada (Figura 2.9b), que se caracteriza fundamentalmente por la disposición de este oxígeno residual entre los cationes octaédricos que quedan pentacoordinados (Wardle & Brindley 1972, Drits *et al* 1995, 1996, Udagawa *et al.* 1974, Guggenheim *et al.* 1987, Bray & Redfern 2000, Wang *et al.* 2002, Zhang *et al.* 2006). La reacción de deshidroxilación es reversible, de tal manera que, cualquier mineral que se encuentre a la temperatura de deshidroxilación puede volver a reconstituirse en la estructura original (hexacoordinación del aluminio) cuando se somete a enfriamiento bajo presencia de vapor de agua (Alvero *et al.* 1994). Esta reacción de rehidroxilación consiste en la reacción $\text{Or} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{OH})$, por lo que algunos autores consideran la reacción de deshidroxilación como una combinación entre reacción de deshidroxilación-rehidroxilación (Heller-Kallai *et al.* 1962, Wang *et al.* 2002).

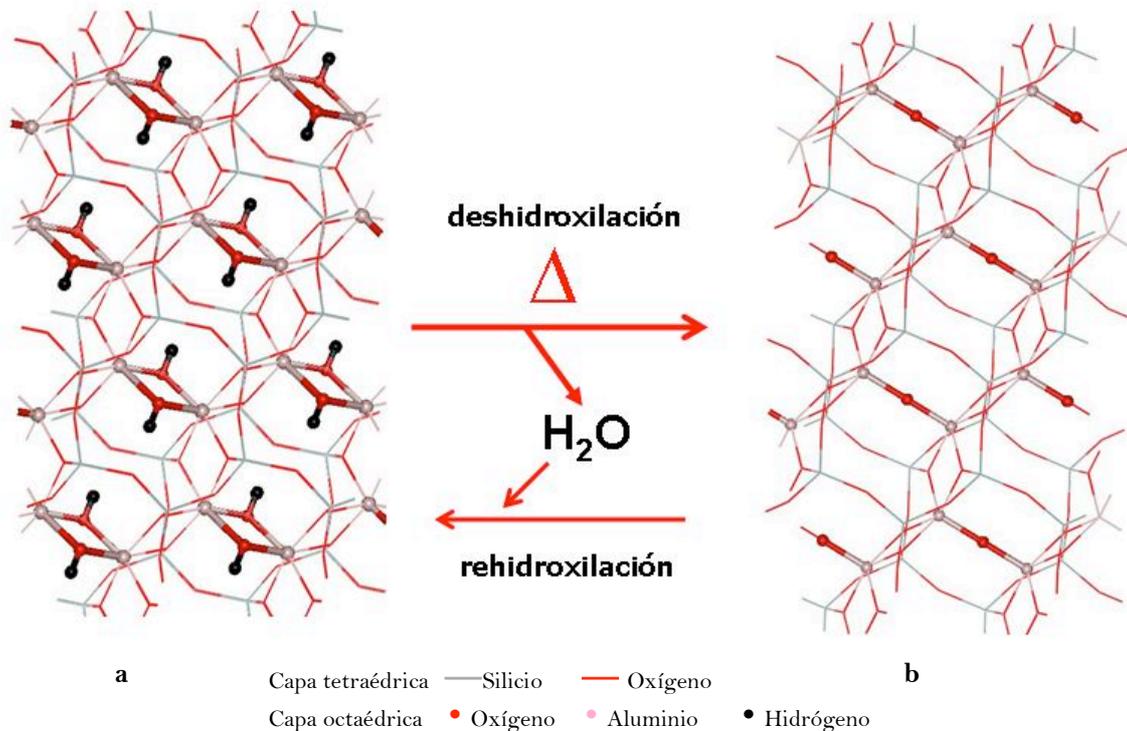


Figura 2.9: Estructura de la pirofilita original con los grupos Al-OH orientados sobre el hueco octaédricos (a) y deshidroxilada total donde todos los grupos hidroxilo se han condensado en moléculas de agua que se han perdido (b). Vista desde el plano (001).

En este apartado se exponen los mecanismos de la reacción de deshidroxilación propuestos en la literatura, con particular referencia a los filosilicatos dioctaédricos con vacante octaédrica en *-trans* y en *-cis*, la evidencia experimental de temperatura de deshidroxilación, energética y cinética de reacción, y los cambios estructurales que acontecen en la estructura del mineral a lo largo de la reacción.

Mecanismos de la reacción de deshidroxilación

El mecanismo de esta reacción no se conoce en profundidad y existen discrepancias en los mecanismos propuestos. En base a estudios de protonación en esmectitas, Heller-Kallai (1980) sugirió un proceso en dos etapas: i) deslocalización de un protón de uno de los grupos hidroxilo (donante), y ii) migración del protón hacia un grupo hidroxilo adyacente (aceptor) para dar lugar a la formación de una molécula de agua. Según este autor, en función de la orientación de los grupos hidroxilo en filosilicatos con vacante en *trans* o *cis*, la migración del protón se dirigirá hacia el grupo hidroxilo contiguo en la vacante *trans* o *cis* (Figura 2.10).

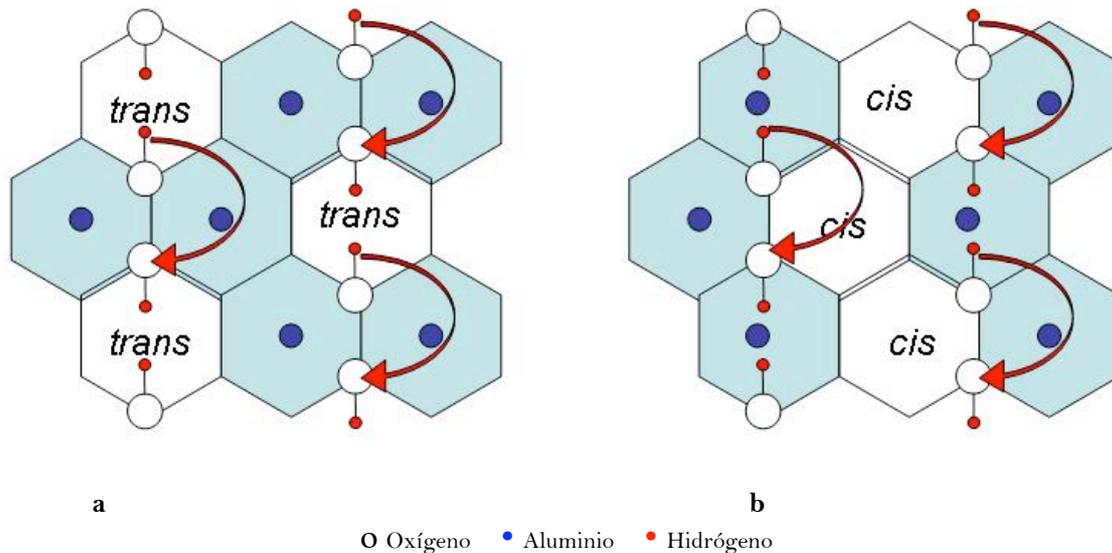


Figura 2.10: Deslocalización del protón en filosilicatos laminares de tipo *trans*-vacant (a) y *cis*-vacant (b). Los hexágonos corresponden a coronas de octaedros.

En este punto, y con referencia a los filosilicatos laminares dioctaédricos con vacante octaédrica en *trans*, otros autores postulan dos posibles mecanismos de la reacción de deshidroxilación:

- Migración del protón hacia el grupo hidroxilo contiguo que se comparte por el mismo par de cationes octaédricos, Al-OH-Al (Guggenheim *et al.* 1987). Los cationes de aluminio que comparten estos grupos hidroxilo pasan a estar pentacoordinados, mientras que, los pares Al-OH-Al que no reaccionan permanecen hexacoordinados (Wardle & Brindley 1972, Heller-Kallai & Rozenson 1980, Rozenson & Heller-Kallai 1980, Drits *et al.* 1995). Este mecanismo se ha denominado en el presente trabajo ON-SITE (Figura 2.11).
- Migración del protón a través del hueco octaédrico hacia el grupo hidroxilo orientado al mismo hueco (Olgoza & Malhotra 1989, Malhotra & Olgoza 1989). Estos autores además sugieren que todos los cationes se tornan pentacoordinados. En el presente trabajo, este mecanismo se denomina CROSS (Figura 2.11)

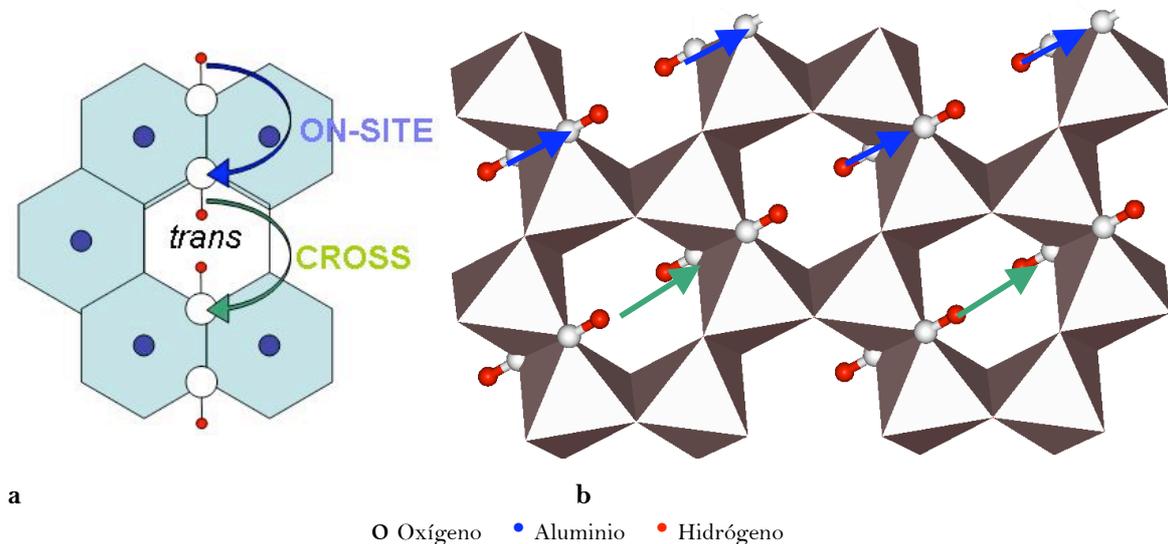


Figura 2.11: Mecanismos de la reacción de deshidroxilación. El mecanismo entre hidroxilos contiguos *on-site* (flecha azul) y el mecanismo entre hidroxilos a través del hueco octaédrico *cross* (flecha verde). Los octaedros de aluminio se representan como hexágonos (a) y como poliedros (b), y los oxígenos e hidrógenos como esferas de color blanco y rojo, respectivamente. La capa tetraédrica se ha suprimido para facilitar la visualización.

La mayoría de las investigaciones se centran en el primer mecanismo que se ha supuesto como más probable debido a la mayor proximidad de los grupos -OH que reaccionan entre sí (Drits *et al.* 1995, Guggenheim *et al.* 1987).

En relación a la distribución de los polimorfos de vacantes *trans* y *cis*, Drits *et al.* (1995) desarrolló un modelo de mecanismo de la reacción de deshidroxilación en relación al movimiento de los cationes de aluminio (Al^{3+}) octaédricos hacia los lugares vacantes, en base a experimentos de difracción de R-X. Según este autor, esta particularidad puede explicar

además las diferentes temperaturas de la reacción de deshidroxilación entre esmectitas con vacante en *cis* respecto a vacante en *trans*. Precisamente, durante la deshidroxilación, los grupos hidroxilo contiguos reaccionan entre sí, pero para que evolucione la reacción, los cationes de Al en la esmectita con vacante en *cis* deben migrar desde los lugares *trans*-octaédricos a los lugares *cis*-octaédricos (Figura 2.12), dejando la vacante en *trans* y dando lugar al mismo derivado deshidroxilado que el obtenido desde la forma con vacante en *trans* (Drits *et al.* 1995, Stackhouse *et al.* 2004). Por otro lado, Muller *et al.* (2000a) sometieron a estudio la deshidroxilación y rehidroxilación de varios minerales de arcilla dioctaédricos y concluyeron, igualmente, que tanto las estructuras con vacante en *trans* como en *cis*, tras la reacción de deshidroxilación, se transforman en el mismo producto final deshidroxilado. Este hallazgo de migración catiónica en la estructura con vacante en *cis*, a altas temperaturas, no es confirmado en el trabajo de Kim (2004) que emplea técnicas de difracción de R-X y resonancia magnética nuclear RMN sobre muestras de filosilicatos, debido a que no se logra completar la reacción de deshidroxilación. Sin embargo, se comprueba una disminución de la presencia de aluminio hexacoordinado en la estructura próxima a deshidroxilarse. No obstante, otros autores constatan, mediante ensayos de protonación y desprotonación en esmectitas, que los cationes Fe^{3+} no migran durante la reacción de deshidroxilación (Heller-Kallai & Rozenson 1980, Heller-Kallai 2001), siendo, por tanto, muy controvertido el fenómeno de la migración catiónica en filosilicatos con vacante en *cis*. No obstante, esta migración debe requerir un aporte mayor de energía y por este motivo, la deshidroxilación de la estructura con vacante en *cis* requiere mayor temperatura que la estructura con vacante en *trans*, como se comentará en la siguiente sección.

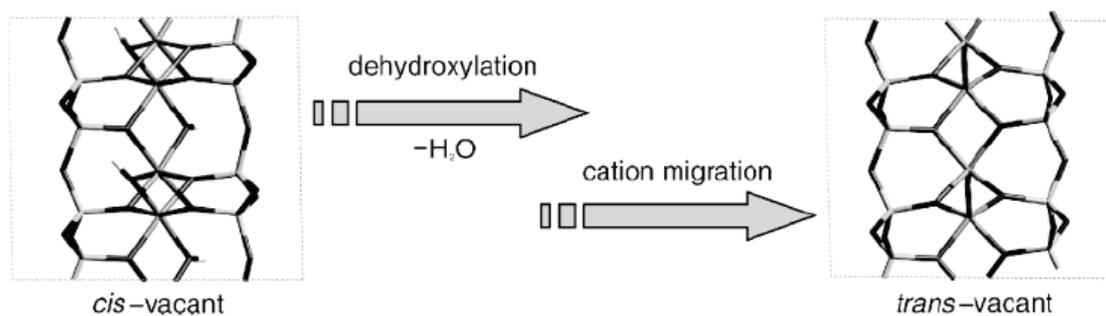


Figura 2.12: La deshidroxilación de filosilicatos con vacante en *cis* transcurre en dos etapas: reacción entre dos grupos $-OH$ para formar la molécula de agua, seguido de migración de los cationes de aluminio de la capa octaédrica a la vacante, para dar una estructura deshidroxilada idéntica a la del filosilicato con vacante en *trans*. Tomado de Stackhouse *et al.* (2004).

Temperatura de deshidroxilación

La reacción se consideró originariamente homogénea y uniforme a lo largo de la red cristalina (Taylor 1962). En trabajos posteriores se ha encontrado que la reacción tiene lugar en un amplio rango de temperaturas (desde 350 °C hasta 800 °C) y que la pérdida de agua en los filosilicatos dioctaédricos transcurre de forma no homogénea (Heller-Kallai & Rozenson 1980, MacKenzie *et al.* 1985, Guggenheim *et al.* 1987). Concretamente, en la reacción de deshidroxilación en la pirofilita, el análisis de termogravimetría (TGA) muestra dos pasos de pérdida de agua a 550 y a 700 °C (Koster van Groos & Guggenheim 1984, 1990, Guggenheim *et al.* 1987, Drist *et al.* 1995, Bray & Redfern 2000) (Figura 2.13).

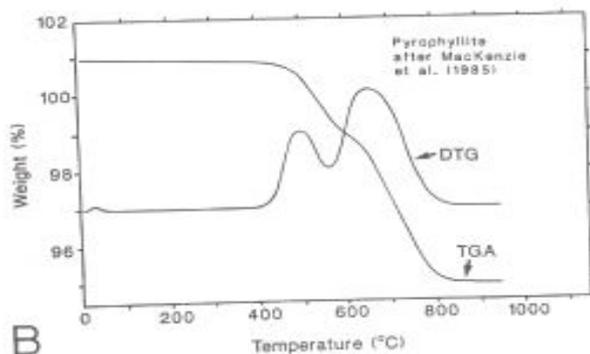


Figura 2.13: Diagrama de análisis termogravimétrico de la pirofilita (MacKenzie *et al.* 1985). Tomado de Guggenheim *et al.* (1987).

En cambio, según Drist *et al.* (1995) esto corresponde a diferentes ocupaciones, vacante en *cis* y vacante en *trans*, en la capa octaédrica ya que la reacción de deshidroxilación se da aproximadamente a 700 °C en las esmectitas, y a 575 °C en las ilitas (Heller *et al.* 1962, Heller-Kallai & Rozenson 1980, Rozenson & Heller-Kallai 1980, Guggenheim *et al.* 1987, Drist *et al.* 1995). De acuerdo a lo desarrollado anteriormente, esta diferencia en la temperatura de deshidroxilación puede ser debida a la migración catiónica que ocurre en la reacción de deshidroxilación de los filosilicatos con vacante octaédrica en *cis*. Así, el intermedio deshidroxilado que procede de la estructura con vacante en *cis* es altamente inestable y tiende a la reorganización de los cationes de la capa octaédrica para formar la estructura del deshidroxilado final, que coincide con la de la estructura con vacante en *trans* (Drist *et al.* 1995). Ello se demostró al observar que al rehidroxilar el derivado deshidroxilado siempre se genera una estructura con vacante en *trans*, lo que se corroboró puesto que en una posterior deshidroxilación de la estructura rehidroxilada, la reacción se daba a una menor temperatura a la de la estructura con vacante en *cis* (Muller *et al.* 2000). Esta disminución de la temperatura de deshidroxilación tras un tratamiento de rehidroxilación está poco estudiada y tampoco se ha encontrado correlación alguna entre la temperatura de deshidroxilación y la composición de la capa octaédrica (Guggenheim 1990). No obstante, se considera que la capa octaédrica determina la estabilidad térmica del mineral, es decir, las diferentes temperaturas de deshidroxilación entre ilitas y esmectitas podrían ser atribuidas al tipo de vacante en la capa

octaédrica, concretamente: i) hidroxilos orientados en vacantes octaédricas tipo *trans*(M1), y ii) hidroxilos en orientados en vacantes octaédricas tipo *cis*(M2). En general, las esmectitas tienden a contener vacantes octaédricas en *cis*(M2) y las ilitas tienden a tener vacantes octaédricas en *trans*(M1), aunque esto depende del origen de estos minerales (Tsipursky & Drits. 1984).

Por otro lado, en el caso de las estructuras dioctaédricas con vacante en *trans* la distancia entre los grupos -OH contiguos es de $2.45 \pm 0.05 \text{ \AA}$, mientras que, en las estructuras con vacante en *cis* esta distancia es de 2.85-2.88 Å. Probablemente la probabilidad del protón para saltar al grupo -OH más próximo dependa de esta distancia, por lo que según este modelo propuesto por Drits *et al.* (1995), la menor distancia OH-OH en la estructura con vacante en *trans* podría justificar también la menor temperatura necesaria para deshidroxilar estos minerales.

Otro factor que parece afectar a la temperatura a la que se deshidroxilan los filosilicatos laminares es la estabilidad térmica de los enlaces M-OH, es decir, la temperatura de deshidroxilación es función de la ocupación octaédrica que a su vez viene dada por la sustituciones isomórficas, de tal manera que los enlaces Mg-OH y Fe-OH son más débiles que los enlaces Al-OH y consecuentemente la pérdida de moléculas de agua ocurre a menor temperatura (Heller-Kallai & Rozenson 1980).

Mediante análisis térmico diferencial a alta presión en esmectitas ricas en K, Ca y Mg se ha estudiado también la influencia del catión interlaminar sobre la reacción de deshidroxilación (Koster van Groos & Guggenheim 1987, 1990), no encontrándose diferencias significativas en la temperatura de deshidroxilación.

Con respecto a las etapas en la pérdida del agua estructural a lo largo de la reacción de deshidroxilación, Guggenheim *et al.* (1987) postularon que tras la formación de la molécula de agua, el oxígeno residual ejerce un efecto de atracción sobre los cationes octaédricos que a su vez origina un fortalecimiento de los enlaces Al-OH remanentes que demandarán mayor energía para romperse y permitir la formación de la nueva molécula de agua. En el caso que nos ocupa, en los filosilicatos dioctaédricos con vacante en *trans*, los dos grupos hidroxilo puente se unen formando la arista entre dos cationes octaédricos. Estos grupos hidroxilo apantallan la repulsión Al-Al y mantienen distancias OH-OH cortas. Basándose en esta observación, Drits *et al.* (1995) propusieron una mayor probabilidad de migración del protón al hidroxilo adyacente. Sin embargo, en diversos estudios de espectroscopia de IR (Schroeder 2002, Muller *et al.* 2000) se ha mostrado que la deslocalización del protón es independiente del tipo de vacante octaédrica por lo que la distancia relativa OH-OH parece no ser el factor

determinante de la estabilidad térmica del mineral. Ello parece indicar que el factor determinante de esta estabilidad térmica, concretamente en la moscovita, es la distancia del enlace Al-OH. Según este modelo de reacción, basado en los principios de valencia electrostática de Pauling, tras la migración del protón desde un grupo hidroxilo hacia la formación de la molécula de agua, queda un oxígeno residual (Or) que adopta una posición intermedia entre los dos cationes octaédricos (Guggenheim *et al.* 1987, Koster van Gross & Guggenheim 1987, 1990). Este oxígeno residual, al perder el protón, se encuentra con un exceso de carga negativa. Como consecuencia, los cationes de Al pentacoordinados se acercan al oxígeno residual (distancia Al-Or hasta 1.62 Å en moscovita, Udagawa *et al.* 1974), mientras que las restantes uniones Al-O se alargan (Drits *et al.* 1995, Guggenheim *et al.* 1987, Brigatti & Guggenheim 2002). Esto es debido a que los oxígenos apicales (restantes uniones Al-O), tienen menos carga negativa. Para compensar este efecto, los cationes de aluminio hexacoordinados se alejan de estos cuatro oxígenos hacia los grupos hidroxilo y fortalecen la unión Al-OH (Figura 2.14). Estos enlaces, por lo tanto, son más difícilmente quebrantados para la formación de la molécula de agua subsiguiente. La estructura resultante en este proceso contiene grupos hidroxilo más resistentes a la reacción térmica que prosigue y la segunda etapa de formación de la molécula de agua requerirá mayor energía de activación, y por tanto, mayor temperatura.

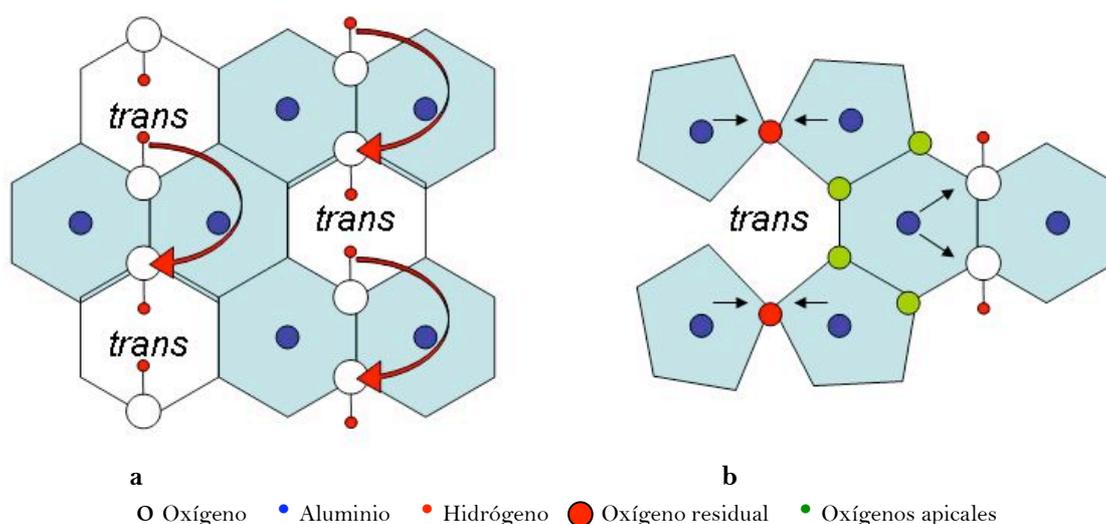


Figura 2.14: Deshidroxilación de la moscovita *trans*-vacant según el mecanismo propuesto por Guggenheim *et al.* (1987) (*on-site*): la migración del protón (a) y formación de la molécula de agua (b) dando lugar a estructuras con cationes octaédricos pentacoordinados. El oxígeno residual queda cargado con exceso de carga negativa (esfera roja) y atrae a los cationes octaédricos (distancias Al-O y Al-OH se acortan), mientras que los oxígenos apicales quedan cargados con menos carga negativa (esferas verdes) y atraen menos a los cationes octaédricos. Hexágonos y pentágonos corresponden a uniones de cationes hexa y pentacoordinados, respectivamente.

Otra justificación que apoya este modelo de reacción de Guggenheim *et al.* (1987) es que la frecuencia de vibración $\nu(\text{OH})$ disminuye a lo largo de la reacción en la moscovita (Aines & Rossman 1985). Ello indica que la interacción Al...OH se incrementa con el tiempo de

reacción, mientras que el enlace O-H se debilita. Según estos resultados e interpretaciones, un decrecimiento de la frecuencia de stretching O-H se relaciona con un incremento en la longitud del enlace O-H (más fácilmente deslocalizables) y con un acortamiento de la distancia de enlace Al-OH (más difícilmente quebrantables). Por ello, inicialmente, la reacción de deshidroxilación transcurre a alta velocidad pero cuando parte de los grupos hidroxilo se condensan en moléculas de agua generando una estructura parcialmente deshidroxilada (cationes de aluminios pentacoordinados) y quedando los restantes grupos OH más fuertemente unidos a los aluminios en hexacoordinación, se ralentiza la reacción de deshidroxilación. Según este modelo, esto explica el amplio rango de temperatura de la reacción.

Cambios estructurales durante la reacción de deshidroxilación

Estructura deshidroxilada e intermedios de reacción

Como ya se ha indicado, para el mecanismo propuesto por Guggenheim *et al.* (1987), tras la formación de la molécula de agua, el oxígeno residual adopta una posición intermedia entre los dos cationes octaédricos que originariamente mantenían unidos los dos grupos -OH, quedando dichos cationes pentacoordinados (Drits *et al.* 1995, Guggenheim *et al.* 1987, Heller *et al.* 1962). Esto se ha confirmado experimentalmente mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) (Kim 2004), RMN Si y Al (Fitzgerald *et al.* 1989, 1996) y espectroscopia de infrarrojo IR (Bray & Redfern 2000, Frost & Baron 1984).

En este sentido, en los filosilicatos con vacante en *trans*, la distancia Al-O_r se acorta y como resultado, los restantes cationes de aluminio (los que se unen a oxígenos apicales) se alejan entre sí (Figura 2.15a). Por el contrario, en los filosilicatos con vacante en *cis*, la distancia de enlace Al-O_r se alarga demasiado y los cationes de aluminio se acercan entre sí (Drits *et al.* 1995) (Figura 2.15b).

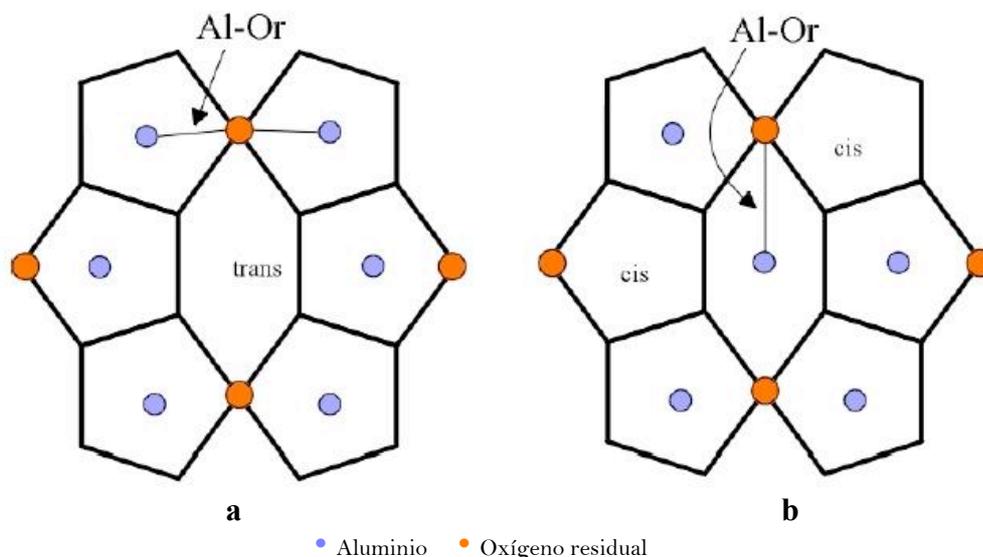


Figura 2.15: Capas octaédricas con vacante en *trans* (a) y *cis* (b) deshidroxiladas. La distancia Al-Or se acorta en la estructura con vacante en *trans*, y, por el contrario, se alarga en la estructura con vacante en *cis*. Los pentágonos representan uniones de cationes pentacoordinados. Tomado de Bray (1999).

En experimentos con espectroscopia de infrarrojo (IR) (Tabla 2.2), hasta 600 °C, se ha demostrado que se pierde la intensidad de absorción de las bandas $\nu(\text{OH})$. Además, las esmectitas muestran un hombro en la banda de vibración del M-OH-M (3555 cm^{-1}) (Olgoza & Malhotra 1989, Wang *et al.* 2002). La pirofilita sometida a análisis de IR, tras calentamiento hasta deshidroxilación, muestra algunos cambios significativos en el espectro (Bray 1999, Wang *et al.* 2002, Zhang *et al.* 2006, Frost & Vasallo 1996), fundamentalmente a nivel del modo de vibración de la banda $\delta(\text{OH})$ de 950 cm^{-1} , cuya intensidad disminuye a 800 °C. Los cambios observados en el espectro de IR durante la reacción de deshidroxilación, se corresponden fundamentalmente con reorganizaciones estructurales de la capa octaédrica a altas temperaturas. Así, la aparición de la banda a 570 cm^{-1} se ha asociado a la formación de aluminio pentacoordinado (Malhotra & Olgoza 1989, Olgoza & Malhotra 1989, Wang *et al.* 2002). Del mismo modo, el aumento de la frecuencia de vibración $\delta(\text{OH})$ y $\nu(\text{OH})$ indica que durante la reacción de deshidroxilación los grupos hidroxilo remanentes quedan afectados. Este incremento de la frecuencia de vibración se encuentra en contraposición a lo observado por Aines & Rossman (1985), y defendido por Guggenheim *et al.* (1987), que encuentran que la frecuencia de vibración disminuye con la temperatura.

Tabla 2.2: Variaciones de las frecuencias de vibración con la temperatura descritas en la literatura.

Investigación mecano-cuántica de la reacción de deshidroxilación de filosilicatos 2:1 dioctaédricos
Capítulo 2: LOS FILOSILICATOS

| <i>Referencia</i> | <i>inicial</i> | <i>450 °C</i> | <i>750 °C</i> |
|--|---|--|--|
| Wang <i>et al.</i> 2002 (Pirofilita) | 418, 482 $\nu(\text{OH})$ 1050, 1068, 1122 $\nu(\text{Si-O})$ 949 $\delta(\text{OH})$ 3675 $\nu(\text{OH})$ | Sin cambios | 436, 566 1049, 1069 1121 1136 3675, 3690 3702 |
| Bray & Redfern 2000 (Esmectita, Illita, Pirofilita) | 1050 1120 $\nu(\text{Si-O})$ 3620 $\nu(\text{OH})$ 915-950 $\delta(\text{OH})$ Al-OH-Al 890 $\delta(\text{OH})$ Fe-OH-Al 840 $\delta(\text{OH})$ Mg-OH-Al | | 1137 $\nu(\text{Si-O})$ - - 570 Al ^{IV} |
| Emmerich <i>et al.</i> 1999 (Montmorillonita vacante en <i>cis</i>) | 1038 1115 $\nu(\text{Si-O})$ 3630 $\nu(\text{OH})$ 845 $\delta(\text{OH})$ Mg-OH-Al 882 $\delta(\text{OH})$ Fe-OH-Al 916 $\delta(\text{OH})$ Al-OH-Al 622 $\nu(\text{Al-O})$ | 1051 1135 $\nu(\text{Si-O})$ 3675 $\nu(\text{OH})$ - 865 $\delta(\text{OH})$ Fe-OH-Al 942 $\delta(\text{OH})$ Al-OH-Al 640-647 $\nu(\text{Al-O})$ | 3675 $\nu(\text{OH})$ 799 $\delta(\text{OH})$ Mg-OH-Mg - |
| Muller <i>et al.</i> 2000 (Illita vacante en trans) (Montmorillonita) | 3606 $\nu(\text{OH})$ 3632 $\nu(\text{OH})$ | 3621 $\nu(\text{OH})$ 3664 $\nu(\text{OH})$ | |
| Malhotra & Ogloza 1989 (Montmorillonita) | 3630 $\nu(\text{OH})$ 920 $\delta(\text{OH})$ Al-OH-Al 890 $\delta(\text{OH})$ Fe-OH-Al 845 $\delta(\text{OH})$ Mg-OH-Al | 3634 $\nu(\text{OH})$ 925 $\delta(\text{OH})$ Al-OH-Al - - | 3630 $\nu(\text{OH})$ - - - |
| Aines & Rossman 1985 (Feldespatos) | 3690 $\nu(\text{OH})$ | | 3620 $\nu(\text{OH})$ |

Wang *et al.* (2002) observaron a 600 °C nuevas bandas de absorción del grupo –OH a 3690 cm^{-1} y a 3702 cm^{-1} , cuyas intensidades aumentan hasta los 750 °C y desaparecen a 900 °C. Estas bandas se asociaron a posibles intermedios de la reacción de deshidroxilación (Figura 2.16). Heller *et al.* (1962) también observaron nuevas bandas de vibración durante la reacción de rehidroxilación (Heller *et al.* 1962), por lo que Wang *et al.* (2002) sostienen que la reacción de deshidroxilación es un proceso en dos etapas, con un intermedio de reacción que puede ser igualmente un intermedio de la reacción de rehidroxilación, y que a temperaturas superiores a 900 °C, previsiblemente se da con menor probabilidad frente a la reacción de deshidroxilación. Este intermedio de reacción detectado por Wang *et al.* (2002) fue identificado a través de cálculos mecanocuánticos (Sainz-Díaz *et al.* 2004) en los se que se logró reproducir la frecuencia de vibración de este intermedio con el propuesto a nivel experimental. Este intermedio de reacción se corresponde con un derivado semideshidroxilado caracterizado por la presencia de la molécula de agua formada en el hueco tetraédrico. En el espectro de Infrarrojo de la deshidroxilación de la beidellita también se han identificado bandas de vibración características de grupos silanol (a 3700 cm^{-1}) que se han atribuido también a posibles intermedios en la reacción de deshidroxilación (Klopprogge *et al.* 1999).

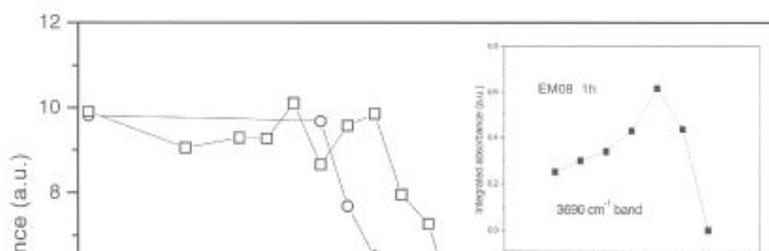


Figura 2.16: Espectro de infrarrojo de la pirofilita donde se indican las dos nuevas bandas de absorción (3675cm^{-1} y 3690cm^{-1}) que se asignaron a un posible intermedio de reacción. Tomado de Wang *et al.* (2002).

A temperaturas superiores a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ el filosilicato se ha deshidroxilado completamente y comienza una fusión parcial del mineral que induce progresivamente la nucleación y crecimiento de cristales aciculares característicos de la formación de mullita (Rodríguez-Navarro *et al.* 2003). En estudios de transformación térmica de la pirofilita mediante RMN de Si y Al, y mediante difracción de R-X (Sánchez-Soto & Pérez-Rodríguez 1997, Sánchez-Soto *et al.* 1993) se ha comprobado que en muestras de pequeño tamaño de partícula (obtenidas mecánicamente) se produce deshidroxilación (detección de pentacoordinación de Al) y seguidamente mullita a unos $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin detección de intermedios de reacción.

Parámetros cristalográficos

En la reorganización estructural del mineral deshidroxilado, la distancia Al-Or adquiere el valor aproximado de $b/6$ (1.51 a 1.52 \AA ó 1.69 \AA en la moscovita según Udagawa *et al.* 1974). Esta distancia de enlace es muy corta, pero el ángulo Al-Or-Al es próximo a 180° , y como consecuencia los cationes de aluminio se alejan entre sí (Drits *et al.* 1995). Esta reorganización de los cationes de aluminio y oxígenos de la capa octaédrica, origina los incrementos en los parámetros de celda (a de $5.15 - 5.20$ a $5.21 - 5.25$, y b de $8.95 - 9.02$ a $9.04 - 9.09$, tras deshidroxilación, Drits *et al.* 1995). Existe una relación creciente entre la temperatura de deshidroxilación a la que se somete el mineral y el parámetro cristalográfico b [Guggenheim *et al.* (1987) para moscovita, Heller-Kallai & Rozenson (1980) para montomorillonita, Drits *et al.* (1995) para montomorillonita y moscovita]. Sin embargo, es importante mencionar que existen diferencias en estas variaciones de b entre los filosilicatos con vacante en *trans* y en *cis* a determinadas temperaturas. En general, se observa en las estructuras con vacante en *cis* una ligera disminución de b entre $400\text{-}600^{\circ}\text{C}$ (temperatura de deshidroxilación de la montmorillonita), y seguidamente, un aumento de b a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este

aumento de b a esta temperatura se corresponde previsiblemente con la migración catiónica de los cationes de aluminio a la vacante (Drits *et al.* 1995).

La capa tetraédrica también se adapta a estas variaciones estructurales en la capa octaédrica por medio de una rotación de los tetraedros de la corona hexagonal de aproximadamente 10° (Wardle & Brindley 1972) (Figura 2.17). Experimentos de difracción de R-X en la pirofilita llevados a cabo por estos autores han mostrado que la deshidroxilación de la pirofilita conlleva a reorganizaciones de las posiciones de los aluminios y oxígenos octaédricos (Wardle & Brindley 1972). Tanto los parámetros a , b y c aumentan en la estructura deshidroxilada respecto a la pirofilita inicial. La estructura deshidroxilada de la moscovita muestra patrones de difracción de R-X similares a los de la pirofilita deshidroxilada (Udagawa *et al.* 1974, Guggenheim *et al.* 1987).

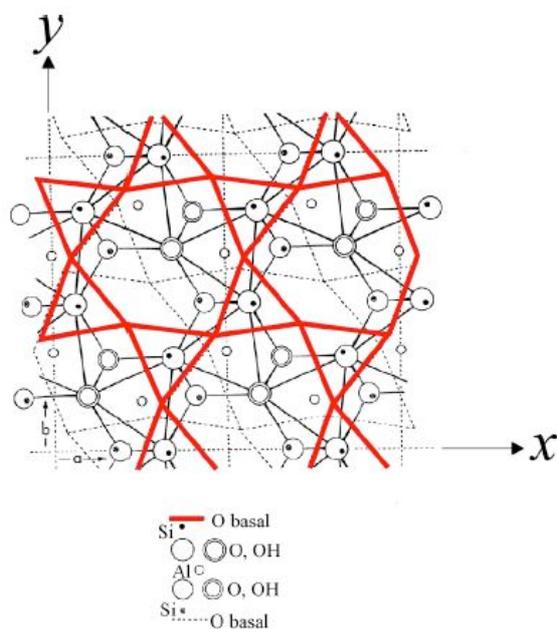


Figura 2.17: Estructura laminar de la pirofilita. Tomado de Wardle & Brindley (1972).

Mediante difracción de neutrones *in situ* se ha comprobado además que las distancias de enlace Al-OH decrecen con la temperatura, la distancia del hidrógeno al oxígeno basal aumenta, y la frecuencia $\nu(\text{OH})$ decrece (Mookherjee *et al.* 2001). Este comportamiento, como ya se ha comentado anteriormente, se ha observado también por Aines & Rossman (1985) y Guggenheim *et al.* (1987) a lo largo de la reacción de deshidroxilación, y es debido a que los grupos hidroxilo que van quedando conforme progresa la reacción son más fuertemente atraídos por los cationes de Al.

Como ya se ha indicado, tras la formación de la molécula de agua, los cationes octaédricos pasan a pentacoordinación. En este punto, algunos autores sostienen que todos los cationes octaédricos que unen un par de grupos $-\text{OH}$ están pentacoordinados (Malhotra &

Olgoza 1989, Olgoza & Malhotra 1989), mientras que otros autores mantienen que solamente los cationes orientados al hueco octaédrico en *trans* pasan a pentacoordinación (Wardle & Brindley 1972, Heller-Kalai & Rozenson 1980, Rozenson & Heller-Kalai 1980, Drits *et al.* 1995). Así, en los filosilicatos con vacante en *cis* los aluminios octaédricos migran al hueco octaédrico libre (Rozenson & Heller-Kalai 1980), produciéndose durante esta migración un incremento en la dimensión del eje b (Drits *et al.* 1995, Bray 1999). Por ello, al término de la reacción de deshidroxilación, ambos tipos de estructuras de partida con vacante en *trans* y en *cis* son idénticas estructuralmente. Ello explica lo que ya se ha comentado de que, una vez deshidroxilada, cuando la estructura con vacante en *cis* se vuelve a someter a rehidroxilación y subsiguientemente se calienta a 700 °C, la temperatura de deshidroxilación disminuye y se asemeja a la de la estructura con vacante en *trans*, lo que apoya el fenómeno de la migración catiónica durante la reacción de deshidroxilación. En general, las transformaciones estructurales que tienen lugar en la reacción de deshidroxilación dependen del tipo de vacante en los filosilicatos laminares 2:1 dioctaédricos (Figura 2.18).

a

b

Figura 2.18: En la reacción de deshidroxilación, los cationes octaédricos que comparten los grupos hidroxilo que intervienen en la formación de agua, pasan a estar pentacoordinados, mientras que los restantes cationes octaédricos permanecen hexacoordinados. En las estructuras con vacante en *trans* (a) los cationes de aluminio se alejan entre sí y como consecuencia la distancia de enlace Al-OH aumenta. En las estructuras con vacante en *cis* (b) la distancia de enlace Al-OH decrece. Tomado de Bray (1999).

Energética de la reacción de deshidroxilación

Energética asociada a la reacción de deshidroxilación y etapas limitantes

Para el estudio de la cinética y energética de la reacción de deshidroxilación, se han empleado fundamentalmente técnicas termoanalíticas y espectroscópicas, encontrándose discrepancias entre el carácter homogéneo (Taylor 1962) y heterogéneo (Heller-Kallai & Rozenson 1980, Bray & Redfern 2000) de la reacción. La heterogeneidad de la reacción también se ha puesto de manifiesto a través de cálculos mecanocuánticos (Stackhouse *et al.* 2004) en los que se ha comprobado que los pares de grupos $-OH$ (mecanismo defendido por Guggenheim *et al.* 1987) que unen cada par de cationes de aluminio octaédricos, reaccionan de manera independiente entre sí.

En efecto, se distinguen principalmente los siguientes pasos de la reacción de deshidroxilación: 1) condensación de dos grupos $-OH$ para formar la molécula de agua, 2) difusión de la molécula de agua a la capa tetraédrica, 3) difusión de la molécula de agua a lo largo del espacio interlaminar. La formación de moléculas de agua tiene lugar de manera no uniforme a lo largo de la red, es decir, las moléculas de agua se van formando de forma consecutiva en varios pasos de reacción (Guggenheim *et al.* 1987). Así, la investigación de la cinética de deshidroxilación de la muscovita mediante difracción de R-X *in situ* a alta temperatura, revela que la pérdida del agua estructural no es ni uniforme ni homogénea, sino que quedan fases remanentes que no han reaccionado (Mazzucato *et al.* 1999). Además, estos autores sostienen que la etapa limitante de la reacción es una difusión unidimensional (paso de la molécula de agua desde el hueco octaédrico a la interlámina a través de la corona hexagonal tetraédrica). Según estos autores, además, esta etapa limitante podría ser indicativa del amplio intervalo de temperatura en que la reacción de deshidroxilación tiene lugar. Con referencia a estudios de cinética de reacción en la illita a través de análisis térmico diferencial (Gaultieri & Ferrari 2006), se han observado dos etapas limitantes de la reacción: una de difusión hacia el espacio interlaminar y otra de difusión a lo largo de este espacio.

En base a todo lo expuesto, se proponen dos posibles motivos del amplio intervalo de temperatura descrito en la reacción de deshidroxilación: i) distorsión de la lámina inducida por cambios en la coordinación del Al (capa octaédrica) y tamaño de la cavidad hexagonal (capa tetraédrica) dificultan la salida del agua al espacio interlaminar (Mazzucato *et al.* 1999), o ii) la presencia simultánea de Al penta y hexacoordinado provoca que los cationes de Al se acerquen a los grupos $-OH$ para compensar la carga electrostática residual, y que las distancias de enlace Al-OH más cortas requieran mayor temperatura para proseguir la reacción (Guggenheim *et al.* 1987).

Una explicación del comportamiento del carácter cinético de la reacción en esta etapa (Mazzucato *et al.* 1999, Gaultieri & Ferrari 2006), es que en las illitas la migración de las

moléculas de agua a través del espacio se podría encontrar impedida por el déficit de carga de los oxígenos basales de la capa tetraédrica (en relación a las sustituciones de Al^{3+} por Si^{4+}). En cambio, las esmectitas muestran un proceso de difusión más controlado puesto que la reacción de deshidroxilación tiene lugar a mayor temperatura y consecuentemente, facilita la difusión final de las moléculas de agua. Además, las esmectitas poseen menor carga tetraédrica laminar y este exceso de carga se reparte entre oxígenos basales por lo que afecta en menor medida a la difusión de las moléculas de agua (Bray & Redfern 2000, Bray 1999).

En cuanto al efecto del catión interlamilar sobre la migración del agua a través del espacio interlamilar, se ha observado que las energías de activación para la migración del agua son muy similares, independientemente de la naturaleza del catión interlamilar (Bray & Redfern 2000).

A nivel de cálculos teóricos a primeros principios en la pirofilita (Stackhouse *et al.* 2004), se han investigado los mecanismos de la reacción de deshidroxilación en estructuras con vacante en *cis* y *trans*. En este trabajo se propone una energía de activación en la primera etapa de formación de la molécula de agua (mediante cálculos puntuales de la energía de distintas geometrías obtenidas con desplazamientos fijos de las posiciones atómicas; no se obtienen los estados de transición) mayor en la estructura con vacante en *cis* que en la estructura con vacante en *trans*, estimando ésta última en aproximadamente 56 kcal/mol (mecanismo de hidroxilos contiguos). La molécula de agua formada en el hueco de la estructura con vacante en *cis* es además más inestable y tiende a la rehidroxilación, mientras que en la estructura con vacante en *trans* este intermedio es más estable. Igualmente, la segunda etapa de migración de la molécula de agua hacia el espacio interlamilar, se encuentra más favorecida en la estructura con vacante en *trans* y parece ser de la misma magnitud que la barrera energética asociada a la formación de la molécula de agua, en contraposición a lo encontrado por otros autores que la proponen como etapa limitante de la reacción de deshidroxilación (Gaultieri & Ferrari 2006, Mazzucato *et al.* 1999). Stackhouse *et al.* (2004) proponen además un mecanismo no concertado de la reacción de deshidroxilación, es decir, los pares de grupos hidroxilo reaccionan entre sí para formar agua de forma independiente, y además la formación sucesiva de moléculas de agua no requiere mayor energía de activación, es decir, la energía de activación necesaria para deshidroxilar cada par de grupos -OH contiguos (a través del mecanismo *on-site*) es la misma, independientemente de la etapa de reacción y del estado de deshidroxilación de los pares de grupos -OH adyacentes. Este hallazgo se encuentra en contradicción con la suposición de Guggenheim *et al.* (1987) de mayor energía de activación en los pasos sucesivos de reacción debido al acortamiento del enlace Al-OH. Según Stackhouse *et al.* (2004), y de acuerdo a lo postulado por Drits *et al.* (1995), la diferente temperatura de deshidroxilación entre las

estructuras con vacante en *trans* y en *cis* se atribuye a las diferencias existentes en la unión de los grupos hidroxilo a los cationes de aluminio, y a la distancia entre ambos.

En la literatura se han encontrado los siguientes valores de energía de activación de la reacción de deshidroxilación en filosilicatos laminares 2:1 (Tabla 2.3):

Tabla 2.3: Valores de energía de activación (E_a) globales de la reacción de deshidroxilación de filosilicatos laminares dioctaédricos de tipo 2:1, en función de la composición, presencia de agua y naturaleza del catión interlaminar (C.I.), descritos en la literatura¹.

| <i>Muestra</i> | <i>C.I.</i> | <i>Agua I.</i> | <i>T (°C)</i> | <i>E_a (kcal/mol)</i> | <i>Referencia</i> |
|----------------|-------------|----------------|---------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Pirofilita | - | - | - | 56 | Stackhouse <i>et al.</i> 2004 |
| Esmectita | Ca | SI | 646-694 | 62.64 | Bray & Redfern 2000 |
| Esmectita | K | SI | 646-694 | 60.96 | Bray & Redfern 2000 |
| Esmectita | Mg | SI | 646-694 | 42 | Bray & Redfern 2000 |
| Esmectita | Na | SI | 646-694 | 60.2 | Bray & Redfern 2000 |
| Moscovita | K | NO | 700-1000 | 78-96 | Bose & Ganguly 1994 |
| | | | | 60.24 a vacío | Mazzucato <i>et al.</i> 1999 |
| Ilita | K | SI | 564-620 | 28-32 | Bray & Redfern 2000 |
| Ilita | K | Posible | 875-1070 | 162.2 1 ^{er} paso | Gualtieri <i>et al.</i> 2006 |
| | | | | 55.2 2 ^o paso | |
| | | | | migración agua | |

Efectos de la sustitución isomórfica catiónica y composición

De todo lo dicho, es necesario considerar además que la naturaleza del mineral (composición en cuanto a sustitución isomórfica, tipo de vacante octaédrica en los filosilicatos 2:1 dioctaédricos y presencia del catión interlaminar) influye también en la reacción de deshidroxilación. La estabilidad térmica de la capa octaédrica es función de la fuerza del enlace Al-OH, y éste a su vez de la ocupación catiónica. Mediante espectroscopia de infrarrojo (IR) se ha puesto de manifiesto que en los filosilicatos dioctaédricos con vacante octaédrica en *trans* la pérdida de grupos -OH unidos a cationes Mg y Fe se encuentra más favorecida (las bandas de absorción desaparecen a menor temperatura) que las uniones a cationes de Al (Bray & Redfern 2000, Heller-Kallai & Rozenon 1980), de tal manera que, la estabilidad térmica de las uniones catión-OH es:



Reacción de rehidroxilación

¹ Todos corresponden a trabajos experimentales de cinética de reacción, salvo el primer trabajo de Stackhouse *et al.* (2004) que se llevó a cabo a nivel teórico DFT.

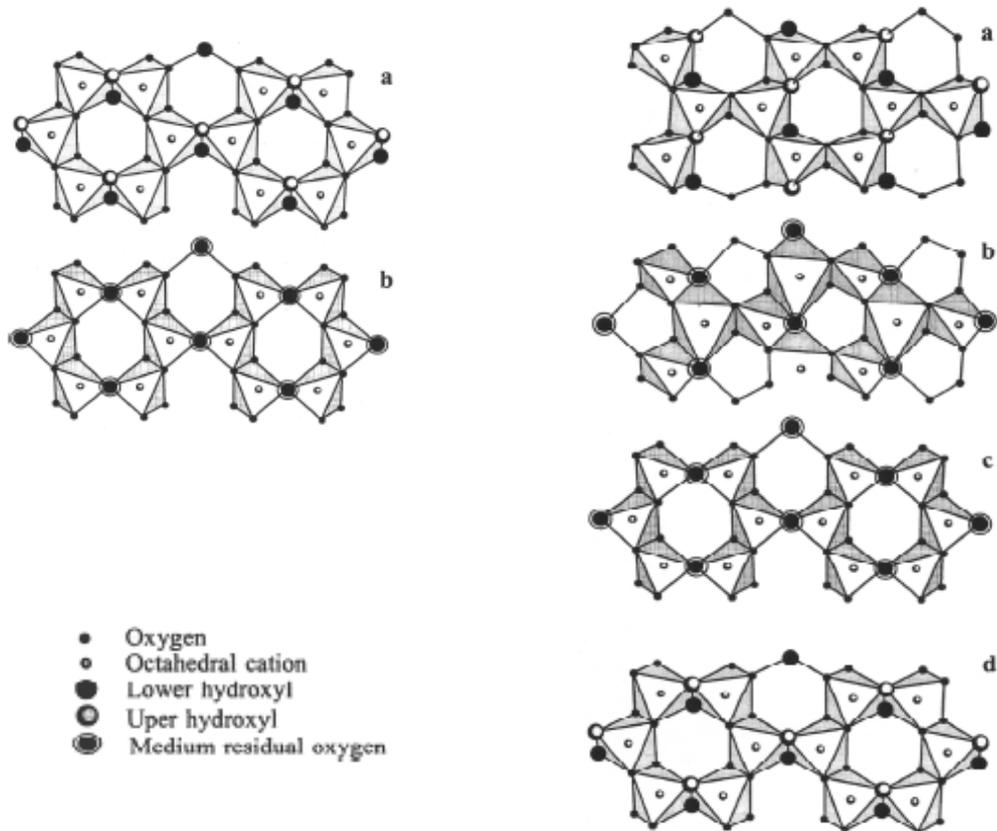
Cualquier filosilicato que se encuentre a la temperatura de deshidroxilación puede volver a reconstituirse en la estructura original (hexacoordinación del aluminio y grupos hidroxilo octaédricos) cuando se somete a enfriamiento bajo presencia de vapor de agua (Alvero *et al.* 1994). Específicamente, en el trabajo de Muller *et al.* (2000a) se aplica la difracción de R-X, la espectroscopia de infrarrojo (IR) y el análisis termogravimétrico al estudio de la fase inicial, deshidroxilada, rehidroxilada y rehidroxilada-deshidroxilada de ilita con vacante en *trans*, ilita con vacante en *cis/trans*, montomorillonita, glauconita y celadonita. La rehidroxilación de las estructuras con vacante en *trans* da lugar a la misma estructura original de partida y la reacción de deshidroxilación subsiguiente tiene por ello lugar a la misma temperatura (500 °C), de acuerdo a lo observado por otros autores (Drits *et al.* 1995, Guggenheim *et al.* 1987). Sin embargo, las estructuras inicialmente con vacante en *cis*, al deshidroxilarlas de nuevo tras un proceso de rehidroxilación, lo hacen a una temperatura similar a las estructuras con vacante en *trans* (se observan dos picos endotérmicos a 500 °C y 650 °C, respecto a la estructura original a 700 °C) (Drits *et al.* 1995, Muller *et al.* 2000). Esto puede ser debido a que la migración catiónica del aluminio haya sido incompleta en la primera fase de deshidroxilación, quedando una estructura con láminas 2:1 mixtas con vacantes en *cis* y *trans*, que se corresponden a su vez con los dos picos endotérmicos en las curvas de termogravimetría. Sin embargo, la interconversión de estructuras con vacante en *cis* en rehidroxilados con vacante en *trans*, solamente se ha confirmado en esmectitas (Emmerich *et al.* 1999), pero no en ilitas, cuya estructura rehidroxilada aún no se ha logrado caracterizar completamente.

Por lo tanto, las migraciones catiónicas en la reacción de deshidroxilación tienen lugar en función del tipo de vacante en la capa octaédrica. En contraposición, otros autores (Heller-Kallai & Rozenson 1980, Rozenson & Heller-Kalai 1980) mantienen que no existe migración catiónica en la reacción de deshidroxilación, cualquiera que sea el tipo de vacante octaédrica.

Teniendo en cuenta esta posible migración catiónica, se pueden distinguir varios tipos de reacción de rehidroxilación (Muller *et al.* 2000b, 200c):

- Rehidroxilación en filosilicatos dioctaédricos con vacante en *cis*, en filosilicatos dioctaédricos con vacante en *cis/trans* (Figura 2.19a). La migración catiónica a la vacante octaédrica en la reacción de deshidroxilación origina una estructura deshidroxilada de tipo *trans-vacant* y durante la rehidroxilación estas láminas mantienen la estructura *trans-vacant*.
- Rehidroxilación en filosilicatos dioctaédricos con vacante en *trans* ricos en cationes Al³⁺. Tras la reacción se mantiene la estructura *trans-vacant* (Figura 2.19b).

Con respecto a las variaciones en los parámetros cristalográficos en la reacción de rehidroxilación, se observa una disminución del parámetro b , como consecuencia de la captación de grupos hidroxilo por el Or y a la reconstrucción de la coordinación octaédrica del Al. Por último, la reacción de rehidroxilación se caracteriza en el espectro de infrarrojo (IR) por un crecimiento significativo de la banda de vibración del $-OH$ y de un desplazamiento de su centro desde $3620 - 3630$ a $3636 - 3660 \text{ cm}^{-1}$ (Muller *et al.* 2000).



A **B**
Figura 2.19: Representación esquemática de la capa octaédrica durante la reacción de deshidroxilación, según el modelo propuesto por Muller *et al.* (2000). A) reacción de estructura con vacante en *trans*: (a) estado inicial, (b) estado deshidroxilado. B) reacción de estructura con vacante en *cis*: (a) estado inicial, (b) y (c) deshidroxilación, (d) estado rehidroxilado *trans*-vacant. Tomado de Muller *et al.* (2000c).

Bibliografía

- (1) Aines RD, Rossman GR. The high temperature behavior of trace hydrous components in silicate minerals. *Am Mineral* 1985; 70:1169-1179.
- (2) Alvero R, Alba MD, Castro MA, Trillo JM. Reversible migration of lithium in montmorillonites. *J Phys Chem* 1994; 98:7848-7878.
- (3) Benco L, Tunega D, Hafner J., Lischka H. Ab initio density functional theory applied to the structure and proton dynamics of clays. *Chem Phys Lett* 2001; 333:479-484.
- (4) Benco L, Tunega D, Hafner J., Lischka H. Orientation of OH groups in kaolinite and dickite: Ab initio molecular dynamics study. *Am Mineral* 2001; 86:1057-1065.
- (5) Boek E, Coveney P, Skipper N. Monte Carlo molecular modelling studies of hydrated Li-, Na-, and K-Smectites: Understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. *J Am Chem Soc* 1995; 117:12608-2617.
- (6) Boek E, Sprik M. Ab initio Molecular Dynamics study of the hydration of a sodium smectite clay. *J Phys Chem B* 2003; 107:3251-3256.
- (7) Botella V, Timón V, Escamilla-Roa E, Hernández-Laguna A, Sainz-Díaz CI. Hydrogen bonding and vibrational properties of hydroxy groups in the crystal lattice of dioctahedral clay minerals by means of First Principles calculations. *Phys Chem Min* 2004; 31:475-486.
- (8) Bray HJ. Kinetics of high temperature transformations of clay minerals. Phd thesis, Cambridge 1999.
- (9) Bray HJ, Redfern AT. Influence of counterion species on the dehydroxylation of Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and K⁺ -exchanged Wyoming montmorillonite. *Min Mag* 2000; 64:337-346.
- (10) Bridgeman CH, Buckingham AD, Skipper NT, Payne MC. Ab initio total energy study of uncharged 2:1 clays and their interaction with water. *Mol Phys* 1996; 89:879-888.
- (11) Brigatti MF, Guggenheim S. Mica Crystal Chemistry and the influence of pressure, temperature, and solid solution on atomistic models. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Vol 46. *Micas: Crystal Chemistry and Metamorphic Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington DC, 37-51.
- (12) Calvet R, Prost R. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays Clay Min* 1971; 19:175-186.
- (13) Carrillo M, Saint H, Ortega I. A comparative study of the hydration of Na and K with refined polarizable model potentials. *J Chem Phys* 2003; 118:7062-7073.
- (14) Chatterjee A, Iwasaki T, Ebina T. Quantum chemical calculation on clay-water interface. *Appl Surf Sci* 1997; 121:167-70.
- (15) Chatterjee A, Miyamoto A, Ebina T, Iwasaki T. A DFT study on clay-cation-water interaction in montmorillonite and beidellite. *Comp Mat Sci* 1999; 14:119-124.

- (16) Chatterjee A, Iwasaki T, Ebina T. A novel method to correlate layer charge and the catalytic activity of 2:1 dioctahedral smectite clays in terms of binding the interlayer cation surrounded by monohydrate. *J Phys Chem A* 2000; 104:8216-8223.
- (17) Chorom M, Rengasmy P. Effect of heating on swelling and dispersion of different cationic forms of a smectite. *Clays Clay Min* 1996; 44:783-790.
- (18) Chou Chang FR, Skipper NT, Sposito G. Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates. *Langmuir* 1995; 11:2734-2741.
- (19) Dios-Cancela G, Huertas FJ, Romero-Taboada E, Sánchez-Rasero F, Hernández-Laguna A. Adsorption of water vapour by homoionic montmorillonites heats of adsorption and desorption. *J Coll Interface Sci* 1997; 185:343-354.
- (20) Drits VA, Besson G, Muller F. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays Clay Min* 1995; 43:718-731.
- (21) Dzidic S, Kebarle P. Hydration of the alkali ions in the gas phase. Enthalpies and entropies of reactions $M^+(H_2O)_{n-1} + H_2O = M^+(H_2O)_n$. *J Phys Chem* 1970; 74:1466-1474.
- (22) Ebina T, Iwasaki T, Chatterjee A. XPS and DFT study on the migration of lithium in montmorillonite. *Clay Sci* 1999; 10:569-581.
- (23) Emmerich K, Madsen Ft, Kahr G. Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacant montmorillonite. *Clays Clay Min* 1999; 47:591-604.
- (24) Fitzgerald JJ, Dec SF, Hamza AI. Observation of five-coordinated Al in pyrophyllite dehydroxylate by solid-state ^{27}Al NMR spectroscopy at 14 T. *55. Am Mineral* 1989; 74:1405-1408.
- (25) Fitzgerald JJ, Hamza AI, Dez Sf, Bronnimann CE. Solid state ^{27}Al and ^{29}Si NMR and H CRAMPS studies of the thermal transformations of the 2:1 phyllosilicate pyrophyllite. *37. J Phys Chem* 1996; 100:17351-17360.
- (26) Frost RL, Barron PF. Solid-state silicon-29 and aluminum-27 nuclear magnetic resonance investigation of the dehydroxylation of pyrophyllite. *J Phys Chem* 1984; 88:6206-6209.
- (27) Frost RL, Vasallo AM. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays Clay Min* 1996; 44:635-51.
- (28) Giese RF. Hydroxyl orientations in 2:1 phyllosilicates. *Clays Clay Min* 1979; 27:213-23.
- (29) Giese RF. Hydroxyl orientation in muscovite as indicated by electrostatic energy calculations. *Science* 1971, 263-264.
- (30) Greathouse J, Sposito G. Monte Carlo and Molecular Dynamics studies of interlayer structure in $Li(H_2O)_3$ -Smectites. *J Phys Chem B* 1998; 102:2406-2414.
- (31) Greathouse J, Sposito G. Electrical double layer at particles. *Encycl Surf Coll Sci* 2002;1642-1656.
- (32) Gualtieri AF, Ferrari S. Kinetics of illite dehydroxylation. *15. Phys Chem Min* 2006; 33:490-501.

- (33) Guggenheim S, Chang YH, Van Groos AFK. Muscovite dehydroxylation: high temperature studies. *Am Mineral* 1987; 72:537-550.
- (34) Heller-Kallai L, Rozenson I. Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. *Clays Clay Min* 1980; 28:355-368.
- (35) Heller-Kallai L. Protonation-deprotonation of dioctahedral smectites. *Appl Clay Sci* 2001; 20:27-38.
- (36) Heller-Kallai L, Farmer VC, Mackenzie RC, Mitchell BD, Taylor HFW. The dehydroxylation and rehydroxylation of trimorphic dioctahedral clay minerals. 18. *Clay Min Bull* 1962; 5:56-72.
- (37) Hernández-Laguna A, Escamilla-Roa E, Timón V, Dove MT, Sainz-Díaz CI. DFT study of the cation arrangements in the octahedral and tetrahedral sheets of dioctahedral 2:1 phyllosilicates. *Phys Chem Miner* 2006; 33:655-666.
- (38) Hoffmann VU, Klemen R. Verlust der Austausch-Fähigkeit von lithium-ionen bentonit durch Erhitzung. *Zeit Anorg Chemie* 1950; 262:95-99.
- (39) Hower J, Eslinger EV, Aines RD, Hower ME, Perry EA. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment. 1. Mineralogical chemical evidence. *Geol Soc Am Bull* 1976; 87:725-737.
- (40) Hrobáriková J, Madejová J, Komadel P. Effect of heating on Li-fixation, layer charge and properties of fine fractions of bentonites. *J Mater Chem* 2001; 11:1452-1457.
- (41) Kim Y. NMR investigation of octahedral cis-trans occupancy changes during I/S dehydroxylation. *Geosciences J* 2004; 8:363-367.
- (42) Klopogge JT, Kamarneni S, Yanagirawa K, Fry R, Frost RL. Infrared emission spectroscopy study of the dehydroxylation via surface silanol groups of synthetic and natural beidellite. *J Coll Interface Sci* 1999; 212:562-569.
- (43) Klopogge JT, Frost RL, Hiskey L. Infrared emission spectroscopy study of the dehydroxylation of some hectorites. *Thermochimica Acta* 2000; 345:145-156.
- (44) Koster van Groos AF, Guggenheim S. High-pressure differential thermal analysis (HP-DTA) of the dehydroxylation of Na-rich montmorillonites and K-exchanged montmorillonite. *Am Mineral* 1987; 72:1170-1175.
- (45) Koster van Groos AF, Guggenheim S. Dehydroxylation of Ca- and Mg- exchanged montmorillonite. *Am Mineral* 1990; 74:627-636.
- (46) Lee JH, Guggenheim S. Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *Am Mineral* 1981; 66:350-357.
- (47) Madejová J, Bujdák J, Komadel P. Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites. (I) Mid-infrared region. *Clay Min* 2000; 5:51.
- (48) Madejová J, Bujdák J, Komadel P. Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites. (II) Near-infrared region. *Clay Min* 2000; 5:61.
- (49) Malhotra VM, Olgoza AA. FTIR spectra of hydroxyls and dehydroxylation kinetics mechanism in montmorillonite. *Phys Chem Min* 1989; 16:386-393.

- (50) Mazzucato E, Artioli G, Gualtieri A. High temperature dehydroxylation of muscovite-2M_{1:2} kinetic study by in situ XRPD. *Phys Chem Min* 1999; 26:375-381.
- (51) McKenzie KJD, Brown IWM, Meinhold RH, Browden ME. Thermal reactions of pyrophyllite studied by high resolution solid state ²⁷Al and ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Am Ceram Soc* 1985; 68:266-272.
- (52) Michalková A, Tunega D, Turi L. Theoretical study of interactions of dickite and kaolinite with small organic molecules. *J Mol Struct (Theochem)* 2002; 581:37-49.
- (53) Mookherjee M, Redfern SAT, Zhang M. Thermal response of structure and hydroxylation of phengite-2M1: an in situ neutron diffraction and FTIR study. *Eur J Mineral* 2001; 13:545-55.
- (54) Muller F, Drits VA, Plancon A, Robert JL. Structural transformation of 2:1 dioctahedral layer silicates during dehydroxylation-rehydroxylation reactions. *Clays Clay Min* 2000a; 48:375-381.
- (55) Muller F, Drits VA, Plancon A, Besson G. Dehydration of Fe³⁺, Mg rich octahedral micas. (I): Structural transformation. *Clay Min* 2000b; 35:491-504.
- (56) Muller F, Drits VA, Plancon A, Besson G. Dehydration of Fe³⁺, Mg rich dioctahedral micas. (II): cation migration. *Clay Min* 2000c; 35:505-514.
- (57) Olgoza AA, Malhotra VM. Dehydroxylation induced structural transformations in montmorillonite: an isothermal FTIR study. *Phys Chem Min* 1989; 16:378-385.
- (58) Onodera Y, Iwasaki T, Ebina T, Hayashi H, Torii K, Chatterjee A, Mimura H. Effect of layer charge on fixation of cesium ions in smectites. *J Cont Hydrol* 1998; 35:131-140.
- (59) Pelletier M, Michot LJ, Humbert B, Barrés O, D'Espinose de la Caillerie JB, Robert JL. Influence of layer charge on the hydroxyl stretching of trioctahedral clay minerals: A vibrational study of synthetic Na- and K-saponites. *Am Mineral* 2003; 88:1801-808.
- (60) Ransom B, Helgeson HC. A chemical and thermodynamic model of dioctahedral aluminous smectite as a function of temperature and depth in sedimentary basins. *Am J Sci* 1995; 295:245-281.
- (61) Richards A, Barnes P, Collins D. Modeling cation/anion-water interactions in functional aluminosilicate structures. *J Mol Graph* 1995; 13:35-38.
- (62) Rodriguez-Navarro C, Cultrone G, Sanchez-Navas A, Sebastian E. TEM study of mullite growth after muscovite break-down. *Am Mineral* 2003; 88:713-724.
- (63) Rouxhet PG. Kinetics of dehydroxylation and of OH-OD exchange in macrocrystalline micas. *Am Mineral* 1970; 55:841-853.
- (64) Rozenson I, Heller-Kallai L. Order-disorder phenomena accompanying the dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. *Clays Clay Min* 1980; 28:391-392.
- (65) Sainz-Díaz CI, Timon V, Botella V, Hernández-Laguna A. Isomorphous substitution effect on the vibration frequencies of hydroxyl groups in molecular cluster models of the clay octahedral sheet. *Am Mineral* 2000; 85:1045.
- (66) Sainz-Díaz CI, Hernández-Laguna A, Dove MT. Modelling of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of transferable empirical potentials. *Phys Chem Min* 2001; 28:130-141.

- (67) Sainz-Díaz CI, Hernández-Laguna A, Dove MT. Theoretical modelling of cis-vacant and trans-vacant configurations in the octahedral sheet of illites and smectites. *Phys Chem Min* 2001; 28:322-331.
- (68) Sainz-Díaz CI, Escamilla-Roa E, Hernández-Laguna A. Pyrophyllite dehydroxylation process by first-principles calculations. *Am Mineral* 2004; 89:1092-1100.
- (69) Sánchez-Soto PJ, Sobrados I, Sanz J, Pérez-Rodríguez JL. ²⁹-Si and ²⁷-Al Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance study of the thermal transformations of pyrophyllite. *J Am Ceram Soc* 1993; 76:3024-3028.
- (70) Sánchez-Soto PJ, Pérez-Rodríguez JL. Influence of grinding in pyrophyllite-mullite thermal transformation assessed by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopies. *Chem Mater* 1997; 9:677-684.
- (71) Scholtzka E, Tunega D, Turi L. Theoretical study of cation substitution in trioctahedral sheet of phyllosilicates. An effect on inner OH group. *J Mol Struct (Theochem)* 2003; 620:1-8.
- (72) Schroeder PA. Infrared Spectroscopy in clay science: In CMS Workshop Lectures, Vol. 11, Teaching Clay Science, Rule A and Guggenheim S eds., The Clay Mineral Society, Aurora, CO, 181-206.
- (73) Skipper N, Refson K, McConell JDC. Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. *J Chem Phys* 1991; 91:7434-7445.
- (74) Sposito G, Prost R, Gaultier JP. Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced charge Na/Li-montmorillonites. *Clays Clay Min* 1983; 31:9-16.
- (75) Sposito G, Skipper N, Sutton R, Park SH, Soper AK, Greathouse JA. Surface geochemistry of the clay minerals. *Colloquium Paper Proc Natl Acad Sci* 1999; 96:3358-3361.
- (76) Stackhouse S, Coveney P. Study of thermally lithium montmorillonite by ab initio methods. *J Phys Chem B* 2002; 106:12470-12477.
- (77) Stackhouse S, Coveney PV, Benoit DM. Density functional theory based study of the dehydroxylation behavior of aluminous dioctahedral 2:1 layer type clay minerals. 36. *J Phys Chem B* 2004; 108:9685-9694.
- (78) Sung-Ho P, Sposito G. Monte Carlo simulation of total radial distribution functions for interlayer water in Li-, Na-, and K-Montmorillonite hydrates. *J Phys Chem B* 2000; 104:4642-4648.
- (79) Sung-Ho P, Sposito G. Structure of water adsorbed on a mica surface. *Phys Rev Lett* 2002; 89:85501.
- (80) Sutton R, Sposito G. Molecular simulation of interlayer structure and dynamics in 12.4. Cs-Smectite Hydrates. *J Coll Interface Sci* 2001; 237:174-184.
- (81) Taylor HFW. Homogeneous and inhomogeneous mechanisms in the dehydroxylation of minerals. *Clay Min Bull* 1962; 5:45-55.
- (82) Timon V, Sainz-Díaz CI, Botella V, Hernández-Laguna A. Isomorphous cation substitution in dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of ab initio quantum mechanical calculations on clusters. *Am Mineral* 2003; 88:1788-1795.

- (83) Tsipursky SI, Drits VA. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Min* 1984; 19:177-193.
- (84) Tunega D, Haberhauer G, Gerzabek MH, Lischka H. Theoretical study of adsorption sites on the (001) surfaces of 1:1 clay minerals. *Langmuir* 2002; 18:139-147.
- (85) Udagawa S., Urabe K., Hasu H. The crystal structure of muscovite dehydroxylate. *Japan Assoc Mineral Petrol Econ Geol* 1974; 69:381-389.
- (86) Waclawska I. Dehydration and dehydroxylation of smectites 1. Dehydration and dehydroxylation kinetics. *Mineralogia Polonia* 1984; 158:91-107.
- (87) Wang L, Zhang M, Redfern SAT, Zhang Z. Dehydroxylation and transformations of the 2:1 Phyllosilicate pyrophyllite at elevated temperatures: an infrared spectroscopic study. *Clays Clay Min* 2002; 50:272-283.
- (88) Wardle R, Brindley GW. The crystal structures of pyrophyllite, 1Tc, and its dehydroxylate. *Am Mineral* 1972; 57:732-750.
- (89) Yong C, Warren M, Hillier IH, Vaughan DJ. Theoretical studies of cation adsorption on hydroxylated α - Al_2O_3 (corundum). *Phys Chem Min* 2003; 30:76-87.
- (90) Zhang M, Hui Q, Lou XJ, Redfern SAT, Salje EKH. Dehydroxylation, proton migration, and structural changes in heated talc: an infrared spectroscopic study. *Am Mineral* 2006; 91:816-825.

Capítulo 3

MÉTODOS: TEORÍA MECANO- CUÁNTICA

En este apartado se exponen las principales aproximaciones y métodos de cálculo en que se basan los programas de cálculos mecano-cuánticos empleados para la resolución de la ecuación de Schrödinger, teoría del funcional de la densidad y dinámica molecular *ab initio* de Car-Parrinello.

3.1. Principios y aproximaciones para la resolución de la ecuación de Schrödinger: Métodos *ab initio*

Los métodos *ab initio* están basados en la aplicación de la mecánica cuántica a primeros principios. La solución exacta de la ecuación Schrödinger es extremadamente compleja y solamente se ha logrado ajustar para el átomo de hidrógeno, por lo tanto, para resolverla en sistemas moleculares hay que recurrir a los siguientes principios y aproximaciones:

Métodos basados en la función de onda

- 1) Aproximación de Born-Oppenheimer
- 2) Principio variacional
- 3) Aproximación orbital
- 4) Aproximación de Hartree-Fock.
- 5) Ecuaciones de Roothan-Hall
- 6) Métodos post Hartree-Fock

Métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

- 7) Ecuaciones de Kohn-Sham

A modo de introducción y para iniciar este apartado desde los orígenes de la mecánica cuántica, se expone una breve reseña de la ecuación de Schrödinger (Schrödinger 1927).

La *ecuación de Schrödinger* independiente del tiempo no relativista, sin acoplamiento espín- orbital ni efectos magnéticos, se formula como:

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

donde H es el operador hamiltoniano de esta expresión que es:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{\Lambda}^M \frac{\Delta_{\Lambda}}{2M_{\Lambda}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{\Lambda=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_{\Lambda} Z_B}{|R_{\Lambda} - R_B|} = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2)$$

, donde para un sistema constituido por N electrones y M átomos siendo M_{Λ} la masa nuclear del átomo A , Z_{Λ} la carga del núcleo A , r_{i-A} la distancia del electrón al núcleo A , r_{i-j} la distancia entre los electrones i, j y R_{A-B} la distancia entre los núcleos A y B . Esta expresión del

hamiltoniano por lo tanto se puede descomponer en los términos de operador cinético y potencial, donde T_e y T_n son los operadores de energía cinética de los electrones y núcleos, respectivamente y V_{ne} , V_{ee} y V_{nn} son los operadores de energía potencial de atracción de núcleos y electrones, repulsión electrónica y repulsión nuclear.

Como ya se ha indicado, para facilitar la resolución de esta ecuación se recurre a una serie de principios y aproximaciones que son los que se explican a continuación.

3.1.1. Aproximación Born-Oppenheimer (BO)

Las fuerzas entre electrones y núcleos debido a su carga eléctrica son del mismo orden de magnitud, por lo que las energías cinéticas de ambas partículas han de ser igualmente del mismo orden. En contraposición, el tamaño del núcleo es de varios órdenes mayor que el de los electrones por lo que teniendo en cuenta que la energía cinética ha de ser la misma, la velocidad ha de ser de varios órdenes de magnitud menor. Esto permite la separación del movimiento de núcleos y electrones en el hamiltoniano, lo que se produce en una factorización de la función de onda.

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R)\phi(R) \quad (3)$$

Las coordenadas electrónicas se separan así de las nucleares en la función de onda del problema. Esta aproximación, también conocida como aproximación adiabática, permite además, considerar para una variación de tiempo pequeña que los núcleos se mantengan fijos mientras que los electrones se mueven, y que los movimientos electrónicos se adapten inmediatamente a cualquier movimiento nuclear. Así, la función de onda goza de la propiedad de continuidad. Por todo esto, con esta aproximación:

- ⇒ Se supone que los electrones se mueven en el campo de los núcleos fijos
- ⇒ Se obtiene una energía electrónica efectiva $E(R)$, dependiendo de las posiciones nucleares

Esta aproximación, conocida como aproximación de Born-Oppenheimer (Born Oppenheimer 1927), se basa en un modelo en el cual los movimientos nucleares tienen lugar sobre una superficie de energía potencial que es la suma de la energía electrónica y repulsiva nuclear como una función de las coordenadas nucleares.

Este procedimiento permite desacoplar el movimiento nuclear del electrónico, de tal manera que el hamiltoniano del sistema es la suma de un hamiltoniano electrónico H_e y otro nuclear H_n . $H=H_e+H_n$. Así, la función de onda del sistema se puede expresar como

producto de una función de onda electrónica y otra nuclear, y se puede resolver el hamiltoniano electrónico para una posición fija de los núcleos, tal como:

$$H_e \psi_e(r, R) = E_e(R) \psi_e(r, R) \quad (4)$$

, donde la función de onda depende de la posición de los electrones r y donde la posición del núcleo R viene dado como un parámetro, mientras que, la función de onda nuclear sólo depende de las coordenadas nucleares R . Por tanto, la energía $E(R)$ es la energía potencial efectiva a la que están sometidos los núcleos y depende de las coordenadas de los núcleos que definen la SEP (Superficie de Energía Potencial).

3.1.2. Principio variacional

El hamiltoniano se resuelve a través de las funciones propias y los valores propios de un operador hamiltoniano que depende del número de electrones del sistema, de la energía cinética de estos y del potencial, que a su vez depende de las posiciones y de las cargas de los núcleos en el sistema.

Para ello se trata de estimar la función de onda del estado fundamental ψ_0 (estado de más baja energía E_0), basándose en el principio variacional que dice “la energía calculada con cualquier función de onda aproximada del sistema es un límite superior a la energía exacta E_0 del estado fundamental”.

$$\bar{E} \geq E_0$$

El valor esperado del hamiltoniano se calcula como:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = E \geq E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle, \text{ donde la igualdad se alcanza cuando } \psi = \psi_0. \quad (5)$$

A partir de esta expresión, se trata de minimizar la energía a través de todas las funciones de onda aceptables, que sean continuas y cuadráticamente integrables. La función que dé la energía más baja será ψ_0 y la energía asociada a la misma será la energía del estado fundamental E_0 :

$$E_0 = \min_{\psi \rightarrow N} E[\psi] = \min_{\psi \rightarrow N} \langle \psi | T + V_{Ne} + V_{ee} | \psi_0 \rangle \quad (6)$$

3.1.3. Aproximación orbital

Con objeto de contribuir a la resolución de la ecuación de Schrödinger, se puede hacer uso del concepto de espín orbital para describir la función de onda. Un espín orbital es el producto de una función espacial monoeléctronica por una función de espín monoeléctronica.

La parte espacial de un orbital $\phi_i(\vec{r})$ es una función que depende del vector de posición \vec{r} de un electrón, de tal manera que este orbital espacial describirá la distribución espacial del electrón i . La probabilidad de encontrar al electrón en un elemento infinitesimal de volumen dr viene dada por $|\phi_i(\vec{r})|^2 dr$.

Aplicando ahora la condición de normalización, se debe cumplir que integrando sobre todo el espacio, la probabilidad de encontrarlo sea uno, esto es:

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d\vec{r} = 1 \quad (7)$$

La condición de ortogonalidad también se debe cumplir según:

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (8)$$

Para completar la descripción del electrón debemos especificar también su espín que viene dado por dos funciones de espín $\alpha(s)$ y $\beta(s)$.

La coordenada de espín s como componente del ms en el eje z (en unidades $\hbar^2 = h/2\pi$), se indica como:

$$\alpha(s) \Rightarrow \alpha(+1/2)=1 \quad \alpha(-1/2)=0 \quad (9)$$

$$\beta(s) \Rightarrow \beta(+1/2)=0 \quad \beta(-1/2)=1$$

De nuevo, la condición de ortonormalidad se cumple imponiendo que

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \text{ y } \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (10)$$

Así, el espín-orbital viene expresado por el producto de la función monoeléctronica espacial por la función de espín.

3.1.4. Aproximación de Hartree-Fock

La función de onda de un sistema de N electrones se podría expresar, en términos de orbitales monoeléctricos en doble ocupación orbital, por un producto de Hartree (Hartree 1929) como:

$$\psi = \phi_1(1)\alpha(1) \cdot \phi_2(2)\beta(2) \cdot \phi_3(3)\alpha(3) \cdots \phi_{\frac{N}{2}}(N)\beta(N) \quad (11)$$

Pero teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli (dos electrones no pueden ocupar el mismo espín orbital, o tener los mismos números cuánticos) y que la ocupación de los orbitales moleculares se realiza desde el orbital de más baja energía, se exige que la función de onda sea antisimétrica, es decir, que cambie de signo cuando las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones se intercambian: $\psi(1,2,\dots,i,\dots,j,\dots,N_{el}) = -\psi(1,2,\dots,j,\dots,i,\dots,N_{el})$

Sin embargo, este producto de Hartree no cumple la propiedad de antisimetría y la única manera de respetar este principio imprescindible para la solución de la función de onda electrónica, es expresarlo en forma de un determinante. Este determinante es conocido como Determinante de Slater y su formulación en doble ocupación orbital responde a lo siguiente:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \cdots & \phi_{\frac{N}{2}}(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \cdots & \phi_{\frac{N}{2}}(2)\beta(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \phi_2(n)\alpha(n) \cdots & \phi_{\frac{N}{2}}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (12)$$

Todos los elementos de una misma columna corresponden al mismo espín-orbital y los elementos de una misma fila se corresponden con un mismo electrón.

Para un determinante de Slater de espín orbitales ortonormales de orden N, la constante de normalización es $1/\sqrt{N!}$.

En resumen, se puede destacar:

⇒ Espín-orbital: producto de un orbital monoeléctrico y una función de espín

$$\psi(x, y, z, s) = \phi(x, y, z)\alpha(s) \text{ o } \phi(x, y, z)\beta(s)$$

$\Rightarrow \psi$ total se puede expresar como producto antisimetrizado de $N-\psi$ mono-electrónicas (orbitales) $\phi(x,y,z)$

El método del campo autoconsistente de Hartree-Fock.

Otras de las aproximaciones usadas para la resolución de la ecuación de Schrödinger es la obtención de una función de onda aproximada mediante el método Hartree-Fock. La ecuación de Schrödinger no es separable debido a los términos de repulsión interelectrónica. El método del campo autoconsistente de Hartree-Fock proporciona una buena función variacional por medio de un procedimiento de cálculo iterativo.

Se supone que un electrón se mueve en el campo producido por una nube de carga promedio generada por los restantes electrones, de tal manera que, el potencial efectivo que actúa sobre cada electrón puede aproximarse a una función que depende sólo de la coordenada \vec{r} de ese electrón. Para realizar el promedio del campo de todos los electrones del sistema menos el considerado, se recurre a la función de onda del sistema y se integra en todo el espacio. Como el operador depende de la solución del hamiltoniano, que es la función de onda, se comienza por una función de onda de prueba que se va mejorando poco a poco. Esta aproximación permite obtener una energía potencial que depende solo de \vec{r}_i y que es la energía potencial de una ecuación monoeléctronica de Schrödinger.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + V_{r_i} \right] t_i(r_i) = \epsilon_i t_i(r_i) \quad \forall i = 1 \dots \frac{N}{2} \quad (13)$$

La resolución de esta ecuación monoeléctronica proporciona $t_i(r_i)$ que será un orbital mejorado para el electrón 1 caracterizado por los números cuánticos n , l y m . La función $t(r_i)$ viene dada por la solución de una ecuación de Schrödinger y del conjunto de soluciones se toma la correspondiente al orbital mejorado, y así sucesivamente para los restantes electrones $t_2 \dots t_N$, hasta que no haya ningún cambio entre iteraciones sucesivas. El conjunto de orbitales proporciona la función de onda. Este método se conoce también por el campo autoconsistente de Hartree-Fock.

Los orbitales moleculares de Hartree-Fock ortogonales de capa cerrada satisfacen las ecuaciones monoeléctronicas $F\psi_i(\mathbf{1}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{1})$, donde, como ya hemos indicado, el operador F depende de las funciones propias del sistema.

$$\left[H_i + \sum_j^{n/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \right] \psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1) \quad (14)$$

$$H_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (15)$$

, donde el operador de Coulomb J_j y el operador de intercambio K_j están definidos por:

$$J_j(1) = \int d\tau_2 \psi_j^*(2) \psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \quad (16)$$

$$K_j(1) \psi_i(1) = \int d\tau_2 \psi_j^*(2) \psi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \quad (17)$$

La energía electrónica molecular Hartree-Fock, una vez aplicado el principio variacional, viene dada por $E_{HF} = \langle D | H + V_{NN} | D \rangle$ donde la función de onda D es un determinante de Slater, y H es el hamiltoniano de un átomo de $\frac{N}{2}$ electrones, en el esquema de doble ocupación orbital, o capas cerradas.

Introduciendo las integrales de Coulomb y de intercambio en la integral anterior, llegamos a la siguiente expresión que permite calcular la energía electrónica:

$$E = \langle D | H | D \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \phi_i(1) | H^o_i | \phi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (18)$$

, donde

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1) J_j(1) \psi_i(1) d\tau_1 \quad (19)$$

$$K_{ij} = \int \psi_i^*(1) K_j(1) \psi_i(1) d\tau_1 \quad (20)$$

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle H_i^o \rangle + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{A, A < B} V_{AB} = \sum_{i=1}^{N/2} [\varepsilon_i + \varepsilon_i^o] + \sum_{A, A < B} V_{AB} \quad (21)$$

La energía total

para una molécula con capas cerradas queda como:

(21)

, donde H_0^i es el operador monoeléctrico, ε_i son los autovalores del operador de Fock, ε_i^0 son los autovalores de operador monoeléctrico, y V_{AB} la repulsión internuclear o de los “cores” (núcleos más electrones internos, en el caso de que se haga dicha aproximación).

3.1.5. Ecuaciones de Roothaan-Hall

Para calcular las funciones de onda SCF moleculares, Roothaan (1951) propuso expandir los orbitales espaciales ϕ como combinaciones lineales de una serie de funciones de base. De lo que se trata es de desarrollar unos orbitales moleculares desconocidos en términos de combinaciones lineales de orbitales atómicos conocidos de expresión analítica (aproximación LCAO en el acrónimo anglosajón):

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (22)$$

El número de funciones de base se representa por la letra b y éste ha de ser lo suficientemente grande como para representar los orbitales moleculares de una manera precisa. Los coeficientes c_{si} se conocen como los coeficientes de desarrollo de los orbitales moleculares. La incorporación de la función anterior en la ecuación de Hartree Fock y la multiplicación por χ_s^* e integración llevan a la siguiente igualdad:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (23)$$

, donde F_{rs} y S_{rs} son los elementos de matriz de Fock y de solapamiento, respectivamente, tal como:

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | F | \chi_s \rangle \quad (24)$$

$$S_{rs} \equiv \langle \chi_r | I | \chi_s \rangle \quad (25)$$

La ecuación anterior forma una serie de b ecuaciones homogéneas lineales simultáneas en las b incógnitas c_{si} , $s=1, 2, \dots, b$, que describen a los orbitales moleculares (OM) ϕ_i en términos de las funciones orbitales atómicas que los conforman.

La resolución de las ecuaciones de Hartree-Fock y Roothaan se resuelven por procedimientos iterativos teniendo en cuenta que los elementos de matriz F_{rs} dependen de los orbitales ϕ_i , que a su vez dependen de los coeficientes c_{si} , que son las incógnitas.

La solución exacta de la ecuación se logra a partir de la ecuación (23), teniendo en cuenta que la solución tiene que provenir a partir de:

$$\det(F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (26)$$

Esto es una ecuación secular cuyas raíces dan las energías de orbitales ϵ_i .

En resumen, el procedimiento a seguir en la resolución de estas ecuaciones sería:

1) Expresar los OM ocupados como una combinación lineal de las funciones de base.

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s$$

2) Elegir una ϕ_i de partida, es decir, unos coeficientes c_{si} de partida.

3) Se calculan los elementos de la matriz de Fock y se resuelve la ecuación secular para dar un

conjunto inicial de ϵ_i . Estos ϵ_i se usan para calcular $\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0$ y para obtener

así un conjunto mejorado de coeficientes, que a su vez determinará un conjunto de orbitales moleculares mejorado, y consecuentemente una mejor matriz de Fock.

Este procedimiento se sigue hasta que no se consigan mejoras en los coeficientes y energías de los orbitales moleculares por debajo de un cierto umbral predeterminado, y en todo caso, suficiente para que sea insignificante comparado con las condiciones del problema.

Expansión en funciones de base

Como ya se ha indicado anteriormente, los orbitales moleculares se expresan de forma

genérica como (ecuación 22) $\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s$, donde χ son las funciones de base

dependientes de un electrón y c_{si} son los coeficientes del desarrollo del orbital molecular. Esta aproximación permite describir la función de onda con más flexibilidad, pero otra ventaja que presenta ésta es que se reduce el problema de encontrar una descripción completa de ψ buscando un conjunto finito de C para cada orbital (Levine 2001).

Se distinguen entre:

1. **Funciones de base mínima.** Comprende un número mínimo de funciones base necesaria para cada átomo. Este conjunto incluye los orbitales internos y de valencia. Cada orbital atómico se describe por una función.
2. **Base extendida.** Cada orbital atómico puede venir descrito por uno o más orbitales.
3. **Base de valencia.** Los orbitales atómicos internos se describen generalmente por una función y los de valencia por una o más funciones.

Dentro del formalismo de conjuntos de base mínima, se emplean dos tipos de funciones de base: las funciones de tipo Slater (STO) y las funciones gaussianas, usadas fundamentalmente en métodos semiempíricos y métodos ab initio. La elección correcta del conjunto de base es un factor trascendental en la consecución de buenos resultados. Estas funciones suelen mantener las propiedades de simetría de los orbitales atómicos (OA).

1) *Funciones de tipo Slater STO*

Responden a la forma normalizada:

$$\frac{(2\xi/a_o)^{n+1/2}}{[(2n)]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r/a_o} Y_l^m(\theta, \phi) \quad \xi \text{ es el exponente orbital} \quad (27)$$

Presentan una parte radial exponencial y se nombran como los orbitales del hidrógeno: 1s, 2s, 2p, ...

$$1s = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) Z^{3/2} e^{(-Zr)} \quad (28)$$

$$2s = \left(\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \right) Z^{3/2} (2 - Zr) e^{\left(-\frac{Zr}{2}\right)} \quad (29)$$

$$2p_x = \left(\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \right) Z^{5/2} r e^{\left(-\frac{Zr}{2}\right)} \sin \theta \cos \phi \dots \text{etc.} \quad (30)$$

Z son constantes que determinan el tamaño de los orbitales, denominados generalmente exponentes (ξ en ecuación 27). Las funciones STO dan una buena representación de los orbitales atómicos, aunque no son fáciles de tratar numéricamente, sobre todo en las integrales bielectrónicas a tres y cuatro centros.

2) *Funciones de tipo Gaussiano GTO*

Son potencias de x,y,z multiplicadas por e^{-ar^2} y se expresan como

$$\chi_u(a, l, m, n; x, y, z) = N e^{-ar^2} x^l y^m z^n \quad (31)$$

, donde N es la constante de normalización, α es una constante que determina el tamaño de la función, x, y, z , son las coordenadas cartesianas, y l, m y n son exponentes enteros de las coordenadas cartesianas, $r^2=x^2+y^2+z^2$ (y no tienen nada que ver con los números cuánticos n, l y m). Cada orbital atómico vendría expresado por un desarrollo limitado de gaussianas de la misma simetría. Las combinaciones de estas gaussianas pueden reproducir los orbitales atómicos, según:

$$s = e^{-\alpha r^2} ; p_x = x e^{-\alpha r^2} ; p_y = y e^{-\alpha r^2} ; p_z = z e^{-\alpha r^2} \quad (32)$$

$$d_{xx} = x^2 e^{-\alpha r^2} ; d_{yy} = y^2 e^{-\alpha r^2} ; d_{zz} = z^2 e^{-\alpha r^2} \quad (33)$$

$$d_{xy} = x y e^{-\alpha r^2} ; d_{xz} = x z e^{-\alpha r^2} ; d_{yz} = y z e^{-\alpha r^2} \quad (34)$$

Las funciones s, p_x, p_y, p_z tienen la simetría angular de OA, pero el resto de las funciones no tienen la simetría de OA. Así, las combinaciones para generar un conjunto de cinco orbitales d y $1s$ serían:

$$d_{z^2-r^2} = 1/2(2d_{zz} - d_{xx} - d_{yy}) \quad (35)$$

$$d_{xx-yy} = \sqrt{3/4}(d_{xx} - d_{yy}) \quad (36)$$

$$s = 1/\sqrt{5}(d_{xx} + d_{yy} + d_{zz}) \quad (37)$$

Existen diez GTO de tercer orden y se combinan en 7 tipos f y 3 p .

Las integrales bielectrónicas en gaussianas, especialmente las de dos, tres y cuatro centros, se calculan más rápidamente que las STO, pero las STO representan más satisfactoriamente los orbitales atómicos.

Una modificación de estas bases son las bases GTO contraídas, donde los coeficientes k son fijos y d son gaussianas primitivas.

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad \phi_s = \sum_n \kappa_{sn} d_s \quad (38)$$

Son bases precisas con pocas restricciones sobre las posiciones de los electrones en el espacio. Además son funciones de base infinita y se requiere un número limitado de GTO para reformar los orbitales.

El conjunto base llamado $STO-nG$ corresponde a una base mínima que tiene orbitales tipo Slater representado cada uno por n gaussianas, donde n es usualmente 3 ó 6.

Entre los conjuntos de base de tipo extendido, tenemos:

- Funciones de base extendida doble zeta o triple zeta: describen cada orbital atómico por dos o tres funciones gaussianas, y cada función viene descrita por una suma de gaussianas. Permite tratar cada orbital de una manera separada. Así, cada orbital atómico es expresado como la suma de dos (o tres) orbitales tipo GTO. La difusividad del orbital se mide a través de ξ y la proporción de cada uno de los orbitales GTO es determinada por la constante “d”. Para un orbital 2s, se expresaría:

$$\phi_{2s}(r) = \phi_{2s}(r, \xi_1) + d\phi_{2s}(r, \xi_2) \quad (39)$$

,donde ξ es el exponente del orbital y cada uno de los orbitales se desarrolla en un conjunto de gaussianas primitivas.

- Conjunto base *split valence*: En lugar de incorporar una doble zeta para cada orbital, trata con una doble zeta solamente los orbitales de valencia, mientras que los electrones restantes son tratados en forma de orbitales simples. Un ejemplo son las bases 3-21G y 6-31G. Así, para el caso de la base 6-31G tenemos que seis gaussianas describen cada uno de los orbitales internos de cada átomo que compone la molécula, y dos funciones definen la doble zeta de cada uno de los orbitales de valencia: una se describe con una sola gaussiana y la otra con tres gaussianas.
- Conjunto base *polarizada*: Se basan en el efecto de polarización que sufren los átomos como consecuencia de su enlace y que provoca una deformación de los orbitales atómicos. En estos casos, los orbitales s, por ejemplo, adquieren propiedades de los orbitales p, y los p adquieren propiedades de los d. Para su descripción se añaden orbitales con un momento angular mayor que el requerido para cada átomo, por ejemplo, una base polarizada añade una función d a un carbono o una función f a un metal de transición, y en algunos casos, añade una función p al átomo de hidrógeno. Un asterisco * significa que se ha tenido en cuenta la polarización en los orbitales p de los elementos de la segunda fila de la tabla periódica. Un doble asterisco ** se refiere a que la polarización tiene en cuenta los orbitales s del hidrógeno y p de los elementos de la segunda fila de la tabla periódica.
- Funciones *difusas*: Hacen que la función orbital decaiga mucho más suave y extendida en el espacio, para esto se agregan contribuciones espaciales al orbital. Las funciones difusas son muy importantes para sistemas donde los electrones están relativamente lejos del núcleo como moléculas cargadas negativamente, sistemas en estado excitado, sistemas con bajos potenciales de ionización, etc. Estas bases se representan por el signo “+”, siendo “+” para los orbitales p y “++” para los orbitales s y p. Ejemplos de

estas bases son 6-31+G, 6-31++G, pero también se pueden combinar con las bases polarizadas como 6-31+G**.

La base lanl2dz (dunning-huzinaga full double zeta basis set, Wadt & Hay 1985a y b) es un caso particular de función de base. Incorpora para los átomos pesados potenciales de core efectivos (ECP), donde los electrones del core no se tratan explícitamente, sino que se incluye un pseudopotencial para describir la interacción de estos electrones con los de valencia y sólo se simula la función orbital de los electrones de valencia, que se tratan explícitamente.

3.1.6. Cálculos post Hartree-Fock

Las energías calculadas por el método de Hartree-Fock al compararlas con las exactas, arrastran un margen de error que oscila entre un 0.5 y un 1%. Este error surge como consecuencia de no introducir en la metodología los movimientos instantáneos e independientes que realizan los electrones para mantenerse entre sí lo más alejados posibles. Al despreñar las interacciones instantáneas de los electrones entre ellos y sustituir el potencial electrón-electrón en un sistema de n electrones por uno promedio debido a los $n-1$ restantes sobre el primero, se dice que el electrón no está correlacionado por no sufrir repulsión instantánea de cada uno de los $n-1$ electrones restantes. A este efecto se le llama correlación electrónica.

La función de onda exacta en términos de orbitales de un sistema de N electrones se obtiene por medio de una combinación lineal de todos los determinantes de Slater formados con un conjunto completo de espín-orbitales. Una descripción de todos los posibles estados del sistema daría lugar a una función de onda definida por un conjunto de espín-orbitales formado por los ocupados más los virtuales, donde cada estado vendría dado por una configuración de espín orbitales a través de los cuales se forma. Este proceso es conocido como interacción de configuraciones (CI en el acrónimo anglosajón).

Para tratar el problema de la correlación, se recurre a otros métodos de cálculo como son los métodos perturbativos, métodos variacionales, la aproximación de cluster acoplados (Coupled Cluster) y los métodos SCF multiconfiguracionales (MCSCF).

3.1.7. Formalismo de Kohn-Sham

La idea básica de la teoría del funcional de la densidad (DFT) es resolver el problema de la resolución de la ecuación de la energía electrónica mediante un cambio de variable, reescribiendo el problema en función de la densidad electrónica, en lugar de la función de onda. Los teoremas de Hohenberg y Kohn (1964) demuestran que la energía del sistema electrónico es un funcional de la densidad (*Primero* “cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado a partir de la densidad electrónica del estado fundamental”, y *Segundo* “la densidad electrónica de un estado fundamental puede ser calculada determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental, y que se puede encontrar el estado fundamental del sistema aplicando el teorema variacional a dicha energía (cualquier densidad que se obtenga distinta de la exacta será un límite superior de ésta):

$$\min_{\Psi_0} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \stackrel{!}{=} \min_{\{\psi_i\}} E^{KS}[\{\psi_i\}] \quad (40)$$

De una forma más pormenorizada, la forma funcional del funcional de la densidad es:

$$E[n(r)] = \int d^3r v(r)n(r) + F[n(r)] \quad (41)$$

, donde $n(\vec{r})$ es la densidad electrónica y $F[n(r)]$ es el funcional universal que agrupa a la energía cinética y a la repulsión electrónica.

Así, para un potencial dado $v(\mathbf{r})$ (potencial externo en la terminología DFT), que corresponda al estado fundamental de la función de onda $\psi_0(n)$ y al estado fundamental de la energía $E_0(n)$, la energía del funcional $E_v(n)$ se hará mínima en $E_0(n)$, en el estado fundamental de la densidad:

$$\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle = \int dr v(r)n(r) + T[n] + V_{ee}[n] = E_v[n] \geq E_0[n] \quad (42)$$

, donde $T(n)$ es el funcional de la energía cinética electrónica y $V_{ee}(n)$ es el funcional de la energía de interacción electrón-electrón. La densidad electrónica se indica como $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, y es la suma del cuadrado de los orbitales ocupados:

$$n(r) = \sum_i^{occ} f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (43)$$

, donde f_i es el número de ocupación.

Kohn y Sham (1965) reescribieron el funcional universal considerando el problema de un sistema de N electrones como el problema de muchas partículas que no interaccionan entre sí y sustituyendo la interacción interelectrónica por un potencial efectivo que aplicado al sistema genera una función de onda que tiene la misma densidad que la del sistema real. La energía electrónica en términos de densidad electrónica se formula entonces como:

$$E[n] = T_S[n] + V_H[n] + J_{ee}[n] + E_{XC}[n], \text{ o también} \quad (44)$$

$$E[n] = T_S[n] + \int dr V(r)n(r) + \frac{1}{2} \int dr V_{ee}(r)n(r) + E_{xc}[n] \quad (45)$$

, donde $T_S(n)$ es la energía cinética de un sistema de electrones no interaccionantes, $V(n)$ es el potencial externo (describe la interacción electrón-núcleo), $V_{ee}(n)$ es el potencial de Hartree que describe la interacción culómbica entre los electrones, y E_{XC} es la energía de correlación y cambio.

$$T_S[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int dr \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) \quad (46)$$

$$V_H[n] = \int dr v_{ext}(r)n(r) \quad (47)$$

$$J_{ee}[n] = \int dr^3 \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (48)$$

$E_{XC}[n]$ compensa la interacción electrón-electrón que se describe únicamente por la interacción culómbica y que obvia por ello la interacción de intercambio y de correlación entre los electrones, y compensa el funcional de la energía cinética que únicamente describe la energía cinética de los electrones no interaccionantes en un sistema que tiene la misma densidad que la del sistema real (T_S):

$$E_{XC}[n] = V_{ee}[n] - J_{ee}[n] + T[n] - T_S[n] \quad (49)$$

Por lo tanto, en $E_{XC}[n]$ están contenidas todas las contribuciones a la energía como la energía de intercambio, la energía de correlación ($V_{ee}[n] - J_{ee}[n]$), la energía cinética necesaria para corregir T_S ($T[n] - T_S[n]$) y la corrección de auto-interacción introducida al calcular la repulsión electrónica, es decir, describe la energía como funcional de la densidad en términos dependientes de la densidad. Todo esto es calculable mediante una aproximación muy similar a la de Hartree-Fock pero añade un término que no se encuentra en dicha aproximación y que es

el término de correlación y cambio, donde se introduce la energía de correlación, la de intercambio, lo que le resta a la cinética para ser un sistema interactuante y la autointeracción.

Como se ha indicado más arriba, la aplicación del principio variacional a la energía de la ecuación del funcional de la densidad, permite obtener las ecuaciones de Kohn-Sham, que son formalmente análogas a las Hartree-Fock, pero que se minimiza con la condición de que la densidad del sistema es la exacta:

$$H^{KS} \phi_i(r_i) = \varepsilon_i \phi_i(r_i) \quad (50)$$

$$, \text{ donde } H^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (51)$$

H^{KS} es el hamiltoniano de Kohn-Sham, cuyo último término es el potencial de correlación-intercambio. La ϕ_i son espín orbitales monoeléctricos. Así, en el estado fundamental, la densidad se obtiene minimizando el funcional de la energía de Kohn-Sham, que a su vez se obtiene a través de la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$H^{KS} \phi_i(r_i) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \int dr^3 \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \right] \phi_i(r_i) = \varepsilon_i \phi_i(r_i) \quad (52)$$

Para resolver estas ecuaciones se escriben las funciones de onda monoeléctricas, que son las incógnitas fundamentales del problema, como combinación lineal de unas funciones de base que son conocidas, $\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu}$, y las nuevas incógnitas del problema pasan a ser los coeficientes de la expansión lineal. Todo ello se minimiza, como ya se ha indicado anteriormente, recurriendo a la condición de densidad exacta del sistema. La ecuación de Kohn-Sham queda entonces como:

$$\sum_{\mu} (h_{\nu\mu}^{KS} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) c_{\mu i} = 0, \text{ donde} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} h_{\nu\mu}^{KS} &\equiv \int d^3r \varphi_{\nu}^*(r) H^{KS} \varphi_{\mu}(r) \\ S_{\nu\mu} &\equiv \int d^3r \varphi_{\nu}^*(r) \varphi_{\mu}(r) \end{aligned} \quad (54)$$

con $\varphi_{\mu}, \varphi_{\nu}$ como orbitales de base.

Estas ecuaciones son similares a las de Hartree-Fock pero el significado de los valores propios y orbitales es diferente entre ambos formalismos (Parr & Yang 1989).

Para estimar el término de la *correlación y cambio* (E_{xc}), se hace uso de diversas aproximaciones. Las aproximaciones usadas son la de densidad local (LDA), que supone el *potencial correlación y cambio* como función de la densidad electrónica, y la de gradiente generalizado (GGA), que incluye también la dependencia en el gradiente de la densidad. Las funciones se parametrizan de distintas maneras, ajustando sus parámetros para que predigan datos experimentales o propiedades atómicas. Existen diversas formas de construir el *potencial de correlación y cambio* en ambas aproximaciones, como por ejemplo para LDA la de Perdew & Wang (1992), y para GGA la de Perdew, Burke & Enzerhof (1996) y la de Becke, Lee, Yang & Parr (1988).

El procedimiento a seguir para la resolución de la ecuación anterior es el siguiente:

- 1) dado un conjunto de base, se calcula el solapamiento S
- 2) haciendo una suposición inicial para la densidad, se calculan también los elementos de la matriz del hamiltoniano H
- 3) se resuelve la ecuación anterior y se obtiene un nuevo conjunto de coeficientes C , y por lo tanto, unas nuevas funciones de onda y densidad.
- 4) se repite de nuevo el proceso, tantas veces como sea necesario, hasta que la densidad a la salida y a la entrada del proceso sean lo suficientemente próximas.

Este proceso, al igual que en Hartree-Fock, se llama cálculo autoconsistente con el que, una vez resuelto, tendremos las autoenergías y autofunciones monoeléctricas del estado fundamental electrónico, y también la densidad. Con esto se puede calcular cualquier otra propiedad del sistema de electrones para el estado fundamental electrónico.

3.1.8. Pseudopotenciales

El problema de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se puede simplificar reduciendo el número de variables a través de la aproximación del pseudopotencial que se basa en suponer que los electrones de core de los átomos de nuestro sistema, en general, no intervienen explícitamente en las propiedades de interés estructural y/o químico-físicas, es decir, permanecen con la misma función de onda que ocupaban en el átomo aislado, sin verse modificado por el entorno molecular o cristalino que les rodea (Payne *et al.* 1992, *frozen core approximation*). Con esta aproximación dejan de tenerse en cuenta explícitamente como variables del problema y se tratan sus efectos sobre el resto de electrones de valencia a través

de un término nuevo en el hamiltoniano, el pseudopotencial V^{PS} , que reemplaza al potencial externo.

Así, los pseudopotenciales conservadores de la norma se obtienen prescindiendo por completo de los estados de core, reemplazando el potencial externo fuerte por un pseudopotencial débil, que es capaz de determinar de forma eficiente las bandas de valencia y de conducción. Esto se hace por inversión de la ecuación de onda atómica obteniéndose más pseudofunciones de onda que representan a las reales fuera de las regiones de corte.

La ecuación radial atómica queda como:

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{PS}(r) + V^H(r) + V^{XC}(r) \right) \chi_{ln}(r) = \epsilon_{ln} \chi_{ln}(r) \quad (55)$$

El procedimiento por el que se calcula V^{PS} es el siguiente:

- 1) Se resuelve el problema atómico completo (cálculo que incluye todos los electrones).
- 2) Se obtienen las autoenergías y las funciones radiales correspondientes.
- 3) Se replantea el problema para los electrones de valencia, sustituyendo el potencial exacto por un término de pseudopotencial en el hamiltoniano, V^{PS} (forma semilocal del pseudopotencial), que depende del momento angular l del electrón de valencia, y que es igual al exacto a partir de un cierto radio de corte, y que se calcula con una expresión funcional dada y unos parámetros para un radio electrónico inferior a dicho radio de corte.

Para que las propiedades de los electrones de valencia sean “reales”, se imponen una serie de restricciones (Hamann *et al.* 1979):

- que los autovalores de los electrones de valencia se reproduzcan en el cálculo con el pseudopotencial.
- que, a partir de un determinado radio de corte r_c , el pseudopotencial coincida con la interacción Coulombiana exacta.
- que las pseudofunciones de onda (soluciones con el pseudopotencial) coincidan con funciones de onda reales a partir del mismo radio de corte.
- que las pseudofunciones y pseudopotenciales para $r < r_c$ sean suaves y que no contengan nodos, para que sean fácilmente representables con pocas funciones de base.
- que se conserve la norma, que consiste en que la carga de los electrones de core calculada con las pseudofunciones debe ser la misma que la calculada con las funciones reales.

Los pseudopotenciales generados deben mostrar, previo a su uso, a través de pruebas de transferibilidad, que el pseudopotencial construido para el átomo aislado funciona bien en un entorno molecular o cristalino.

Tal y como se muestra en la figura 3.1, la función radial exacta de los electrones de valencia, oscila de forma pronunciada en la región ocupada por los electrones de core debido al potencial iónico. Estas oscilaciones mantienen la ortogonalidad entre los electrones de valencia y de core. La pseudofunción de onda se construye de manera que no existan nodos radiales en la región de core, y que la pseudo-función de onda y el pseudopotencial coincidan con la función de onda exacta de todos los electrones y el potencial a partir del radio de corte r_c .

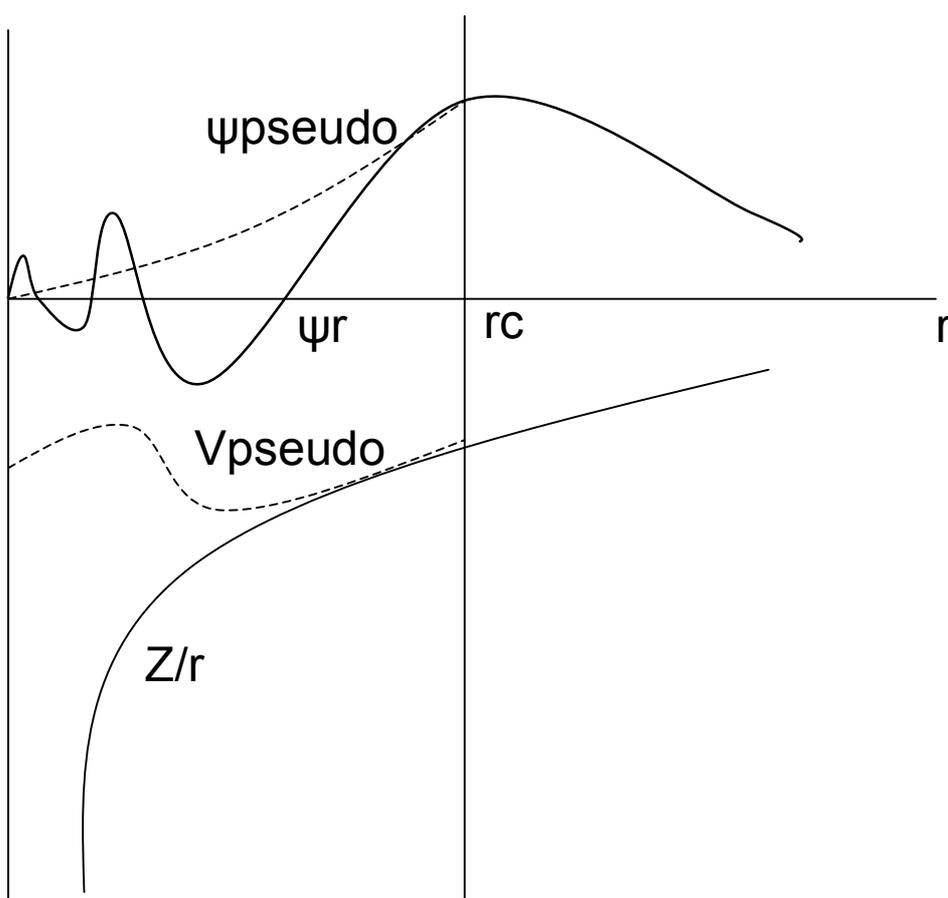


Figura 3.1: Representación de la función de onda de todos los electrones (línea continua) y potencial electrónico (línea continua Z/r) respecto a la distancia r desde el núcleo atómico. Se representa también la correspondiente pseudo-función de onda y su potencial (líneas de puntos). Se observa que a partir del radio r_c coinciden la pseudo-función de onda y la de todos los electrones.

Por otra parte, en la región de core, la función de onda real y la pseudo-función de onda son idénticas, de manera que ambas generen iguales densidades de carga:

$$\int_0^{r_c} \psi^*(r)\psi(r)dr = \int_0^{r_c} \psi_{ps}^*(r)\psi_{ps}(r)dr \quad (56)$$

, y fuera de las regiones de core: $\psi(r) = \psi_{ps}(r)$

En la práctica, esta identidad se consigue a través de un pseudopotencial no-local que usa un potencial para cada componente angular del pseudopotencial. Los pseudopotenciales que cumplen esta condición se denominan “pseudopotenciales conservadores de la norma” (Troullier & Martins 1990).

El pseudopotencial de la forma semilocal se transforma a la de Kleinman-Bylander (1982) que consiste en separar la parte que depende sólo de r de la que también depende del momento angular l :

$$V_l^{PS} = V_{local}(r) + V_l^{KB} \quad (57)$$

Sin embargo, la condición de conservación de la norma no se consigue con plenitud en átomos con orbitales $2p$, como es el caso del átomo de oxígeno, o incluso en átomos con orbitales d de los elementos de transición. En estos casos, se hace uso de los pseudopotenciales de tipo ultrasoft (Vanderbilt 1990) donde se define un operador no local

$$S = 1 + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \quad (58)$$

, siendo β_i una función de proyección que depende de las posiciones iónicas y Q_{ij} son los elementos de matriz $Q_{ij} = \langle\psi_i|\psi_j\rangle - \langle\phi_i|\phi_j\rangle$ de la función de onda de todos los electrones ψ y de la pseudo-función de onda ϕ . La condición de conservación de la norma se alcanza cuando $Q_{ij} = 0$ y la consideración de un operador no-local permite escribir el potencial no-local como:

$$V_l = \sum_{i,j} (\beta_{ij} + \varepsilon_i Q_{ij}) |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \quad (59)$$

3.1.9. Ecuaciones de Kohn-Sham en una base de ondas planas

Los sólidos cristalinos presentan la característica fundamental de incluir la operación de traslación a lo largo de los nudos de una red como operación básica de simetría. Dicha simetría de traslación implica que el potencial nuclear de los nudos de la red sobre los electrones sea igualmente periódico. Así, en un espacio tridimensional las condiciones periódicas de un sistema se mantienen a través de:

$$\psi(r) = \psi(r + \Gamma) \quad (60)$$

, donde el vector $\Gamma = j\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}$, o vector de traslación, viene dado por la suma de vectores de celdilla a , b y c en el espacio tridimensional, siendo j , k y l números enteros. El potencial externo sobre los electrones será también periódico a lo largo de la celda unidad l por lo que el potencial externo sobre un electrón en r se puede expresar como $V(r) = V(r+l)$. Esta es la base del teorema de Bloch (Payne *et al.* 1992) que se enuncia en el apartado siguiente y por el cual es posible expresar la función de onda de un cristal infinito en términos de la función de onda de los vectores del espacio recíproco de la red de Bravais, es decir, dicho potencial se puede describir a través de unos vectores de la red recíproca: $\vec{G} = m_a \mathbf{a}^* + m_b \mathbf{b}^* + m_c \mathbf{c}^*$. Así, la función de onda se escribe como el producto de una parte de red periódica $\exp[i\mathbf{k}r]f_i(r)$ y una parte parecida a la función de onda $\psi_i(r)$, de tal manera que:

$$\psi_i(r) = \exp[i\mathbf{k}r]f_i(r) \quad (61)$$

, donde k es el vector de onda del electrón, $\frac{2\pi}{\lambda}$, $\vec{r} = m_1 \mathbf{a}_1^* + m_2 \mathbf{a}_2^* + m_3 \mathbf{a}_3^*$

La expansión en un número finito de ondas planas cuyos vectores de onda son

recíprocos se expresa como:
$$f_i(r) = \sum_G C_{i,G} \exp[i\mathbf{G}r] \quad (62)$$

, donde G se corresponde a los vectores de la red recíprocos que se definen a su vez como $Gl = 2\pi m$, donde a su vez l es el vector de la red y m un número entero. Así, cada función de onda electrónica queda descrita como una suma de ondas planas:

$$\psi_i(r) = \sum_G C_{i,k+G} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})r] \quad (63)$$

Si resolvemos la energía cinética de un electrón, tal como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (64)$$

$$\psi(x, y, z) = A \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] = A \exp[i\mathbf{G}r] \quad (65)$$

$$k_i = \frac{\pi n_i}{L}, G = k_x + k_y + k_z \quad (66)$$

$$E_i = \frac{\hbar^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8mL^2} \propto G^2 \quad (67)$$

Así, en un sistema periódico, el operador de energía cinética tiene una función propia de ondas planas con un vector recíproco G y valores propios $|G|^2$.

Las ecuaciones de Kohn-Sham quedarían subsiguientemente de la siguiente forma:

$$\sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G - G') + V_H(G - G') + V_{XC}(G - G') \right] C_{i,k+G'} = \epsilon_i C_{ik+G} \quad (68)$$

El primer término concierne al operador de energía cinética que se diagonaliza en una base de vectores G y puesto que los valores propios son $|G|^2$, podemos definir el número de funciones de base (ondas planas) a través de la energía del cutoff (tamaño de la matriz del hamiltoniano). Se estima, por lo tanto, el número de ondas planas para una celda de un espacio

$$G \text{ y un volumen } \Omega \text{ como: } N_{ondasplanas} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cutoff}^{3/2} \quad (69)$$

La transformada de Fourier del espacio real al recíproco G será exacta en el límite de un número finito de vectores G .

3.1.10. Teorema de Bloch

Como ya se ha indicado en el apartado anterior, para el caso particular de sólidos cristalinos, junto a los fundamentos de la teoría del funcional de la densidad, se aplica simetría traslacional y condiciones de contorno periódicas en los bordes del sistema. Para mantener la simetría cristalina del sistema, se emplea el teorema de Bloch, según el cual las funciones de onda del electrón dependen de un número cuántico k :

$$\psi_{nk}(r) = e^{ikr} u_{nk}(r) \quad (70)$$

, donde n es el índice de la banda y $u_{nk}(r)$ es una función periódica con la misma periodicidad que el cristal, con lo que la función de onda monoeléctronica correspondiente a un sistema cristalino es una onda plana de vector de onda k y amplitud modulada periódica. Otra forma de expresar el teorema de Bloch para mostrar que la traslación en R (traslación que es un múltiplo entero de los vectores que generan la celda unidad) de la función de onda del electrón la cambia

$$\text{únicamente en un factor de fase } e^{ikR}, \text{ es: } \psi(r + R) = e^{ikR} \psi(r) \quad (71)$$

La primera zona de Brillouin puede ser trazada a través del espacio de los vectores \vec{k} $\left\{ \vec{k} : k = (k_x, k_y, k_z) \right\}$ a través de la región del espacio recíproco (espacio- k). Los estados ocupados en cada punto k contribuyen al potencial electrónico del sólido y existe un número infinito de puntos k en la zona de Brillouin con donde la función de onda ha de ser calculada (Payne *et al.* 1992).

3.2. Dinámica Molecular ab initio

Un sistema de N partículas en movimiento bajo la acción de un potencial U , se describe por las posiciones de estas partículas R y sus momentos $p_i = m_i v_i$. Todas estas posiciones se designan por R^N y el potencial se asume como función de estas posiciones $U(R^N)$. El hamiltoniano de este sistema es:

$$H(R^N, p^N) = \sum_{I=1}^N \frac{p_I^2}{2m_I} + U(R^N) \quad (72)$$

y las fuerzas que actúan sobre las partículas se derivan del potencial

$$F_I(R^N) = -\frac{\partial U(R^N)}{\partial R_I} \quad (73)$$

Así, las ecuaciones del movimiento, incluyendo el hamiltoniano, quedan como:

$$\dot{R}_I = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p_I}{m_I} \quad (74)$$

$$\dot{p}_I = -\frac{\partial H}{\partial R_I} = -\frac{\partial U}{\partial R_I} = F_I(R^N) \quad (75)$$

, donde la primera nos suministra las velocidades y la segunda las fuerzas de las partículas del sistema.

Así, las ecuaciones del movimiento clásicas descritas por Newton para cada partícula, de masa m_I y de posición R_I , pueden expresarse como: $m_I \frac{d^2 R_I}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial R_I}$ (76)

El movimiento de los átomos y moléculas puede igualmente ser descrito a través del formalismo de una lagrangiana L , que define la diferencia entre la energía cinética y potencial conservativo:

$$L(R^N, \dot{R}^N) = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 - U(R^N) \quad (77)$$

La integración numérica de estas ecuaciones del movimiento en tamaños de paso pequeños Δt , como se detallará más adelante, da lugar a unas trayectorias $R_i(t)$ con todas las posibles posiciones y velocidades de todas las partículas en el espacio físico. Esta simulación es lo que se conoce como dinámica molecular (DM). Sin embargo, no es posible aproximar el movimiento de los electrones a través de estas leyes de la Dinámica Molecular Clásica. Para ello es necesario recurrir a la Dinámica Molecular *ab initio* que se basa en las ecuaciones

mecano-cuánticas del movimiento que se derivan a su vez de la ecuación de Schrödinger

$$\text{tiempo dependiente: } -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = H\psi(x,t) \quad (78)$$

Esta ecuación puede ser resuelta mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) expuesta brevemente en los apartados anteriores, según la cual la energía exacta puede ser obtenida de la densidad electrónica. Para resolverla se recurre a las ecuaciones de Kohn-Sham donde la densidad exacta se extrae de una función de onda, donde los orbitales de Kohn-Sham ψ_i , son solución en un potencial local. Así, todas las propiedades del sistema electrónico son un funcional de la densidad electrónica n . Estos orbitales de Kohn-Sham pueden ser expandidos en una base ortogonal χ_1, χ_2, \dots :

$$\psi_i = \sum_k c_k^i \chi_k, \text{ (ecuación 23) siendo } c_k^i \text{ los coeficientes de expansión.}$$

Por otro lado, la densidad electrónica en DFT (según ecuación 42) viene dada por:

$$n(r) = \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2, \text{ donde con } f_i \text{ la ocupación de los orbitales Kohn-Sham } \psi_i \text{ nos}$$

proporciona la probabilidad de encontrar la posición del electrón r .

En DFT, el conjunto de coeficientes c_k^i expande un espacio C en el cual cualquier punto que represente los orbitales de Kohn-Sham ortonormales, corresponde a una energía que es similar a un punto en el espacio de coordenadas atómicas que corresponde a una energía potencial $U(R)$. Puesto que se impone la ortonormalidad de las funciones de onda ψ_i , la trayectoria a través de C durante la minimización de la energía, queda restringida a la superficie en C donde:

$$\sum_k c_k^{i*} c_k^j = \delta_{ij}, \text{ siendo a su vez } \delta_{ij} = 1 \text{ para } i = j; \delta_{ij} = 0 \text{ para } i \neq j \quad (79)$$

Tomando los pasos iterativos como tamaños de paso, podemos reformular las ecuaciones del movimiento de Newton para la “dinámica” de los coeficientes de la función de onda que van cambiando (Car & Parrinello 1985):

$$\mu_k \frac{d^2 c_k^i}{dt^2} = -\frac{\partial E}{\partial c_k^{i*}} - \sum_j \lambda_{ij} c_k^j \quad (80)$$

El término μ_k es un parámetro de inercia conocido como “masa ficticia” y que controla la aceleración de los coeficientes $\frac{d^2 c_k^i}{dt^2}$ debido a la fuerza que resulta de estos coeficientes. El último término incorpora una restricción dada por los multiplicadores de lagrange λ_{ij} . Las fuerzas que actúan sobre estos coeficientes vienen también dadas por:

$$-\frac{\partial E[\{c_k^i\}\{R_a\}]}{\partial c_k^i} = -\sum_l n_l H_{kl}^{KS} c_l^i \quad (81)$$

En la práctica, los coeficientes de la función de onda no se conocen *a priori* y se inicia el cálculo con un conjunto de partida de coeficientes c_k^i . Se integran las ecuaciones del movimiento y los coeficientes convergen hacia configuraciones de baja energía por medio de la ganancia de “energía cinética”, hasta alcanzar el equilibrio dinámico. El estado fundamental electrónico se encuentra finalmente mediante la resolución de estos coeficientes dinámicos.

La Dinámica Molecular de Car-Parrinello, implementada en el programa CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics), consiste en la integración de los coeficientes dinámicos de la función de onda ficticios mediante la dinámica molecular clásica extendida a través de una lagrangiana (Car & Parrinello 1985):

$$L_{CP} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \left| \frac{dR_I}{dt} \right|^2 + \sum_{i,k} \frac{1}{2} \mu_k \left| \frac{dc_k^i}{dt} \right|^2 - E[\{c_k^i\}\{R_I\}] + \sum_{i,j} \lambda_{ij} \left(\sum_{k,l} c_l^i c_k^j S_{kl} - \delta_{ij} \right) \quad (82)$$

De una forma más pormenorizada, el concepto elemental de este método se basa en la separación del movimiento rápido de los electrones del movimiento lento de los núcleos (separación adiabática). Estos dos componentes, clásicos (núcleos) y cuánticos (electrones), son separados en dos escalas de tiempo interdependientes. Ésto se logra considerando que el funcional de la energía de Kohn y Sham es dependiente de la densidad, y finalmente de $\{\psi_i\}$ y de R^N .

Precisamente, la innovación del método de Car-Parrinello consiste en tratar los coeficientes de expansión de la función de onda como variables dinámicas (Hutter *et al.* 2000, Hutter 2002, Pastore & Smargassi 1991, Remler & Madden 1991). Como ya se ha indicado, en una dinámica molecular convencional la lagrangiana, y por tanto, la energía cinética y potencial se escriben en términos de las variables dinámicas clásicas como las posiciones y sus trayectorias, y de forma similar, la lagrangiana de Car-Parrinello incorpora estos términos pero además incluye un término de función de onda electrónica:

$$L^t = \sum_i (\mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_j \rangle - E[\{\psi_i\}, \{R_I\}, \{B\}]) \quad (83)$$

, donde μ es la masa ficticia que se asocia a los coeficientes de expansión de la función de onda de Kohn-Sham, $\{R_I\}$ son las posiciones atómicas, $\{B\}$ las dimensiones de la celda unidad, y E corresponde al funcional de energía de Kohn-Sham. Los orbitales de Kohn-Sham ψ_i están sujetos a la restricción ortonormal: $\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij}$. Esta restricción puede ser incorporada a la lagrangiana de Car-Parrinello:

$$L = L^t + \sum_{i,j} \Delta_{i,j} (\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr - \delta_{ij}) \quad (84)$$

$\Delta_{i,j}$ es el multiplicador de Lagrange que impone la condición de que la función de onda permanece ortonormal en la minimización de las ecuaciones (83).

Así, las ecuaciones del movimiento de Lagrange para la función de onda se obtienen de

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial \psi_i} : \quad (85)$$

$$\mu \ddot{\psi}_i = - \frac{\partial E^{KS}}{\partial \psi_i} + \sum_j \Delta_{ij} \psi_j$$

, donde H es el hamiltoniano de Kohn-Sham y la fuerza $-H\psi_i$ es el gradiente del funcional de la energía de Kohn-Sham en el espacio de Hilbert que corresponde la función de onda ψ_i .

Por otro lado, las ecuaciones del movimiento para los núcleos se obtienen a partir de

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{R}_I} \right) = \frac{\partial L}{\partial R_I}, \text{ tal como:} \quad (86)$$

$$M_I \ddot{R}_I(t) = - \frac{\partial E^{KS}}{\partial R_I} + \sum_{ij} \Delta_{ij} \frac{\partial}{\partial R_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle$$

A través de toda esta aproximación, desde cualquier configuración atómica en el estado fundamental (optimizada), podemos calcular las fuerzas atómicas a través del teorema de Hellmann-Feynman:

$$- \frac{\partial E[\{\psi_k^i\}, \{R_a\}]}{\partial R_a} = \left\langle \psi \left| \frac{\partial H}{\partial R_a} \right| \psi \right\rangle \quad (87)$$

Para comenzar la dinámica molecular del sistema, inicialmente, las fuerzas sobre los coeficientes de la función de onda se igualan a cero puesto que la configuración electrónica se encuentra en el mínimo, pero tras un paso de un determinado tamaño, las posiciones atómicas cambian y la función de onda consecuentemente también. Sin embargo, como los grados de

libertad de los electrones (C_k^i) y las posiciones atómicas (R) se encuentran interconectadas entre sí a través de la energía potencial, las fuerzas sobre los coeficientes evolucionan hacia un nuevo estado fundamental. Además, si la masa ficticia se selecciona lo suficientemente pequeña ($\mu_k \ll m_I \forall k, I$), la respuesta de los coeficientes a la variación de la posición de los núcleos es tan rápida que los electrones permanecen con alta probabilidad en el estado fundamental.

De una forma más concisa, de acuerdo a las ecuaciones del movimiento de Car-Parrinello, el núcleo evoluciona en el tiempo a una determinada temperatura física

($\alpha \sum_I M_I \dot{R}_I^2$), mientras que una determinada temperatura ficticia se asocia a los

electrones ($\alpha \sum_i \mu \left\langle \dot{\psi}_i \left| \dot{\psi}_i \right. \right\rangle$). En este sentido, “temperatura electrónica baja” significa que el

subsistema electrónico se mantiene junto a la superficie de Born-Oppenheimer. En definitiva, la DM de Car-Parrinello solamente tiene un significado físico si los electrones permanecen cercanos al estado fundamental (cumpliendo la aproximación de Born-Oppenheimer para asegurar la separación adiabática y donde el subsistema está próximo al mínimo energético E^{KS}), y esto requiere que los coeficientes de los electrones se mantengan suficientemente fríos (Pastore & Smargassi 1991; Tuckerman & Martyna 2000). Pero debido a que los dos subsistemas núcleos-coeficientes electrónicos están interconectados, la energía puede fluctuar entre el subsistema núcleo caliente y los coeficientes electrónicos fríos. En este caso, se pueden producir desviaciones de la superficie de Born-Oppenheimer (estado fundamental). Por ello, una adecuada elección de la masa ficticia de los coeficientes de la función de onda previene esta fluctuación de la energía y protege los coeficientes dinámicos de la energía de desviaciones del estado fundamental.

Por otra parte, esta masa ficticia se describe como la superposición de las oscilaciones armónicas cuya frecuencia viene dada por:

$$\omega_{ij} = [2(\varepsilon_i - \varepsilon_j) / \mu]^{1/2} \quad (88)$$

, donde ε_i corresponde al valor propio del nivel i no ocupado y ε_j al nivel j ocupado. Esto es para el caso del nivel de frecuencia más bajo (cercano al mínimo) y esta frecuencia aumenta

exponencialmente hasta hacerse máxima en el valor de la diferencia de energía entre el orbital no ocupado más bajo y el orbital ocupado más alto. Para garantizar la separación adiabática, esta separación entre la frecuencia máxima y mínima ($\omega^{\min} - \omega^{\max}$), ha de ser máxima y este factor se controla a través de la masa ficticia μ . Los coeficientes de masas ficticios μ_k se eligen iguales para todo k . Esta separación entre las frecuencias iónicas y electrónicas es la razón por la cual la transferencia de energía entre los estados (subsistemas dinámicos de núcleos y electrones) es irreversible y mínima, y es el fundamento del funcionamiento del método de Car-Parrinello. Para el caso de semiconductores y metales, la transferencia de energía no se logra controlar con el parámetro de la masa ficticia de los electrones por lo que se hace necesario recurrir al acoplamiento de los dos subsistemas (núcleos y electrones) a un termostato que sustrae energía cinética a los coeficientes electrónicos y añade energía cinética a los núcleos.

La restricción de ortonormalidad en las ecuaciones del movimiento es esencial para obtener los estados electrónicos correctos en la simulación de dinámica molecular. La ecuación (87) asegura que ψ_i permanece ortogonal a lo largo del tiempo. No obstante, es necesario que el multiplicador de Lagrange varíe de forma continua en el tiempo por lo que se requiere también la evaluación de Δ_{ij} en pequeños tamaños de paso. En la práctica, Δ_{ij} se mantiene constante en cada tamaño de paso de integración. Esto conlleva a una desortogonalización de la función de onda al finalizar cada tamaño de paso y consecuentemente tiene lugar un paso de ortogonalización de Gram-Schmit y de normalización (Payne *et al.* 1992):

$$\psi_i' = \psi_i - \sum_{j < i} \langle \psi_j^{ort} | \psi_i \rangle \psi_j^{ort} \quad (89)$$

$$\psi_i^{ort} = \frac{\psi_i'}{\langle \psi_i' | \psi_i' \rangle} \quad (90)$$

, donde el conjunto ψ_i^{ort} se genera a partir del conjunto ψ_i que a su vez se obtiene a partir de la integración numérica de las ecuaciones del movimiento. Como resultado, Δ_{ij} puede ser aproximado a los valores propios esperados: $\tau_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$. (91)

La ecuación del movimiento queda finalmente como: $\mu \ddot{\psi}_i = -(H - \tau_i) \psi_i$ (92)

y las funciones de onda serán por lo tanto estados propios cuando su aceleración $\ddot{\psi}_i$ se anule autoconsistentemente.

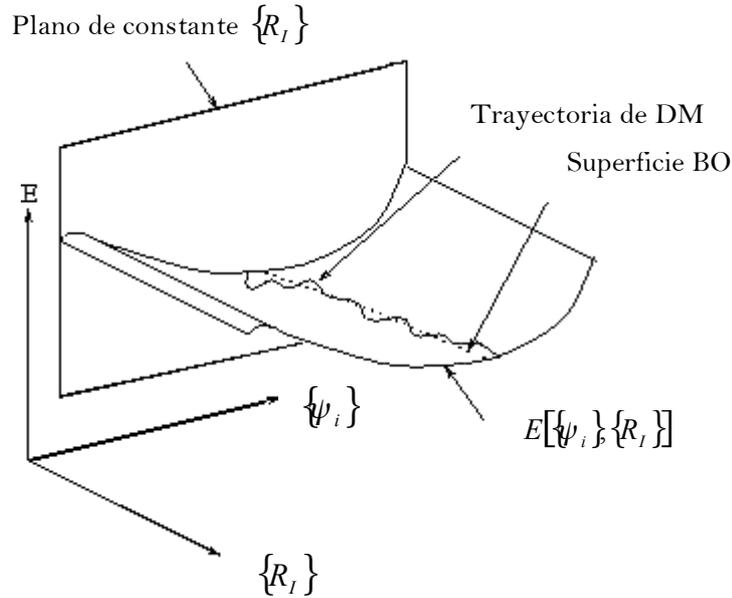


Figura 3.2: Representación esquemática de la superficie de energía potencial $E[\{\psi_i\}, \{R_I\}]$. La trayectoria se encuentra próxima a la superficie de Born-Oppenheimer (línea de puntos).

Cabe destacar finalmente la Dinámica Molecular *ab initio* de Born-Oppenheimer (DMBO) en la que, a diferencia de la de Car-Parrinello (DMCP), la energía de Kohn-Sham depende solamente de las posiciones nucleares. La lagrangiana de la DMBO adopta la forma:

$$L_{BO} \left(R^N, \dot{R}^N \right) = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 - \min_{\{\psi_i\}} E^{KS} [\{\psi_i\}, R^N] \quad (93)$$

La minimización está sujeta a la restricción de ortonormalidad del conjunto $\{\psi_i\}$ y las ecuaciones del movimiento quedan como:

$$M_I \ddot{R}_I = -\nabla_I \left[\min_{\{\psi_i\}} E^{KS} [\{\psi_i\}, R^N] \right] \quad (94)$$

Otra diferencia de la Dinámica Molecular de Car-Parrinello respecto a la de Born-Oppenheimer (Hutter 2002) estriba en el cálculo de las fuerzas que en DMBO depende de la precisión de la minimización de la energía de Kohn-Sham:

$$F^{KS}(R_I) = -\frac{\partial E^{KS}}{\partial R_I} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial R_I} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (95)$$

, mientras que, en DMCP las fuerzas se derivan a partir de la función de onda optimizada, es decir, derivada parcial de la energía de Kohn-Sham respecto a los orbitales Kohn-Sham y a las posiciones de los núcleos:

$$F(\psi_i) = -f_i H^{KS} \psi_i \quad (96)$$

$$F(R_I) = -\frac{\partial E^{KS}}{\partial R_I} \quad (97)$$

Por otra parte, en la Dinámica Molecular de Car-Parrinello, debido a la rápida fluctuación de los coeficientes electrónicos, el valor de las fuerzas instantáneas no coincide con las fuerzas de Hellmann-Feynman pero el valor medio de estas fuerzas sí se aproxima. Esta es una de las ventajas de la DM de Car-Parrinello respecto a la DM de Born-Oppenheimer. En la DM de Born-Oppenheimer la estructura electrónica se optimiza de forma autoconsistente en cada paso, donde además solamente un número pequeño de posiciones atómicas se propagan. En este tipo de DM la convergencia en la optimización ha de ser muy elevada para evitar la desviación sistemática de las fuerzas de Hellmann-Feynman. Sin embargo, la DMBO permite tamaños de paso más largos (en función del núcleo atómico más ligero) respecto a la DMCP donde el tamaño de paso viene dado por el componente de alta frecuencia de la dinámica ficticia (masa ficticia de los electrones).

3.2.1. El colectivo microcanónico NVE

Las ecuaciones del movimiento son reversibles en el tiempo y la energía total es una

constante del movimiento:
$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial H(R^N, R^{\dot{N}})}{\partial t} = 0 \quad (98)$$

De esta forma se conectan los detalles microscópicos de un sistema (múltiples configuraciones microscópicas individuales “réplicas”) a los observables físicos del sistema, tales como propiedades termodinámicas en equilibrio, transporte, coeficientes y espectros (Tuckerman & Martyna 2000, Hutter 2002). Ello implica que es suficiente con conocer una media de diferentes configuraciones en un colectivo determinado en términos de variables termodinámicas fijas como la energía E, la temperatura T, la presión P, el volumen V, el número de partículas N, o el potencial químico μ . Uno de los colectivos más empleados es el colectivo NVE (número de partículas-volumen-energía constante), también conocido como microcanónico. Otros colectivos son el NVT o canónico, el NPT o isotérmico-isobárico y el

μVT o gran canónico, útiles cuando el sistema se encuentra sometido a presión o a las variaciones de temperatura del entorno. Este tipo de colectivos requieren del uso de termostatos que acoplan el sistema a un baño de calor (Andersen 1983) o de barostatos específicos (Parrinello & Rahman 1980, 1981; Nosé & Klein 1983, Nosé 1984).

Considerando un sistema de N partículas en una caja de volumen V (constante) y al que se le aplican las ecuaciones del movimiento expuestas anteriormente, se supone que el hamiltoniano se mantiene constante y que se iguala a la energía total del sistema. Bajo estas condiciones, una trayectoria dinámica (de posiciones y momento de todas las partículas a lo largo del tiempo) generará una serie de estados con N , V y E constantes. La condición de conservación de la energía $H(R^N, P^N) = E$, define a su vez una hipersuperficie en la fase, denominada superficie de energía constante. La suposición de que un sistema, dada una cantidad de tiempo infinita, envolverá toda la hipersuperficie de energía constante, se conoce como hipótesis ergódica. Por ello, según esta hipótesis, la media de las trayectorias seguidas por un sistema bajo las ecuaciones hamiltonianas del movimiento, son equivalentes a la media en todo el colectivo microcanónico.

3.2.2. Integración numérica de las ecuaciones del movimiento: el algoritmo de Verlet

Las técnicas de integración numérica se basan en el cómputo de las fuerzas de las partículas a lo largo de la simulación de la dinámica molecular. Estas técnicas han de permitir la conservación de la energía en el tiempo para asegura la permanencia en la hipersuperficie de energía constante, y poseer una reversibilidad corta (Payne *et al.* 1992, Frenkel & Smit 1996). Mediante estos métodos las trayectorias numéricas divergen exponencialmente de las trayectorias reales pero mientras continúen en la hipersuperficie, seguirán manteniendo las características del colectivo.

Existen varios algoritmos de integración siendo el algoritmo de Verlet (Verlet 1967) el más utilizado e implementado en el programa CPMD. Este algoritmo usa las variables de posición y de velocidad en el mismo instante de tiempo. Este algoritmo se parece a la expansión de Taylor de coordenadas: $R(t + \Delta t) = R(t) + V(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2M}\Delta t^2$. (99)

Esta ecuación se combina con la estimación de la actualización de las velocidades a través de:

$$V(t + \Delta t) = V(t) + \frac{F(t + \Delta t) + F(t)}{2M}\Delta t \quad (100)$$

En un cálculo de dinámica molecular convencional, las posiciones y velocidades iniciales han de ser acordes a un tamaño de paso adecuado Δt .

La primera parte de la simulación de dinámica molecular consiste por ello en una equilibración de la fase y seguidamente tiene lugar la simulación propiamente dicha, a partir de la cual se obtienen los observables que se calculan a partir de las trayectorias generadas en la simulación. Algunos observables que pueden ser calculados son (Frenkel & Smit 1996, Allen & Tildesley 1999) la temperatura media $\left\langle \frac{1}{2}MV^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T$, la constante de difusión y la función

$$\text{de correlación } g(r) = \frac{V}{N} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - R_{ij}) \right\rangle. \quad (101)$$

3.2.3. Metadinámica: estimación de la energía libre y de “eventos raros” en DMCP

Uno de los objetivos principales de las simulaciones de Dinámica Molecular es la predicción de transiciones de estados de un sistema que se encuentran separados entre sí a través de una barrera de energía libre. En una simulación de Dinámica Molecular se puede explorar la evolución temporal de un sistema hasta escalas de tiempo de 10^{-14} s a 10^{-8} s, y con una simulación de DMCP unos pocos picosegundos. Esta escala de tiempo, que viene dada por las vibraciones térmicas moleculares, permite el estudio de las propiedades dinámicas y estructurales del sistema. Sin embargo, algunos procesos o reacciones químicas que se consideran “eventos raros” (la barrera energética que conecta reactivos y productos es elevada en comparación con $k_B T$, Doltsinis 2006), transcurren en escalas de tiempo que no pueden ser seguidas a través de una Dinámica Molecular (Figura 3.2). Habría que prolongar la dinámica molecular en el tiempo para poder estimar la energía libre (G) o tratar de acelerar la reacción química en la simulación.

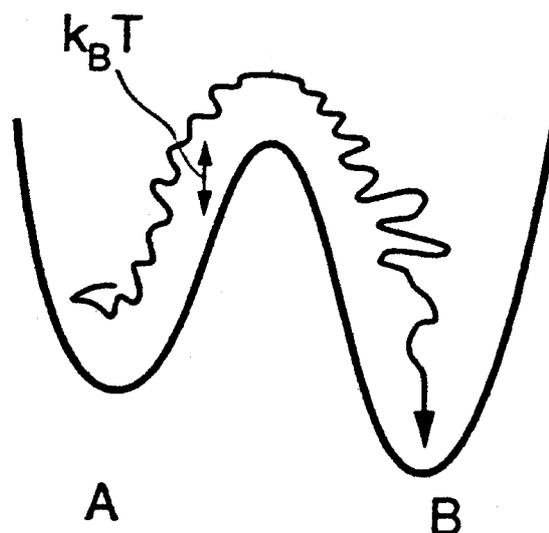


Figura 3.2: La barrera energética que conecta el reactivo (A) y el producto (B) es alta en relación a la energía térmica del sistema, por lo que la probabilidad de observar este tipo de sucesos en la simulación de dinámica molecular es muy pequeña.

Otro problema común de este tipo de procesos activados es que la coordenada de reacción que sigue el reactivo para pasar a producto es desconocida. Explorar la reacción a lo largo de esta coordenada de reacción es esencial para simular este tipo de sucesos (Frenkel & Smit 1996). Se han desarrollado diversos procedimientos de exploración de conjuntos de coordenadas de reacción reales (trayectorias) para acelerar un proceso activado (Figura 3.3) como, por ejemplo, es el método de “transition path sampling” desarrollado por Bolhuis *et al.* (2002) y Dellago *et al.* (1998), el método “local elevation” de Huber *et al.* (1994), etc.

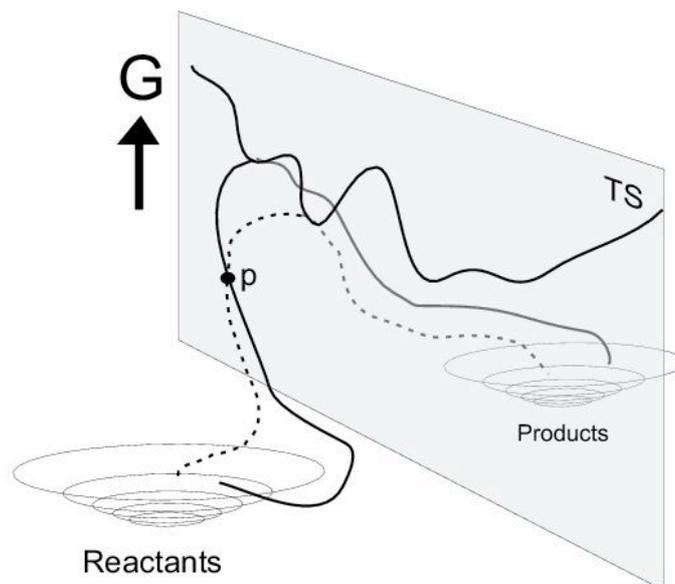


Figura 3.3: Representación esquemática de una superficie de energía libre en función de la coordenada de reacción, con dos mínimos interconectados por un estado de transición (TS). La línea de puntos representa una nueva trayectoria obtenida (coordenada de reacción) de una trayectoria anterior en el punto p (línea gruesa de otra coordenada de reacción) que sobrepasa el TS en un punto más bajo de menor energía. Tomado de Ensing *et al.* (2005).

Existen además otros procedimientos que consisten en reconstruir la probabilidad de distribución de la energía libre en función de una o más coordenadas mediante una restricción en la geometría como son distancias atómicas o números de coordinación, mediante la modificación del potencial de la energía libre (umbrella potential sampling, Torrie & Valeau 1977) o mediante la introducción de energía cinética en algunos modos de traslación, rotación o vibración del sistema (Frenkel & Smit 1996). Estos métodos poseen aún diversas limitaciones como son la exploración de caminos de reacción de más alta energía, elevado coste computacional, destreza necesaria en la elección de variables y requieren contrastar todos los posibles caminos de reacción generados en las diferentes simulaciones.

Recientemente, se ha desarrollado el método de *metadinámica* (Laio & Parrinello 2002, Ianuzzi *et al.* 2003, Laio *et al.* 2005) que se ha implementado en el programa CPMD dado que se fundamente en la lagrangiana de Car-Parrinello (Car & Parrinello 1985). Este método de metadinámica es capaz de generar el camino de reacción de más baja energía y carece de las limitaciones de los métodos anteriores. Además, este método denominado también metadinámica no-markoviana ("*non-Markovian metadynamics*"), se basa en la idea de muestrear regiones de alta energía del espacio configuracional de la reacción, rellenando los mínimos de la superficie de energía potencial mediante la adición de ondas gaussianas acopladas a una partícula ficticia "*walker*" (Figura 3.4), que recorre la superficie de energía libre. A través de este procedimiento, una vez aplanado el mínimo, se franquea la barrera energética de la reacción (energía libre G) y el sistema es forzado a pasar de reactivo a producto, es decir, de un mínimo a otro en todas las regiones visitadas en la simulación de Dinámica Molecular.

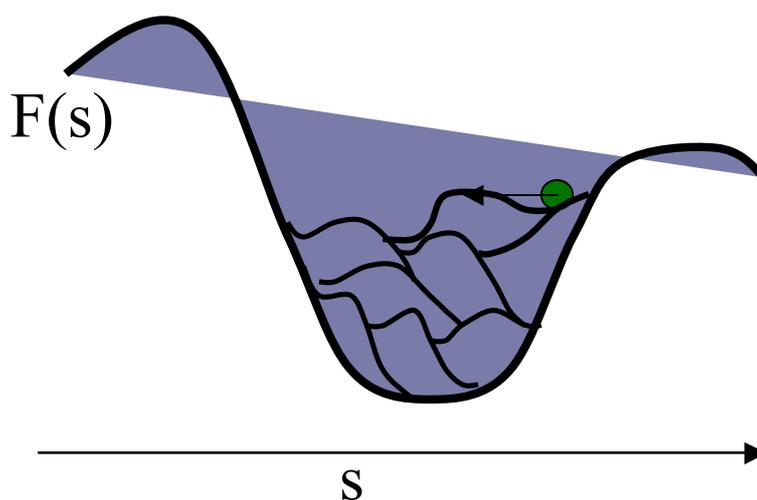


Figura 3.4: Ilustración de la energía libre en función del espacio configuracional de la reacción. El mínimo es rellenado mediante la adición de ondas gaussianas unidas a una partícula "*walker*" (partícula ficticia, esfera de color verde) que las recorre. Cedido por A. Laio.

Como ya se ha indicado, éste método se fundamenta en la Dinámica Molecular de Car-Parrinello donde se consideran los parámetros del funcional de la energía dependientes del tiempo, y además se introduce una lagrangiana extendida que completa la lagrangiana de Born-Oppenheimer (BO) con términos de velocidades electrónicas y restricciones que aseguran la ortonormalidad en el cálculo (ecuación 82):

$$L = \sum_i \frac{1}{2} \mu \int_{\Omega} d^3 r |\psi_i|^2 + \sum_I \frac{1}{2} M_I R_I^2 + \sum_v \frac{1}{2} \mu_v \alpha_v^2 - E[\{\psi_i\}, \{R_I\}, \{\alpha_v\}]$$

En los métodos de Dinámica Molecular con restricción del tipo de coordenadas de reacción (Doltsinis 2006) (distancias, ángulos de enlace), esta lagrangiana adopta la forma:

$$L = L^t - \sum \lambda_i \sigma_i \quad (102)$$

, donde σ_i corresponde a un número n de restricciones $\sigma_i(R) = \xi_i(R) - \xi_i'$, siendo $\xi_i(R)$ la variable geométrica y ξ_i' la variable respectiva predicha. La energía libre de un sistema para pasar de un estado ξ^1 a otro ξ^2 se puede expresar como:

$$\Delta G = G(\xi^2) - G(\xi^1) = \int_{\xi^1}^{\xi^2} d\xi' \left\langle \frac{\partial H}{\partial \xi} \right\rangle_{\xi'} \quad (103)$$

La lagrangiana de Car-Parrinello y la Dinámica Molecular con este tipo de restricción, se aplican a la metodología de la *metadinámica*. Pevio a la simulación, se define el número, n, de coordenadas de reacción ξ_i que caracteriza la transición entre varios mínimos de la superficie de energía potencial. Para cada coordenada de reacción ξ_i , se asocia una variable dinámica Ξ_i que es una componente del vector Ξ . Así, la lagrangiana del sistema queda definida como:

$$L = L_0 + \frac{1}{2} \sum_i^n \mu_i \Xi_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i^n k_i [\xi_i(R) - \Xi_i]^2 - V(t, \Xi) \quad (104)$$

μ_i y k_i son la masa ficticia y la constante de acoplamiento asociada a la coordenada de reacción ξ_i .

Adaptando esta expresión y su interpretación al modelo de *metadinámica* (Laio & Parrinello 2002, Ianuzzi *et al.* 2003), la lagrangiana anterior (L_o) se transcribe en:

$$L = L_0 + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{S}_{\alpha}^2 - \sum_{\alpha} \frac{1}{2} k_{\alpha} [S_{\alpha} (R_I) - s_{\alpha}]^2 + V(t, s) \quad (105)$$

L_0 es la lagrangiana de la dinámica de Car-Parrinello que calcula las trayectorias de los core y las funciones de onda electrónicas.

Así, el método se ciñe a la exploración de la superficie de energía potencial (SEP) determinada por unas “variables colectivas” ($S_{\alpha} = \xi$) en un espacio ($s = \Xi$) que será el espacio explorado mediante la adición de ondas gaussianas, asociadas a una partícula ficticia s_{α} . Estas variables colectivas han de describir el proceso activado (reacción), es decir, han de ser funciones de las coordenadas iónicas R_I y distinguir entre reactivos y productos. El segundo término de esta ecuación corresponde a la energía cinética de la partícula ficticia, que para masas M suficientemente grandes, asegura la adiabaticidad del sistema, como se indicará más adelante. Cada partícula ficticia se une a su variable colectiva S a través de un muelle armónico cuyo potencial de energía se recoge en el tercer término de la ecuación. Para una constante de fuerza k lo suficientemente grande, el muelle mantiene la configuración molecular próximo al movimiento de la partícula ficticia s_{α} . Así, esta constante depende de los modos de vibración, de tal manera que $\sqrt{k/M} < \omega_0$, siendo k lo suficientemente grande como para que s y S permanezcan lo más próximos posibles. Sin embargo, altos valores de k y de M requieren un tamaño de paso pequeño para la integración de las ecuaciones del movimiento y ello implica un mayor coste computacional (Ensing *et al.* 2005, 2006).

Ejemplos de variables colectivas son distancias de enlace, ángulos, diedros, y también números de coordinación, cuyo uso se recomienda por su eficiencia y libertad de evolución del sistema en la metadinámica (Ianuzzi *et al.* 2003). Los números de coordinación se definen en el programa CPMD según la siguiente expresión de suma de funciones racionales del conjunto de átomos de la especie j respecto a la especie i :

$$C_{AB} = \sum_{i=1}^{NA} \frac{1}{NA} \left[\sum_{j=1}^{NB} \frac{1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{AB}} \right)^m}{1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{AB}} \right)^n} \right] \quad (106)$$

Para el uso de números de coordinación en metadinámica se han de fijar los índices de los átomos pertenecientes a la especie considerada (j e i), los parámetros m , n y d_{AB} que es la distancia de rotura-formación de enlace entre los átomos AB (d_{ij} es la distancia de enlace en equilibrio entre ambos átomos AB y que no es necesario especificar).

La peculiaridad del método consiste en la introducción de un término de potencial histórico dependiente $V(t, s)$ a la lagrangiana de Car-Parrinello (L_o). Este término de potencial histórico es el que asegura que las ondas gaussianas añadidas rellenen los mínimos locales completamente para rastrear todos los mínimos de la superficie de energía libre (FES) que definen el camino de reacción, y a la vez previene que el sistema sea atrapado en algún mínimo local. Este potencial histórico se descompone a su vez en:

$$V(t, s) = W \sum_{t=T, 2T, 3T, \dots} \exp\left(\frac{(s(x) - s(x_G(t)))^2}{2\delta s^2}\right) \quad (107)$$

, siendo W la altura de la onda gaussiana, δs es la anchura y X_G es la trayectoria seguida bajo la acción del potencial V. Concretamente, este potencial describe la suma de ondas gaussianas con un eje a lo largo de la trayectoria, de tal forma que las ondas que se añaden de forma consecutiva son colindantes entre sí y siguiendo la direccionalidad de la trayectoria.

Por otra parte, es necesario mantener la adiabaticidad de la simulación de metadinámica (subsistemas electrónico, iónico y de variables colectivas) puesto que, como ya se ha indicado, el calentamiento del sistema origina desviaciones de la función de onda respecto al estado fundamental. No obstante, la adición de ondas gaussianas (potencial de energía con el que se forma el potencial histórico) lleva al calentamiento del sistema, que se previene en la simulación por medio de un termostato que controla la temperatura de ambos subsistemas (la evolución del sistema es llevada a cabo a temperatura constante). Esta variante del método de metadinámica es lo que se conoce como “*metadinámica continua*”, en la que las fuerzas normales son variadas mediante las fuerzas histórico-dependientes que provienen a su vez de una secuencia continua de ondas gaussianas centradas a lo largo de una trayectoria en el espacio s que se explora durante la evolución del sistema (Laio *et al.* 2004):

$$f(t) = -\frac{\partial}{\partial x} \frac{w}{\tau} \int_0^t dt' \exp\left(-\frac{(s(x) - s(x(t')))^2}{2\delta s^2}\right) \quad (108)$$

, donde $\frac{w}{\tau}$ controla el peso de las gaussianas que se añaden al sistema y $x(t)$ es la trayectoria del sistema.

El algoritmo inicialmente requería en cada paso la evaluación de la derivada de la energía libre respecto a las variables colectivas las cuales evolucionan consecutivamente, en un modo aislado y diferenciado, en la dirección del gradiente máximo (Ianuzzi *et al.* 2003). Esta versión del algoritmo de metadinámica mostró ser más apropiada para sistema poilatómicos complejos y fue lo que realmente se denominó “*metadinámica continua*”.

En la práctica, se comienza la simulación de metadinámica a potencial $V(t,s)$ igual a cero, es decir, obviando la adición de ondas gaussianas. Así, la partícula ficticia fluctúa sobre la FES y proporciona una aproximación de la anchura de la onda que ha de ser seleccionada. Consecutivamente, en un segundo paso de la simulación, las ondas gaussianas son añadidas al potencial histórico, con un tamaño de paso de metadinámica que ha de ser uno o dos órdenes mayor al de la equilibración previa del sistema con Dinámica Molecular. El potencial histórico previene visitas repetitivas en un mismo punto del espacio configuracional y reconstruye rápidamente el perfil de energía libre rellenando los mínimos que conectan el reactivo y el producto. Una vez completado, se continúa la simulación con ondas gaussianas de pequeño tamaño, con objeto de mejorar la resolución de la FES y de conseguir el aplanamiento completo del perfil (Ensing *et al.* 2005, 2006). De esta manera se construye la trayectoria metadinámica en la dirección del espacio definido por las variables colectivas (camino de reacción de más baja energía) (Figura 3.5).

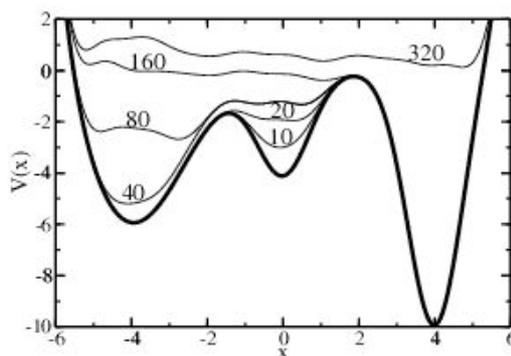


Figura 3.5: Evolución del potencial $V(t,s)$ (línea gruesa) y de los términos de gaussianas añadidas a la SEP. La evolución dinámica (líneas finas) se indica con el número de gaussianas añadidas. La dinámica se inicia en el segundo mínimo del medio, se llena el mínimo y cae en el de la izquierda y finalmente en el de la derecha donde ya toda la SEP se ha explorado (superficie aplanada). Tomado de Laio *et al.* (2004).

El error como una función de los parámetros que intervienen en la metadinámica puede ser estimado teniendo en cuenta la siguiente expresión (Laio *et al.* 2004):

$$\varepsilon = C(d) \sqrt{\frac{S\delta sw}{DT\beta}} \quad (109)$$

, donde $C(d)$ es el número de variables colectivas, S es el tamaño del sistema, D es el coeficiente de difusión, δs la anchura de la gaussiana y T el tamaño de paso de metadinámica (frecuencia de adición de una gaussiana). La precisión del cálculo viene dada por w (altura de la onda gaussiana) puesto que, en general, la FES que se explora puede contener varios mínimos conectados entre sí por caminos de reacción estrechos. Por este motivo, la elección de una adecuada w es fundamental para una eficaz exploración y estudio en detalle de la reacción. Es aconsejable ir añadiendo ondas gaussianas de baja altura w , y con pequeño tamaño T (el error

aumenta linealmente en función de este parámetro) a pesar de que el tiempo de cálculo total se prolongue notablemente. En este trabajo de estimación del error computacional de la metadinámica, se ha observado además que el error es independiente de la energía libre $F(s)$ (Figura 3.6).

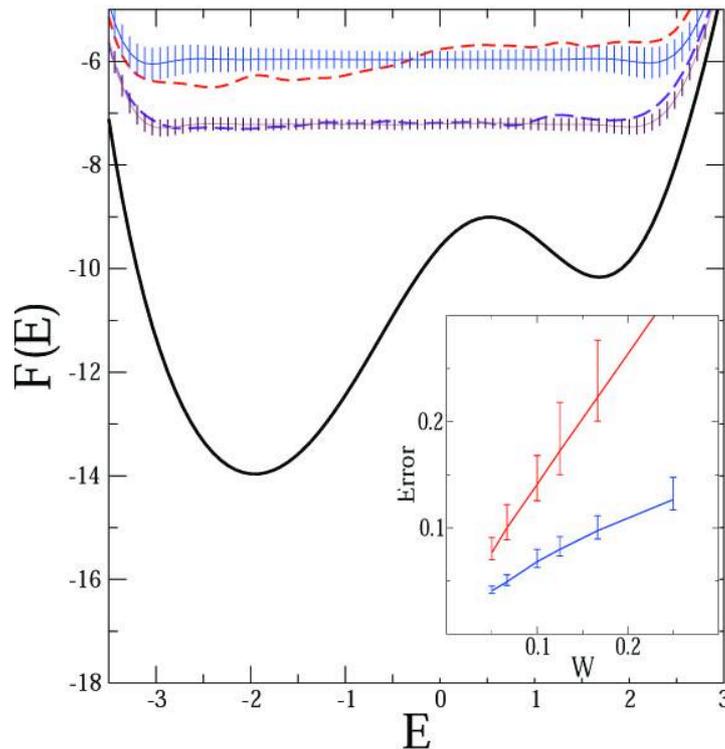


Figura 3.6: Representación gráfica de la evolución del error en un cálculo de metadinámica de 200 pasos: adición de 200 ondas gaussianas de una altura $w=0.16$ y anchura $ds=0.4$. La línea negra continua corresponde a un perfil analítico de energía libre, la línea roja y azul denotan un perfil obtenido mediante metadinámica de $T=0$ y $T=100$, respectivamente. La media y la dispersión se indican mediante líneas de barras azules y marrones. Se observa que el error es aproximadamente lineal y función de la altura de la onda w y de la frecuencia de adición T . Tomado de Laio *et al.* (2004).

Otro parámetro de metadinámica que determina la eficiencia del método es la anchura de la onda gaussiana (ds) que ha de ser aproximadamente $1/20 - 1/10$ del tamaño del sistema S para minimizar el error ($ds/S = 0.05 - 0.15$). Como ya se ha mencionado, el tamaño del sistema dado por la fluctuación de la variable colectiva (S) se puede evaluar *a priori* a través de un cálculo de metadinámica a $V(t,s)$ igual a cero (sin la adición de ondas gaussianas, Laio *et al.* 2004). La eficiencia del método puede ser establecida predeterminando el número de ondas gaussianas necesarias para llenar el mínimo (Ianuzzi *et al.* 2003, Laio *et al.* 2004). Una adecuada elección de los parámetros de ondas gaussianas asegura, además, que el potencial histórico no visite de forma repetitiva la misma región. Así, conforme progresa la simulación, el sistema se fuerza a visitar nuevos estados o configuraciones.

Por otro lado, si las gaussianas son añadidas con una alta frecuencia, la energía libre no variará de una forma abrupta y no se detectará el cambio de la variable colectiva. Igualmente, si las ondas gaussianas que se añaden son de una gran altura y anchura, no se detectarán los puntos de silla que conectan mínimos estrechamente conectados entre sí. De la misma forma, una vez rellenada la superficie de energía libre, es decir, una vez se ha aplanado, no habrá un lugar óptimo para la deposición de una nueva onda gaussiana y se introducirán efectos de distorsión en la superficie de energía libre reconstruida. Por ello, se hace necesario finalizar la simulación de metadinámica tras reconstruir la energía libre, y en todo caso, como ya se ha indicado más arriba, se finaliza la simulación mediante la adición de ondas gaussianas de pequeño tamaño, con objeto de mejorar la resolución de la FES, si bien cabe considerar que bajo la adición de ondas de gran tamaño, se requieren tamaño de paso de metadinámica más amplios para permitir la relajación y enfriamiento del sistema (Ensing *et al.* 2005). En conjunto, todos los parámetros han de ser seleccionados de forma interrelacionada y han de ser evaluados a lo largo de la simulación, teniendo en cuenta además otros factores como son la relación entre la altura y anchura de la onda gaussiana, la velocidad y el tiempo con el que la variable colectiva recorre la onda antes de la adición de la siguiente, el número medio de pasos de dinámica molecular entre la adición de ondas, el volumen y número de ondas gaussianas para rellenar la FES y el posicionamiento de la onda gaussiana que se añade respecto a la que le precede (Laio *et al.* 2004, Ensing *et al.* 2005, Micheletti *et al.* 2004, Laio & Parrinello 2006).

Finalmente, una vez explorada toda la FES se puede cuantificar la barrera de energía de la reacción mediante la suma de las gaussianas añadidas (seguidas por las variables colectivas) para llenar la superficie de energía libre, según la siguiente expresión:

$$F(\{s_a\}) = -K_B T \ln \int dR \delta(\{S_a(R)\} - \{s_a\}) e^{-\beta V(R)} \quad (110)$$

Expresado en términos probabilísticos, el potencial $V(t,s)$ a tiempo t es proporcional al histograma de s obtenido a lo largo de la trayectoria $X_c(t)$ por lo que una estimación precisa de la energía libre se obtiene a partir de este histograma de las trayectorias, es decir, del logaritmo de la probabilidad de distribución (para una distribución canónica a temperatura $1/\beta$ y variables colectivas $s(x)$ que son función de las coordenadas x , y bajo un potencial $V(x)$) (Laio *et al.* 2004):

$$\text{Probabilidad de distribución: } P(s) = \frac{\exp(-\beta F(s))}{\int ds \exp(-\beta F(s))} \quad (111)$$

$$\text{Energía libre: } F(s) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\int dx \exp(-\beta V(x)) \delta(s - s(x)) \right) \quad (112)$$

Finalmente, los puntos críticos del camino de reacción se pueden reconstruir de una manera precisa a través de las trayectorias generadas en la simulación de metadinámica, es decir, determinando la geometría y energía de los puntos estacionarios de la reacción, y entre ellos, del estado de transición (Billeter *et al.* 2003). Este método ha demostrado en diversas aplicaciones de exploraciones de reacciones químicas una gran efectividad (Churakov *et al.* 2004, Stirling *et al.* 2004, Martonak *et al.* 2004, Ceriani *et al.* 2004, Raiteri *et al.* 2005).

La primacía de este método sobre otros métodos de exploración de la energía libre, estriba en que el término histórico-dependiente explora de forma iterativa la superficie de energía libre sin quedar atrapado en el mínimo local y confinado al punto de silla de menor energía libre. La eficiencia del método se encuentra a nivel de la adecuada selección de las variables colectivas que nooeben restringir la dinámica, de tal manera que el sistema evolucione libremente a lo largo del camino de reacción que habría seguido en el tiempo de la simulación de una Dinámica Molecular convencional. Tras atravesar el punto de silla (de menor energía libre), el sistema puede evolucionar incluso hacia un posible nuevo mínimo no predicho. Para conferir esta libertad al sistema, se deben seleccionar variables colectivas “generales” como es el caso de los números de coordinación. Sin embargo, las variables colectivas de tipo geométrico, como las distancias interatómicas, a pesar de restringir el camino de reacción, son estimadores más precisos de la energía libre. Por este motivo, este último tipo de variables colectivas se usan más bien para reproducir los caminos de reacción previamente exploradas con números de coordinación como variables colectivas, y para evaluar así de forma más precisa la energía libre seguida por estas trayectorias.

Una mayor celeridad del algoritmo de metadinámica se logra mediante la paralelización del mismo, mediante lo que se denomina “multiple walkers metadynamics” (Raiteri *et al.* 2006) donde todas las partículas contribuyen simultáneamente a la reconstrucción de la FES, y donde la precisión de la reconstrucción de la FES es independiente del número de partículas ficticias. Del mismo modo, debido a que la evaluación de la FES es llevada a cabo por cada partícula de forma independiente, el error viene dado por las mismas variables de la metadinámica simple (ecuación 109).

Para llevar a cabo los promedios estadísticos termodinámicos se introducen un conjunto de P réplicas del sistema que evolucionan independientemente a la misma temperatura. Teniendo en cuenta que las P réplicas son estadísticamente independientes se pueden estimar con confianza los observables termodinámicos.

Bibliografía

- (1) Allen MP, Tildesley DJ. Computer Simulation of liquids. Clarendon Press. 1990. Oxford.
- (2) Andersen HC. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J Chem Phys* 1980; 72:2384.
- (3) Becke L, Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 1988; 37:785-789.
- (4) Billeter SR, Curioni A, Andreoni W. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis. *Comput Mat Sci* 2003; 27:437-445.
- (5) Bolhuis PG, Chandler D, Dellago C, Geissler PL. Transition path sampling: throwing ropes over rough mountain passes, in the dark. *Annu Rev Phys Chem* 2002; 53:291-318.
- (6) Bolhuis PG, Chandler D, Dellago C, Geissler PL. Transition path sampling: throwing ropes over rough mountain passes, in the dark. *Annu Rev Phys Chem* 2002; 53:291-318.
- (7) Born Oppenheimer M. *Ann Physik* 1927; 84:457-484.
- (8) Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density functional theory. *Phys Rev Lett* 1985; 55:2471-2474.
- (9) Ceriani P, Laio A, Fois E, Gamba A, Martonak R, Parrinello M. Molecular dynamics simulation of reconstructive phase transitions on an anhydrous zeolite. *Phys Rev B* 2004; 70: 113403.
- (10) Churakov S, Ianuzzi M, Parrinello M. Ab initio study of dehydroxylation - carbonation reaction on brucite surface. *J Phys Chem* 2004; 108:11567-11574.
- (11) Dellago C, Bolhuis P, Csajka FS, Chandler D. Transition path sampling and the calculation of rate constants. *J Chem Phys* 1998; 108:1964.
- (12) Ensing B, Laio A, Parrinello M, Klein ML. A recipe for the computation of the free energy barrier and the lowest free energy path of concerted reactions. *J Phys Chem B* 2005; 109:6676-6687.
- (13) Ensing B, DeVivo M, Liu Z, Moore P, Klein ML. Metadynamics as a tool for exploring free energy landscapes of chemical reactions. *Acc Chem. Res* 2006; 39:73-81.
- (14) Frenkel D, Smit B. *Understanding Molecular Simulation - From algorithms to applications*. Academic Press 1996. San Diego.
- (15) Hamann DR, Schlüter M, Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys Rev Lett* 1979; 43:1494.
- (16) Hartree DR. *Proc Cambridge Phil Soc* 1929; 24-89.
- (17) Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev* 1964; 136:864.
- (18) Huber T, Torda AE, Van Gunsteren W. Local Elevation: A method for improving the searching properties of molecular dynamics. *J Comp Aided Mol Design* 1994; 8:695-708.

- (19) Ianuzzi M, Laio A, Parrinello M. Efficient exploration of reactive potential energy surfaces using Car-Parrinello Molecular Dynamics. *Phys Rev Lett* 2003; 90:238302.
- (20) Kleinman L, Bylander D M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys Rev Lett* 1982; 48:1425-1428.
- (21) Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev* 1965; 140:A1133.
- (22) Laio A, Parrinello M. Escaping free-energy minima. *P Natl Acad Sci USA* 2002; 99:3928-934.
- (23) Laio A, Rodriguez-Forteza A, Gervasio FL, Ceccarelli M, Parrinello M. Assesing the accuracy of metadynamics. *J Phys Chem B* 2004; 109:6614-6617.
- (24) Laio A, Parrinello M. Computing free energies and accelerating rare events with metadynamics. *Lect Notes Phys* 2006; 703:315-347.
- (25) Levine IN. *Química Cuántica*. Prentice Hall 2001. Madrid.
- (26) Martonak R, Laio A, Bernasconi M, Ceriani P, Raiteri P, Parrinello M. Simulation of structural phase transitions by metadynamics. *J Phys Cond Mat* 2004; 15:1514-1524.
- (27) Micheletti C, Laio A, Parrinello M. Reconstructing the density of states by history dependent metadynamics. *Phys Rev A* 2004; 92:170601.
- (28) Nose S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol Phys* 1984; 52:255-268.
- (29) Parr RG, Yang W. *Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford University 1989. New York.
- (30) Parrinello M, Rahman A. Crystal Structure and Pair Potential: A Molecular Dynamics study. *Phys Rev Lett* 1980; 45:1196-1199.
- (31) Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J Appl Phys* 1981; 52:7182-7190.
- (32) Pastore G., Smargassi E. Theory of ab initio molecular-dynamics calculations. *Phys Rev A* 1991; 44:6334-6337.
- (33) Payne MC, Teter MP, Allan DC, Arias TA, Joannopoulos JD. Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev Mod Phys* 1992; 64:1045-1097.
- (34) Perdew JP, Wang Y. *Phys Rev B* 1992; 45:13244.
- (35) Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996; 77:3865-3868.
- (36) Raiteri P, Martonak R, Parrinello M. Exploring polymorphism: the case of benzene. *Angew Chem* 2005; 44:3769-773.
- (37) Roothan CCJ. *Rev Mod Phys* 1951; 23:69.
- (38) Schrödinger E. *Ann Physik* 1927; 79:361.

- (39) Stirling A, Iannuzzi M, Laio A, Parrinello M. Azulene-to-naphthalene rearrangement: the Car-Parrinello metadynamics method explores various reaction mechanisms. *Chem Phys Chem* 2004; 5:1558-1568.
- (40) Troullier N, Martins JL. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B* 1991; 43:1993-2006.
- (41) Troullier N, Martins JL. Efficient pseudopotentials in spin-density functional calculations. *Phys Rev B* 1991; 43:1993-2000.
- (42) Tuckerman ME, Martyna GJ. Understanding modern molecular dynamics methods: Techniques and Applications. *J Phys Chem B* 2000; 104:159.
- (43) Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B* 1990; 41:7892-7895.
- (44) Verlet L. Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys Rev* 1997; 159:98.
- (45) Wadt WR, Hay J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J Chem Phys* 1985; 82:284-298.
- (46) Wadt WR, Hay J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J Chem Phys* 1985; 82:284-298.

Capítulo 4

METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

4.1. Métodos

En este trabajo, el estudio teórico *ab initio* de los filosilicatos (energía electrónica y geometría de los estados fundamentales de adsorción de cationes, de hidratación-deshidratación de cationes sobre la superficie y de reacción de deshidroxilación) ha sido afrontado mediante modelos moleculares (cluster) y modelos periódicos de sólidos cristalinos. Estos métodos son aplicados a través de las siguientes técnicas de la química computacional:

- Cálculos de energía total (electrónica, repulsiva y nuclear).
- Optimización de la geometría hasta puntos de mínima energía.
- Cálculos de los modos normales de vibración.
- Cálculos del error de superposición de base en los modelos de cluster.
- Búsqueda de estados de transición mediante seguimiento de un valor propio negativo del hessiano aproximado.
- Cálculos de dinámica molecular y aplicación de la variante de *metadinámica* para caracterizar las trayectorias y determinar la superficie de energía libre de la reacción, y, a través de algunas de las técnicas anteriores, caracterización de los puntos críticos del camino de reacción.

Los minerales que se estudian pertenecen a la clasificación general de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos de configuración vacante en *trans*.

En los siguientes apartados se exponen los modelos utilizados, los programas de cálculo, las técnicas computacionales usadas en estos programas, y la puesta a punto de la metodología empleada.

4.1.1. Programas mecano-cuánticos

4.1.1.2. Gaussian98

Como herramienta de cálculo mecano-cuántico se empleó el programa Gaussian98 (Frisch *et al.* 1998). Este programa está basado en la metodología *ab initio* para el cálculo de energías electrónicas, optimización de estructuras moleculares y cálculo de frecuencias

vibracionales, que a su vez, permiten la predicción de otras propiedades moleculares (propiedades termodinámicas, efectos de disolvente,...). Otra vertiente que amplifica su potencial de aplicación es el estudio de las reacciones químicas, intermedios de reacción y estados de transición. El procedimiento de cálculos se ilustra en la Figura 4.1.

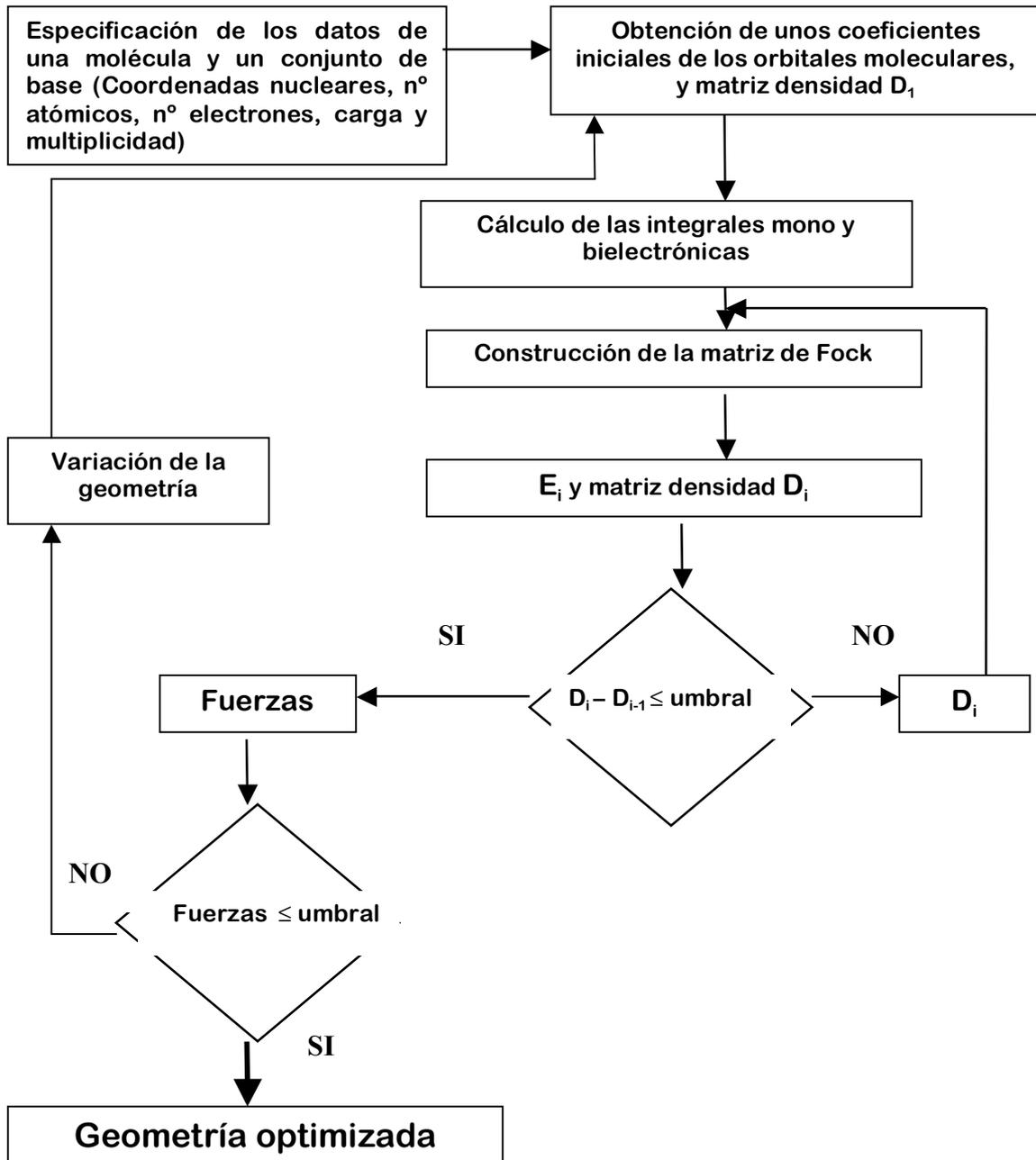


Figura 4.1: Procedimiento de minimización de la energía en el programa Gaussian.

4.2.1.2. CASTEP y CPMD: modelos periódicos en estado sólido

El programa CASTEP, cuya versión empleada fue la v. 3.1 (Segall *et al.* 2002), es un programa diseñado específicamente para estado sólido cristalino periódico que emplea la teoría del funcional de la densidad (DFT), ondas planas y pseudopotenciales.

El programa CPMD v. 3.9 (Car-Parrinello Molecular Dynamics) también es un programa mecano-cuántico DFT de estado sólido que se basa igualmente en el uso de ondas planas y pseudopotenciales.

Los fundamentos de la dinámica molecular *ab initio* desarrollados anteriormente (ver capítulo 3), son la base de cálculo del programa CPMD.

Los dos programas se pueden aplicar al estudio de las propiedades estructurales, propiedades vibracionales, química de superficie, densidad de estados y propiedades ópticas de sistemas cristalinos. También incorporan una técnica de optimización de estados de transición.

4.1.2. Técnicas computacionales

4.1.2.1. Optimización de geometrías

La optimización de geometría consiste en una búsqueda de la configuración nuclear de mínima energía en la superficie de energía potencial (SEP) del sistema para predecir la estructura de equilibrio y las propiedades locales del sistema. La fuerza a lo largo de la coordenada nuclear es la respectiva componente negativa del gradiente de la SEP. En el mínimo, dichas fuerzas se anulan (la primera derivada de la energía), o bien, son menores a un cierto umbral. La condición de máximo o mínimo local requiere que el vector gradiente se anule por lo que la naturaleza del estado estacionario viene dada por el hessiano (matriz de segundas derivadas de la energía con respecto a los parámetros geométricos):

- si todos los valores propios del hessiano son positivos se trata de un mínimo local. Este mínimo puede corresponderse a un mínimo local de una región limitada de la SEP, o a un mínimo global que es el punto de más baja energía de la SEP.
- si algún valor propio del hessiano es negativo tenemos un máximo local de grado n (n es el número de valores propios negativos). Para $n = 1$, este punto es un máximo en una dirección y un mínimo en las restantes direcciones, y se corresponde con el punto de

silla o estado de transición que conecta dos mínimos de una transición, por ejemplo, el reactivo y el producto de una reacción.

El programa Gaussian98 implementa diversos algoritmos de optimización como son Newton Raphson, Schlegel, Berny, Steepest Descendent, Direct Inversion in Iterative Space (DIIS), etc. El usado en este trabajo es el desarrollado por Berny (Schlegel *et al.* 1982). Se basa en el desarrollo en serie de Taylor entre dos puntos X_n y X_{n+1} con un gradiente g_n y con una matriz hessiana determinada. El algoritmo de Berny combina dos métodos de optimización: Steepest Descendent y Newton Raphson. Estos algoritmos estiman el valor de la matriz de constantes de fuerza (hessiano), que a su vez suministran información acerca de la curvatura de la SEP en el punto que se está considerando de la estructura molecular, y determinan si se corresponde con el mínimo local o con un punto de silla.

La optimización finaliza cuando se alcanzan los criterios de convergencia impuestos:

- El valor de las fuerzas se anula, y de forma específica, el máximo componente de las fuerzas ha de ser inferior a un determinado valor.
- La media de las fuerzas al cuadrado ha de ser menor que un determinado umbral.
- El máximo de los desplazamientos calculados para el paso de optimización subsiguiente ha de ser inferior a un determinado valor.
- La media de los desplazamientos al cuadrado para el paso de optimización que sigue también ha de encontrarse en un límite inferior a un valor dado.

En los cálculos en estado sólido con el programa CASTEP el algoritmo de optimización que se usó fue el denominado BFGS (Farkas & Schlegel 1999), y en el programa CPMD los algoritmos de Steepest Descendent, Conjugate Gradient y DIIS (Banerjee *et al.* 1985, Payne *et al.* 1992).

Para una función $F(x)$, donde x es un vector en el espacio multidimensional del sistema, la dirección óptima para pasar del punto x^1 a la minimización de la función es la dirección g^1 dada por $g^1 = -dF/dx$. En sistemas moleculares grandes, el cálculo del hessiano puede llegar a ser muy costoso por lo que se recurre a algoritmos que estiman el hessiano y lo actualizan en cada paso de optimización (tal como el algoritmo BFGS) y que asegura que el hessiano se mantiene positivo.

4.1.2.2. *Error de superposición de base (BSSE)*

Cuando en una reacción del tipo $AB = A + B$ se calcula la energía total mediante un método mecano-cuántico basado en la combinación lineal de orbitales atómicos, el reactivo se calcula con la base total de los átomos componentes de las partes A y B. Sin embargo, el cálculo de la energía total de los productos se calcula cada uno en ausencia de la base del otro. Esto produce un error que se conoce como error de superposición de base (BSSE en el acrónimo anglosajón). Por tanto, este error ha de tenerse en cuenta en el cálculo de interacciones intermoleculares con bases finitas. La estimación de este error no se puede simplificar a través de una diferencia entre la energía de los monómeros que constituyen el sistema (dímero) a una distancia infinita debido a que las funciones de base de los monómeros son utilizadas por el monómero contrario para describir la distribución electrónica. Como resultado se produce una pseudoextensión de base en el dímero, y como consecuencia hay que recurrir a una de las posibles metodologías, como la metodología "Counterpoise" de Boys y Bernardi (Boys *et al.* 1970). Este método se basa en calcular la energía de un monómero (A) en presencia de las funciones de base de todo el dímero (AB) para restar la energía del monómero calculada sólo con sus funciones de base, y lo mismo se aplica para el segundo monómero (B).

La secuencia de cálculo es la siguiente:

- 1) Se minimiza la energía del dímero (obtención de la función de onda en el estado fundamental): $E(AB)$
- 2) Se minimiza la energía de los monómeros aislados: $E(A)$ y $E(B)$
- 3) Se calcula la energía de los monómeros respecto a la geometría del otro monómero, es decir, en la disposición que ocupa cada monómero en la geometría del dímero: $E'(A)$ y $E'(B)$. Cálculos puntuales.
- 4) Se minimiza la energía de los monómeros respecto a la geometría del dímero pero suponiendo la carga neta del otro monómero igual a cero, es decir, considerando como átomos fantasmas (ghost atoms) los átomos del monómero contrario: $E'(A)_B$ $E'(B)_A$

Con estas energías se puede obtener el BSSE que vendrá dado por:

$$BSSE = (E'(A) + E'(B)) - (E'(A)_B + E'(B)_A)$$

y la energía de interacción sin corregir como:

$$\Delta E = E(AB) - (E(A) + E(B))$$

Finalmente, la interacción corregida de counterpoise se expresa:

$$\Delta E_{CP} = \Delta E + BSSE = E(AB) - (E(A) + E(B)) + (E'(A) + E'(B)) - (E'(A)_B + E'(B)_A)$$

4.1.2.3. *Modos normales de vibración*

Para obtener una estimación exacta de la energía electrónica en el mínimo local, se ha de evaluar la energía vibracional de los núcleos y los estados vibracionales más bajos, conocidos como energía en el punto cero (E_{ZPE}). Esta corrección energética se justifica considerando que la energía total de un sistema es la suma de las energías translacional, rotacional, vibracional y electrónica (Levine 2001). Concretamente la energía vibracional de una molécula de N-átomos se define como la suma de las energías vibracionales de los $(3N-6)$ modos normales que según la

aproximación del oscilador armónico.
$$E_{vib} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right) h \nu_k$$

Donde ν_k es la frecuencia vibracional armónica o de equilibrio para el k-ésimo modo normal, y cada número cuántico vibracional ν_k tiene los posibles valores 0, 1, 2,... La E_{ZPE} corresponde a los $\nu_k = 0$.

El cálculo de estas frecuencias vibracionales consiste en primer lugar en la resolución de la ecuación de Schrödinger para la geometría de equilibrio de la molécula. Seguidamente se calculan las primeras y segundas derivadas (elementos de la matriz hessiana) de la energía electrónica obtenida anteriormente con respecto a los desplazamientos finitos de las $3N$ coordenadas cartesianas nucleares en sendas direcciones (positivas y negativas), y se forman la matriz de la constante de fuerza que se diagonaliza. Esta secuencia de cálculo lleva finalmente a una expresión a partir de la cual se obtienen las frecuencias vibracionales armónicas moleculares y donde seis de las frecuencias serán igual a cero (los tres grados de libertad translacional y tres grados rotacional). Las restantes $(3N-6)$ frecuencias son las vibraciones de los modos normales de una molécula. Cuando el número cuántico vibracional ν_k pasa de 0 a 1 sin cambiar los otros números cuánticos vibracionales se produce la frecuencia fundamental para el k-ésimo modo normal y que corresponde a la frecuencia de absorción de la radiación electromagnética.

Generalmente, estas frecuencias vibracionales teóricas son ligeramente superiores a las experimentales por lo que se corrigen por un factor de escala empírico que, para el caso de los cálculos HF/6-31G*, es de 0.895, y que es comúnmente aceptado para otros niveles de cálculo teóricos (Scott & Radom 1996).

4.1.2.4. *Análisis de población de Mulliken*

El análisis de población de cargas de Mulliken (Mulliken 1955) únicamente se ha realizado en los cálculos de modelos moleculares de cluster, debido a que los cálculos en estado sólido efectuados con programas de ondas planas no permiten la localización de los electrones en el sistema. El análisis de población de Mulliken se basa en la determinación de la densidad de carga electrónica de un sistema (Andrés & Beltrán 2000). La densidad de carga en un punto del espacio r para una función de onda monodeterminantal a partir de la cual se define el número

total de electrones como
$$N = \int \rho(r) dr = 2 \sum_{\alpha=1}^{occ} \int dr |\phi_{\alpha}(r)|^2 = \sum_{\nu=1}^K \sum_{\mu=1}^K P_{\nu\mu} S_{\nu\mu},$$
 donde ν y μ son

los índices de las funciones de base, y siendo $P_{\nu\mu}$ los elementos de la matriz de densidad. Al sumar sobre todas las funciones de base centradas en un átomo se obtienen las poblaciones atómicas totales $q_A = \sum_{\mu \ni A} q_{\mu}.$

$$q_A = \sum_{\mu \ni A} q_{\mu}.$$

Finalmente, la carga neta sobre el átomo A se define como $Q_A = Z_A - q_A$, donde Z_A es el número atómico del átomo A. La suma de todos los Q_A para todos los átomos será la carga total de la molécula.

Los valores de carga obtenidos a través de este análisis nos indican si los átomos que componen la molécula presentan un exceso o defecto de carga. Es decir, permiten caracterizar de una forma cuantitativa los átomos de la molécula donde se acumula la carga electrónica y los átomos que se encuentran despoblados de carga.

4.1.2.5. *Oniom*

El método de Oniom (Our N-layered Integrated molecular Orbital + molecular Mechanics), desarrollado por Morokuma (2003) permite el estudio computacional de modelos de gran tamaño molecular con un alto grado de precisión. El fundamento de esta técnica computacional consiste en la combinación de varios métodos de mecánica-cuántica y de mecánica molecular en múltiples capas o regiones usualmente de dos a tres (Figura 4.2). La energía real del sistema (aproximada) se obtiene por combinación de las energías calculadas a distintos niveles de cálculo. La región de mayor interés en el sistema se denomina modelo y es la que se calcula a más alto nivel, mientras que las otras que rodean a dicho modelo se calculan a los niveles de teoría más bajos, y junto al modelo, contribuyen a la energía del sistema real. La energía se calcula de la siguiente forma:

$$E(\text{ONIOM, real}) = E(\text{high, modelo}) + E(\text{low, real}) - E(\text{low, modelo})$$

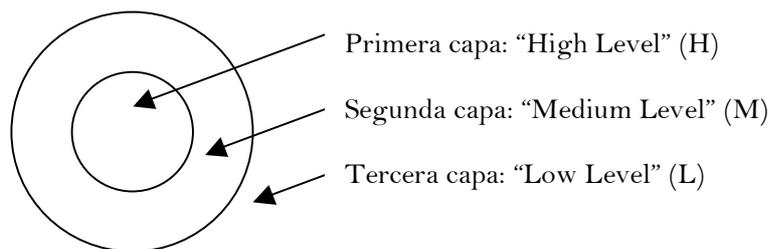


Figura 4.2: El método ONIOM representado como modelo en capas de un sistema real (molécula completa).

La capa de mayor nivel de cálculo y precisión (H) se asigna a la región donde se da la formación y rotura de enlaces, la capa media al sistema donde los efectos electrónicos tienen lugar (M), y la de más bajo nivel de cálculo al sistema donde tienen lugar los efectos de entorno (L). El método puede ser aplicado a estudios de soluto-solvente (el soluto sería el sistema modelo y el solvente el sistema real) o a modelos donde las capas del sistema se unen por enlaces covalentes. En este caso, se asegura la representatividad del modelo real saturando los enlaces terminales de la capa con átomos de unión “*link atoms*” (generalmente átomos de hidrógeno) conectados a los átomos de origen por medio del mismo ángulo y diedro. En función de la combinación de niveles de cálculo se distingue entre cálculos MO:MM (método de orbitales moleculares con mecánica molecular, Vreven & Morokuma 2000) o QM:MM (método de mecánica cuántica con mecánica molecular, Vreven *et al.* 2003).

Una medida de la reproducibilidad del método (determinación del error) respecto a la definición de capas de cálculo, es la prueba S (diferencia de energía entre el sistema modelo y sistema real) para un determinado nivel de capa: $S(\text{level}) = E(\text{level}, \text{real}) - E(\text{level}, \text{model})$. Por lo tanto, la selección del método de cálculo y la definición de las capas en los niveles de cálculo son los dos factores principales a tener en cuenta en la aplicación del método. En general, la parte químicamente activa del sistema se ha de incluir en el sistema modelo como capa de alto nivel de cálculo, mientras que la parte restante de la molécula puede ser tratada como capa de bajo nivel. Para incluir la descripción de las interacciones electrostáticas entre las capas de cálculo consideradas, el método incorpora la extensión de *electronic embedding* (Vreven *et al.* 2006), especialmente indicado para cálculos QM/MM.

El método se ha aplicado al estudio de la superficie de energía potencial de reacciones químicas a través de la localización del estado de transición (Morokuma 2003, Vreven *et al.* 2006). Así, se han llevado a cabo estudios de reacciones enzimáticas (Dapprich *et al.* 1999), reacciones de superficie en modelos de cluster, efectos de sustitución y reactividad de compuestos orgánicos y organometálicos, etc. Las optimizaciones de geometría con ONIOM también incorporan los algoritmos de optimización ODIIS y permite llevar a cabo análisis vibracionales del sistema (Dapprich *et al.* 1999, Vreven & Morokuma 2000). Recientemente, se

ha logrado incluso acoplar la técnica ONIOM a los métodos empíricos de la dinámica molecular para explorar superficies de energía potencial (Rega *et al.* 2004).

4.1.2.6. Estados de Transición

En una reacción química, los átomos contenidos en una molécula (reactivo) se reagrupan en una o más nuevas moléculas (producto), siendo la energía de reacción igual a la diferencia de energía de formación de productos y reactivos, también conocida como entalpía de reacción (ΔH). En el estado gaseoso, la constante de velocidad de reacción k depende exponencialmente de la temperatura absoluta T , según la ecuación de Arrhenius: $k = A \times e^{-E_a/RT}$, donde R es una constante universal en el estado gaseoso, E_a es la energía de activación y A es un factor pre-exponencial que se relaciona con el número total de colisiones por segundo en el estado gaseoso. La energía de activación se asocia a la barrera energética que tienen que atravesar los reactivos para transformarse en productos, y viene dada por la energía relativa del estado de transición (TS) respecto a los reactivos (Figura 4.3). El postulado de Leffler-Hammond (Leffler 1953, Hammond 1955) permite tener un criterio sobre la estructura del TS basándose en los datos de la estructura y la energía de los reactivos y de los productos. Según este postulado, se establece que la estructura del TS será más parecida al producto o al reactivo dependiendo de cual tenga mayor entalpía: en una reacción exotérmica el TS se parecerá más a los reactivos, mientras que, en una endotérmica se parecerá más a los productos.

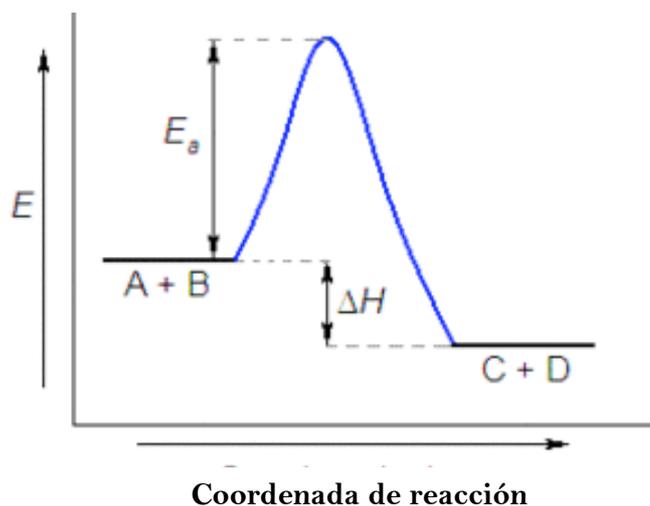


Figura 4.3: Diagrama de energía de una reacción química $A+B \rightarrow C+D$, donde el paso de reactivo a producto requiere una energía de activación E_a , determinada por el estado de transición de la reacción. La diferencia energética entre los estados de reactivo y de producto es la energía de reacción (ΔH). Tomado de Levine (1999).

El estado de transición (TS) de una reacción se define como el estado que corresponde al máximo de energía a lo largo de la coordenada de reacción que conecta entre sí al reactivo y

al producto. Este TS puede ser determinado localizando los puntos de silla sobre la superficie de energía potencial (SEP) que define la reacción. Un punto de silla es un punto en la SEP de gradiente nulo, es decir, es un punto en que la función en una dirección crece y en la otra decrece. Casi todos los métodos de química cuántica (DFT, HF, MP2) pueden ser usados para encontrar estados de transición. Sin embargo, para obtener un TS de una reacción, la estructura de partida debe ser muy próxima a la del TS real.

Los métodos existentes para localizar TS en el programa Gaussian98 son el método de optimización de geometría implementado (Schlegel 1982), con la variante de búsqueda de un punto de silla (con la especificación Opt=TS, siguiendo el valor propio más bajo del hessiano), y los métodos de búsqueda de tránsito sincrónico cuadrático guiados por métodos quasi-Newton QST2 (a partir de reactivo y producto) y QST3 (a partir de reactivo, posible estado de transición y producto) (Peng & Schlegel 1994).

El programa CPMD, para la localización de estados de transición, usa un método de escalado lineal, a través del algoritmo de optimización P-RFO (Billeter *et al.* 2003), que maximiza la energía en la dirección de un valor propio del hessiano mientras minimiza todas las demás direcciones. El hessiano obtenido por este procedimiento puede ser posteriormente usado para analizar las frecuencias vibracionales del estado de transición encontrado, que debe tener, al menos, una frecuencia imaginaria. Previo al primer paso del algoritmo PRFO, se calcula la matriz del hessiano por diferencias finitas, conocida como hessiano parcial. Este hessiano se actualiza a partir de los hessianos anteriores, pasos de PRFO, y a partir de la diferencia entre gradientes (búsqueda iterativa).

4.1.3. Programas de visualización

Se emplearon los siguientes programas de visualización molecular:

- Molden v.4.6 (Schaftenaar & Noordik 2000): análisis de la geometría (distancias y ángulos de enlace), análisis vibracional.
- Molekel v.4.0 (Flükiger *et al.* 2000): análisis de la geometría (distancias y ángulos de enlace), análisis vibracional.
- Material Studio Accelrys software: análisis de la estructura cristalina.
- Cerius2 Accelrys software: análisis de la estructura cristalina y diagramas teóricos de difracción de R-X
- VMD Visual Molecular Dynamics v.1.8.5 (Humphrey *et al.* 1996): análisis de las trayectorias de la dinámica molecular.

4.2. Materiales y modelos empleados

4.2.1. Materiales

Para abordar el presente trabajo se han empleado métodos mecánico-cuánticos aplicados a modelos moleculares de *cluster* representativos de la estructura del mineral, y a modelos periódicos de estado sólido. Concretamente, estos modelos han correspondido a filosilicatos laminares de tipo 2:1 dioctaédricos con vacante en *trans*. Dentro de esta serie se ha modelizado:

- la pirofilita.
- a partir de la anterior, y por sustituciones isomórficas de los cationes tetraédricos y octaédricos, otros filosilicatos 2:1 dioctaédricos. Las deficiencias de carga generadas por la sustitución isomórfica fueron neutralizadas mediante cationes interlaminares.

4.2.2. Aplicación de la metodología a los modelos moleculares de arcillas

Un modelo molecular “cluster” es un fragmento finito de la totalidad de un sólido, lo suficientemente definida para reproducir a nivel teórico la estructura electrónica y geometría de una parte del sólido donde se dan localmente los fenómenos físicos y químicos que estamos estudiando y que debe ser aproximadamente extrapolable a todo el sistema. En nuestro caso, el empleo de estos modelos es particularmente interesante si tenemos en cuenta la problemática que plantea el estudio de los minerales de arcilla en cuanto a tamaño y periodicidad de propiedades físico-químicas. Estos modelos han demostrado ser una herramienta útil en la predicción de las propiedades físico-químicas de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos (Sainz-Díaz *et al.* 2000). La validez de estos modelos en mineralogía computacional ha sido además ampliamente contrastada en trabajos previos de investigación (Kubicki *et al.* 1998, Lasaga *et al.* 1995) donde los resultados obtenidos se correlacionan con los experimentales.

Un modelo de cluster se pueden generar cortando un fragmento de la estructura más representativa del sólido real, considerando que sus dimensiones han de adecuarse a unos recursos computacionales disponibles, pero que a la vez se logre una óptima aproximación al sistema que se pretende estudiar. Con objeto de aislar este fragmento y mantener su neutralidad química se saturan los bordes cortados con átomos de hidrógeno. En el caso de modelos de filosilicatos, la naturaleza de los enlaces que componen el sólido es parcialmente covalente por lo que el modelo se ha de cortar con la precaución de no afectar a los pares de electrones de los enlaces que se cortan.

Basándonos en todas estas consideraciones anteriores, se planteó un modelo molecular de cluster representativo de la estructura de la superficie del filosilicato. Éste se compone de dos octaedros de aluminio unidos por dos grupos hidroxilo que define la capa octaédrica y a la que se le incorpora un hexágono de tetraedros de óxidos de silicio (capa tetraédrica) para completar la superficie laminar. Este modelo fue usado en trabajos anteriores (Sainz-Díaz *et al.* 2000, 2001) donde se seleccionó un fragmento de la estructura cristalina de la pirofilita (Wardle & Brindley 1972) y se neutralizaron las terminaciones con átomos de hidrógeno. El modelo se aplicó para la caracterización de los puentes de hidrógeno y frecuencias vibracionales asociadas al grupo hidroxilo octaédrico. Los resultados obtenidos mostraron una buena concordancia con los datos experimentales, por lo que el modelo demostró ser válido para predecir propiedades locales del sistema.

Este cluster responde a la fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_6(\text{OH})_2\text{O}_{22}\text{H}_{16}$ (Figura 4.4a). La optimización del cluster se llevó a cabo con cálculos ab-initio a nivel Hartree-Fock (HF)/lanl2dz implementado en el programa Gaussian-98 (Frisch *et al.* 1998).

Para el estudio del fenómeno de adsorción de los cationes interlaminares aislados y solvatados sobre la superficie laminar, se fijaron las orientaciones de los hidrógenos de las terminaciones tetraédricas sobre el plano (001), así como la del hidrógeno del grupo hidroxilo a fin de facilitar la interacción del catión interlaminar con el par electrónico del oxígeno del hidroxilo (Figura 4.4b).

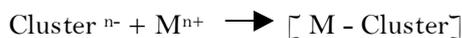
En los cálculos sucesivos a nivel HF/LANL2DZ se mantuvo esta estructura fija y se trató de optimizar solamente la posición del catión interlaminar tomando como referencia este oxígeno del hidroxilo octaédrico. La adsorción del catión se simuló situando el catión en el interior del hueco tetraédrico y seguidamente se optimizó su posición en los niveles de cálculo descritos. Los cálculos fueron repetidos a nivel HF/6-31G**.

Se efectuaron mono y bisustituciones isomórficas de cationes sobre ambas capas (Figura 4.4c), tetraédricas (monotetraédrica T1, bitetraédrica –orto T1-T2, bitetraédrica –para T1-T3), octaédricas (monooctaédrica O2, bioctaédrica O2-O1) y mixtas (octa y tetraédrica O1-T2), respetando el balance de carga por medio de la neutralización de la carga laminar generada con cationes interlaminares: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+} , Ni^{2+} , H_3O^+ y NH_4^+ .

Las bisustituciones tetraédricas y octaédricas en –orto llevadas a cabo sobre el modelo, son substituciones isomórficas que deben estar prohibidas en la naturaleza, según la regla de Löwenstein (1954). La bisustitución tetraédrica –orto fue empleada para completar el efecto que tienen los cationes substituidos sobre las posiciones de los cationes interlaminares. Por ello

también se tuvo en cuenta la bisustitución tetraédrica –para más probable en la naturaleza y que contrasta el efecto de la sustitución anterior. La bisustitución octaédrica –orto fue empleada con el mismo fin y como única posibilidad de efectuar una bisustitución octaédrica en el cluster.

La reacción de adsorción que tiene lugar es:



$$\Delta E_{\text{adsorción}} = E([\text{M} - \text{Cluster}]) - [E(\text{Cluster}^{n-}) + E(\text{M}^{n+})] = E_{\text{PRODUCTO}} - E_{\text{REACTIVO}}.$$

Para estimar la energía del reactivo se consideró la adsorción del catión sobre la superficie a una distancia de 20 Å (cálculo puntual de energía tomando como posición del catión la previamente optimizada en el producto y alejando el catión esta distancia, con respecto al oxígeno de referencia del grupo hidroxilo) con objeto de considerar esta interacción despreciable. Previamente se ensayaron otras distancias de adsorción (40 Å y 60 Å), siendo finalmente la distancia de 20 Å suficiente para definir una interacción considerada prácticamente nula entre el catión interlaminar y la superficie de cluster.

Se determinó el error de superposición de base BSSE por el método del “Counterpoise” (Boys & Bernardi 1970) y se analizaron las frecuencias vibracionales de todas las geometrías con objeto de garantizar la consecución del mínimo y considerar la corrección de energía en el punto cero (ZPE).

Se repitió todo este procedimiento con el mismo modelo molecular, incluyendo en este caso el grupo hidroxilo libre en la optimización (Figura 4.4d), junto con la posición del catión interlaminar, e igualmente bajo el efecto de la sustitución isomórfica.

Para el estudio de la reacción de deshidroxilación, se empleó este mismo modelo de cluster, con las posiciones de los hidrógenos terminales, cationes e hidrógeno del hidroxilo de la capa octaédrica libres, y manteniendo la capa tetraédrica fija (Figura 4.4a). Este modelo se usó para estudiar el mecanismo de la reacción de deshidroxilación entre hidroxilos contiguos (mecanismo *on-site*). Las optimizaciones de los puntos críticos (reactivo, estado de transición y producto) de la reacción se llevaron a cabo a nivel HF/lanl2dz. Para el estudio del efecto de la sustitución isomórfica sobre la reacción de deshidroxilación, se empleó este mismo modelo con sustituciones isomórficas de los cationes Al³⁺ por uno o dos Fe³⁺ y por un Mg²⁺.

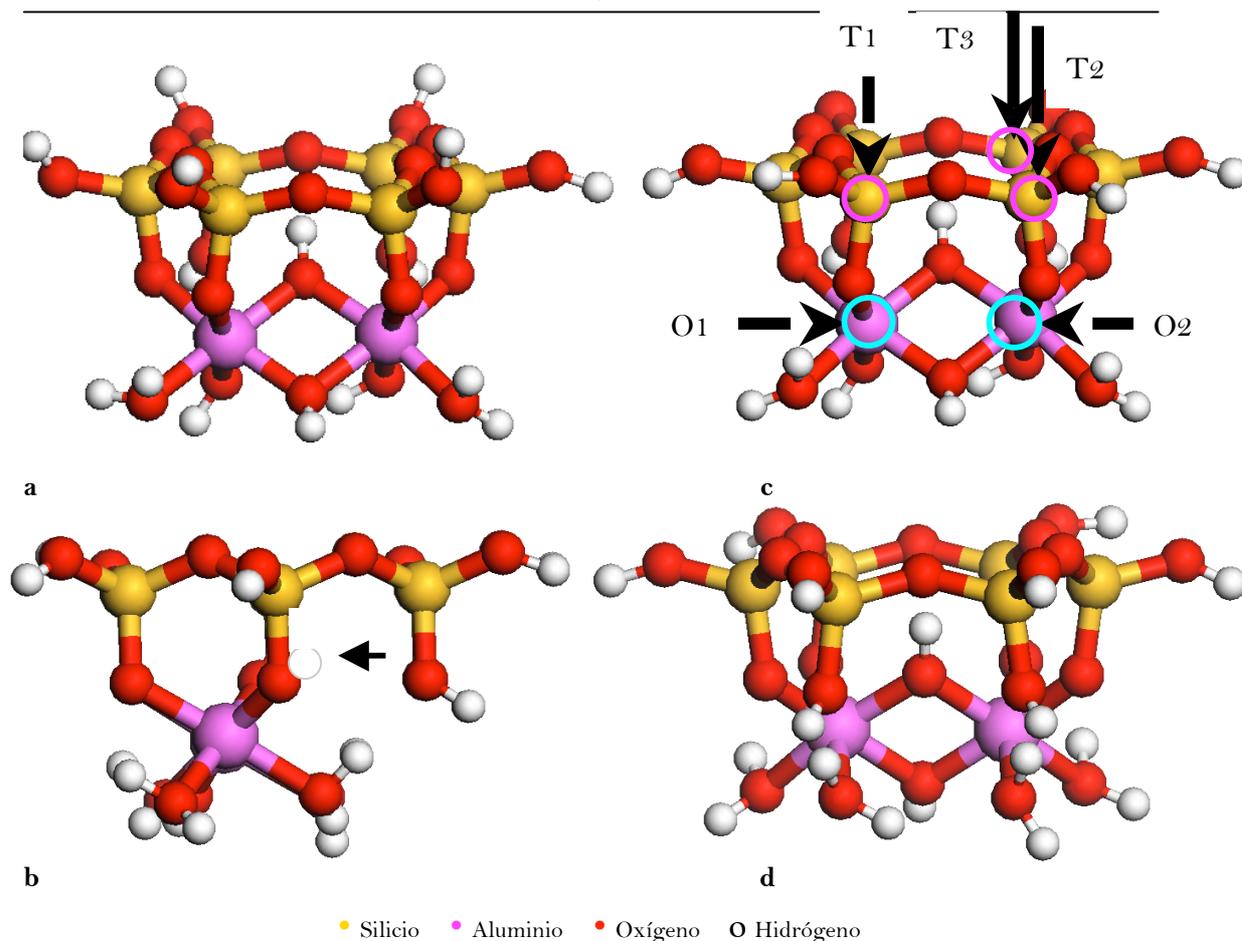


Figura 4.4: Modelo molecular cluster. Se representa la capa tetraédrica de óxidos de silicio completa, unida a dos octaedros de aluminio. (a: vista frontal del cluster con hidrógenos terminales e hidrógeno del hidroxilo libres, b: vista lateral del cluster con los hidrógenos terminales de la capa tetraédrica orientados sobre el plano (001), así como la del hidrógeno del hidroxilo que además se indica con una flecha, c: vista frontal con hidrógenos terminales de la capa tetraédrica orientados sobre el plano (001) y donde se indican las diferentes sustituciones isomórficas efectuadas, tetraédricas (T, aros en color rosa) y octaédricas (O, aros en color turquesa), d: vista posterior del cluster con los hidrógenos terminales orientados sobre el plano (001).

La capa tetraédrica se mantuvo fija debido a que fracasaron los intentos de optimización del conjunto del modelo en cuanto a distorsiones en la geometría a nivel de la capa tetraédrica. No obstante, debido a que se partió del modelo de cluster previamente optimizado por partes, se decidió mantener la capa tetraédrica fija en las optimizaciones del modelo. En algunos de las pruebas de optimización total del cluster se aplicaron coordenadas redundantes para fijar los dos oxígenos apicales exteriores que son los que no sujetan la capa tetraédrica por uno de los extremos, y que eran los responsables de dichas distorsiones.

Con objeto de indagar sobre el segundo posible mecanismo de la reacción de deshidroxilación, concretamente el mecanismo *cross*, se hizo necesario completar la capa octaédrica del modelo de cluster de fórmula final $\text{Al}_6\text{Si}_6(\text{OH})_4\text{O}_{32}\text{H}_{26}$ (Figura 4.5). Las

terminaciones de esta capa octaédrica, al igual que en el modelo anterior, fueron saturadas con átomos de hidrógeno e incluso se aplicaron coordenadas redundantes sobre las terminaciones de estos grupos hidroxilo. Se empleó la técnica computacional de ONIOM implementada en el programa Gaussian98, para lo cual se definió como capa de alto nivel (H) la capa octaédrica (ab initio: HF/lanl2dz), y como capa de nivel medio (M) la capa tetraédrica (semiempírico: pm3). El método pm3 aplicado a todo el modelo de cluster mostró previamente una buena aproximación de la estructura optimizada a la estructura real en cuanto a distancias de enlace, aunque la geometría general se alejaba de la experimental. Este modelo se usó igualmente para optimizar los puntos críticos del mecanismo de reacción (reactivo, estado de transición y producto), a modo comparativo con el modelo anterior. Se empleó igualmente el método de localización del estado de transición y el algoritmo de optimización de geometrías GDIIS implementados en Gaussian98. Los átomos de unión entre ambas capas (oxígenos apicales) fueron definidos como *link atoms* de hidrógeno. No se empleó la técnica de *electronic embedding* debido a problemas de convergencia en los niveles de cálculo empleados (QM/QM:(HF/lanl2dz:HF/pm3).

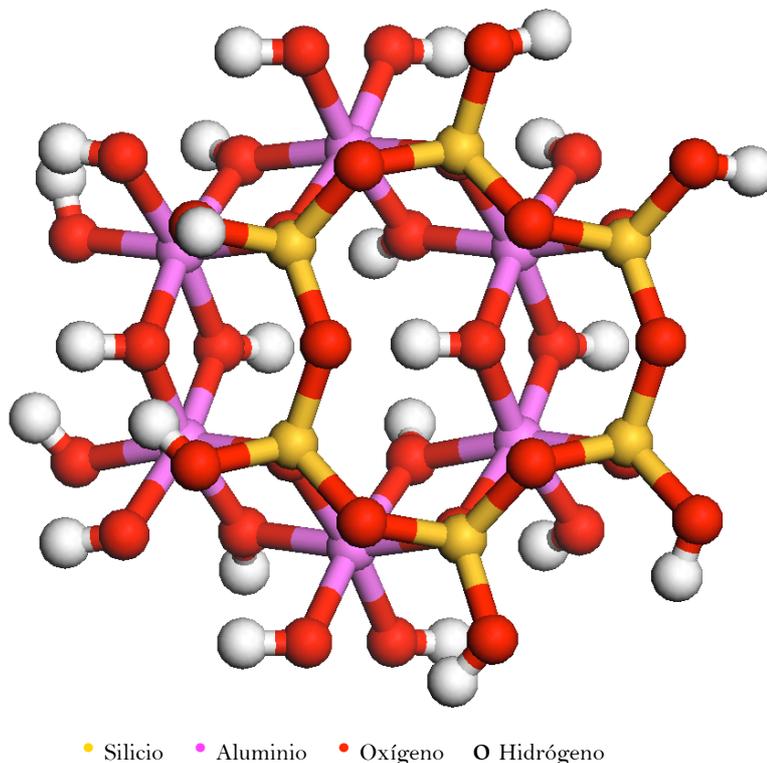
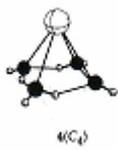
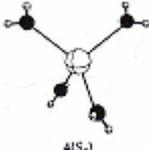
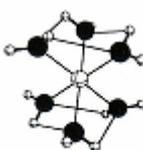


Figura 4.5: Modelo molecular del cluster de capa octaédrica y tetraédrica completa. Vista desde el plano (001).

En el estudio de ambos mecanismos de reacción se determinó también el error de superposición de base BSSE (Boys & Bernardi 1970), salvo en los cálculos de ONIOM en los que no fue posible tal estimación, y se analizaron las frecuencias vibracionales con objeto de asegurar la consecución del mínimo (reactivo y producto) y del estado de transición, y de considerar la corrección de energía en el punto cero (ZPE).

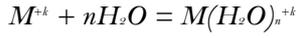
Para el estudio de la adsorción de los cationes solvatados sobre la superficie laminar, con objeto de analizar el efecto del agua de hidratación sobre la adsorción de los cationes, se empleó la misma metodología, es decir, se optimizó la posición del catión interlaminar solvatado sobre la superficie laminar respecto al grupo hidroxilo tomado de referencia, bajo el efecto de la sustitución isomórfica, a nivel HF/lanl2dz y HF/6-31G**. Se aprovechó el mismo modelo molecular anterior, y además se generaron modelos de cationes solvatados. Se optimizaron así distintas configuraciones de cationes hidratados con 4 y 6 moléculas de agua. Para ello se tomaron como punto de partida las geometrías de clusters catión-agua dadas en la bibliografía en diferentes niveles de teoría ab-initio (Feller *et al* 1995, Glendening *et al* 1995, Lee *et al* 1999, Vicens & López 2000) y QM/MM (Tongraar *et al* 1999). La reacción que tiene lugar es: $\text{ClusterM} + n(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{ClusterM}(\text{H}_2\text{O})_n$

Se tomaron dos tipos de configuraciones para cada coordinación con el fin de considerar el efecto de la interacción de las diferentes configuraciones con la superficie mineral. Una configuración particular para estudiar este efecto es la configuración C4 en la que la disposición de los oxígenos de la molécula en forma de anillo tetragonal, se asemeja a la superficie que generan los oxígenos tetraédricos de la superficie mineral. Las configuraciones de cluster catión-agua escogidas en este trabajo fueron:

| $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4^{k+}$ | | $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{k+}$ | |
|---|---|---|--|
|  |  |  |  |
| C4: Representa la interacción de un catión sobre un tetrámero cíclico de agua estabilizado por cuatro puentes de hidrógeno y cuatro interacciones catión-agua. | S4: Representa la configuración tetraédrica. | D3: Representa dos trómeros cíclicos de agua que interaccionan con el catión y que a su vez se estabiliza por los puentes de hidrógeno formados. | S6: Se diferencia de la anterior en la orientación de los enlaces OH que forman los puentes de hidrógeno. |

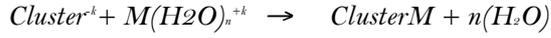
Se consideraron las siguientes reacciones y sus energías asociadas para contrastar la adsorción de los cationes aislados, teniendo en cuenta además el error de superposición de base BSSE (Boys & Bernardi 1970):

La energía de solvatación de estos cationes se calcula según la reacción de formación del complejo solvatado:



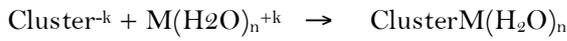
$$\Delta E[M(H_2O)_n]^k = E[M(H_2O)_n]^k - E(M)^{+k} - nE(H_2O) + BSSE$$

La energía de adsorción del catión solvatado sobre la superficie del modelo mineral, es decir, el efecto de la solvatación del catión sobre la adsorción, según:



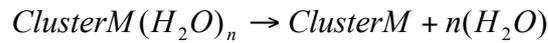
$$\Delta E_{adsorción} = [EClusterM + En(H_2O)] - [E[Cluster^{+k}] + E[M(H_2O)_n]^{+k}] + BSSE$$

La energía de adsorción del catión solvatado (formación del complejo de cluster con catión interlaminar hidratado), según:

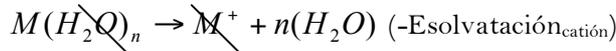


$$\Delta E_{solvatacióncluster} = [EClusterM(H_2O)_n] - [E[Cluster^{-k}] + E[M(H_2O)_n]^{+k}] + BSSE$$

La energía de deshidratación como pérdida del agua de solvatación de los cationes adsorbidos sobre el modelo de cluster, según:



Esta relación se obtuvo a partir de la reacción de deshidratación del cluster:



$$E_{deshidratación} = [EClusterM(H_2O)_n] - [E[ClusterM] + E[n(H_2O)]] + BSSE$$

Igualmente se analizaron las frecuencias vibracionales de todas las geometrías con objeto de asegurar la consecución del mínimo buscado, y se estimó la corrección de energía en el punto cero (ZPE).

4.2.3. Aplicación de la metodología al modelo de estado sólido

La utilización de la simetría traslacional en el sólido da lugar a los modelos periódicos utilizados en física del estado sólido. En este trabajo se han empleado modelos periódicos de la pirofilita a partir de los datos cristalográficos experimentales de la bibliografía (Wardle & Brindley 1972) (Figura 4.6), en celda unidad y en supercelda $2 \times 1 \times 1$.

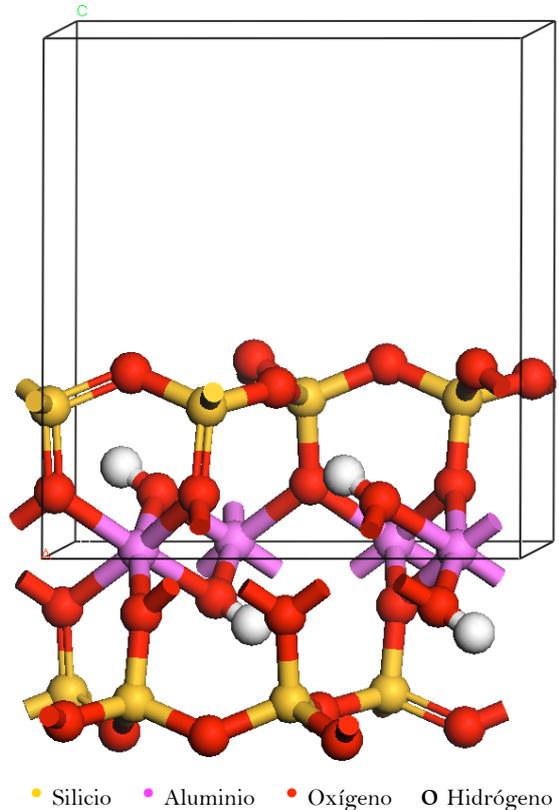


Figura 4.6: Celda unidad de la pirofilita obtenida a partir de los datos cristalográficos de Wardle & Brindley (1972). Vista desde el plano (100).

CASTEP v. 3.1

En los cálculos realizados con CASTEP, a nivel de cálculo DFT, se empleó el funcional PBE y la aproximación GGA, y pseudopotenciales de tipo ultrasoft (Vanderbilt 1990), dentro del paquete de licencias Cerius2. Para elegir las condiciones de cálculo se llevaron a cabo cálculos preliminares de la estructura cristalina y de energía total de la celda unidad de la pirofilita usando diferentes valores de Energía cut-off y puntos K. Al aumentar el valor de cutoff disminuye la energía total, observándose que a partir de Energía cutoff de 380 eV dicha disminución de la energía es despreciable (cálculo en el punto Γ de la zona de Brillouin). Análogamente, al aumentar el número de puntos K disminuye la energía, pero a partir de 4 puntos K dicha disminución de la energía era despreciable (Figura 4.7). Lo mismo se observó optimizando la geometría de la estructura. Por lo tanto, se empleó un cutoff de 380 eV y un conjunto de 4 puntos K para muestrear el espacio de Brillouin.

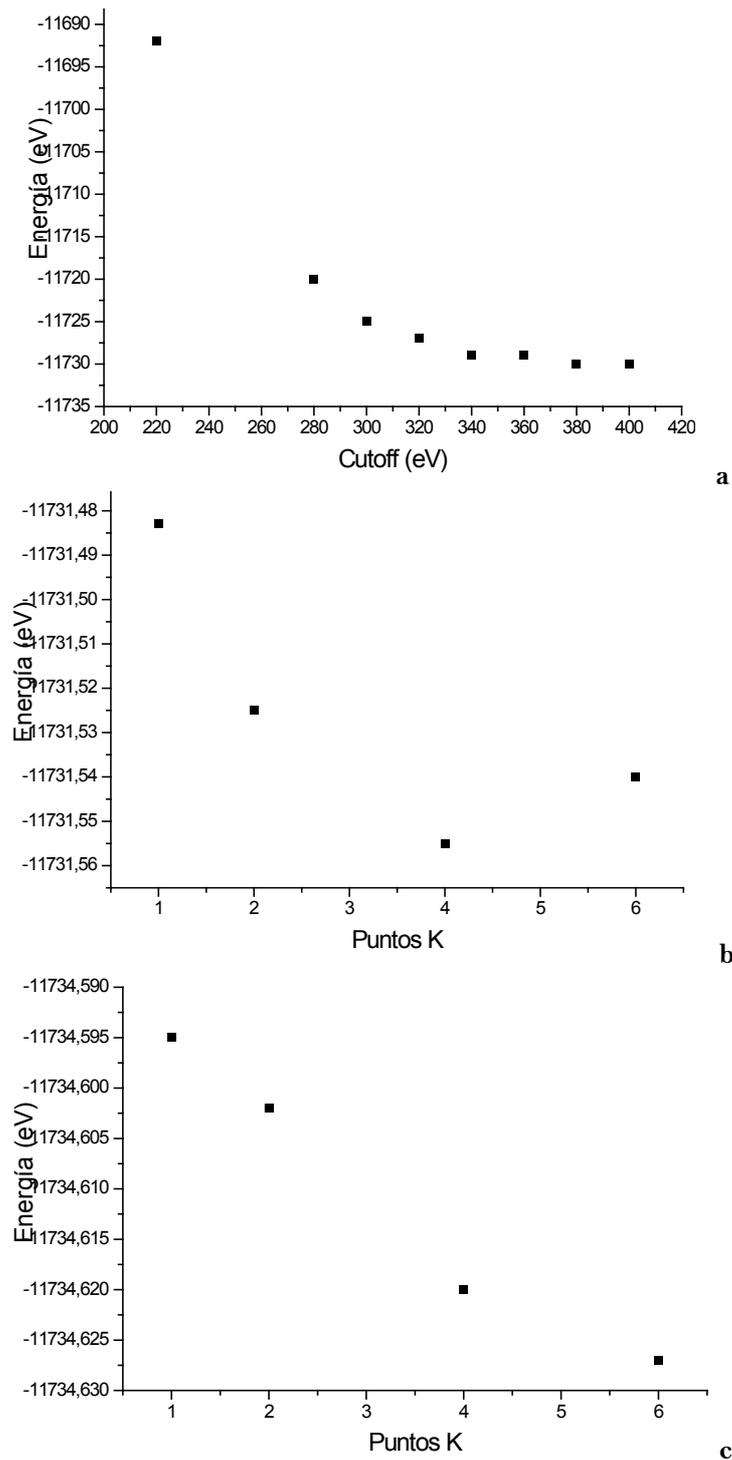


Figura 4.7: Relaciones entre la energía cut-off (eV) con la energía puntual de la celda unidad de la pirofilita (a), con el número de puntos K (b) y energía de optimización de la estructura para 380 eV de cut-off respecto a números de puntos K (c), en CASTEP.

En los cálculos realizados con CPMD, en el punto Γ de la zona de Brillouin y a volumen constante, el funcional empleado fue BLYP, por ser el funcional más usado y testeado en este programa (Kuo *et al.* 2004), y la aproximación del funcional de correlación y cambio fue GGA. Las ondas fueron expandidas a un cut-off de 70 Rydberg, determinado previamente (Figura 4.8a de energía puntual, 4.8b de optimización de la geometría). La masa ficticia de los electrones se estableció en 800 u.a. en base a trabajos previos sobre sistemas similares (Masini & Bernasconi 2002, Churakov 2006). Los electrones de core de todos los átomos del sistema fueron descritos por pseudopotenciales conservadores de la norma Troullier-Martins (Kleinman & Bylander 1982, Troullier & Martins 1991). En las sustituciones isomórficas de Fe^{3+} por Al^{3+} se empleó el mismo nivel de cálculo BLYP-GGA, a un cut-off de 80 Ry, determinado previamente mediante cálculos preliminares (Figura 4.9a de energía puntual, 4.9b de optimización de la geometría), e igualmente a una masa ficticia de 800 u.a. Se emplearon pseudopotenciales conservadores de la norma Troullier-Martins (Kleinman & Bylander 1982, Troullier & Martins 1991) para Si, Al e H, y de tipo ultrasoft (Vanderbilt 1990) para los átomos de Fe y de O.

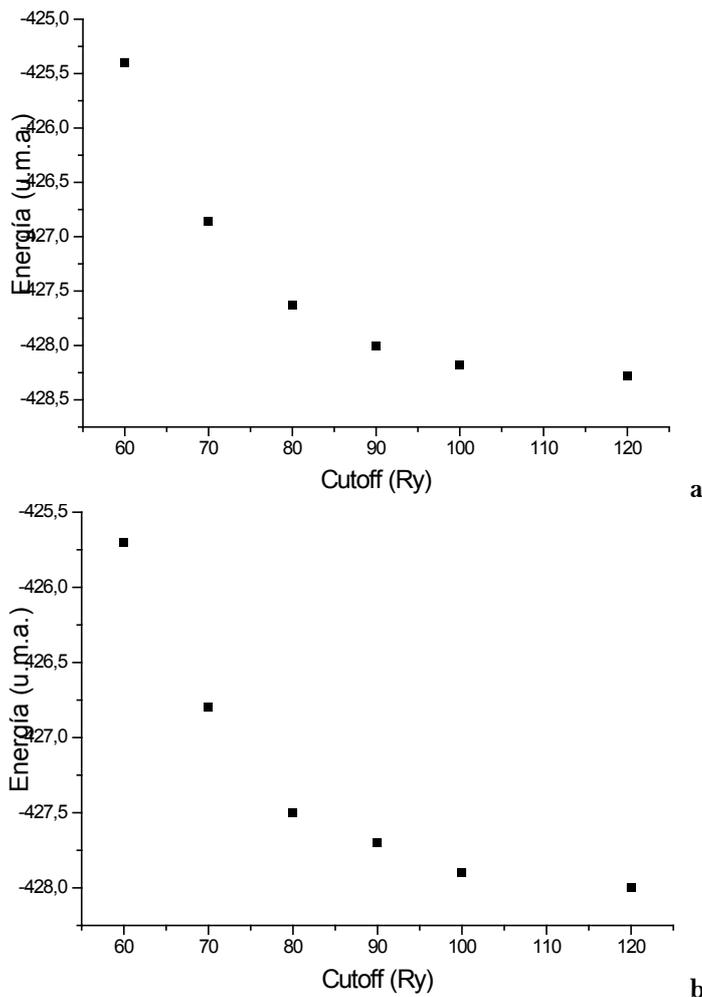


Figura 4.8: Relaciones entre la energía cut-off (Ry) con la energía puntual de la celda unidad de la pirofilita (a), y con la energía de optimización de la geometría (b) en CPMD.

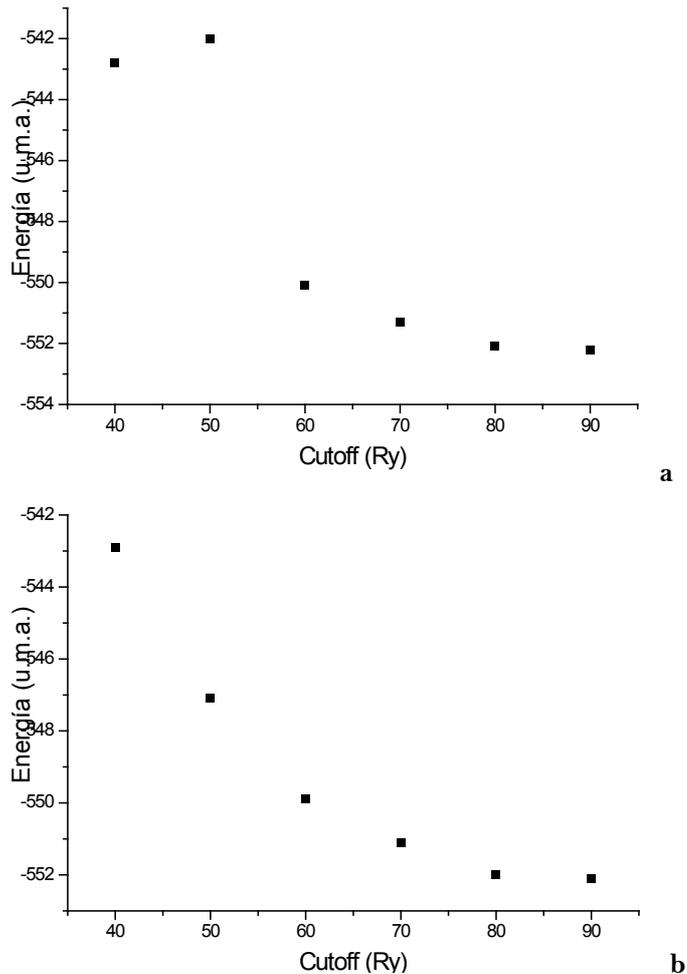


Figura 4.9: Relaciones entre la energía cut-off (Ry) con la energía puntual de la celda unidad de la pirofilita con un Al³⁺ substituido por Fe³⁺ (a) y con la energía de optimización de la geometría (b) en CPMD.

Los caminos de reacción presentados en este trabajo fueron calculados con el método de Car-Parrinello (Car & Parrinello 1985), implementado en el programa CPMD (versión 9.2), y bajo la variante de lagrangiana extendida de *Metadinámica* (Laio & Parrinello 2002, Ianzzi *et al.* 2003). Este método resultó enormemente ventajoso en el trabajo de Churakov *et al.* (2004) sobre el estudio de la reacción de carboxilación y deshidroxilación de la brucita. Tal y como recomiendan estos autores, se usaron isótopos de tritio al objeto de definir mejor el comportamiento de los hidrógenos en la reacción. El algoritmo de Verlet (1967) implementado en el programa, se usó para integrar numéricamente las ecuaciones del movimiento de la dinámica de los núcleos y de los coeficientes de los orbitales. La masa ficticia de la función de onda de los electrones, que permite que la función de onda se adapte instantáneamente al movimiento de los núcleos, de 800 u.a, limita el tamaño de paso de la dinámica molecular a 0.12 fs. Todas las Dinámicas Moleculares (DM) fueron generadas bajo el colectivo NVE (número de partículas, volumen y energía constante).

Las dinámicas moleculares fueron llevadas a cabo a 900 K y a 1500 K con objeto de obtener una representación más completa del intervalo de temperatura (temperatura intermedia y final, respectivamente) en que transcurre la reacción de deshidroxilación.

Para definir los dos posibles mecanismos de reacción en las estrategias de diseño de variables colectivas de metadinámica, se estableció como:

- Mecanismo *CROSS*: la reacción que transcurre entre dos grupos hidroxilo orientados hacia el mismo hueco octaédrico, es decir, cruzando el hueco octaédrico.
- Mecanismo *ON-SITE*: la reacción que transcurre entre dos hidroxilos orientados sobre diferentes huecos y que comparten la misma pareja de cationes octaédricos.

La exploración de la reacción de deshidroxilación se llevó a cabo distinguiendo las siguientes etapas, y cuyas estructuras de partida se exponen en la tabla 4.1.

- Reacción de deshidroxilación a partir de la pirofilita hasta la formación del intermedio semideshidroxilado con una molécula de agua en un hueco tetraédrico.
- Reacción de formación de sucesivas moléculas de agua a partir del intermedio semideshidroxilado obtenido anteriormente, sin agua en el hueco.
- Reacción de migración de la molécula de agua desde los intermedios semideshidroxilados con agua.
- Reacción de rehidroxilación a partir de los intermedios semideshidroxilados con agua.

Todas estas estructuras, tanto la pirofilita como las sucesivas estructuras de intermedios de reacción que se fueron obteniendo, fueron inicialmente equilibradas a ambas temperaturas (900 K y 1500 K) durante 1.2 ps.

Tabla 4.1: Reactivos usados para el estudio de la reacción de deshidroxilación.

| <i>Reacción de estudio</i> | <i>Reactivo empleado</i> |
|---|---|
| Deshidroxilación: pérdida de una molécula de agua (Primer paso) | → Pirofilita: celda unidad, a partir de datos experimentales de Wardle & Brindley (1972). → Pirofilita: supercelda 2x1x1 |
| Deshidroxilación: pérdida de sucesivas moléculas de agua (Segundo paso) | → Derivados semideshidroxilados sin agua: - CROSS - ONSITE |
| Deshidroxilación: migración de la molécula de agua (Último paso) | → Derivados semideshidroxilados con agua: - CROSS - ONSITE → Derivado deshidroxilado con agua. |
| Rehidroxilación | → Derivados semideshidroxilados con agua: - ONSITE - CROSS |

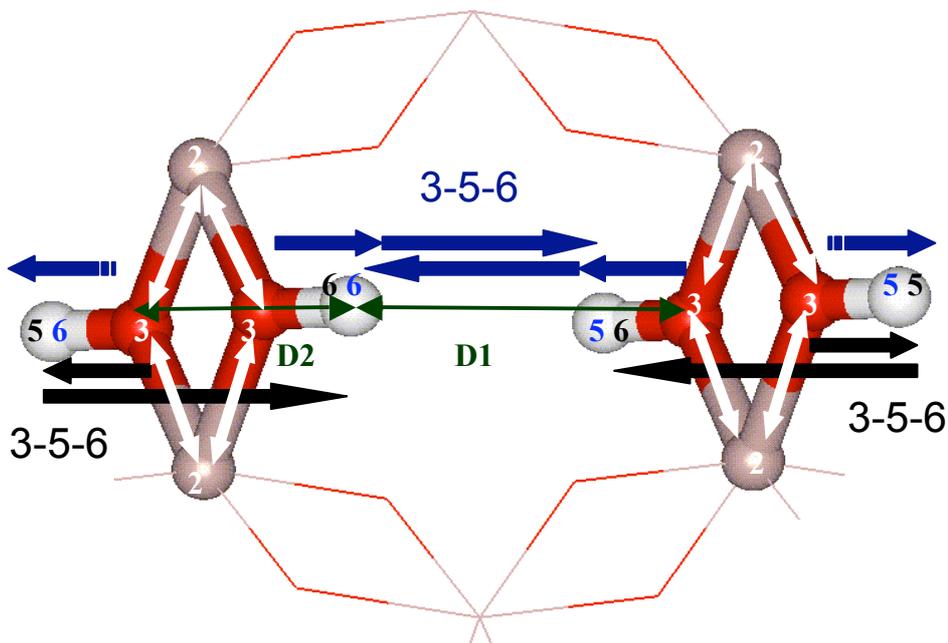
Se plantearon además dos tipos de diseños de variables colectivas (CV) en los cálculos de metadinámica para la exploración de la superficie de energía potencial (SEP): distancias (D) y números de coordinación (CN). Se describen a continuación estas variables colectivas y se ilustran pictóricamente en la Figura 4.10 estos diseños.

⇒ CV de Distancias interatómicas entre átomos de H y de O de los grupos hidroxilo (H...OH), en posición *CROSS* (**D1**) y *ON-SITE* (**D2**) (Figura 4.10) para la exploración de la formación de la molécula de agua. De la misma forma, para explorar el progreso de la reacción de deshidroxilación hacia la formación de sucesivas moléculas de agua a partir del semiderivado deshidroxilado (**D1** y **D2**), la protonación-desprotonación de los oxígenos apicales (**D3** y **D4**, distancias de hidrógeno del grupo hidroxilo a oxígeno apical, y de éste al oxígeno del grupo hidroxilo adyacente), y la migración de la molécula de agua desde el hueco octaédrico hacia el espacio interlaminar (**D5** y **D6**, distancias desde oxígeno de la molécula de agua a oxígeno basal de ambas capas tetraédricas), se estimó a través de este procedimiento la fluctuación de las mencionadas variables colectivas de distancias. Puesto que la fluctuación fue en todas ellas de aproximadamente la misma magnitud, y por tanto, de similar anchura de onda gaussiana, δ_s , bajo las mismas condiciones de altura de onda y factor escalar scf, se aplicó una constante de fuerza (KCV) y de masa (MCV) a la partícula ficticia similar a la anterior.

⇒ CV de Números de Coordinación: Se eligieron como números de coordinación que variaban a lo largo del camino de reacción los conformados por las siguientes agrupaciones de átomos de Al, O e H en “especies” numeradas como “2” (Al), “3” (O de los grupos hidroxilo), “5” y “6” (H de los grupos hidroxilo). En la Figura 4.10 se indican gráficamente las numeraciones de las especies elegidas. Los átomos de hidrógeno fueron distribuidos en las especies “5” ó “6” en función del mecanismo de reacción, *on-site* o *cross*, considerado. La restante distribución de átomos en especies (Si y restantes oxígenos) no se consideró en la estrategia de la exploración de la SEP y únicamente se delimitó a efectos de distinción de las anteriores especies. Así, la conformación de los números de coordinación quedó establecida de la siguiente manera:

- i) Para la reacción de deshidroxilación: **CN1**: Al-O (especies “2” y “3”), **CN2**: H-O-H (especies “3”, “5” y “6”, ordenadas en función del mecanismo considerado), y **CN3**: H-Oxígeno apical (especies “5” y “6” con respecto a la especie del resto de oxígenos distintos a oxígenos de los grupos hidroxilo);
- e ii) Para la reacción de rehidroxilación: **CN4**: Al-OH (especies “2”, “3” y “5”, siendo ésta última la de los hidrógenos de los grupo hidroxilo remanentes), **CN5**: O-H (oxígeno de la molécula de agua con respecto a los cuatro átomos de hidrógeno especies “5” y “6”), **CN3**: H-Oxígeno apical (especies “5” y “6” con respecto a la especie “3” de resto de

oxígenos distintos a oxígenos de los grupos hidroxilo), que coincide con la tercera variable colectiva de la exploración de la reacción de deshidroxilación, y que contempla igualmente la participación de los oxígenos apicales en los mecanismos.



| VARIABLES COLECTIVAS | Átomos | Especies/Distancia | Símbolo |
|----------------------|--|---------------------|---------|
| D1 y D2 | H-O del OH | Hidrógeno a oxígeno | |
| CN1 | Al-O del OH | 2□ - 3□ | |
| CN2 | H-O-H | 3□ - 5□ - 6□ | |
| | Mecanismo <i>on-site</i> Mecanismo <i>cross</i> | 3□ - 5□ - 6□ | |

Figura 4.10: Representación de estrategias de variables colectivas empleadas y mostradas a modo de ejemplo *para la reacción de deshidroxilación*. La capa tetraédrica se ha obviado para mejorar la representación. a) Variables colectivas de distancias; **D1** y **D2**, indicadas mediante flechas de color verde. b) variables colectivas de números de coordinación. Se representan especies de Al (2), O (3) e H (5 y 6) con esferas de color rosa, rojo y blanco, respectivamente. El resto de la capa octaédrica se representa en líneas rosas (Al) y rojas (oxígenos apicales). Las numeraciones indican las especies consideradas en la selección de los siguientes números de coordinación: **CN1** Al-O (especies “2” y “3”, flechas y numeraciones blancas), **CN2** H-O-H (especie “3” y especies de hidrógenos “5” y “6”, diferenciadas en azul para el mecanismo *CROSS* (se contemplan las condiciones periódicas de entorn,) y en negro para el mecanismo *ON-SITE*).

Los índices de números de coordinación empleados se representaron en el programa CPMD mediante las siguientes funciones que definen el rango de variación de la distancia de enlace entre las especies que conforman una coordinación para pasar de reactivo a producto:

TOT_COOR: se expresa como media del número de coordinación de una especie de átomos j

con respecto a otra especie i , según:
$$C_{AB} = \sum_{i=1}^{NA} \frac{1}{NA} \left[\sum_{j=1}^{NB} \frac{1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{AB}} \right)^m}{1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{AB}} \right)^n} \right] \quad (\text{ver ecuación 106}), \text{ donde:}$$

- d_{ij} es la distancia interatómica media en equilibrio. Esta distancia no se especifica, sino que el programa evalúa esta distancia entre los átomos que definen el número de coordinación, en cada paso de metadinámica.

- d_{AB} es la distancia de enlace de referencia de rotura-formación de enlace de los átomos que conforman el número de coordinación. Esta distancia se establece previamente (ver más adelante) y se mantiene constante a lo largo de la metadinámica.

- los parámetros m y n adoptan el valor determinado por Ianuzzi *et al.* (2003) de 6 y 12, respectivamente.

Así, por ejemplo para CN1:
$$C_{Al-O} = \sum_{i=1}^{NAI} \frac{1}{NAI} \left[\sum_{j=1}^{NO} \frac{1 - \left(\frac{d_{Al-O}}{d_{AB}} \right)^6}{1 - \left(\frac{d_{Al-O}}{d_{AB}} \right)^{12}} \right].$$

Esta función se usó para expresar la transición en la coordinación la variable colectiva **CN1** de la especie de átomos de aluminio (especie "2") con respecto a la especie de átomos de oxígenos del grupo hidroxilo (especie "3"). Una variante de esta función, nombrada como **TOT_COOR INDAT**, difiere de la anterior únicamente en la definición de las especies atómicas, donde en primer lugar se indica una de las especies y seguidamente el número de átomos que definen respecto a esta primera una coordinación, y que se listan a continuación. Esta variante se usó por ejemplo para las variables colectivas **CN3** de H-oxígeno apical indicada por la especie de átomos de oxígeno restantes (especie "4") con respecto a los cuatro átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo (especies "5" y "6"), o en su caso, con respecto a los dos átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo en la deshidroxilación del semiderivado deshidroxilado (especie "5"), y que son los que se enumeran.

COOR_RF: número de coordinación de un átomo seleccionado respecto a una especie, según la misma función expresada arriba. Esta expresión se usó para la variable **CN5** (específicamente para la reacción de rehidroxilación), a través de la variante **COOR_RF INDAT** donde se indaga la variación en la coordinación del átomo de oxígeno de la molécula de agua con respecto a los cuatro átomos de hidrógeno (especies "5" y "6").

COOR_CHAIN: media del número de coordinación entre tres especies según:

$$CN = \frac{1}{N_{sp1}} \sum_{i1=1}^{Nap1} \left[\sum_{i2=1}^{Nap2} \left(\frac{1 - \left(\frac{d_{i1i2}}{d_{12}^0} \right)^p}{1 - \left(\frac{d_{i1i2}}{d_{12}^0} \right)^{p+q}} \right) \times \sum_{i3=1}^{Nap3} \frac{1 - \left(\frac{d_{i2i3}}{d_{23}^0} \right)^p}{1 - \left(\frac{d_{i2i3}}{d_{23}^0} \right)^{p+q}} \right],$$

que se empleó para la variable

colectiva **CN2** por combinar la variación en la coordinación de la especie de oxígenos de los grupos hidroxilo (especie “3”) con respecto a las dos especies de átomos de hidrógenos consideradas (especies “5” y “6”), para diferenciar entre sí los dos mecanismos de reacción (*on-site* y *cross*), y para la variable colectiva **CN4** (específicamente para la reacción de rehidroxilación) para detectar la variación en la coordinación de la especie de átomos de aluminio (especie “2”) con respecto a la especie de oxígenos de los grupos hidroxilo remanentes, incluyendo al oxígeno de la molécula de agua (especie “3”) y a la especie de átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo remanentes (especie “5”).

En las tablas 4.2 y 4.3 se resumen las variables colectivas empleadas para la exploración de las reacciones de deshidroxilación y de rehidroxilación, respectivamente (ver también Figura 4.10). En estas tablas se distingue además entre:

- Ambos mecanismos combinados en un mismo cálculo de metadinámica con objeto de obtener el mecanismo más favorable. Esto se planteó porque en la DM se observó que ambos mecanismos parecían competir uno por el otro, es decir, no existían diferencias significativas entre las distancias O–H. Ejemplo: D1 y D2, CN1 y CN2 sin separación de especies de hidrógenos en función del mecanismo.
- Mecanismos separados en distintos cálculos de metadinámica con diseños de números de coordinación diferentes en cuanto a los hidrógenos de los hidroxilos que forman la molécula de agua, para dirigir la reacción hacia uno u otro mecanismo (*cross* y *on-site*). Ejemplo: CN1, CN2_cross, CN3 ó CN1, CN2_on-site, CN3.
- Mecanismos simultáneos, separados en distintos cálculos de metadinámica con posibilidad de reaccionar simultáneamente y con objeto de evaluar el carácter concertado de la reacción en ambos mecanismos.
 Ejemplo distancias: D1 y D1 (*cross*) ó D2 y D2 (*on-site*).
 Ejemplo números de coordinación: El diseño del mecanismo *cross* de tres CV fue ampliado en una supercelda 2x1x1 (CN1, CN2_cross, CN3).
- Mecanismos de deshidroxilación consecutiva, o progreso de la reacción, a partir de los semiderivados *on-site* y *cross* generados previamente. Ejemplo: D1 ó D2 y CN3.

- Mecanismos de verificación de participación de los oxígenos apicales en los mecanismos de reacción. Ejemplo: D4 y CN3, supercelda 2x1x1 con CN1, CN2_cross y CN3 (a su vez para examinar el carácter concertado de la reacción).
- Mecanismos de la reacción de rehidroxilación a partir de los semiderivados deshidroxilados provenientes del mecanismo de reacción *on-site* o *cross*. Ejemplo: CN4, CN5 y CN3.
- Mecanismos de migración de la molécula de agua desde el hueco octaédrico hacia fuera y a lo largo del espacio interlaminar. Ejemplo: D5 y D6.

A través de una metadinámica inicial a potencial $V(t,s)$ igual a cero (sin adición de ondas gaussianas, Figura 4.11) se pudo estimar una fluctuación de estas variables colectivas de distancias entre 3 - 6 Å (S , tamaño del sistema) por lo que se eligió una anchura de onda, ds , entre 0.2 - 0.4 Å (ds ha de ser aproximadamente 1/20 - 1/10 del tamaño del sistema S , ver capítulo 3) de la fluctuación de la variable colectiva a potencial cero, según Laio *et al.* 2004, ver ecuación 107 de capítulo 3), para un factor escalar de una unidad (scf). La separación adiabática de la partícula ficticia se mantuvo con una constante de fuerza de 251 kcal/mol \times Å (KCV) y una masa de 6275.1 kcal/mol \times Å (MCV), aproximadamente (ver ecuación 105 de capítulo 3).

Para los dos mecanismos *cross* y *on-site*, los parámetros m y n fueron 6 y 12, respectivamente y $d_{AB} = 2.3$ Å para Al-O (CN1 y CN4) y 1.9 Å para O-H (CN2, CN3 y CN5). Este parámetro de distancia interatómica d_{AB} (formación y rotura de enlace) se evaluó a lo largo de la simulación de dinámica molecular en equilibrio y se especifica para cada una de las especies que definen el número de coordinación de la variable colectiva (Figura 4.12), según las ecuaciones descritas anteriormente. El tamaño del sistema para la coordinación Al-O era de alrededor $S = 0.3$ y $ds = 0.03$, para H₂O $S = 0.1$ y $ds = 0.01$, y para H-Oxígeno apical fue igualmente de $S = 0.1$ y $ds = 0.01$, parámetros que se determinaron previamente a potencial $V(t,s)$ nulo (metadinámica sin adición de ondas gaussianas, Figura 4.13), y teniendo en cuenta entre un 1/20 - 1/10 de la fluctuación de S (ver capítulo 3) para fijar ds según lo estipulado por Laio *et al.* (2004). Se aplicó una fuerza media de 4392.6 kcal/mol (KCV) y una masa media de 47063.2 kcal/mol (MCV) aproximadamente (ver ecuación 105 de capítulo 3).

Tabla 4.2: Diseño de variables colectivas (CV) empleadas en la metadinámica para la reacción de deshidroxilación a 900 K y a 1500 K (ver Figura 4.10).

| <i>Primer paso: formación de una molécula de agua.</i> | | |
|---|---|--|
| CV | Mecanismo CROSS | Mecanismo ON-SITE |
| Distancias | <i>Estrategia combinada</i> D1: distancia entre oxígenos de grupos –OH orientados al mismo hueco D2: distancia entre oxígenos de grupos –OH contiguos compartiendo el mismo par de cationes. | |
| | <i>Estrategia de reacción simultánea</i> D1 D1 | <i>Estrategia de reacción simultánea</i> D2 D2 |
| Números de coordinación | <i>Estrategia combinada</i> CN1: Al-O(OH) (especies “2” y “3”) CN2: O-H (especies “3”, “5” y “6”) formación de H ₂ O sin distinción de especies para mecanismo <i>cross</i> u <i>on-site</i> . | |
| | <i>Estrategia separada con 2 CV</i> CN1 CN2_{cross}: formación H ₂ O (especies “3”, “5” y “6”, indicadas en color azul en la Figura 4.10) | <i>Estrategia separada con 2 CV</i> CN1 CN2_{on-site}: formación H ₂ O (especies “3”, “5” y “6” indicadas en color negro en la Figura 4.10) |
| | <i>Estrategia separada con 3 CV</i> CN1 CN2_{cross} CN3: H-Oxígeno apical (especies 5 y 6, indicadas por INDAT, respecto a especie “4” de resto de oxígenos) | <i>Estrategia separada con 3 CV</i> CN1 CN2_{on-site} CN3: H-Oxígeno apical (especies 5 y 6, indicadas por INDAT, respecto a especie “4” de resto de oxígenos) |
| Distancias y números de coordinación | <i>Protonación del oxígeno apical desde grupo hidroxilo</i> D3: distancia del hidrógeno del –OH al oxígeno apical CN3 | |
| | <i>Desprotonación del oxígeno apical hacia el grupo –OH para formar agua</i> D4: distancia del –H del oxígeno apical al grupo –OH adyacente CN3 | |
| <i>Segundo paso: formación de la segunda molécula de agua.²</i> | | |
| CV | Semideshidroxilado CROSS | Semideshidroxilado ON-SITE |
| Distancias y números de coordinación | D1 CN3 | D2 CN3 |
| <i>Tercer paso: migración de la molécula de agua.</i> | | |
| CV | Semideshidroxilados CROSS y ON-SITE, Deshidroxilado con agua | |
| Distancias | D5: distancia de oxígeno del agua a oxígeno basal de la capa tetraédrica superior D6: distancia de oxígeno del agua a oxígeno basal de la capa tetraédrica inferior | |

² Se ensayaron previamente las mismas variables colectivas de números de coordinación CN1, CN2 y CN3 empleadas en la exploración del primer paso de reacción (formación de la primera molécula de agua) pero dada la factibilidad de reacción entre los dos únicos grupos hidroxilo libres, se prefirió definir este mecanismo de reacción mediante distancias como variables colectivas (para una estimación precisa de la energía libre) y mediante la variable colectiva CN3 (para considerar la posible implicación de los oxígenos apicales en los mecanismos de reacción).

Tabla 4.3: Diseño de variables colectivas (CV) empleadas en la metadinámica para la reacción de rehidroxilación a 900 K y a 1500 K (ver Figura 4.10).

| CV | Semiderivado ON-SITE y Semiderivado CROSS |
|-------------------------|--|
| Distancias | <i>Prolongación de la metadinámica de la reacción de deshidroxilación</i> D1 D2 |
| Números de coordinación | <i>Estrategia separada con 2 CV</i> CN4: Al-OH (especies 2, 3 y 5, siendo esta última la especie que agrupa a los hidrógenos del grupo hidroxilo remanentes) CN5: oxígeno O* de la molécula de agua respecto a todos los hidrógenos agrupados en especies “5” y “6”. |
| | <i>Estrategia separada con 3 CV</i> CN4 CN5 CN3 |

Nota: se consideró la molécula de agua formada por una misma especie de hidrógenos “6”, y los hidrógenos de los hidroxilos remanentes se agruparon en la especie “5”. Así, en la coordinación Al-OH se distinguieron estos hidrógenos de los grupos hidroxilo de los hidrógenos de la molécula de agua.

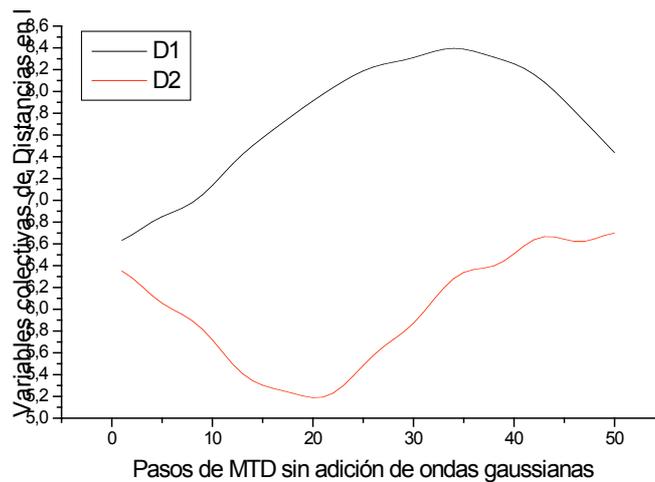


Figura 4.11: Variación de la primera variable colectiva D1 (línea negra) y de la segunda D2 (línea roja) entre aproximadamente 8.4 y 6.6 Bohr (4.4 Å a 3.4 Å) para D1 y entre 6.6 y 5.2 Bohr (4.4 Å a 2.7 Å) para D2, lo que a su vez define el tamaño (S) del sistema a explorar.

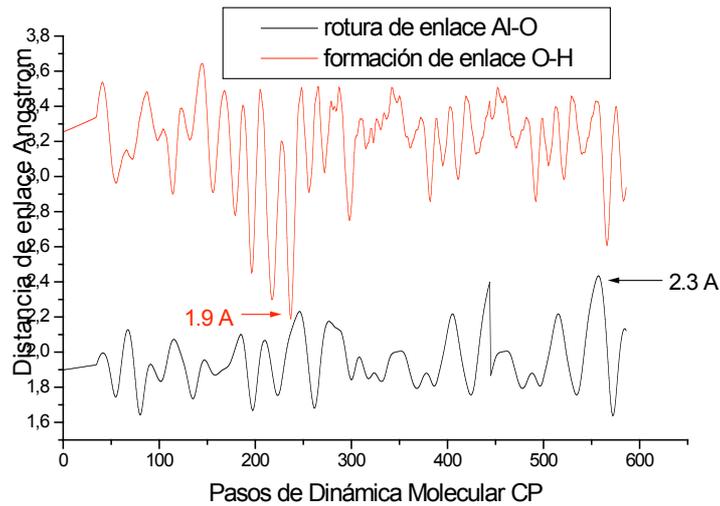


Figura 4.12: Determinación aproximada de d_{AB} distancia interatómica de formación y rotura de enlace en Angstrom para la variación en la coordinación de Al-O (rotura de enlace, línea negra) para CN1 y CN4, y de O-H (formación de enlace, línea roja) para CN2, CN3 y CN5, a través de una Dinámica Molecular CP a 1500 K en la pirofilita.

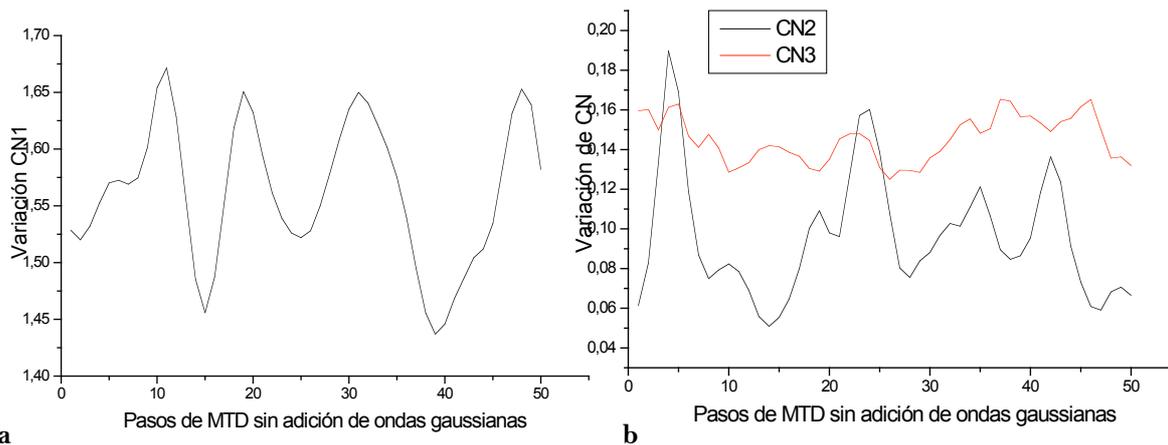


Figura 4.13: Variación de las variables colectivas de números de coordinación CN1 (a) que varía de aproximadamente 1.67 a 1.42 (diferencia de 0.2 a 0.3), CN2 (b, línea negra) que varía de 0.18 a 0.06 (diferencia de 0.1), y CN3 (b, línea roja) que varía de 0.17 a 0.12 (diferencia de 0.03 a 0.1), para definir el tamaño (S) del sistema a explorar.

El modo de ejecutar las variables de metadinámica en el programa CPMD se realiza tal y como se expone a continuación en un fragmento de un fichero de un cálculo de metadinámica (Figura 4.14).

Figura 4.14: Fragmento de un fichero de *input* de un cálculo de metadinámica (indicado en **negrita** y explicado en *cursiva*) en el programa CPMD.

```

&CPMD
MOLECULAR DYNAMICS
RESTART COORDINATES WAVEFUNCTION GEOFILE VELOCITIES LATEST ACCUMULATORS
quench bo
MAXSTEP
30000
EMASS
800.
TIMESTEP
5.
TEMPCONTROL IONS
900. 90.
&END

&ATOMS (listado de átomos separados en especies)
*Si_MT_BLYP.psp KLEINMAN-BYLANDER
  LMAX=D
  8
    7.175224381664      1.563641503112      4.895439308818
    2.117752739345      9.949931071576      4.268212622215
    6.969872752548      7.115241026699      4.251913886541
    2.660787631331      15.370581920150     4.586062867274
    4.484321443698      1.034516522833     -5.761178096583
    8.901783629765      9.805828021570     -6.021617993499
    3.915934092149      12.573703576869    -5.668373345405
    9.289816543995      4.165051704015     -5.963537637201
*AL_MT_BLYP KLEINMAN-BYLANDER
  LMAX=D LOC=S
  4
    5.105884055893      4.314098409968     -0.765964433383
.
.
META DYNAMICS COLLECTIVE VARIABLE

DEFINE VARIABLES
3 variables colectivas de números coordinación; se listan a continuación
TOT_COOR 2 3 especies 6 6 m y n 4.35 distancia interatómica SCF factor escalar, 0.03 ds (anchura) en
función del tamaño del sistema S, 4.0 MCV 0.40 KCV constante de masa y de fuerza de unión de la
partícula a la onda
COOR_CHAIN 5 3 6      6 6 3.78 3.78 SCF 0.01 MCV 4.0 KCV 0.40
TOT_COOR INDAT 3 4 6 6 3.78      SCF 0.02 MCV 4.0 KCV 0.40
40 39 38 37
END DEFINE

METASTEPNUM
10000
HILLS SPHERE = 1.0 0.002 valor del factor escalar SCF X height (altura en hartrees)
MAXKINEN
0.06 energía cinética de los electrones
LAGRANGE TEMPERATURE
900.00 temperatura del termostato que ha de coincidir con la de DM
MINSTEPNUM INTERMETA
80 adición de una onda gaussiana; paso de metadinámica tras dinámica molecular V(t,s)
MOVEMENT CHECK
0.0001 límite de la distancia de unión entre dos ondas que delimita la adición de una nueva onda
METASTORE
20 1 100 generación de la información de RESTART cada 20 pasos
END METADYNAMICS
    
```

Las variaciones en las variables colectivas a lo largo del camino de reacción (de reactivo a producto) que justifican su elección, se resumen en la tabla 4.4. Con objeto de aclarar esta noción, se muestran gráficamente en las Figuras 4.15 (deshidroxilación) y 4.16 (rehidroxilación) estas variaciones desde el estado de reactivo (a), pasando por un intermedio de reacción (b), y finalmente hasta el producto (c). En estas figuras se indican mediante numeraciones en color, el

número de coordinaciones de cada agrupación de especies (numerador en la tabla 4.4), sin dividir por el número de átomos de la especie que condiciona la variación (denominador en la tabla 4.4). En conjunto, la variación completa del número de coordinación a lo largo del camino de reacción es el que se indica en números en negrita en la tabla 4.4. Cabe destacar, que esta variación no es estrictamente exacta, sino más bien aproximada puesto que depende de la elección de la distancia interatómica entre las especies de átomos que definen el número de coordinación (ver ecuación 106).

Tabla 4.4: Variación de los números de coordinación (CN).

| Variación de variable colectiva | |
|---------------------------------|--|
| CN para deshidroxilación | Reactivo → Producto + H-O-H |
| Al-O(OH) | $8\text{Al-O}/4\text{Al} = \mathbf{2} \rightarrow 6\text{Al-O}/4\text{Al} = \mathbf{1.5}$ |
| Formación H-O-H | $0\text{H-O-H}/4\text{OH} = \mathbf{0} \rightarrow 2\text{H-O-H}/4\text{OH} = \mathbf{0.5}$ |
| H-Oxígeno apical | $0\text{O}_x\text{-H}/4\text{H} = \mathbf{0} \rightarrow 1\text{O}_x\text{-H}/4\text{H} = \mathbf{0.25} \rightarrow 0\text{O}_x\text{-H}/4\text{H} = \mathbf{0}$ |
| CN para rehidroxilación | Producto + H-O-H → Reactivo |
| Al-OH | $4\text{Al-OH}/4\text{Al} = \mathbf{1} \rightarrow 8\text{Al-OH}/4\text{Al} = \mathbf{2}$ |
| O*(H ₂ O)-H | $2\text{O}^*\text{-H}/1\text{O}^* = \mathbf{2} \rightarrow 1\text{O}^*\text{-H}/1\text{O}^* = \mathbf{1}$ |
| H-Oxígeno apical | $0\text{O}_x\text{-H}/4\text{H} = \mathbf{0} \rightarrow 1\text{O}_x\text{-H}/4\text{H} = \mathbf{0.25} \rightarrow 0\text{O}_x\text{-H}/4\text{H} = \mathbf{0}$ |

Las ondas añadidas en la metadinámica fueron de tipo esféricas de una altura de aproximadamente 1.25 kcal/mol (define la precisión del cálculo; 0.002 hartrees). En general, las ondas gaussianas fueron añadidas al potencial histórico dependiente $V(t,s)$ cada 10 fs (aproximadamente cada 80 pasos de Dinámica Molecular de 0.12 fs de tamaño de paso, se introdujo una onda gaussiana). Cuando se emplearon números de coordinación como variables colectivas, según las expresiones derivadas por Laio *et al.* (2004), se añadió aproximadamente un volumen de ondas gaussianas de $1.1295 \cdot 10^{-3}$, un total de 8499,3 ondas gaussianas, el tiempo de cálculo computacional fue de 679946.88 fs y el error (w/T) de 1.25 kcal/mol aproximadamente (ver ecuación 109), siendo este valor prácticamente similar en todos los cálculos teniendo en cuenta que la altura de la onda (1.25 kcal/mol) se mantuvo siempre constante, y que la adición de ondas se efectuó con una frecuencia en torno a 10 fs. Estos valores son por tanto aproximados y suponen una media de las condiciones de cálculo de metadinámica elegidas. Una descripción más completa de los tamaños de las ondas gaussianas añadidas, así como de las condiciones de cálculo empleadas en las exploraciones de los mecanismos de reacción, se muestra en las tablas 4.5 y 4.6. También se estimó la corrección de la energía en el punto cero ZPE a través del análisis vibracional de la pirofilita, siendo ésta prácticamente despreciable y del orden de $6.12 \cdot 10^{-4}$ u.a. Dada la baja magnitud de estos valores de error y de las correcciones de la energía, no se incidirá en ellos en el capítulo de resultados y conclusiones, si bien, se mencionan en este apartado para su consideración.

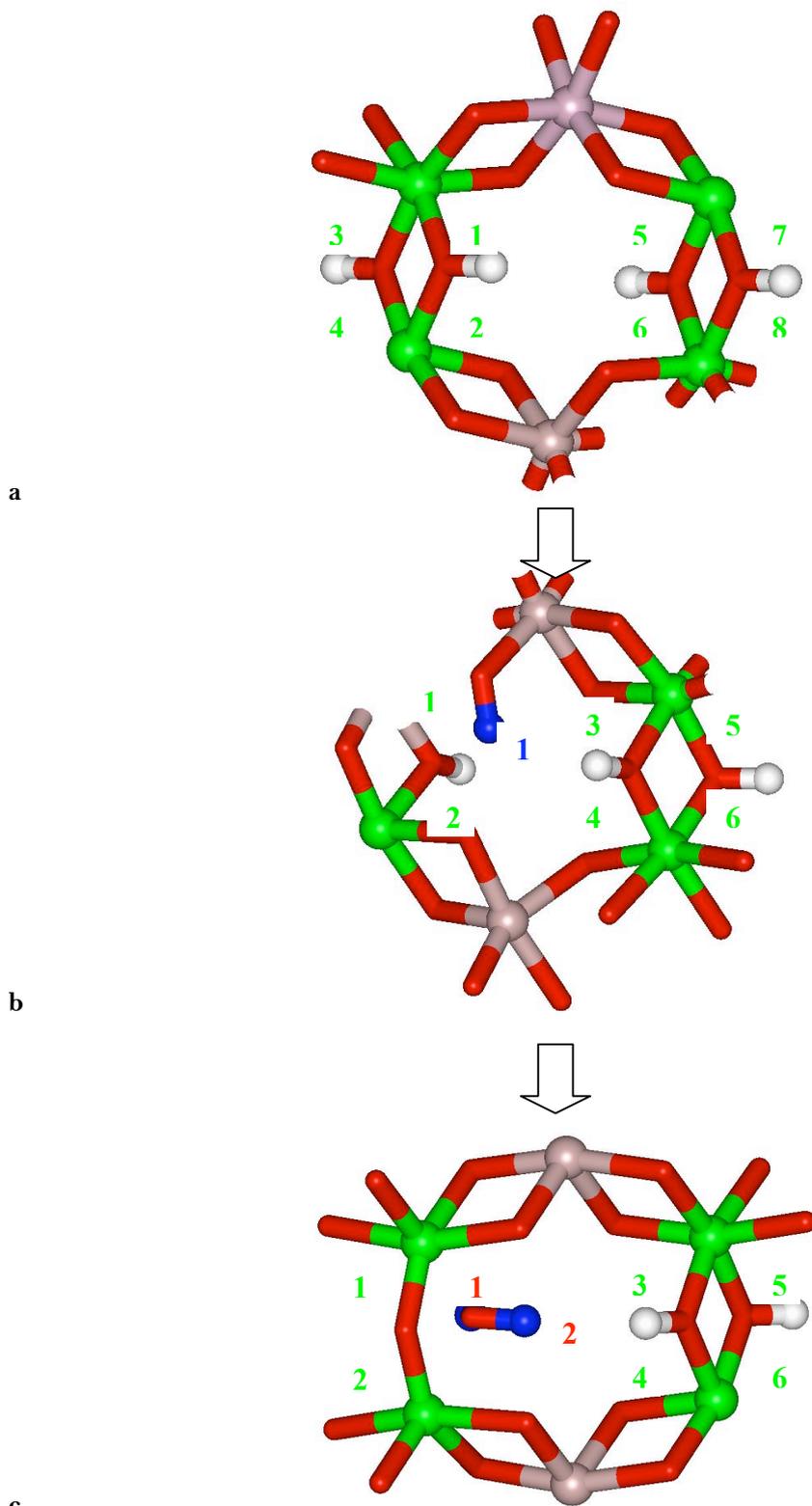


Figura 4.15: Variación de las coordinaciones en la exploración de la reacción de deshidroxilación desde el estado inicial (pirofilita, a), pasando por el intermedio de oxígeno apical protonado (esfera de color azul, b), hasta el producto semideshidroxilado (molécula de agua con dos hidrógenos representados por esferas de color azul, c). Se indican las numeraciones de las variaciones de la coordinación **Al-O** en color verde (CN1), las de **H-O-H** en color rojo (CN2), y la **H-Oxígeno** apical en color azul (CN3).

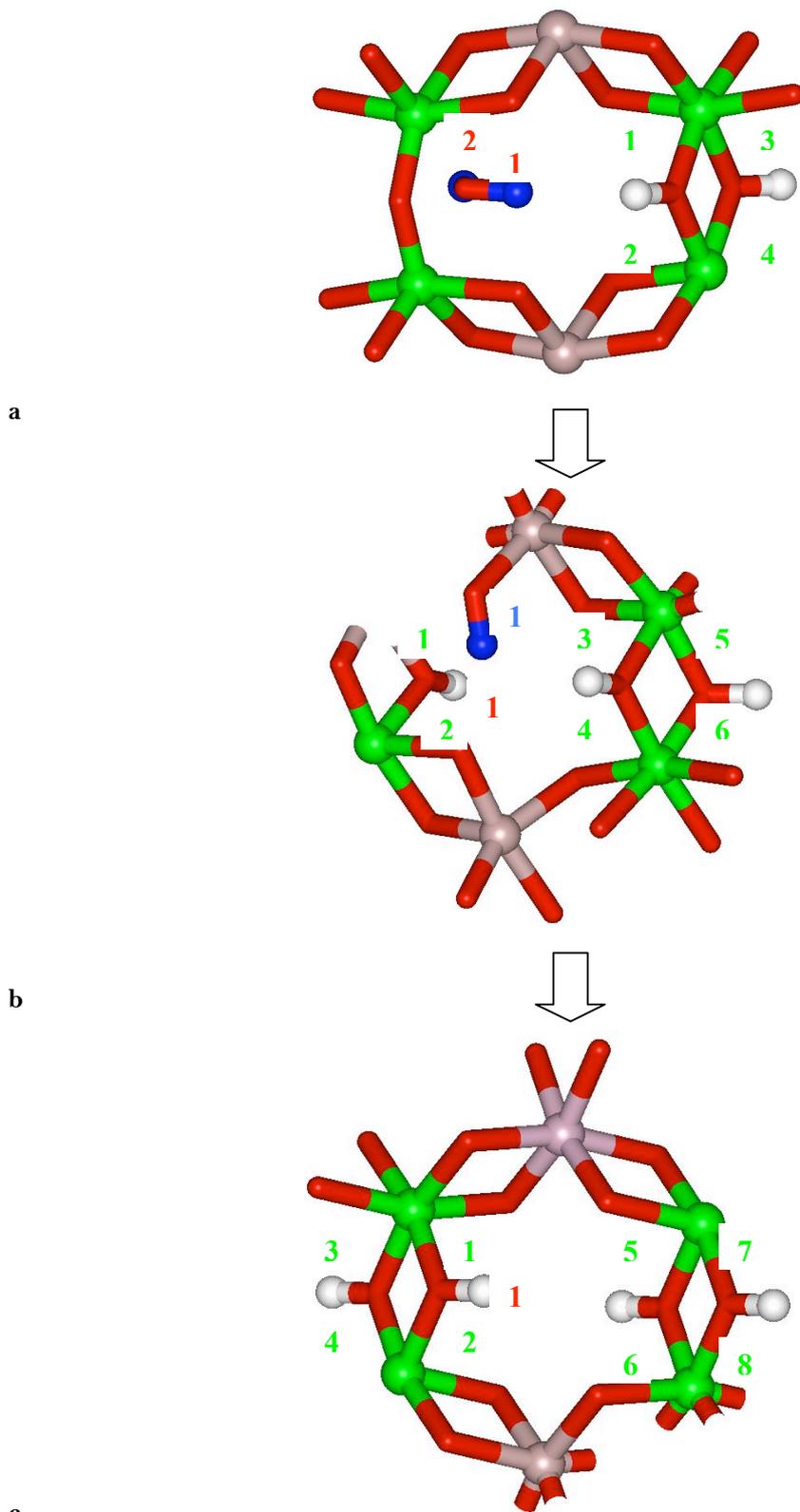


Figura 4.16: Variación de las coordinaciones en la exploración de la reacción de rehidroxilación desde el estado inicial de producto semideshidroxilado (molécula de agua con dos hidrógenos representados por esferas de color azul, a), pasando por el intermedio de oxígeno apical protonado (esfera de color azul, b), hasta el estado inicial (pirofilita, c). Se indican las numeraciones de las variaciones de la coordinación Al-OH en color verde, las de O*-H en color rojo, y la H-Oxígeno apical en color azul.

Tabla 4.5: Parámetros medios introducidos de d_{AB} (distancia interatómica, Angstrom), w (altura, hartrees), dS (anchura), T [$V(t,s)$, fs], Scf (factor escalar), MCV y KCV (kcal/mol·Å en CV=Distancias; kcal/mol en CV=CN) en los cálculos de metadinámica a 900 K para cada variable colectiva.

Tamaño de la onda (volumen) = weight*height; weight=dS*Scf

| <i>Reacción de deshidroxilación</i> | | | | | | | |
|---|------------|-------|------|-----|-------|---------|---------|
| Variable colectiva | d_{AB} | w | dS | T | Scf | MCV | KCV |
| Deshidroxilación pirofilita: Distancias | | | | | | | |
| D1 (<i>on-site</i>) | - | 0.002 | 0.4 | 12 | 1.0 | 6275.1 | 251 |
| D2 (<i>cross</i>) | - | | 0.4 | | 1.0 | | |
| Deshidroxilación pirofilita: CN | | | | | | | |
| CN1: Al-O | 2.302 | 0.002 | 0.04 | 10 | 1.0 | 37650.6 | 12550.2 |
| | | | 0.03 | 10 | 1.0 | 37650.6 | 12550.2 |
| CN2: O-H | 1.801 | 0.002 | 0.02 | 10 | 1.0 | 47063.2 | 37650.6 |
| CN2: H-O-H | | | | | | | |
| Cross | 1.801 | 0.002 | 0.03 | 10 | 1.0 | 47063.2 | 37650.6 |
| On-site | 1.801 | 0.002 | 0.02 | 10 | 1.0 | | |
| CN3: H-Oxígeno apical | 1.801 | 0.002 | 0.01 | 10 | 1.0 | 47063.2 | 37650.6 |
| Deshidroxilación del semiderivado: | | | | | | | |
| D1 (<i>on-site</i>) | - | 0.002 | 0.3 | 10 | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| CN3 | 1.801 | | 0.04 | | | 56475.9 | 50200.8 |
| D2 (<i>cross</i>) | - | 0.002 | 0.3 | 10 | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| DN3 | 1.801 | | 0.03 | | | 43925.7 | 31375.5 |
| Migración del agua: Semiderivado <i>on-site</i> | | | | | | | |
| D5 | - | 0.002 | 0.2 | 12 | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| D6 | - | | 0.1 | | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| Semiderivado <i>cross</i> | | | | | | | |
| D5 | - | 0.002 | 0.7 | 6 | 1.0 | 25100.4 | 12550.2 |
| D6 | - | | 0.7 | | 1.0 | 25100.4 | 12550.2 |
| Deshidroxilado-agua | | | | | | | |
| D5 | - | 0.002 | 0.3 | 10 | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| D6 | - | | 0.3 | | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| <i>Reacción de rehidroxilación</i> | | | | | | | |
| Variable colectiva | d_{AB} | w | dS | T | Scf | MCV | KCV |
| <i>A partir del intermedio semideshidroxilado <i>on-site</i> y <i>cross</i></i> | | | | | | | |
| CN4 | 1.801/2.31 | 0.002 | 0.02 | 10 | 1.0 | 25100.4 | 5020.1 |
| | 1.801/2.31 | | | | | 31375.5 | 6275.1 |
| CN5 | 1.801 | 0.002 | 0.01 | 10 | 1.0 | 31375.5 | 6275.1 |
| | 1.801 | | 0.01 | | | 31375.5 | 6275.1 |
| CN3 | 1.801 | 0.002 | 0.01 | 10 | 1.0 | 31375.5 | 6275.1 |

Tabla 4.6: Parámetros medios introducidos de d_{AB} (distancia interatómica, Angstrom), w (altura, hartrees), dS (anchura), T [$V(t,s)$, fs], Scf (factor escalar), MCV y KCV (kcal/mol·Å en $CV=Distancias$; kcal/mol en $CV=CN$) en los cálculos de metadinámica a 900 K para cada variable colectiva.

Tamaño de la onda (volumen) = $weight*height$; $weight=dS*Scf$

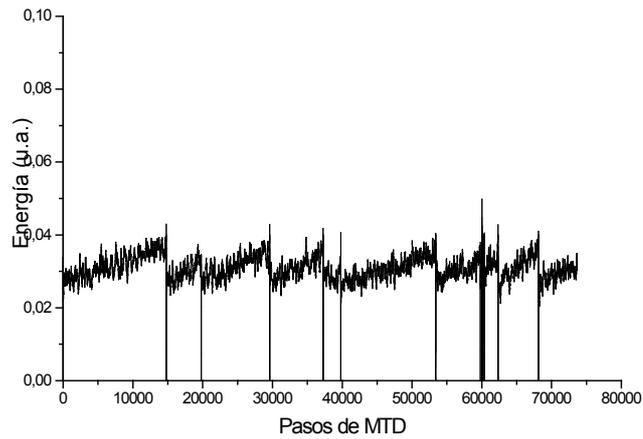
| <i>Reacción de deshidroxilación</i> | | | | | | | |
|---|------------|-------|------|-----|-------|---------|---------|
| Variable colectiva | d_{AB} | w | dS | T | Scf | MCV | KCV |
| Deshidroxilación pirofilita: Distancias | | | | | | | |
| D1 (<i>on-site</i>) | - | 0.002 | 0.4 | 10 | 1.0 | 6275.1 | 251 |
| D2 (<i>cross</i>) | - | | 0.4 | | 1.0 | | |
| Deshidroxilación pirofilita: CN | | | | | | | |
| CN1: Al-O | 2.31 | 0.002 | 0.04 | 10 | 1.0 | 37650.6 | 6275.1 |
| | 2.31 | 0.002 | 0.03 | 10 | 1.0 | 37650.6 | 6275.1 |
| CN2: O-H | 1.801 | 0.002 | 0.03 | 10 | 1.0 | 47063.2 | 37650.6 |
| CN2: H-O-H | | | | | | | |
| Cross | 1.801 | 0.002 | 0.03 | 10 | 1.0 | 47063.2 | 37650.6 |
| On-site | 1.801 | 0.002 | 0.02 | 10 | 1.0 | 47063.2 | 37650.6 |
| CN3: H-Oxígeno apical | 1.801 | 0.002 | 0.01 | 10 | 1.0 | 47063.2 | 37650.6 |
| Deshidroxilación del semiderivado: | | | | | | | |
| D1 (<i>on-site</i>) | - | 0.002 | 0.3 | 10 | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| CN3 | 1.801 | | 0.04 | | 1.0 | 56475.9 | 50200.8 |
| D2 (<i>cross</i>) | - | 0.002 | 0.3 | 10 | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| DN3 | 1.801 | | 0.03 | | 1.0 | 43925.7 | 31375.5 |
| Migración del agua: Semiderivado <i>on-site</i> | | | | | | | |
| D5 | - | 0.002 | 0.3 | 12 | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| D6 | - | | 0.2 | | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| Semiderivado <i>cross</i> | | | | | | | |
| D5 | - | 0.002 | 0.7 | 6 | 1.0 | 25100.4 | 12550.2 |
| D6 | - | | 0.7 | | 1.0 | 25100.4 | 12550.2 |
| Deshidroxilado-agua | | | | | | | |
| D5 | - | 0.002 | 0.3 | 12 | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| D6 | - | | 0.3 | | 1.0 | 18825.3 | 6275.1 |
| <i>Reacción de rehidroxilación</i> | | | | | | | |
| Variable colectiva | d_{AB} | w | dS | T | Scf | MCV | KCV |
| <i>A partir del intermedio semideshidroxilado <i>on-site</i> y <i>cross</i></i> | | | | | | | |
| CN4 | 1.801/2.31 | 0.002 | 0.03 | 10 | 1.0 | 25100.4 | 5020.1 |
| | 1.801/2.31 | | 0.05 | | | 37650.6 | 18825.3 |
| CN5 | 1.801 | 0.002 | 0.02 | 10 | 1.0 | 37650.6 | 6275.1 |
| | 1.801 | | 0.02 | | | 37650.6 | 18825.3 |
| CN3 | 1.801 | 0.002 | 0.02 | 10 | 1.0 | 25100.4 | 6275.1 |

Por otro lado, se vigilaron las energías (energía cinética de los electrones y energía de Kohn-Sham), temperaturas, desplazamiento de los iones, las trayectorias y la evolución de las

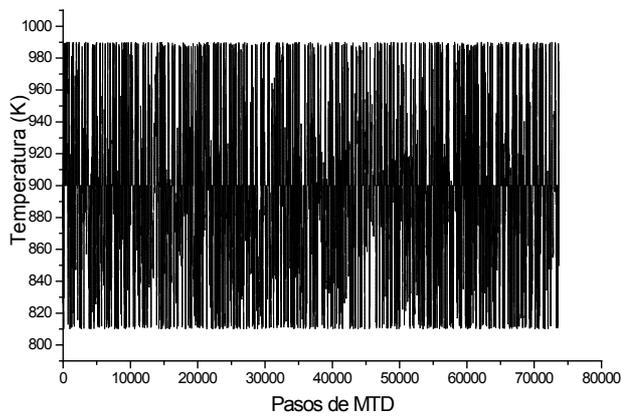
variables colectivas con respecto a los pasos de simulación. La información analizada en los ficheros respectivos se resume en la siguiente tabla (Tabla 4.7). Así, en el análisis de resultados, se evaluó gráficamente la evolución de estas variables durante el tiempo de la simulación (en la Figura 4.17 se ilustra un ejemplo). Así mismo se observó la adecuación del seguimiento de la partícula a la onda gaussiana a lo largo de la simulación de la metadinámica. Las trayectorias generadas fueron examinadas con el programa de visualización VMD (Humphrey *et al.* 1996). La Dinámica Molecular aplicada a modelos de minerales de arcilla (Teppen *et al.* 1997) permite además analizar la evolución de distancias de enlace O-H con respecto al tiempo de simulación, así como funciones de distribución radial de determinadas distancias interatómicas.

Tabla 4.7: Ficheros de resultados de salida de Dinámica Molecular y de Metadinámica que se analizan gráfica y visualmente en cada uno de los cálculos.

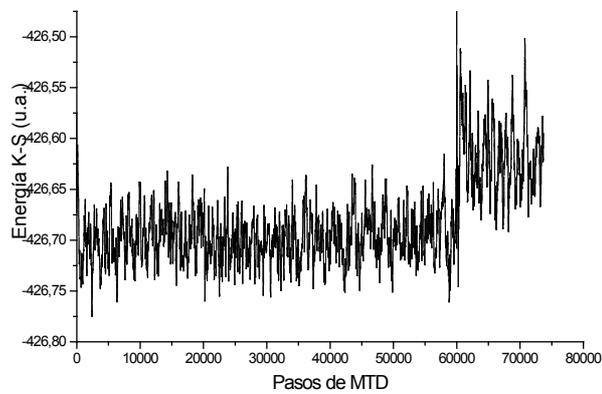
| <i>Fichero</i> | <i>Contenido</i> |
|----------------|--|
| ENERGIES | Contiene las siguientes columnas: EKINC: energía cinética ficticia de los electrones en unidades atómicas. Este parámetro debe oscilar sin incrementarse durante la simulación. TEMPP: temperatura de los iones obtenida a partir de la energía cinética de los mismos. EKS: energía de Kohn-Sham (equivalente a la energía potencial de una Dinámica Molecular clásica). ECLASSIC: energía de Kohn-Sham más la energía cinética de los iones. EHAM: energía clásica más energía cinética ficticia de los electrones. Esta energía se conserva, puede oscilar pero no puede aumentar. DIS: desplazamiento medio de los iones con respecto a las posiciones iniciales. Proporciona información sobre la difusión. |
| TRAJECTORY | Coordenadas y velocidades |
| istvar_mtd | La primera columna corresponde a $S_a(...)$ y las siguientes a las diferencias $S_{a(...)-s_a}$ (ver ecuación 105 de capítulo 3). |
| colvar_mtd | La primera columna corresponde a s_a , seguido del factor escalar scf_a |
| parvar_mtd | Desplazamiento total en el espacio de variables colectivas, anchura y altura de la onda gaussiana. |
| distar_mtd | Desplazamiento de s_a , difusividades y constantes de acomodamiento k_a |
| velvar_mtd | Velocidades de s_a |
| forfac_mtd | Fuerzas del potencial de acoplamiento (suma de términos harmónicos), fuerzas de potencial $V(t)$ y fuerzas del potencial de confinamiento. |
| enevar_mtd | Temperature de los iones, energía cinética de los electrones, temperatura de s_a , potencial harmónico, $V(t)$ en las posiciones del espacio de variables colectivas, energía de Kohn-Sham, energía suma de $E_{tot} + K_S + V_{harm} + V(t)$ |



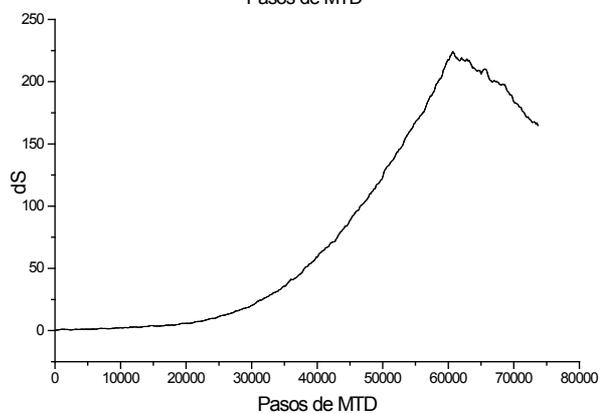
a



b



c



d

Figura 4.17: Gráficos de evolución de energía cinética de los electrones (a), escalado de la temperatura (b), energía de Kohn-Sham (c) y desplazamiento de los iones (d) de una simulación de metadinámica a 900 K.

De la misma forma, se controló gráficamente (superposición de los ficheros *istvar_mtd* y *colvar_mtd*) que la masa y la constante de acoplamiento de la partícula ficticia (*istvar_mtd*), se mantenía unida a la variable colectiva (*colvar_mtd*) a lo largo de la simulación de metadinámica (Figura 4.18). Esta revisión fue particularmente importante a lo largo de todas las simulaciones puesto que el seguimiento adecuado de la partícula ficticia a la variable colectiva es vital para la integración de las ecuaciones del movimiento (Ensing *et al.* 2005).

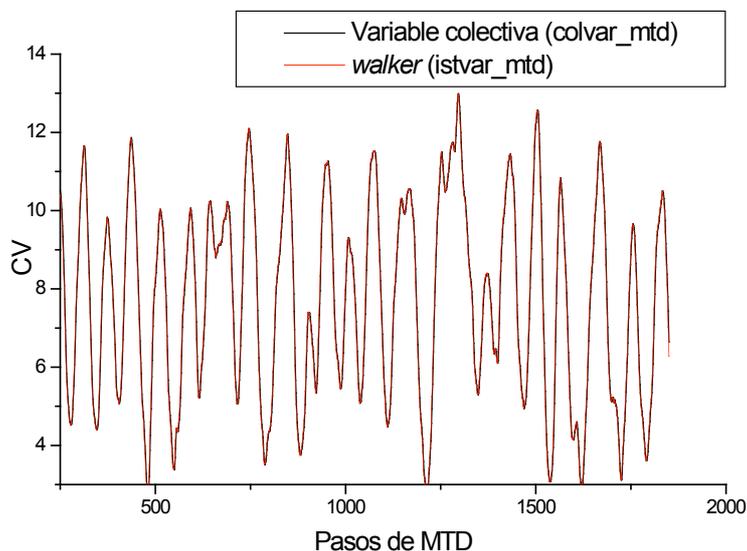


Figura 4.18: Gráfico de evolución de la partícula ficticia (línea roja) unida estrechamente a la evolución de la variable colectiva (línea negra) a lo largo de una simulación de metadinámica.

A partir de la identificación de los puntos críticos sobre las superficies de energía libre y localización de los fragmentos de trayectorias que correspondían a estos puntos, se procedió a su optimización. Los intermedios de reacción fueron para ello previamente estabilizados mediante una Dinámica Molecular (DM) a 300 K durante 360 fs. El análisis vibracional confirmó la condición de mínimo y de estado de transición (frecuencia imaginaria), y se aseguró la condición de estado de transición (TS) por medio de una DM posterior a 300 K durante 120 fs, donde se comprobó que la estructura del TS evolucionaba hacia el reactivo o hacia el producto, es decir, se verificó que no se trataba de un estado metaestable. A través de este procedimiento, se caracterizó el camino de reacción completo de los mecanismos de reacción.

Finalmente, se llevaron a cabo sustituciones isomórficas de Fe^{3+} por Al^{3+} en la celda unidad del sólido (pirofilita) con objeto de evaluar el efecto de la sustitución isomórfica sobre la energética de la reacción. Un catión de Al^{3+} se substituyó en cada uno de los pares de octaedros debido a que en el mecanismo *on-site*, el par del octaedro substituido puede afectar en mayor (par de octaedros cuyos grupos hidroxilo intervienen en la reacción) o menor medida (par de octaedros cuyos grupos hidroxilo no intervienen en la reacción) la reacción, mientras que en el mecanismo *cross* solamente se substituyó un octaedro debido a que el lugar de substitución no afecta a la energética de este mecanismo de reacción.

Bibliografía

- (1) Andrés J, Beltrán J. Química teórica y computacional. Universitat Jaume I. 2000. Universitat Jaume I.
- (2) Banerjee A, Adams N, Simons J. Search for stationary points on surfaces. *J Phys Chem* 1985; 89:52-57.
- (3) Billeter SR, Curioni A, Andreoni W. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis. *Comput Mat Sci* 2003; 27:437-445.
- (4) Boys SF, Bernardy F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol Phys* 1970; 19:553-556.
- (5) Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density functional theory. *Phys Rev Lett* 1985; 55:2471-2474.
- (6) CPMD, Copyright IBM Corp 1990-2005, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
- (7) Churakov SV, Ianuzzi M, Parrinello M. Ab initio study of dehydroxylation-carbonation reaction on Brucite surface. *J Phys Chem B* 2004; 108:11567-11574.
- (8) Churakov SV. Ab initio study of sorption on pyrophyllite: structure and acidity of the edge sites. *J Phys Chem B* 2006; 110:4135-4146.
- (9) Dapprich S., Komaromi I., Byun K.S., Morokuma K., Frisch M.J. A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. *J Mol Struct (Theochem)* 1999; 461:1-21.
- (10) Ensing B, Laio A, Parrinello M, Klein ML. A recipe for the computation of the free energy barrier and the lowest free energy path of concerted reactions. *J Phys Chem B* 2005; 190:6676-6687.
- (11) Farkas O., Shlegel H.B. Methods for optimizing large molecules. II. Quadratic search. *J Chem Phys* 1999; 111:10806-10814.
- (12) Feller D, Glendening E, Woon D, Feyereisen MW. An extended basis set *ab initio* study of alkali metal cation-water clusters. *J Chem Phys* 1995; 103:3526-3531.
- (13) Frisch MJ; Trucks GW; Schlegel HB; Scuseria GE; Robb MA; Chesseamn JR; Zarzewki VG; Montgomery JA; Stratman JA; Burant JC; Dapprich S; Milliam JM; Daniels JM; Kudin KN; Strain MC; Farkas A; Tomasi J; Barone V; Cossi M; Cammi M; Mennucci B; Pomelli C; Adamo C; Clifford S; Ochterski J; Petersson JA; Ayala PY; Cui Q; Morokuma M; Malick DK; Rabuck AD; Raghavachari K; Foresman JB; Cioslowski J; Ortiz JV; Stefano BB; Liu G; Liashenko A; Piskorz P; Komaromi I; Gomperts R; Martin RL; Fox DJ; Keith TA; Al-Laham MA; Peng CI; Nanayakkara A; Gonzalez C; Challacombe M; Gill PMW; Johnson BG; Cheng W; Wong MW; Andres JL; Head-Gordon M; Repogle ES; Pople JA. *Gaussian 98, Rev. A.7, Gaussian, Inc. Pittsburgh, Pennsylvania. 1998.*
- (14) Flükiger P, Lüthi HP, Portmann S, Weber J. *Molekel*. Swiss National Supercomputing Centre CSCS, Manno (Switzerland), 2000.

- (15) Glendening E, Feller D. Cation-water interactions. The $M^+(H_2O)_n$ clusters for alkali metals, $M = Li, Na, K, Rb,$ and Cs . *J Phys Chem* 1995; 99:3060-3067.
- (16) Hammond GS. *J Am Chem Soc* 1955, 77:334.
- (17) Humphrey W, Palke A, Schulten K. VMD – Visual Molecular Dynamics. *J Mol Graph* 1996; 14.1:33-38.
- (18) Ianuzzi M, Laio A, Parrinello M. Efficient exploration of reactive potential energy surfaces using Car-Parrinello Molecular Dynamics. *Phys Rev Lett* 2003; 90:238-302.
- (19) Kleinman L, Bylander DM. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys Rev Lett* 1982; 48:1425-1428.
- (20) Kubicki JD, Apitz SE. Molecular cluster models of aluminium oxides and aluminium hydroxide surfaces. *Am Mineral* 1998; 83:1054-1066.
- (21) Kuo IF, Mundy CJ, McGrath MJ, Siepnann JI, Vandevondele J *et al.* Liquid water from first principles: investigation of different sampling approaches. *J Phys Chem B* 2004; 108:122990-122998.
- (22) Laio A, Parrinello M. Escaping free-energy minima. *P Natl Acad Sci* 2002; 99:3928-3934.
- (23) Laio A, Rodriguez-Fortea A, Gervasio FL, Ceccarelli M, Parrinello M. Assesing the accuracy of metadynamics. *J Phys Chem B* 2004; 109:6614.
- (24) Lasaga AC: Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In A.F. White and S.L. Brantley, Eds., *Chemical Weathering rates of silicate minerals*. Reviews in Mineralogy Mineralogical society of America, Washington, D C 1995; 31:23-86.
- (25) Lee HM, Kim J, Lee S, Mhin BJ, Kim KS. Aqua-potassium (I) complexes: ab initio study. *J Chem Phys* 1999; 111:3995-4004.
- (26) Leffler JE. *Science* 1953; 117:340.
- (27) Levine IN. *Química Cuántica*. Prentice Hall, (Ed.). 2001. 2001. Madrid, Prentice Hall.
- (28) Löwenstein W. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am Mineral* 1954; 39:92-96.
- (29) Masini P, Bernasconi M. Ab initio simulations of hydroxylation and dehydroxylation reactions at surfaces: amorphous silica and brucite. *J Phys Cond Matter* 2002; 14:4133-4144.
- (30) Morokuma K. ONIOM and its applications to material chemistry and catalysis. *Bull Korean Chem Soc* 2003; 24:797-801.
- (31) Mulliken RS. *J Chem Phys* 1955; 23:1833-1846.
- (32) Payne MC, Teter MP, Allan DC, Arias TA, Joannopoulos JD. Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev Mod Phys* 1992; 64:1045-1097.
- (33) Rega N, Iyengar SS, Voth GA, Shlegel HB, Vreven T, Frisch M.J. Hybrid ab-initio/empirical molecular dynamics: combining the ONIOM sheme with the atom-

- centered density matrix propagation (ADMP) approach. *J Phys Chem B* 2004; 108:4210-4220.
- (34) Peng C, Ayala PY, Schlegel HB, Frisch MJ. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J Comp Chem* 1996; 17:49.
- (35) Peng C, Schlegel HB. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J Chem* 1994; 33:449.
- (36) Sainz-Díaz CI, Timon V, Botella V, Hernández-Laguna A. Isomorphous substitution effect on the vibration frequencies of hydroxyl groups in molecular cluster models of the clay octahedral sheet. *Am Mineral* 2000; 85:1038-1045.
- (37) Sainz-Díaz CI, Hernández-Laguna A, Dove MT. Modelling of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of transferable empirical potentials. *Phys Chem Miner* 2001; 28:130-141.
- (38) Schaftenaar G, Noordik JH. "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J Comput Aided Mol Design* 2000; 14:123-134.
- (39) Schlegel HB. An efficient algorithm for calculating ab initio energy gradients. *J Chem Phys* 1982; 77:3676-3681.
- (40) Segall MD, Lindan PLD, Probert MJ, Pickard CJ, Hasnip PJ, Clark SJ, Payne MC. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys Cond Matt* 2000; 14:2717-2743.
- (41) Scott AP, Radom L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock scale factors. *J Phys Chem* 1996; 100:16502.
- (42) Teppen BJ, Rasmussen K, Bertsch PM, Miller DM, Schäfer L. Molecular Dynamics Modeling of clay minerals. 1. Gibbsite, Kaolinite, Pyrophyllite and Beidellite. *J Phys Chem B* 1997; 101:1579-1587.
- (43) Tongraar A, Liedl K, Rode B. Born-Oppenheimer ab initio QM/MM Dynamics Simulations of Na and K in water: from structure making to structure breaking effects. *J Phys Chem A* 1998; 102:10340-10347.
- (44) Troullier N, Martins JL. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B* 1991; 43:1993-2006.
- (45) Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B* 1990; 41:7892-7895.
- (46) Verlet L. Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys Rev* 1997; 159:98.
- (47) Vicens M, López G. Density functional studies of cation-water complexes. *J Comput Chem* 2000; 21:63-68.
- (48) Vreven T, Morokuma K. On the application of the IMOMO (Integrated Molecular Orbital + Molecular Orbital) Method. *J Comput Chem* 2000; 21:1419-1432.
- (49) Vreven T, Morokuma K, Farkas O, Schlegel HB, Frisch MJ. Geometry Optimization with QM/MM, ONIOM, and other combined methods. I. Microiterations and constraints. *J Comput Chem* 2003; 24:760-769.

- (50) Vreven T, Byun S, Komoromi I, Dapprich S, Montgomery JA, *et al.* Combining Quantum Mechanics Methods with Molecular Mechanics Methods in ONIOM. *J Chem Theory Comp* 2006; 2:815-826.
- (51) Wardle R, Brindley GW. The crystal structures of pyrophyllite, 1Tc, and its dehydroxylate. *Am Mineral* 1972; 57:732-750.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

I. DESHIDRATACIÓN

La reacción de deshidratación, como reacción previa a la reacción de deshidroxilación, sucede en las primeras etapas del calentamiento del mineral, a temperaturas de hasta 300°. Esta reacción consiste en la pérdida del agua interlaminaar y del agua de solvatación del catión interlaminaar, quedando éste finalmente adsorbido sobre la superficie laminaar.

En este capítulo se analiza, además, mediante modelos moleculares de *cluster*, la adsorción de los cationes interlaminaares a la superficie laminaar tras la reacción de deshidratación frente a la adsorción de los cationes solvatados. A efectos de cuantificar la energética de esta reacción y de considerar la geometría de los complejos (catión-superficie) formados, se analiza además este proceso bajo el efecto de la sustitución isomórfica.

5.1. Adsorción de cationes deshidratados

Se analiza en este apartado la energía de adsorción y la geometría de los complejos de adsorción catión deshidratado-superficie laminaar en función del tipo de sustitución isomórfica y naturaleza del catión interlaminaar.

5.1.1. Geometría y adsorción de los complejos catión-superficie laminaar

Se optimizaron las posiciones de los cationes interlaminaares sobre la superficie laminaar representada por el “cluster” de arcilla descrito anteriormente (ver capítulo 4), manteniendo las coordenadas atómicas del cluster constantes y fijando la orientación del grupo OH octaédrico con respecto al plano (001) del cristal donde se extrae el cluster, con objeto de favorecer la interacción catión-oxígeno de este OH entre un par libre del oxígeno OH y el catión. El mismo procedimiento se repitió para una segunda serie de cálculos en la que se optimizaron las posiciones de los cationes interlaminaares junto a la del OH octaédrico, manteniendo fijo el resto del modelo molecular.

La distancia de adsorción se caracterizó por la distancia entre el catión y el oxígeno del grupo -OH que se tomó como posición de referencia (Tablas 5.1 a 5.4). En los modelos monosustituídos se estudió la adsorción de cationes monovalentes (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) y en las bisustituciones la de los cationes divalentes (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+}). Igualmente se ha sometido a estudio, como un caso particular de adsorción y de geometría, la adsorción de los cationes poliatómicos NH_4^+ y H_3O^+ , que será tratado de manera separada en los apartados siguientes. Por otro lado, también se ha definido la orientación de este grupo -OH respecto al plano (001), y asimismo se ha caracterizado la formación de los puentes de hidrógenos entre el mismo y los oxígenos circundantes.

Se distingue entre las posiciones que adopta el catión en el cluster con el hidroxilo fijado (tablas 5.1 y 5.2), respecto al hidroxilo optimizado en cada interacción (tablas 5.3 y 5.4) con objeto de analizar a modo comparativo la repercusión que tiene este grupo funcional sobre las posiciones de estos cationes, y bajo el efecto de las sustituciones efectuadas. Se muestran los resultados obtenidos para ambas bases de cálculo: Lanl2dz (tablas 5.1 y 5.3) y 6-31G** (tablas 5.2 y 5.4). También se indica la energética asociada a esta adsorción junto con el error de superposición de base. Esta energía se obtuvo como diferencia entre la energía del complejo cluster-catión adsorbido y la energía del cluster con el catión situado a una distancia de 20 Å donde la interacción se puede considerar despreciable, según la siguiente reacción de formación del complejo. $Cluster^{k-} + M^{k+} \rightarrow ClusterM + BSSE$. En todos los casos se consideró el error de superposición de base (BSSE) que fue prácticamente despreciable y del orden de 10⁻⁴%. (0.62 kcal/mol), y la corrección de energía en el punto cero (ZPE).

Tabla 5.1: Optimización de la posición del catión interlamina (distancia de adsorción respecto al oxígeno del grupo hidroxilo fijado) a nivel HF/lanl2dz. Radio iónico (Å) Robert (1997).

| | Energía del producto= $E_p = E_1 + BSSE$ (u.a.) | Energía de reactivos= E_2 (u.a.) | Energía adsorción $E_p - E_2$ (u.a.) | Energía de adsorción (Kcal/mol) | Distancia adsorción (Å) | Radio iónico(Å) |
|---------------------------------------|---|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------|
| Monosustitución octaédrica | | | | | | |
| H ⁺ | -1834.169492 | -1833.666392 | -0.503101 | -315.700908 | 0.9644 | 0 |
| Li ⁺ | -1841.177012 | -1840.901927 | -0.275084 | -172.617961 | 2.3870 | 0.68 |
| Na ⁺ | -1833.916587 | -1833.666392 | -0.250196 | -157.000492 | 3.1212 | 0.97 |
| K ⁺ | -1861.593715 | -1861.372097 | -0.221618 | -139.067510 | 3.7783 | 1.33 |
| Monosustitución tetraédrica | | | | | | |
| H ⁺ | -1833.405015 | -1832.939472 | -0.465542 | -292.132260 | 0.9851 | 0 |
| Li ⁺ | -1840.489423 | -1840.175008 | -0.314415 | -197.298557 | 3.2780 | 0.68 |
| Na ⁺ | -1833.222024 | -1832.939472 | -0.282551 | -177.303578 | 3.5547 | 0.97 |
| K ⁺ | -1860.895843 | -1860.645178 | -0.250664 | -157.294167 | 4.0500 | 1.33 |
| Bisustitución octaédrica | | | | | | |
| Be ²⁺ | -1847.007031 | -1845.969043 | -1.037988 | -651.347850 | 1.5540 | 0.35 |
| Mg ²⁺ | -1833.243968 | -1832.358504 | -0.885464 | -555.637515 | 2.0176 | 0.66 |
| Ni ²⁺ | -2000.568983 | -1999.632209 | -0.936773 | -587.834425 | 1.9124 | 0.69 |
| Ca ²⁺ | -1868.722512 | -1867.968854 | -0.753657 | -472.927304 | 2.8657 | 0.99 |
| Bisustitución orto tetraédrica | | | | | | |
| Be ²⁺ | -1845.692173 | -1844.534846 | -1.157329 | -726.235521 | 2.8040 | 0.35 |
| Mg ²⁺ | -1831.929193 | -1830.924305 | -1.004888 | -630.577269 | 3.0024 | 0.66 |
| Ni ²⁺ | -1999.268067 | -1998.198009 | -1.070058 | -671.472096 | 2.8063 | 0.69 |
| Ca ²⁺ | -1867.408202 | -1866.534654 | -0.873548 | -548.160105 | 3.5481 | 0.99 |
| Bisustitución para tetraédrica | | | | | | |
| Be ²⁺ | -1845.725678 | -1844.311153 | -1.414525 | -887.628583 | 1.9928 | 0.35 |
| Mg ²⁺ | -1832.011192 | -1830.700614 | -1.310578 | -822.400801 | 2.4294 | 0.66 |
| Ni ²⁺ | -1999.326012 | -1997.974319 | -1.351693 | -848.200874 | 2.5731 | 0.69 |
| Ca ²⁺ | -1867.527921 | -1866.310964 | -1.216957 | -763.652687 | 3.0660 | 0.99 |
| Bisustitución mixta | | | | | | |
| Be ²⁺ | -1846.346034 | -1845.279796 | -1.066237 | -669.074380 | 1.7197 | 0.35 |
| Mg ²⁺ | -1832.593252 | -1831.669257 | -0.924266 | -579.986158 | 2.2178 | 0.66 |
| Ni ²⁺ | -1999.919046 | -1998.942962 | -0.976084 | -612.502471 | 2.4283 | 0.69 |
| Ca ²⁺ | -1868.080255 | -1867.279607 | -0.800648 | -502.414626 | 3.1234 | 0.99 |

Tabla 5.2: Optimización de la posición del catión interlaminar (distancia de adsorción respecto al oxígeno del grupo fijado) a nivel HF/6-31G**.

| | Energía del producto= $E_p =$ $E_1 + BSSE(u.a.)$ | Energía de reactivos= $E_2(u.a.)$ | Energía adsorción $E_p - E_2(u.a.)$ | Energía de adsorción (Kcal/mol) | Distancia adsorción (Å) |
|--|--|--------------------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------------|
| Monosustitución octaédrica | | | | | |
| H ⁺ | -3984.400714 | -3983.869498 | -0.531216 | -333.343352 | 0.9561 |
| Li ⁺ | -3991.387204 | -3991.105034 | -0.282170 | -177.064497 | 1.9708 |
| Na ⁺ | -4145.774522 | -4145.528785 | -0.245737 | -154.202425 | 2.6007 |
| K ⁺ | -4583.049873 | -4582.841473 | -0.208400 | -130.773084 | 3.6837 |
| Monosustitución tetraédrica | | | | | |
| H ⁺ | -3979.636490 | -3979.146763 | -0.489727 | -307.308590 | 0.9753 |
| Li ⁺ | -3986.690543 | -3986.382299 | -0.308235 | -193.420545 | 2.7846 |
| Na ⁺ | -4141.078804 | -4140.806050 | -0.272750 | -171.155860 | 3.2488 |
| K ⁺ | -4578.356250 | -4578.118739 | -0.237510 | -149.040530 | 3.9438 |
| Bisustitución octaédrica | | | | | |
| Be ²⁺ | -3956.055402 | -3954.954662 | -1.100740 | -690.725357 | 1.4774 |
| Mg ²⁺ | -4141.077460 | -4140.156966 | -0.920490 | -577.619190 | 1.9217 |
| Ni ²⁺ | -5447.954984 | -5446.988643 | -0.966340 | -606.388641 | 1.8179 |
| Ca ²⁺ | -4618.221363 | -4617.448918 | -0.772445 | -484.716962 | 2.3996 |
| Bisustitución –orto tetraédrica | | | | | |
| Be ²⁺ | -3946.701492 | -3945.514500 | -1.186990 | -744.849350 | 2.6034 |
| Mg ²⁺ | -4131.754882 | -4130.716804 | -1.038078 | -651.404326 | 2.3872 |
| Ni ²⁺ | -5438.621994 | -5437.548481 | -1.073531 | -673.640143 | 2.5676 |
| Ca ²⁺ | -4608.880865 | -4607.971981 | -0.872109 | -547.257118 | 3.3331 |
| Bisustitución –para tetraédrica | | | | | |
| Be ²⁺ | -3946.703394 | -3945.333597 | -1.367424 | -858.072234 | 1.7568 |
| Mg ²⁺ | -4131.763655 | -4130.535901 | -1.227754 | -770.427912 | 2.1856 |
| Ni ²⁺ | -5438.618767 | -5437.367578 | -1.251189 | -785.133609 | 2.3350 |
| Ca ²⁺ | -4608.944952 | -4607.827853 | -1.117099 | -700.990793 | 2.7908 |
| Bisustitución mixta | | | | | |
| Be ²⁺ | -3951.390133 | -3950.263015 | -1.127118 | -707.277816 | 1.6152 |
| Mg ²⁺ | -4136.420719 | -4135.465319 | -0.955400 | -599.523050 | 2.0355 |
| Ni ²⁺ | -5443.292012 | -5442.296996 | -0.995016 | -624.382490 | 2.1173 |
| Ca ²⁺ | -4613.569925 | -4612.757271 | -0.812654 | -509.948512 | 2.6401 |

Tabla 5.3: Optimización de la posición del catión interlamilar (distancia de adsorción respecto al oxígeno del grupo hidroxilo optimizado) a nivel HF/lanl2dz.

| | Energía del producto= $E_p = E_1 + BSSE$ (u.a.) | Energía de reactivos= E_2 (u.a.) | Energía adsorción $E_p - E_2$ (u.a.) | Energía de adsorción (Kcal/mol) | Distancia adsorción (Å) |
|--|---|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Monosustitución octaédrica | | | | | |
| H ⁺ | -1834.200740 | -1833.690699 | -0.510040 | -320.055200 | 0.9631 |
| Li ⁺ | -1841.210236 | -1840.926683 | -0.283676 | -178.009527 | 2.0902 |
| Na ⁺ | -1833.945589 | -1833.690699 | -0.254890 | -159.945396 | 2.9366 |
| K ⁺ | -1861.621878 | -1861.396405 | -0.225500 | -141.485935 | 3.7102 |
| Monosustitución tetraédrica | | | | | |
| H ⁺ | -1833.454758 | -1832.987637 | -0.467120 | -293.123726 | 0.9829 |
| Li ⁺ | -1840.535185 | -1840.223620 | -0.311565 | -195.510153 | 3.5945 |
| Na ⁺ | -1833.268974 | -1832.987637 | -0.281338 | -176.542410 | 3.8856 |
| K ⁺ | -1860.945438 | -1860.693342 | -0.252096 | -158.192760 | 4.4531 |
| Bisustitución octaédrica | | | | | |
| Be ²⁺ | -1847.087997 | -1845.982254 | -1.105740 | -693.862900 | 1.4866 |
| Mg ²⁺ | -1833.317898 | -1832.381716 | -0.936180 | -587.463567 | 1.8686 |
| Ni ²⁺ | -2000.643107 | -1999.655420 | -0.987686 | -619.782842 | 1.8321 |
| Ca ²⁺ | -1868.795542 | -1867.992065 | -0.803477 | -504.189852 | 2.3242 |
| Bisustitución –orto tetraédrica | | | | | |
| Be ²⁺ | -1845.733029 | -1844.582059 | -1.150970 | -722.245185 | 2.9573 |
| Mg ²⁺ | -1831.970793 | -1830.971520 | -0.999270 | -627.053173 | 3.1672 |
| Ni ²⁺ | -1999.309452 | -1998.245225 | -1.064200 | -667.812460 | 2.9375 |
| Ca ²⁺ | -1867.452445 | -1866.581870 | -0.870570 | -546.294518 | 3.7696 |
| Bisustitución –para tetraédrica | | | | | |
| Be ²⁺ | -1845.784796 | -1844.745882 | -1.038914 | -651.928294 | 1.7023 |
| Mg ²⁺ | -1832.053676 | -1831.135343 | -0.918333 | -576.263141 | 2.2193 |
| Ni ²⁺ | -1999.366079 | -1998.409048 | -0.957031 | -600.546523 | 2.4083 |
| Ca ²⁺ | -1867.567114 | -1866.745693 | -0.821421 | -515.449892 | 3.0766 |
| Bisustitución mixta | | | | | |
| Be ²⁺ | -1846.432167 | -1845.321807 | -1.110360 | -696.762004 | 1.5968 |
| Mg ²⁺ | -1832.661548 | -1831.711268 | -0.950280 | -596.310203 | 2.0159 |
| Ni ²⁺ | -1999.985463 | -1998.984973 | -1.000490 | -627.817479 | 2.0222 |
| Ca ²⁺ | -1868.137447 | -1867.321618 | -0.815829 | -511.940856 | 2.6853 |

| | Energía del producto= $E_p = E_1 + BSSE$ (u.a.) | Energía de reactivos= E_2 (u.a.) | Energía adsorción $E_p - E_2$ (u.a.) | Energía de adsorción (Kcal/mol) | Distancia adsorción (Å) |
|--|---|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| | | | - 164 - | | |

| Monosustitución octaédrica | | | | | |
|--|--------------|--------------|-----------|-------------|--------|
| H ⁺ | -3984.434799 | -3983.887594 | -0.547205 | -343.376609 | 0.9443 |
| Li ⁺ | -3991.417189 | -3991.123129 | -0.294060 | -184.525591 | 1.9320 |
| Na ⁺ | -4145.802954 | -4145.546880 | -0.256074 | -160.688996 | 2.4844 |
| K ⁺ | -4583.076894 | -4582.857734 | -0.219160 | -137.525092 | 3.6110 |
| Monosustitución tetraédrica | | | | | |
| H ⁺ | -3979.679703 | -3979.178534 | -0.501170 | -314.489187 | 0.9745 |
| Li ⁺ | -3986.720518 | -3986.414070 | -0.306448 | -192.299184 | 3.0369 |
| Na ⁺ | -4141.109353 | -4140.837821 | -0.271532 | -170.389045 | 3.4300 |
| K ⁺ | -4578.387952 | -4578.150509 | -0.237443 | -148.997857 | 4.1464 |
| Bisustitución octaédrica | | | | | |
| Be ²⁺ | -3956.120871 | -3954.971762 | -1.149109 | -721.077389 | 1.4469 |
| Mg ²⁺ | -4141.132422 | -4140.174066 | -0.958356 | -601.377974 | 1.8643 |
| Ni ²⁺ | -5448.011149 | -5447.005743 | -1.005406 | -630.902319 | 1.7843 |
| Ca ²⁺ | -4618.281241 | -4617.466018 | -0.815223 | -511.560585 | 2.2716 |
| Bisustitución –orto tetraédrica | | | | | |
| Be ²⁺ | -3946.732387 | -3945.545697 | -1.186690 | -744.659842 | 2.5931 |
| Mg ²⁺ | -4131.773988 | -4130.748001 | -1.025987 | -643.817102 | 2.2532 |
| Ni ²⁺ | -5438.772592 | -5437.907201 | -0.865284 | -542.974361 | 2,6121 |
| Ca ²⁺ | -4608.784814 | -4608.039953 | -0.744861 | -467.407726 | 3.4664 |
| Bisustitución –para tetraédrica | | | | | |
| Be ²⁺ | -3946.784976 | -3945.693851 | -1.091125 | -684.691848 | 1.6208 |
| Mg ²⁺ | -4131.840584 | -4130.896155 | -0.944429 | -592.638642 | 2.1203 |
| Ni ²⁺ | -5438.700079 | -5437.727832 | -0.972247 | -610.094715 | 2.2119 |
| Ca ²⁺ | -4609.022737 | -4608.188107 | -0.834630 | -523.738671 | 2.7686 |
| Bisustitución mixta | | | | | |
| Be ²⁺ | -3951.455771 | -3950.290798 | -1.164973 | -731.032207 | 1.5421 |
| Mg ²⁺ | -4136.471465 | -4135.493102 | -0.978363 | -613.932566 | 1.9791 |
| Ni ²⁺ | -5443.344609 | -5442.324779 | -1.019830 | -639.953523 | 1.9347 |
| Ca ²⁺ | -4613.617553 | -4612.785054 | -0.832499 | -522.401447 | 2.4770 |

Tabla 5.4: Optimización de la posición del catión interlamina (distancia de adsorción respecto al oxígeno del grupo hidroxilo optimizado) a nivel HF/6-31G**.

Las energías de adsorción no se han podido contrastar con valores experimentales. En general, las energías de adsorción son negativas. No obstante, estas energías son exageradamente elevadas debido al modelo de reacción considerado, y solamente se han considerado a efectos cualitativos.

Como característica común se aprecia una variación de la distancia de adsorción de los cationes adsorbidos sobre la superficie mineral en función de su tamaño iónico. Aumentos en este tamaño iónico dan lugar a distancias de adsorción mayores, es decir, a medida que aumenta el radio iónico se hace menos estable la interacción del catión sobre esta superficie. En el mismo sentido, el acortamiento de las distancias de adsorción conforme disminuye el tamaño iónico se relaciona con un incremento de la energía de adsorción de este catión sobre la superficie laminar.

En cuanto a las sustituciones isomórficas efectuadas se puede comprobar la influencia en la adsorción de los cationes, teniendo en cuenta que las distancias de adsorción son menores en las muestras con las sustituciones octaédricas que en las de sustitución tetraédrica, tanto en las mono como en las bisustituciones.

Particularmente, el protón es el único catión que se introduce en el hueco tetraédrico e incluso se enlaza sobre el par libre del oxígeno octaédrico, el berilio penetra ligeramente, el litio se queda a la altura de la capa tetraédrica y los demás cationes se van alejando en función de su tamaño (Figura 5.1) siguiendo esta secuencia: $H^+ < Be^{2+} < Li^+ < Mg^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Na^+ < K^+$.

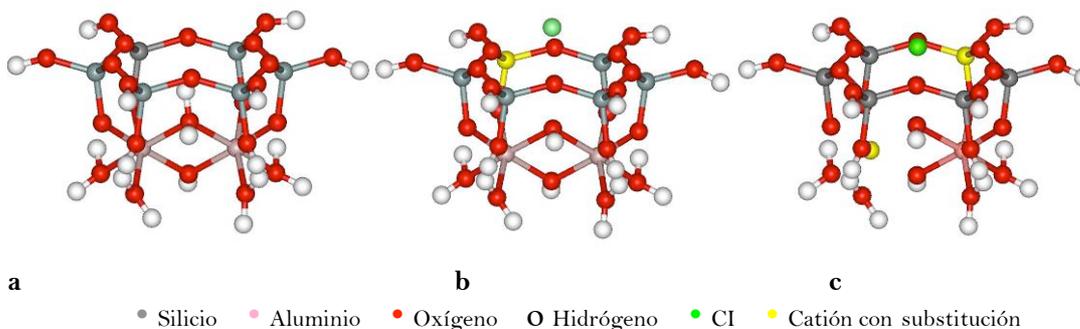


Figura 5.1: Representación gráfica de la adsorción de cationes sobre la superficie laminar del cluster: introducción en el hueco octaédrico, H^+ (a), adsorción a la altura de la la capa tetraédrica, Li^+ (b), penetración ligera, Be^{2+} (c).

Estos aspectos se comentan con mayor detalle en los apartados siguientes de adsorción de cationes a la superficie laminar, con referencia al oxígeno del grupo hidroxilo octaédrico fijado u optimizado (influencia del grupo hidroxilo).

5.1.1.1. Adsorción de cationes con el grupo OH octaédrico fijo

A partir de los resultados obtenidos en las tablas 5.1 y 5.2, podemos destacar que:

- los cationes adquieren distancias de adsorción respecto al oxígeno del OH en función de su tamaño iónico, siguiendo una relación lineal para cada tipo de sustitución (Figuras 5.2 y 5.3). Así, por ejemplo, el litio (radio iónico de 0.68 Å) en la sustitución octaédrica a nivel HF/6-31G** presenta una distancia de adsorción de 1.97 Å, mientras que el sodio (radio iónico de 0.97 Å) adquiere una distancia de 2.60 Å.
- distancias de adsorción menores se corresponden con energías de adsorción mayores (-177.06 kcal/mol en el litio y -154.20 kcal/mol en el sodio, para la sustitución octaédrica y a nivel HF/6-31G**).
- las sustituciones octaédricas presentan distancias de adsorción más cortas que las tetraédricas (el litio con 1.97 Å en la sustitución octaédrica aumenta su distancia de adsorción a 2.78 Å en la sustitución tetraédrica, a nivel HF/6-31G**).

Los cationes monovalentes quedan adsorbidos a la superficie en función de su tamaño iónico, excepto el litio que penetra más y se sitúa a nivel de la cavidad hexagonal en la sustitución octaédrica, tal como se postula por algunos autores (Calvet & Prost 1971) que han observado que este catión tiende a migrar al hueco octaédrico al aumentar la temperatura. Esta

suposición no se ha contrastado debido a la limitación estructural del cluster, a nivel de la capa octaédrica, y que requeriría ser ampliado para estudiar este efecto en mayor extensión. En los cationes divalentes, el berilio que es el catión de menor tamaño, penetra en el hueco tetraédrico en todas las bisustituciones efectuadas salvo en la bisustituciones tetraédrica -orto, seguido de níquel y magnesio a ras de la capa tetraédrica, y el calcio que queda adsorbido un poco más lejos de la lámina y sobre la superficie del cluster.

Comparativamente, los cationes divalentes presentan energías de adsorción considerablemente mayores a los monovalentes (-651.35 Kcal/mol en el berilio para la bisustitución octaédrica). Estos complejos catión-cluster son, por lo tanto, más estables que los complejos con cationes monovalentes. Esto está de acuerdo con el hecho experimental de que los cationes divalentes tienen una mayor tendencia a adsorberse en el espacio interlaminar de las arcillas que los monovalentes (Bray 1999).

Respecto a las sustituciones isomórficas se comprueba que, tanto para los cationes monovalentes como para los divalentes, la sustitución tetraédrica (1.76 Å en el berilio a nivel HF/6-31G**) presenta mayores distancias de adsorción que la octaédrica (1.477 Å en el berilio a nivel HF/6-31G**). Este hecho indica que el centro octaédrico ejerce una mayor atracción sobre el catión, de acuerdo a lo observado a nivel teórico por Chatterjee (2005). Otro aspecto a considerar en este punto, es que pueda existir mayor interacción sobre la base de los oxígenos basales de los tetraedros substituidos, de tal manera que aparezcan otros centros de adsorción distintos del hueco ditrigonal. Sin embargo, este posible efecto no se ha estudiado en este trabajo debido a la limitación estructural del modelo.

La bisustitución mixta presenta siempre un comportamiento intermedio entre los otros dos tipos de bisustituciones, en cuanto a distancias y energías de adsorción. Así, el berilio en bisustitución mixta se localiza a 1.61 Å con respecto al OH, a 1.477 Å en bisustitución octaédrica, y a 1.757 Å en bisustitución tetraédrica -para.

Teniendo en cuenta todo esto, y en las aproximaciones consideradas, podemos afirmar que el tipo de sustitución guarda una estrecha relación con la estabilidad del complejo y con la distancia de adsorción adquirida por el catión en el orden que sigue: (mono o bisustitución) octaédrica > (bi) octa+tetraédrica > (mono o bi) tetraédrica.

En efecto, pueden observarse unas altas energías de adsorción provenientes de la falta de optimización total del cluster y de la ausencia de hidratación de los cationes interlaminares respecto a otros trabajos (Chatterjee *et al.* 1999). No obstante, lo que se quiere resaltar en este

trabajo es la adsorción relativa. Por este motivo, se haría necesario introducir el efecto del agua en el espacio interlamilar, como se tratará en el apartado siguiente.

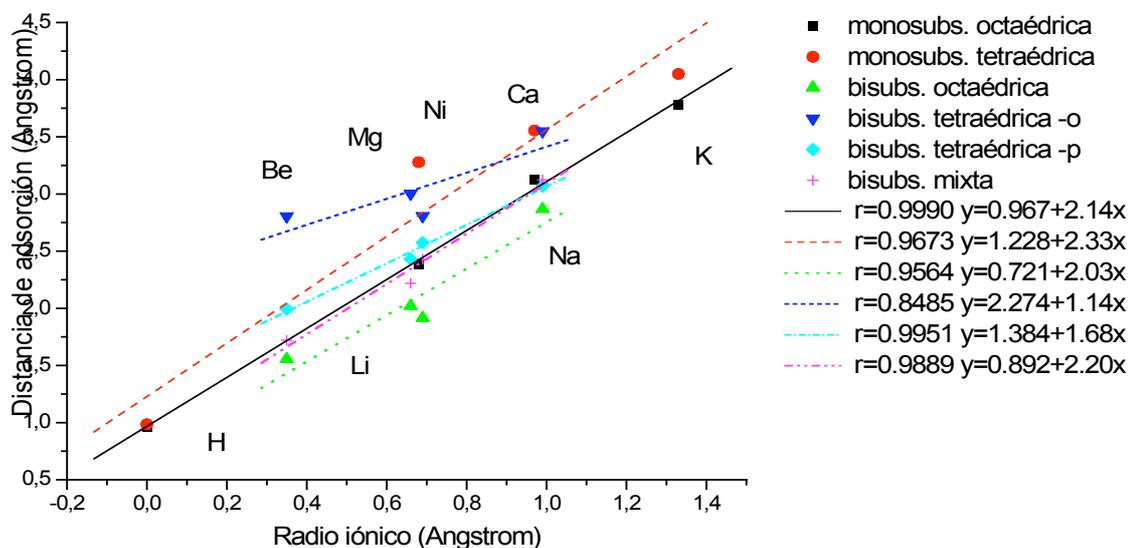


Figura 5.2: Representación conjunta para todos los tipos de sustituciones de la distancia de adsorción respecto al radio iónico a nivel HF/lanl2dz.

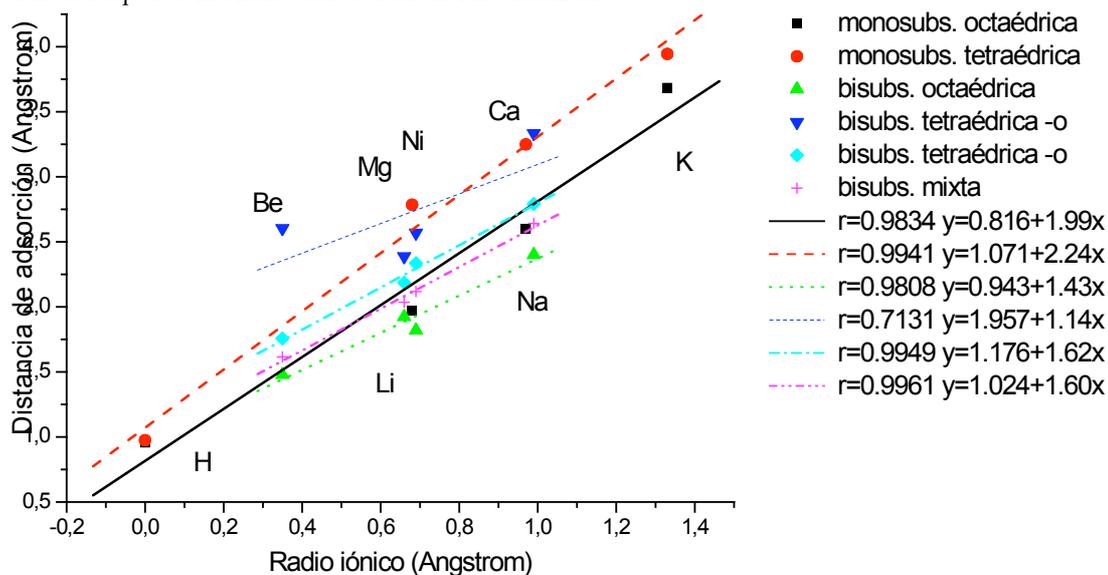


Figura 5.3: Representación conjunta para todos los tipos de sustituciones de la distancia de adsorción respecto al radio iónico a nivel HF/6-31G**.

Como puede observarse en las figuras 5.2 y 5.3, los cationes monovalentes y divalentes en las monosustituciones siguen una linealidad similar. La diferencia entre ambos tipos de cationes estriba en las distancias de adsorción menores que adquieren los cationes divalentes, debido al potencial coulombiano y, por lo tanto, a su mayor atracción a los centros de densidad de carga negativa originados por las sustituciones en el hueco ditrigonal.

En el caso de los cationes monovalentes en la sustitución tetraédrica existe una leve desviación respecto a este comportamiento de linealidad, debido al catión litio que penetra más a nivel de la capa tetraédrica. En las de los cationes divalentes se aprecian también relaciones lineales salvo ligeras desviaciones debidas al níquel, ya que si omitíamos este catión la correlación mejoraba notablemente. El níquel es el único metal de transición introducido en la serie de cálculos y el de mayor número de electrones, lo que junto con la configuración electrónica y base para este catión, podría explicar que tenga un comportamiento diferente en la correlación electrónica a nivel HF. Este problema ya ha sido mencionado en otros trabajos de investigación (Yong *et al.* 2003).

La bisustitución tetraédrica –orto presenta malas correlaciones, debido a una excesiva concentración asimétrica de carga en una parte del modelo. Esto se debe a que el magnesio y el níquel se introducen más en el hueco tetraédrico, incluso más que el berilio a pesar de su menor tamaño. No obstante, este tipo de bisustitución es poco probable ya que viola la regla de Löwenstein (1954) sobre la distribución de aluminio tetraédrico en la capa tetraédrica, donde los dos Al^{IV} no pueden estar juntos.

Para una misma serie de sustitución, la energía de adsorción es máxima para distancias de adsorción mínimas, es decir, distancias de adsorción cortas se corresponden con energías de adsorción grandes, lo que está directamente relacionado con el tamaño catiónico y con la atracción del catión por la superficie mineral. Esta relación de dependencia lineal es de pendiente positiva con unos coeficientes de correlación aceptables. En este punto nos encontramos con una incongruencia puesto que según este razonamiento la energía de adsorción debería ser mayor en la sustitución octaédrica, que es la que presenta menores distancias de adsorción. Sin embargo, esto no se cumple en estos resultados. Esta concepción de mayor estabilidad en la sustitución octaédrica asociada a su menor distancia, es apoyada por Chatterjee (2000) que encuentra a nivel mecano-cuántico menores distancias de adsorción para este tipo de sustitución. En este trabajo se incluyeron moléculas de agua entre los cationes, a diferencia de la presente investigación donde se trata de medir la adsorción relativa de los cationes interlaminares sobre la superficie laminar tras un tratamiento de deshidratación. Además, este mismo autor sostiene que los cationes divalentes muestran energías de adsorción mayores a los monovalentes debido a su mayor atracción al centro octaédrico y como consecuencia, menores distancias de adsorción. En el caso que nos ocupa, la ausencia de moléculas de agua, el origen de la carga (octaédrica) y la mayor penetración del catión respecto a las otras series, podrían producir una mayor repulsión electrónica entre el catión interlaminar y el hidrógeno del grupo hidroxilo, disminuyendo la energía de adsorción.

Los resultados son similares entre ambas bases de cálculo (tablas 5.1 a 5.4) aunque las distancias de adsorción son menores en los cálculos a nivel HF/lanl2dz. No obstante, las diferencias relativas de energías de adsorción prácticamente no difieren en magnitud entre una y otra base (de 3-18 Kcal/mol en los cationes monovalentes y de 1-110 Kcal/mol aproximadamente, siendo las diferencias más significativas en la bisustitución tetraédrica -p).

En las figuras 5.4 y 5.5 se recogen las relaciones de energía de adsorción/distancia de adsorción. En general, se observó una linealidad en todos los tipos de sustituciones, siendo la bisustitución tetraédrica -orto la que peor ajuste lineal presenta, y la que además resulta ser la más improbable en los filosilicatos 2:1 dioctaédricos, según la regla de Löwenstein (1954). Aparecen las mismas desviaciones respecto a esta linealidad de proporcionalidad de pendiente positiva que ya teníamos en las relaciones distancia de adsorción/radio iónico, es decir, el litio y níquel en la mono y bisustitución tetraédrica, respectivamente, se desplazan hacia el aluminio que sustituye, y el berilio en la bisustitución tetraédrica -orto se introduce menos en el hueco tetraédrico que otros cationes de mayor tamaño (magnesio y níquel). Existe un comportamiento común entre los cationes monovalentes y los divalentes, pues tienden a linealidades comunes, pero a su vez quedan patentes las diferencias existentes en cuanto a las mayores energías de adsorción que poseen los cationes divalentes.

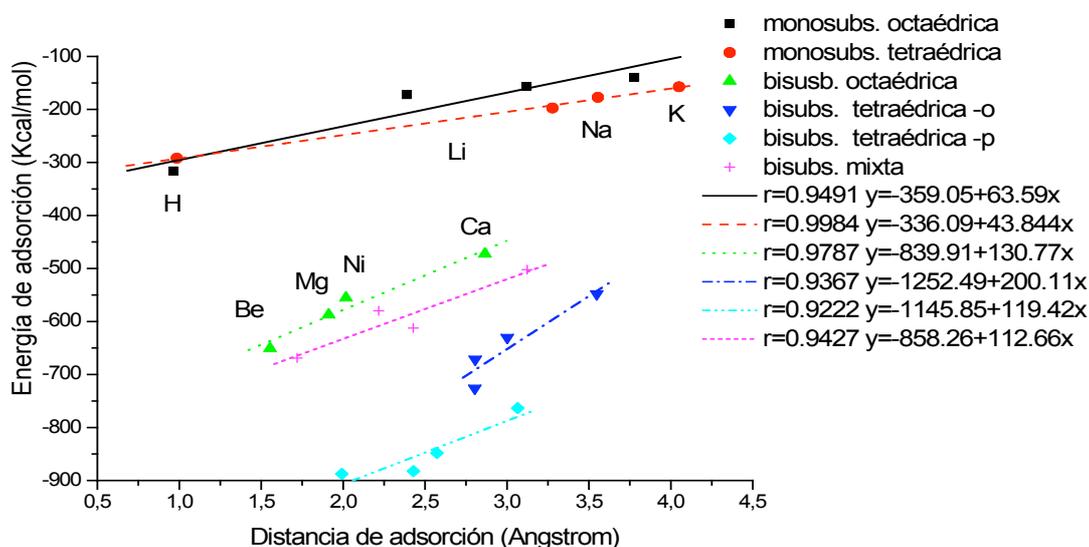


Figura 5.4: Representación conjunta de cationes monovalentes y divalentes para todos los tipos de sustituciones de energía de adsorción respecto a distancia de adsorción a nivel HF/lanl2dz.

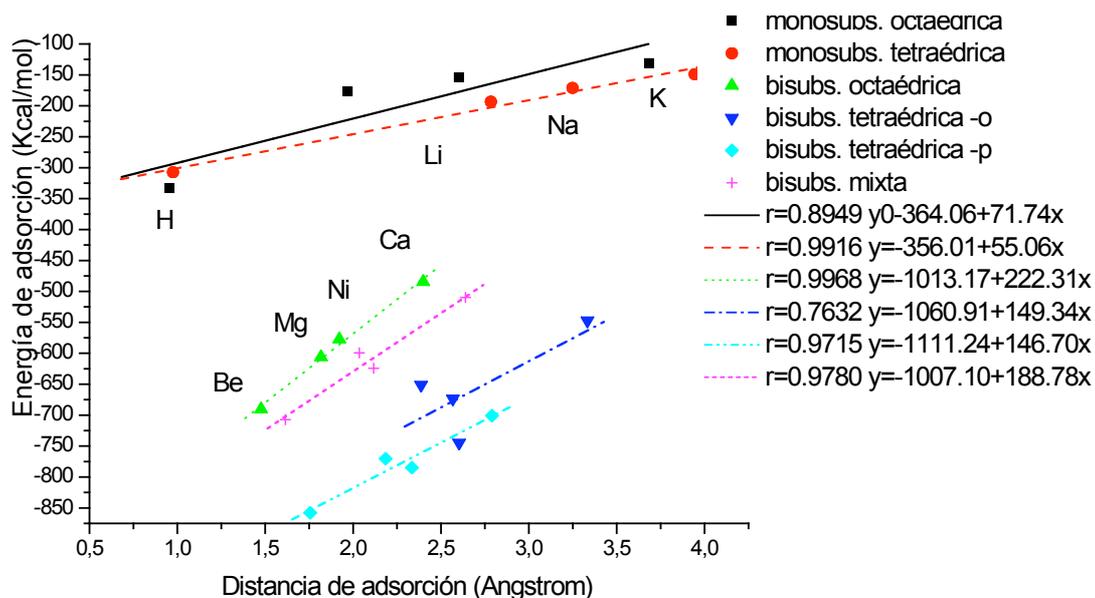
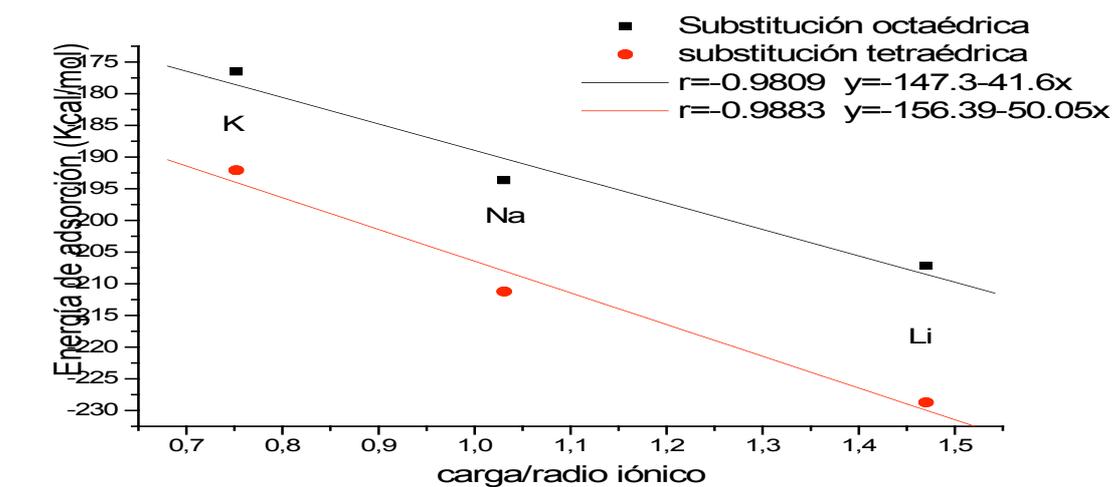
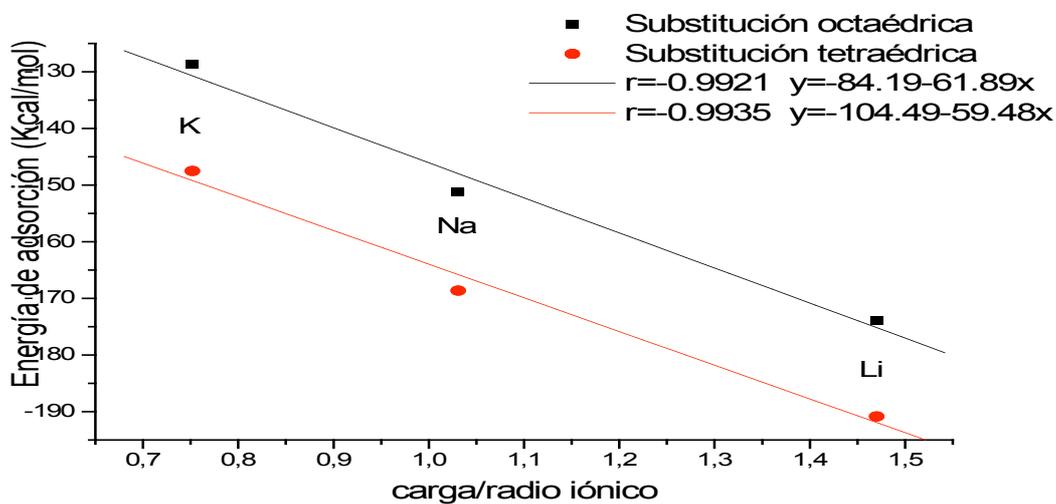


Figura 5.5: Representación conjunta de cationes monovalentes y divalentes para todos los tipos de sustituciones de energía de adsorción respecto a distancia de adsorción a nivel HF/6-31G**.

En las relaciones con la relación carga/radio iónico del catión interlamina (Figura 5.6 y 5.7) se observó un aumento de la energía de adsorción al aumentar el potencial iónico, siguiendo una relación lineal similar para todas las sustituciones para ambos niveles de cálculo.

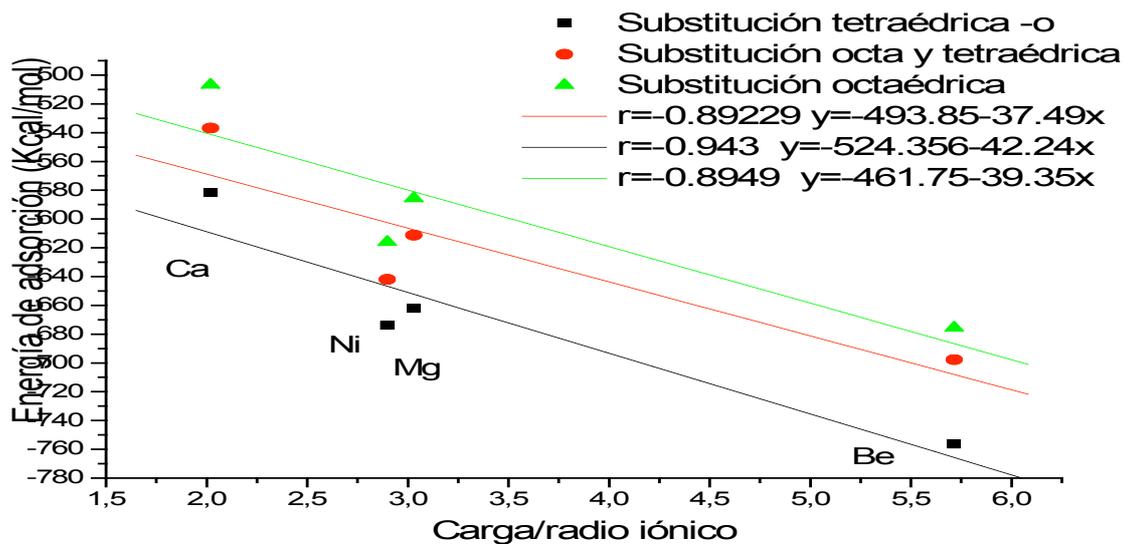


a

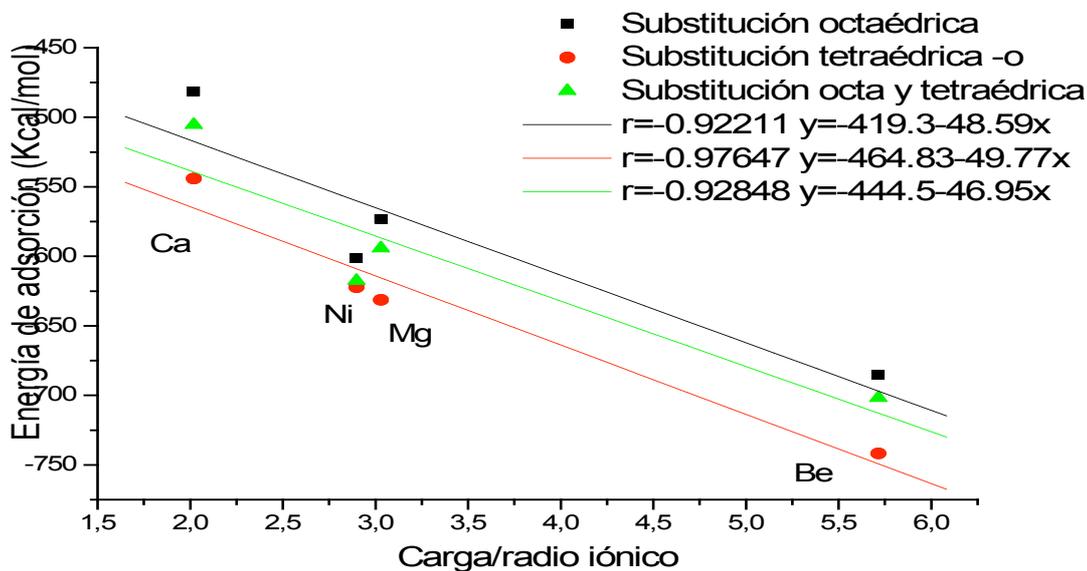


b

Figura 5.6: Energía de adsorción respecto a carga/radio iónico a modo comparativo entre ambos tipos de monosustituciones para cationes monoivalentes: Li⁺, Na⁺ y K⁺ a nivel de cálculo lanl2dz (a) y 6-31G** (b).



a



b

Figura 5.7: Energía de adsorción respecto a carga/radio iónico a modo comparativo entre las bisustituciones para cationes divalentes: Be^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} y Ca^{2+} a nivel de cálculo lanl2dz (a) y 6-31G** (b).

5.1.1.2. Adsorción de cationes optimizando el grupo -OH octaédrico

Para esta serie de cálculo en la que se optimizaron simultáneamente la posición del catión interlaminar y el grupo hidroxilo estructural, se mantienen las mismas características descritas en lo referente a las distancias y energías de adsorción que adquieren estos cationes (tablas 5.3 y 5.4):

- distancias de adsorción en función del tamaño iónico (1.93 Å en el litio y 2.48 Å en el sodio en la sustitución octaédrica a nivel HF/6-31G**), siguiendo una relación lineal para cada tipo de sustitución (Figuras 5.8 y 5.9).
- distancias de adsorción con energías de adsorción (-184.52 kcal/mol en el litio y -160.69 Kcal/mol en el sodio, para la sustitución octaédrica a nivel HF/6-31G**).
- las sustituciones octaédricas presentan distancias de adsorción más cortas que las tetraédricas (1.93 Å en el litio en la sustitución octaédrica respecto a 3.04 Å en la tetraédrica, a nivel HF/6-31G**).
- las energías de adsorción son mayores en las sustituciones tetraédricas a pesar de presentar distancias de adsorción mayores que las sustituciones octaédricas.
- las energías de adsorción son prácticamente de la misma magnitud a las obtenidas en la optimización con el hidroxilo fijado.
- se mantiene el orden de la distancia de adsorción que determina la sustitución isomórfica: (mono o bisustitución) octaédrica > (bi) octa+tetraédrica > (mono o bi) tetraédrica.

Se pueden aplicar las mismas justificaciones dadas a estos resultados en el apartado anterior de adsorción de cationes con el grupo -OH fijo.

Además se mantienen similares relaciones lineales (Figura 5.8 y 5.9) de radio iónico respecto a distancias de adsorción, y de distancia de adsorción respecto a la energía de adsorción para ambas bases de cálculo.

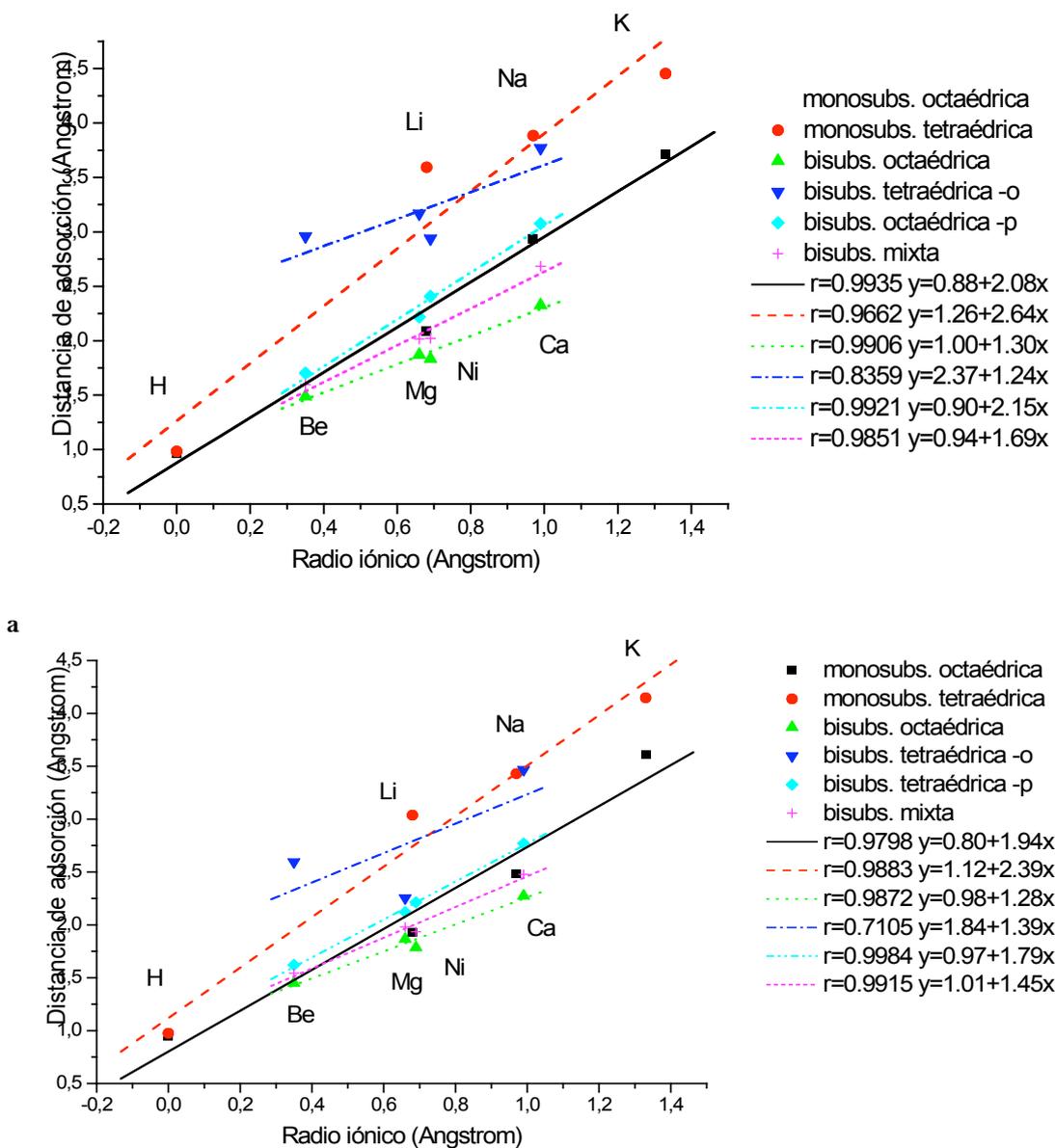
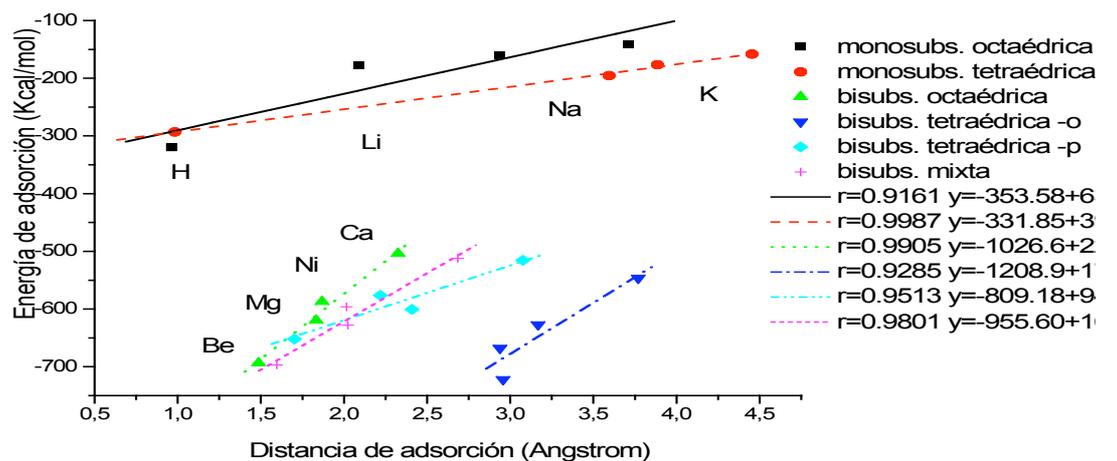
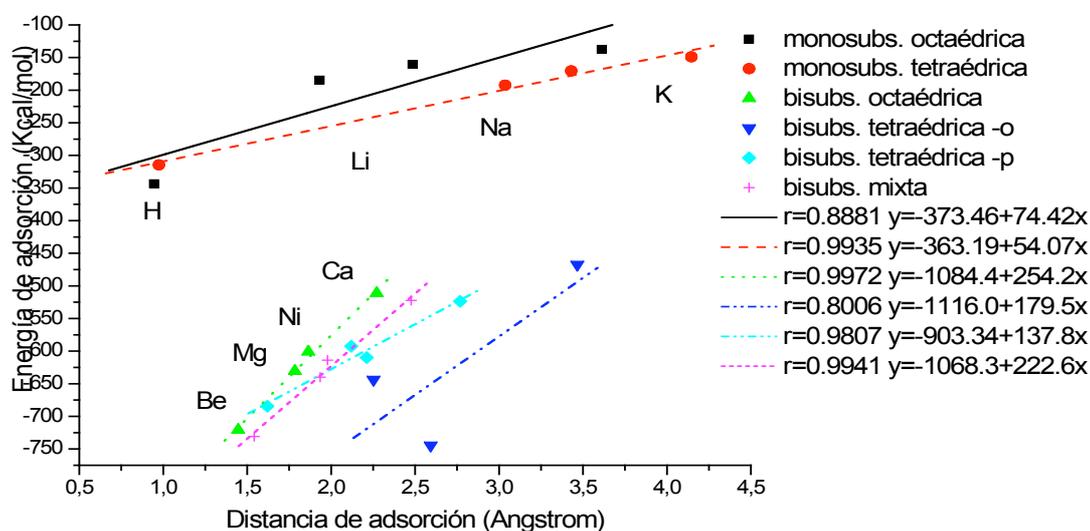


Figura 5.8: Representación distancia de adsorción respecto a radio iónico para la serie de cálculo con el hidroxilo libre a nivel HF/lanl2dz (a) y HF/6-31G** (b).



a



b

Figura 5.9: Representación energía de adsorción respecto a distancia de adsorción para la serie de cálculo con el hidroxilo libre a nivel HF/lanl2dz (a) y HF/6-31G** (b).

En la comparación de las tablas 5.1 con 5.3, y 5.2 con 5.4, vemos que las diferencias en la adsorción de los cationes, con o sin la influencia del grupo -OH (optimizado y fijado, respectivamente), se encuentran a nivel de la sustitución isomórfica. En general, en las sustituciones tetraédricas observamos que las distancias de adsorción son ligeramente mayores a las obtenidas con el hidroxilo fijado. Así por ejemplo, en el caso del potasio a nivel HF/6-31G** en la sustitución tetraédrica, la distancia de adsorción respecto al hidroxilo fijo es de 3.94 Å y con respecto al hidroxilo libre es de 4.15 Å. Por el contrario, bajo la influencia de las sustituciones octaédricas estas distancias son menores con el grupo OH libre que con el OH fijo. Para este tipo de sustitución octaédrica el potasio presenta una distancia de adsorción de 3.68 Å con OH fijo, y 3.61 Å con OH libre. El motivo de esta variación se encuentra en que el hidroxilo varía su orientación respecto al plano (001) bajo el efecto de las sustituciones

(Figura 5.10). Este efecto es más patente en la octaédrica donde el hidroxilo queda orientado por debajo del plano (001).

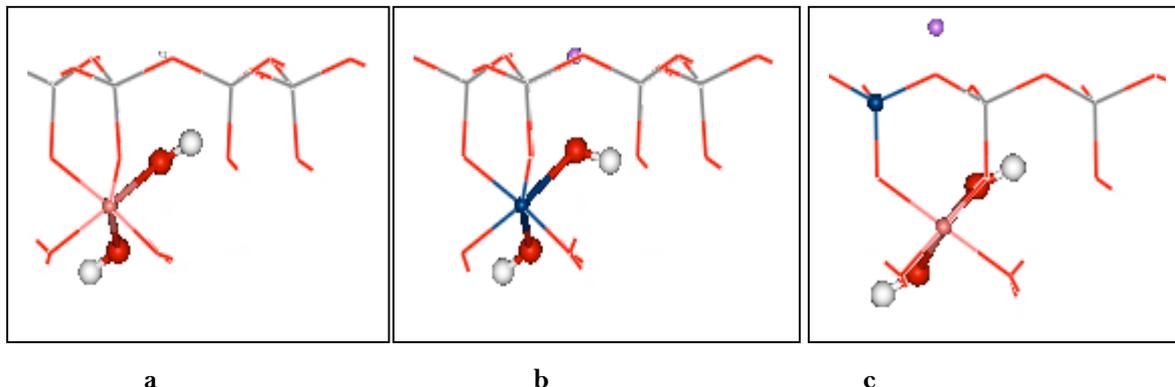


Figura 5.10: Variación del grupo hidroxilo respecto al plano (001) con la sustitución isomórfica efectuada en el modelo sin sustitución (a), y después de la optimización de su posición y la de los cationes interlaminares para la sustitución octaédrica (b) y para la sustitución tetraédrica (c). Los lugares de sustitución octa (b) y tetraédrica (c) se indican con esferas azules.

5.1.1.3 Efecto del catión interlaminares y de la sustitución catiónica sobre los grupos hidroxilo

Los dos cationes de aluminio octaédricos se unen por medio de dos hidroxilos $\text{Al}(\text{OH})_2\text{-Al}$. En nuestro modelo, estos dos hidroxilos a pesar de compartir posiciones y propiedades similares en la capa octaédrica, poseen características estructurales diferentes en cuanto a las distancias de enlace OH y su orientación (Figura 5.11): un grupo OH se dirige al hueco de la cavidad tetraédrica donde se estudia la adsorción (O14-H26) y el otro grupo OH se orienta en sentido opuesto al anterior (O12-H29), sin anillo tetraédrico que interactúe con él. Por este motivo, las distancias de enlace OH son distintas: $d(\text{OH}) \text{O12-H29} = 0.94 \text{ \AA}$, $d(\text{OH}) \text{O14-H26} = 0.97 \text{ \AA}$.

El grupo OH que se dirige hacia la cavidad tetraédrica posee una distancia de enlace OH que depende de las interacciones por puente de hidrógeno entre el átomo de hidrógeno y los oxígenos circundantes, especialmente con los oxígenos basales por interactuar más directamente. Como resultado de esta interacción directa, se produce una atracción a estos átomos de oxígeno y un alargamiento de las distancias de enlace OH. Así, el puente de hidrógeno más fuerte se forma con el oxígeno basal O9 con una distancia de 2.4 \AA y un ángulo O-H...O de 163° . Las interacciones entre el grupo OH y los oxígenos apicales (O18 y O41) son más débiles, como demuestran las distancias OH más largas (2.74 y 2.76 \AA) y menores ángulos O-H...O (130°). Las interacciones entre el OH y los otros oxígenos basales son también más

débiles y no se han tenido en cuenta. Se consideraron puentes de hidrógeno aquellos cuyas distancias O...H-O eran inferiores a 2.5 Å (Nervus & Allan 1978), si bien, las distancias grandes se han catalogado como puentes de hidrógeno débiles.

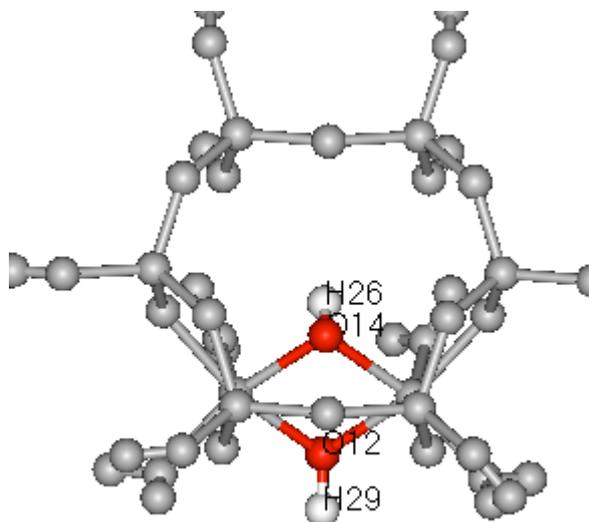


Figura 5.11: Representación de los grupos hidroxilo mediante esferas de color rojo (oxígenos) y esferas de color blanco (hidrógenos). Se indica la numeración a la que se hace referencia en el texto. Vista desde el plano (001).

Estos átomos de hidrógeno del grupo hidroxilo ejercen atracciones débiles electrostáticas con los oxígenos basales y apicales que lo rodean, y así mismo, ejercen repulsión electrostática sobre los cationes interlaminares a través del hueco tetraédrico al que se dirigen. Todas estas interacciones se afectan por la sustitución isomórfica efectuada y por el catión interlaminares, de tal manera que, y de acuerdo a lo encontrado por Chatterjee *et al.* (1997, 1999) el lugar de la sustitución isomórfica determina si la interacción del catión interlaminares se produce a nivel de los oxígenos basales de la capa tetraédrica, o bien a nivel del grupo hidroxilo que interacciona a su vez con los oxígenos circundantes. Así, la carga negativa generada por las sustituciones sobre los oxígenos circundantes juega un papel fundamental en la formación de los puentes de hidrógeno que establece este grupo funcional. La carga negativa generada en la sustitución isomórfica, atrae al hidrógeno del hidroxilo y da lugar a un alargamiento del enlace del hidroxilo. Los resultados de este trabajo revelan que, en general, en todos los tipos de sustituciones se produce un aumento de la carga de los oxígenos basales tetraédricos y del oxígeno del hidroxilo, que determinan la interacción del catión interlaminares sobre la superficie del modelo. Las bisustituciones ocasionan incluso un incremento mayor de las cargas que las monosustituciones. Las sustituciones octaédricas además generan mayores aumentos de carga por su localización junto al grupo hidroxilo.

La presencia del catión interlaminar interacciona por repulsión electrostática con el hidrógeno del grupo hidroxilo variando la orientación de dicho enlace. Esta variación en la inclinación del enlace OH (ángulo ρ) afecta a las interacciones del hidrógeno con los oxígenos tetraédricos que lo rodean. De acuerdo a los criterios que definen un puente de hidrógeno (Nervus & Allan 1978), la fuerza del puente de hidrógeno es inversamente proporcional a las distancias entre dos centros electrostáticos (O... HO), y directamente proporcional al ángulo OH...O. Estas dos características geométricas dan información sobre la fuerza del puente de hidrógeno formado. Se definieron así algunas características geométricas de los átomos considerados en la formación de puentes de hidrógeno mediante la distancia del enlace OH, la orientación del OH respecto al plano (001) (ρ), distancias del hidrógeno del hidroxilo a los oxígenos apicales y al oxígeno basal, y los ángulos formados entre estos oxígenos y el grupo hidroxilo (OH...H). Estas medidas se exponen en la tabla 5.5. Los oxígenos apicales y basales tomados como referencia para este estudio son los que se indican en la siguiente figura 5.12.

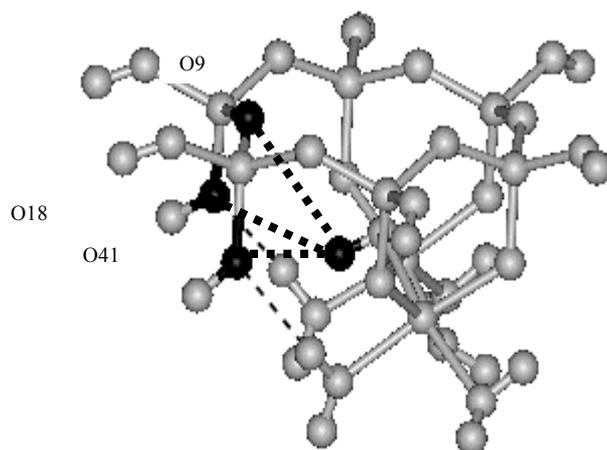


Figura 5.12: Definición de los oxígenos apicales y basales tomados de referencia (esferas de color negro) para establecer las interacciones de puentes de hidrógeno entre el grupo OH y estos oxígenos.

Investigación mecano-cuántica de la reacción de deshidroxilación de filosilicatos 2:1 dioctaédricos
Capítulo 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Deshidratación

Tabla 5.5: Distancias no enlazantes OH...O con los oxígenos apicales (O₁₈ y O₄₁) y basal (O₉) en Ångstrom (Å), y ángulos (OHO) en grados, a nivel HF/lanl2dz y HF/6-31G**.

| | Catión | Nivel | d(O9) | d(O18) | d(O41) | ∠(OHO9) | ∠(OHO18) | ∠(OHO41) |
|-------------------------------------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------|----------|----------|
| Mono substitución octaédrica | H ⁺ | Lanl2dz | 2.581 | 2.534 | <u>2.351</u> | 104.8 | 116.9 | 143.9 |
| | | 6-31G** | 2.493 | 2.479 | 2.387 | 113.3 | 123.4 | 143.3 |
| | Li ⁺ | Lanl2dz | 2.575 | 2.563 | <u>2.527</u> | 111.3 | 124.5 | 144.5 |
| | | 6-31G** | 2.634 | 2.504 | 2.588 | 110.8 | 129.9 | 137.7 |
| | Na ⁺ | Lanl2dz | 2.576 | <u>2.532</u> | 2.533 | 116.4 | 127.2 | 144.0 |
| | | 6-31G** | 2.663 | 2.503 | 2.595 | 110.4 | 129.7 | 137.4 |
| K ⁺ | Lanl2dz | 2.543 | <u>2.517</u> | 2.548 | 122.8 | 130.1 | 143.3 | |
| | 6-31G** | 2.638 | 2.483 | 2.618 | 115.9 | 133.7 | 137.1 | |
| Mono substitución tetraédrica | H ⁺ | Lanl2dz | <u>2.419</u> | 2.470 | 2.474 | 123.2 | 135.9 | 135.3 |
| | | 6-31G** | 2.364 | 2.489 | 2.545 | 132.9 | 138.2 | 133.5 |
| | Li ⁺ | Lanl2dz | <u>2.400</u> | 2.630 | 2.628 | 157.6 | 131.0 | 128.8 |
| | | 6-31G** | 2.587 | 2.562 | 2.537 | 129.9 | 137.5 | 137.0 |
| | Na ⁺ | Lanl2dz | <u>2.376</u> | 2.680 | 2.690 | 167.0 | 127.0 | 123.7 |
| | | 6-31G** | 2.599 | 2.553 | 2.529 | 129.1 | 137.5 | 136.7 |
| K ⁺ | Lanl2dz | <u>2.408</u> | 2.939 | 2.966 | 160.1 | 108.4 | 104.7 | |
| | 6-31G** | 2.567 | 2.557 | 2.539 | 134.1 | 137.5 | 136.4 | |
| Bisubstitución octaédrica | Be ²⁺ | Lanl2dz | 2.346 | 2.621 | 2.537 | 102.3 | 126.7 | 140.2 |
| | | 6-31G** | 2.278 | 2.599 | 2.512 | 114.3 | 129.2 | 144.4 |
| | Mg ²⁺ | Lanl2dz | 2.531 | 2.530 | 2.535 | 91.4 | 126.5 | 125.5 |
| | | 6-31G** | 2.564 | 2.564 | 2.495 | 97.6 | 129.6 | 126.6 |
| | Ni ²⁺ | Lanl2dz | 2.396 | 2.556 | 2.530 | 102.4 | 134.1 | 131.1 |
| | | 6-31G** | 2.414 | 2.481 | 2.516 | 107.4 | 135.5 | 131.5 |
| Ca ²⁺ | Lanl2dz | 2.536 | 2.537 | 2.542 | 88.8 | 125.2 | 124.0 | |
| | 6-31G** | 2.568 | 2.568 | 2.520 | 93.9 | 127.7 | 125.6 | |
| Bisubstitución tetraédrica-orto | Be ²⁺ | Lanl2dz | 2.495 | 2.532 | 2.533 | 133.3 | 136.7 | 136.4 |
| | | 6-31G** | 2.534 | 2.534 | 2.580 | 130.2 | 138.2 | 137.5 |
| | Mg ²⁺ | Lanl2dz | 2.554 | 2.497 | 2.495 | 114.9 | 128.5 | 141.4 |
| | | 6-31G** | 2.584 | 2.526 | 2.530 | 117.5 | 136.1 | 135.2 |
| | Ni ²⁺ | Lanl2dz | 2.553 | 2.500 | 2.495 | 125.2 | 136.1 | 136.1 |
| | | 6-31G** | 2.661 | 2.722 | 2.551 | 127.8 | 139.9 | 137.6 |
| Ca ²⁺ | Lanl2dz | 2.568 | 2.481 | 2.477 | 126.4 | 135.8 | 135.7 | |
| | 6-31G** | 2.481 | 2.568 | 2.477 | 116.5 | 134.9 | 134.4 | |
| Bisubstitución tetraédrica-para | Be ²⁺ | Lanl2dz | 2.292 | 2.686 | <u>2.512</u> | 128.7 | 127.1 | 148.7 |
| | | 6-31G** | 2.315 | 2.692 | <u>2.540</u> | 132.7 | 127.0 | 148.2 |
| | Mg ²⁺ | Lanl2dz | 2.539 | 2.585 | 2.428 | 114.9 | 128.5 | 141.4 |
| | | 6-31G** | 2.623 | 2.598 | 2.442 | 113.7 | 127.8 | 141.1 |
| | Ni ²⁺ | Lanl2dz | 2.480 | 2.619 | 2.487 | 126.3 | 131.5 | 143.3 |
| | | 6-31G** | 2.543 | 2.624 | 2.490 | 123.0 | 130.9 | 143.6 |
| Ca ²⁺ | Lanl2dz | 2.570 | 2.570 | 2.443 | 122.1 | 130.7 | 141.3 | |
| | 6-31G** | 2.660 | 2.599 | 2.467 | 116.0 | 129.5 | 140.6 | |
| Bisubstitución mixta | Be ²⁺ | Lanl2dz | 2.322 | <u>2.502</u> | 2.809 | 117.2 | 164.7 | 114.1 |
| | | 6-31G** | 2.324 | <u>2.525</u> | 2.799 | 124.6 | 162.8 | 115.6 |
| | Mg ²⁺ | Lanl2dz | 2.512 | <u>2.457</u> | 2.600 | 105.0 | 145.4 | 119.7 |
| | | 6-31G** | 2.589 | 2.489 | 2.531 | 107.1 | 140.7 | 123.8 |
| | Ni ²⁺ | Lanl2dz | 2.440 | 2.475 | 2.440 | 111.2 | 148.5 | 122.0 |
| | | 6-31G** | 2.473 | 2.507 | 2.529 | 113.8 | 143.4 | 127.0 |
| Ca ²⁺ | Lanl2dz | 2.591 | 2.453 | 2.548 | 102.0 | 141.0 | 119.0 | |
| | 6-31G** | 2.677 | 2.505 | 2.524 | 100.9 | 136.6 | 121.1 | |

En la tabla 5.6 se muestran los ángulos inclinación del enlace O-H (ρ) con respecto al plano (001), en función del nivel de cálculo y del tipo de sustitución. Cabe destacar los ángulos negativos en las sustituciones octaédricas y mixtas, siendo mayores en la bisustitución octaédrica (hasta $-37,6^\circ$ con calcio). Esto es debido a que las distancias de adsorción son menores y al prominente efecto de la repulsión entre el catión y el hidrógeno. Además, la interacción de este hidrógeno con los oxígenos apicales será mayor por soportar un mayor déficit de carga, lo que contribuye a un menor valor del ángulo (ρ). La monosustitución tetraédrica presenta valores de este ángulo positivos, primando valores altos a nivel HF/lanl2dz (hasta $54,9^\circ$ con potasio) y que se ven afectadas en gran medida por las condiciones del cálculo (HF/lanl2dz ó HF/6-31G**), mientras que las bisustituciones tetraédricas presentan unos valores intermedios y que varían en función de la base de cálculo empleada.

Tabla 5.6: Ángulo (ρ) de inclinación del grupo -OH con respecto al plano 001 en grados, y Distancias de enlace d(O-H) en Angstrom (Å) a nivel de cálculo HF.

| Catión | Nivel cálculo | d(O-H)Å | ρ (°) | Catión | Nivel cálculo | d(O-H) Å | ρ (°) |
|------------------------------------|---------------|---------|------------|--|---------------|----------|------------|
| Monosustitución octaédrica | | | | Bisustitución tetraédrica -orto | | | |
| H ⁺ | Lanl2dz | 0.959 | -15.9 | Be ²⁺ | Lanl2dz | 0.948 | 6.4 |
| | 6-31G** | 0.949 | -9.5 | | 6-31G** | 0.942 | -2.3 |
| Li ⁺ | Lanl2dz | 0.955 | -13.5 | Mg ²⁺ | Lanl2dz | 0.949 | 0.9 |
| | 6-31G** | 0.944 | -14.1 | | 6-31G** | 0.946 | -7.8 |
| Na ⁺ | Lanl2dz | 0.952 | -8.0 | Ni ²⁺ | Lanl2dz | 0.949 | 1.0 |
| | 6-31G** | 0.943 | -14.3 | | 6-31G** | 0.046 | -5.2 |
| K ⁺ | Lanl2dz | 0.948 | -3.6 | Ca ²⁺ | Lanl2dz | 0.946 | 2.7 |
| | 6-31G** | 0.940 | -9.5 | | 6-31G** | 0.947 | -6.2 |
| Monosustitución tetraédrica | | | | Bisustitución tetraédrica -para | | | |
| H ⁺ | Lanl2dz | 0.956 | 2.8 | Be ²⁺ | Lanl2dz | 0.967 | -3.0 |
| | 6-31G** | 0.951 | 4.2 | | 6-31G** | 0.959 | -1.0 |
| Li ⁺ | Lanl2dz | 0.941 | 26.0 | Mg ²⁺ | Lanl2dz | 0.964 | -10.3 |
| | 6-31G** | 0.940 | 3.8 | | 6-31G** | 0.954 | -10.1 |
| Na ⁺ | Lanl2dz | 0.939 | 32.3 | Ni ²⁺ | Lanl2dz | 0.961 | -1.8 |
| | 6-31G** | 0.938 | 3.5 | | 6-31G** | 0.953 | -3.9 |
| K ⁺ | Lanl2dz | 0.941 | 54.9 | Ca ²⁺ | Lanl2dz | 0.957 | -1.9 |
| | 6-31G** | 0.937 | 7.8 | | 6-31G** | 0.949 | -7.7 |
| Bisustitución octaédrica | | | | Bisustitución mixta | | | |
| Be ²⁺ | Lanl2dz | 0.948 | -28.7 | Be ²⁺ | Lanl2dz | 0.951 | -11.5 |
| | 6-31G** | 0.940 | -17.0 | | 6-31G** | 0.943 | -5.0 |
| Mg ²⁺ | Lanl2dz | 0.952 | -34.8 | Mg ²⁺ | Lanl2dz | 0.955 | -19.7 |
| | 6-31G** | 0.942 | -25.9 | | 6-31G** | 0.944 | -16.9 |
| Ni ²⁺ | Lanl2dz | 0.953 | -26.2 | Ni ²⁺ | Lanl2dz | 0.955 | -15.1 |
| | 6-31G** | 0.943 | -19.8 | | 6-31G** | 0.944 | -11.8 |
| Ca ²⁺ | Lanl2dz | 0.956 | -37.6 | Ca ²⁺ | Lanl2dz | 0.956 | -20.8 |
| | 6-31G** | 0.943 | -30.7 | | 6-31G** | 0.944 | -21.6 |

Valores experimentales d(O-H)Å en moscovita: 0.95 (Guggenheim et. al 1987)

A nivel HF/lanl2dz, la monosustitución octaédrica y tetraédrica siguen un comportamiento lineal de la variación del ángulo ρ con el aumento del radio iónico del catión interlamilar (Figura 5.13a), presentando mayor pendiente la monosustitución tetraédrica. La distancia de enlace OH también se encuentra afectada. Así, en la figura 5.13b se observa el efecto del radio iónico del catión interlamilar sobre la distancia de enlace OH. La monosustitución octaédrica presenta un comportamiento lineal, con una pendiente muy pequeña, lo que se corresponde a una constante de fuerza mayor para el enlace OH. La variación con respecto a la monosustitución tetraédrica presenta un comportamiento no lineal, ya que el catión interlamilar influye mucho más en la distribución de cargas tetraédricas haciendo que se produzcan comportamientos no lineales, y que en esta gráfica aparentan ser cuadráticas con un mínimo sobre el sodio.

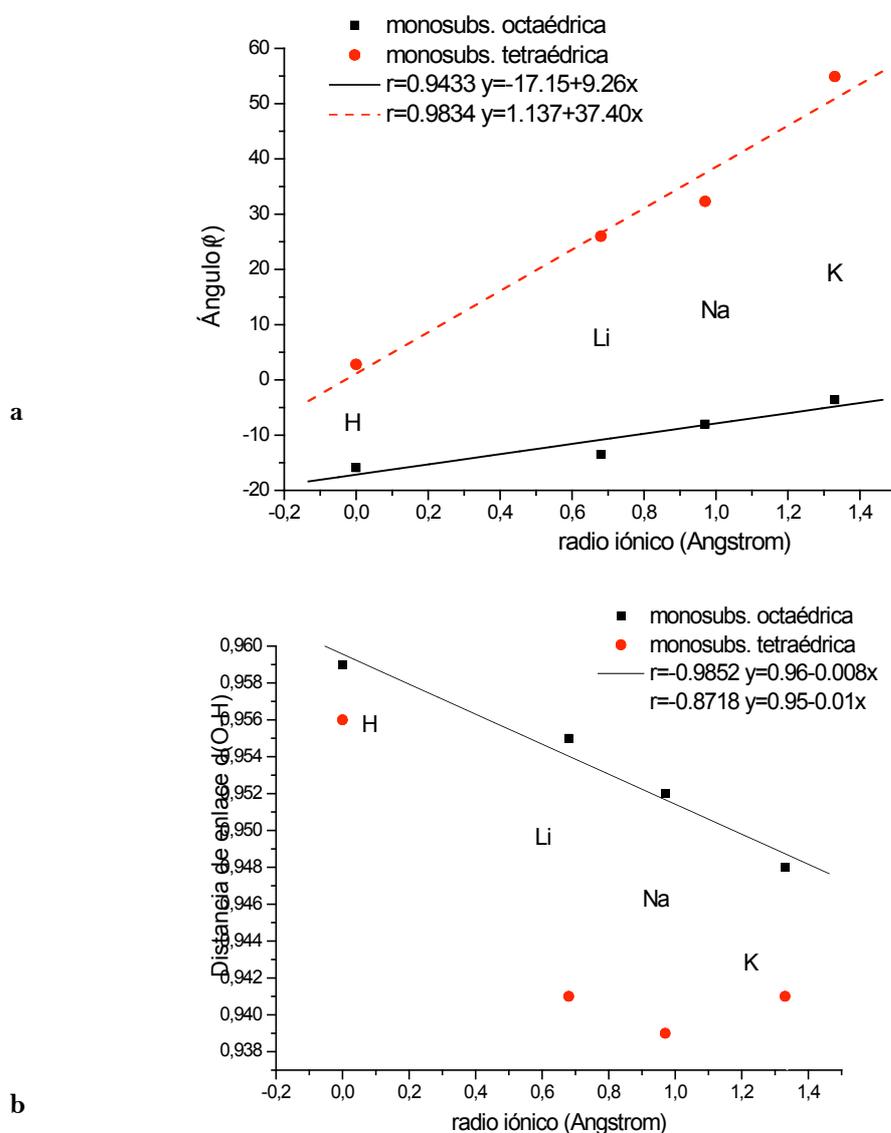
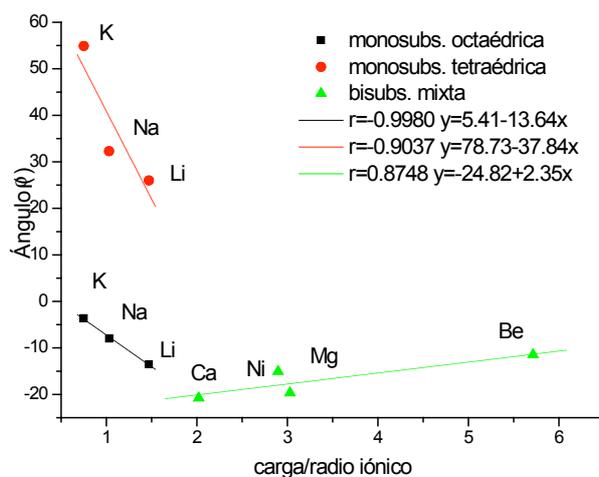
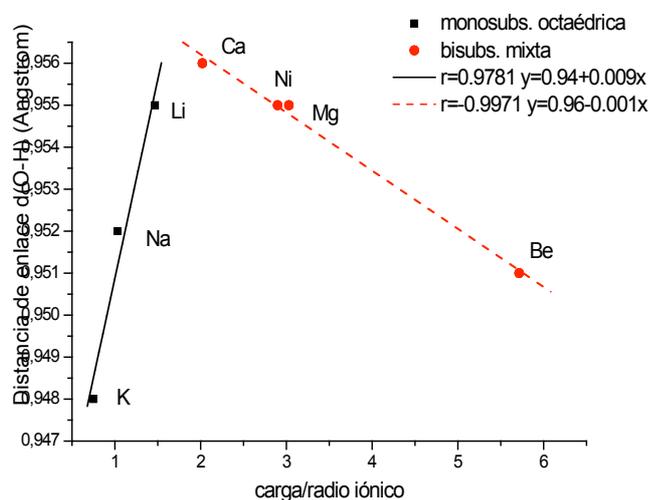


Figura 5.13: Variación del ángulo de inclinación del grupo OH ρ respecto al radio iónico (a), y de la distancia de enlace OH respecto al radio iónico (b) a nivel HF/lanl2dz para cationes monovalentes.

Igualmente se analizó la relación entre el ángulo de inclinación ρ con la relación carga/radio iónico, encontrándose además en este caso en las bisustituciones mixtas un comportamiento lineal de baja correlación (Figura 5.14a). La pendiente de esta bisustitución mixta es de signo contrario respecto a la pendiente de las monosustituciones octa y tetraédricas. La longitud del enlace OH en función de la relación carga/radio iónico (Figura 5.14b) plantea resultados parecidos y con pendiente más bajas que las obtenidas en relación al radio iónico. Como decíamos anteriormente, la influencia del catión interlaminar (carga/radio iónico) sobre las distancias de enlace OH es menor respecto a la influencia que ejerce sobre el ángulo ρ (ver Figura 5.13).



a



b

Figura 5.14: Representación de la relación carga/radio iónico respecto al ángulo de inclinación OH ρ (a), y respecto a la distancia de enlace $d(O-H)$ (b), a nivel HF/lan12dz.

Con referencia a las relaciones de distancia $d(OH)$ y ángulo ρ en las bisustituciones, se observó que el ángulo ρ en función de la relación carga/radio iónico, presenta un buen coeficiente de correlación frente al ajuste lineal (Figura 5.15). Con respecto a lo observado en

las monosustituciones con pendiente negativa, este resultado nos indica un comportamiento electrónico distinto en las bisustituciones, debido al centro de carga negativa generado en esta bisustitución. Esta correlación fue similar en ambos niveles de cálculo (lanl2dz y 6-31G**).

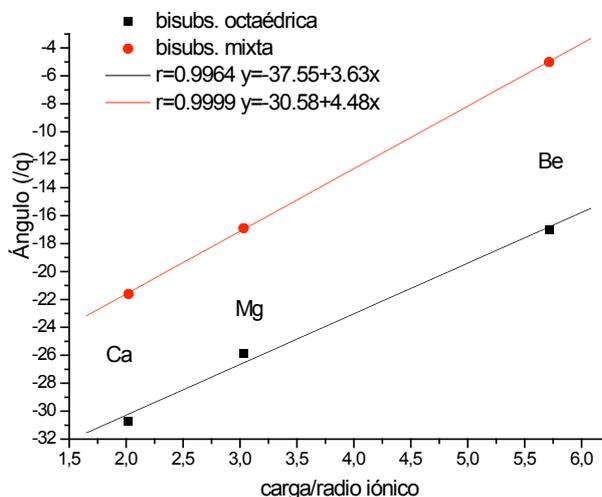


Figura 5.15: Representaciones de la relación carga/radio iónico, respecto al ángulo ρ a nivel HF/6-31G**.

Para valores de $\rho < 0$, la distancia de este enlace OH depende linealmente del grado de inclinación del hidroxilo (Figura 5.16) ya que al variar el ángulo ρ , varía la interacción del hidrógeno del hidroxilo con los oxígenos que le rodean.

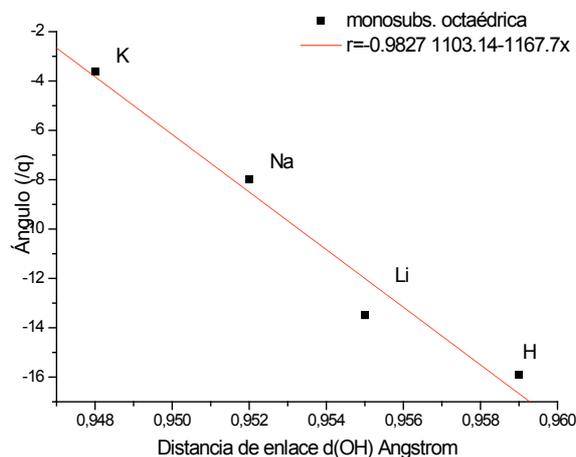


Figura 5.16: Correlación del ángulo de inclinación del OH (ρ) con respecto a la distancia de enlace OH $d(\text{OH})$ a nivel HF/lanl2dz para cationes monovalentes.

Además, se han encontrado funciones lineales entre las coordenadas del grupo hidroxilo (ángulo de declinación y distancia de enlace OH) y la distancia de adsorción respecto al oxígeno del grupo OH optimizado (Figura 5.17 y 5.18). El ángulo ρ aumenta con la distancia

de adsorción, tanto en la sustitución tetraédrica como en la octaédrica. Al aumentar la distancia de adsorción, la repulsión entre el catión interlaminar y el hidrógeno del grupo OH disminuye, y ello permite también que el ángulo ρ aumente. La distancia de enlace OH en función de la distancia de adsorción (Figura 5.18) tiene la misma pendiente que la gráfica de la figura 5.13b que relaciona la distancia de enlace OH con el radio iónico, puesto que igualmente existe una relación lineal entre el radio iónico y distancia de adsorción. Esto es debido a que los valores de ρ facilitan la interacción de puentes de hidrógeno entre el hidrógeno del hidroxilo y los oxígenos basales y apicales, aumentando la distancia de enlace O-H. No obstante, las funciones con monosustitución tetraédrica parecen apartarse más de la linealidad que las octaédricas, ya que la carga estará más localizada sobre los oxígenos basales.

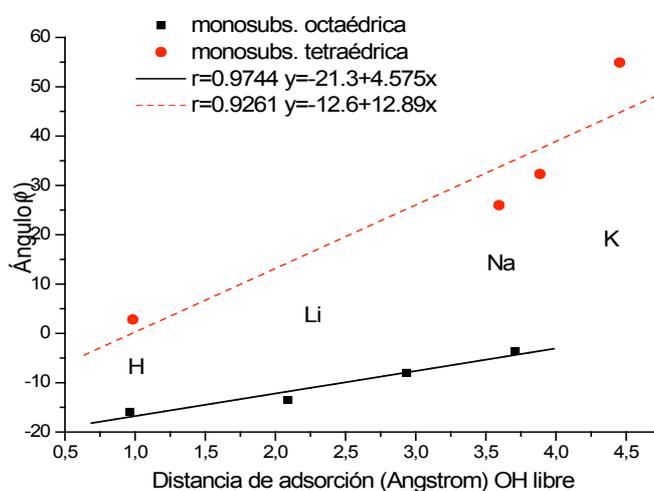


Figura 5.17: Correlación entre la distancia de adsorción obtenida en la optimización con el hidroxilo libre con respecto al ángulo OH ρ para cationes monovalentes a nivel HF/lanl2dz.

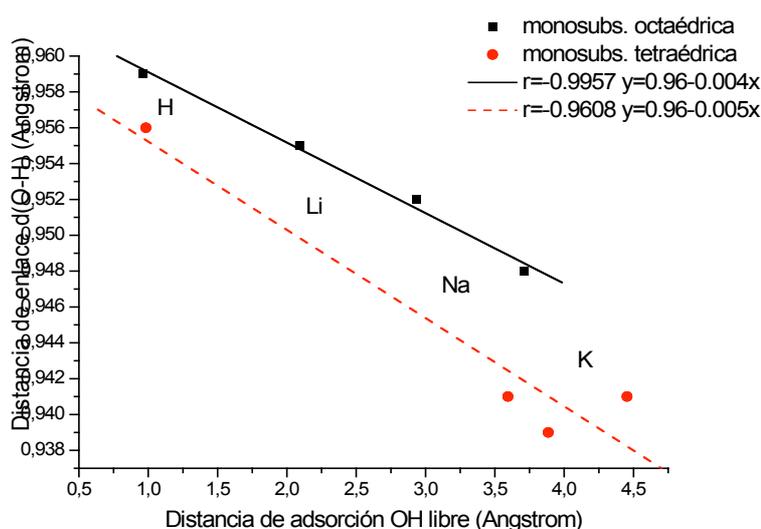


Figura 5.18: Representación de la distancia de adsorción con el hidroxilo libre optimizado respecto a la distancia de enlace $d(O-H)$ para cationes monovalentes a nivel HF/lanl2dz.

En algunos casos no se han encontrado resultados tan claros como éstos. Probablemente dos substituciones tan próximas generan un comportamiento más complejo y, por tanto, en unos cálculos de modelos y con una optimización parcial, los cambios estructurales que debían recoger este cambio electrónico no quedan cubiertos y como consecuencia los grupos OH no tienen un comportamiento claro.

Con respecto a la influencia de la substitución isomórfica sobre la geometría del grupo hidroxilo, se observó que, en la substitución tetraédrica, la posición del hidroxilo prácticamente se mantiene igual a la posición inicial, es decir, el hidrógeno del hidroxilo se estabiliza por un puente de hidrógeno con el oxígeno basal enfrentado. La disposición de este -OH ejerce una mayor repulsión sobre el catión interlaminaar y, como consecuencia, éste puede adoptar distancias de adsorción mayores a la substitución octaédrica. Esta interacción electrostática repulsiva también afecta a la disposición del hidroxilo en la estructura. Por otra parte, dentro de una misma serie de substitución, el grado de inclinación del grupo hidroxilo aumenta conforme aumenta el tamaño catiónico (-3.6° en el potasio respecto a -8.0° en el sodio a nivel HF/lanl2dz para la substitución octaédrica, ver tabla 5.6 y Figura 5.13a). Paralelamente este comportamiento también está relacionado con las distancias de enlace del grupo OH y con el tamaño de los cationes interlaminaares (Figura 5.13b). Así, para cationes de mayor tamaño la distancia de enlace OH decrece ($0,948 \text{ \AA}$ en el potasio respecto a $0,952 \text{ \AA}$ en el sodio para la substitución octaédrica a nivel HF/lanl2dz). Además, hay que considerar que cuando la carga interlaminaar proviene de la substitución en la capa octaédrica, el efecto de la carga se reparte entre los oxígenos apicales próximos al lugar de la substitución. Esto ocasiona un ángulo de inclinación del grupo OH respecto al plano (001) negativo (ρ), y por otro lado en esta disposición el hidrógeno del OH interacciona menos con el catión interlaminaar. Como resultado, el catión interlaminaar puede penetrar más hacia dentro del hueco tetraédrico y adopta distancias de adsorción más cortas. Además, la interacción del catión interlaminaar sobre los oxígenos basales es menor que en la substitución tetraédrica, debido a la distribución de la carga negativa en la substitución octaédrica. La substitución tetraédrica produce valores positivos en este ángulo ρ debido a que la substitución de silicio por aluminio genera un exceso de carga negativa sobre los oxígenos basales que aumentan su atracción sobre el hidrógeno del OH. Como resultado, este ángulo permanece orientado por encima del plano (001). En este caso, el efecto de repulsión sobre el catión interlaminaar es más notable puesto que la orientación del hidroxilo es hacia el hueco tetraédrico e interacciona más directamente con el catión interlaminaar. Como consecuencia, las distancias de adsorción respecto al grupo hidroxilo son más altas para este tipo de substitución.

Estos resultados revelan por lo tanto, el efecto de la interacción electrostática entre el catión interlamnar y el grupo hidroxilo. Según estos resultados, además, conforme aumenta el tamaño del catión, se acorta el enlace OH y aumenta el grado de inclinación del OH. Esta interacción fortalece el enlace OH y consiguientemente disminuye esta distancia de enlace.

Con respecto al efecto de la substitución catiónica sobre la longitud del enlace OH, se observa que dicha distancia es ligeramente mayor en los modelos con substitución octaédrica que en aquellos con substitución tetraédrica (potasio: 0.948 Å en la substitución octaédrica, y de 0.941 Å en la tetraédrica, a nivel HF/lanl2dz). Este efecto es consecuencia de la carga negativa generada en la substitución octaédrica que se reparte entre los oxígenos apicales y que consecuentemente atraen al hidrógeno del grupo hidroxilo. Esto explica la orientación que adopta el grupo hidroxilo (ángulo ρ) y el alargamiento de la distancia de enlace OH. En general, en la monosubstitución tetraédrica el aluminio se sitúa en una posición posterior al hidroxilo por lo que afectará con menor intensidad a éste hidroxilo, ya que la dirección de la interacción no coincide con la del enlace OH. Las distancias de enlace son por tanto menores que en la monosubstitución octaédrica (ver tabla 5.6). Por el contrario, las distancias serían mayores si la monosubstitución tetraédrica se hubiese realizado en posición frontal al hidroxilo donde la interacción es directa y el efecto atractivo es mayor, lo que provocaría el alargamiento del enlace OH.

En las bisubstituciones el carácter de orientación del hidroxilo en función de la substitución y catión interlamnar se mantiene. La bisubstitución octaédrica presenta valores de ángulos ρ negativos y mayores a aquellos con monosubstitución octaédrica. En la bisubstitución tetraédrica $-p$ la carga laminar se encuentra más repartida en la capa tetraédrica y uno de los lugares de substitución es cercano al hidroxilo, aumentando la carga de los oxígenos basales. Esto incrementa las interacciones por puente de hidrógeno con el hidrógeno, y como consecuencia, alarga el enlace OH. En la bisubstitución $-orto$ la densidad de carga negativa se encuentra más localizada en el lugar de la bisubstitución que a su vez tiene una situación contrapuesta al átomo de hidrógeno del OH y presenta los ángulos ρ del OH positivos o negativos, pero de baja magnitud, y menores distancias de enlace OH. La bisubstitución mixta presenta un carácter intermedio en cuanto a distancias y ángulos ρ del grupo hidroxilo (ver tabla 5.6).

En relación a la orientación del grupo hidroxilo respecto a los oxígenos apicales y basales, se puede constatar que en la monosubstitución octaédrica las distancias a los oxígenos apicales son más cortas que con respecto al oxígeno basal. Considerando, además, los mayores valores de los ángulos OHO, los puentes de hidrógeno son más fuertes con los oxígenos apicales que con los oxígenos basales. Por el contrario, en la monosubstitución tetraédrica, las

distancias de enlace OH más cortas y mayores ángulos OHO determinan puentes de hidrógeno más fuertes sobre el oxígeno basal (ver tabla 5.5). Esto es nuevamente debido a la orientación que el hidroxilo adopta en función del tipo de sustitución. El aluminio en la capa tetraédrica produce un aumento en la carga de los oxígenos basales tetraédricos, que, a su vez, aumentan las interacciones por puente de hidrógeno con el átomo de hidrógeno por lo que las distancias de este átomo al oxígeno basal son más bajas a las observadas en la monosustitución octaédrica, donde el exceso de carga afecta más a los oxígenos apicales (ver tabla 5.5).

En la bisustitución tetraédrica, el aluminio que ocupa la posición tetraédrica en –para, queda enfrente al átomo de hidrógeno, con lo cual el efecto de atracción del oxígeno basal próximo es mayor aún en la dirección del enlace hidroxilo. Este efecto debería generar distancias oxígeno basal-átomo de hidrógeno menores para este tipo de sustitución en comparación con las restantes sustituciones, pero debido a la repulsión con el catión interlaminaar que es divalente, la orientación final del hidroxilo obliga a la formación de puentes de hidrógeno bifurcados, tanto con los oxígenos basales, como con los apicales (ángulos OHO más altos). Cuando la bisustitución tetraédrica tiene lugar en posición –orto, el aluminio que sustituye en la capa tetraédrica no interacciona directamente con el átomo de hidrógeno. En este caso el efecto atractivo sobre éste átomo no es tan patente como se desprende de las distancias de enlace OH más cortas (ver tabla 5.6). Por tanto, el OH adopta distancias al oxígeno basal más largas y a los oxígenos apicales más cortas, aunque todas las distancias son prácticamente similares entre sí (ver tabla 5.5).

En general, se observa que el efecto electrostático de las sustituciones de cationes en las capas octaédrica y tetraédrica se contrarresta con la repulsión entre el hidrógeno y el catión interlaminaar, de tal forma que no se puede afirmar que el hidrógeno forma el puente de hidrógeno preferentemente con un tipo determinado de oxígenos tetraédricos, sino que hay que considerar las interacciones con los tres oxígenos, ya que son muy similares entre sí.

Podemos establecer finalmente que, tanto el tipo de sustitución como el catión interlaminaar, influyen en la orientación del grupo hidroxilo debido a:

- las interacciones atractivas que soporta este OH con los oxígenos apicales y basales, que viene determinado a su vez por la localización de la carga laminaar generada en la sustitución.
- las interacciones repulsivas con los cationes interlaminaares.

Los valores del ángulo de inclinación ρ difieren entre ambas bases de cálculo, no obstante, se reproducen en ambos casos las correlaciones lineales.

5.1.1.4 Distancias del catión interlaminar a los oxígenos basales

Otra forma de definir la posición del catión interlaminar es adoptando como sistema de referencia la distancia media del mismo a todos los oxígenos basales que constituyen la corona hexagonal de la capa tetraédrica. En la siguiente tabla 5.7 se muestran estas distancias a nivel HF/lanl2dz y las distancias medidas son las que se muestran en figura 5.19.

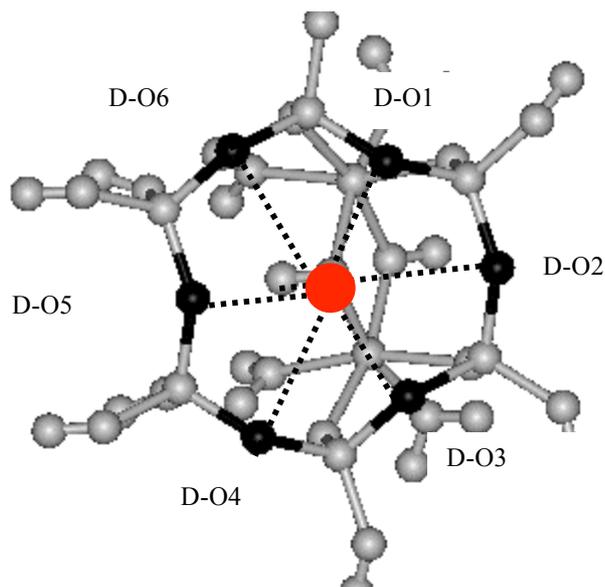


Figura 5.19: Distancias medidas desde el catión interlaminar CI (esfera de color rojo) a los oxígenos basales (D-O) de la capa tetraédrica (esferas de color negro). Vista desde el plano (001).

Se pudo comprobar que la interacción más fuerte se establece sobre el oxígeno 1 (DO1) en todas las sustituciones, salvo en la monosustitución octaédrica y en la bisustitución mixta. En la sustitución octaédrica las distancias más cortas son DO1 y DO3, cuyos oxígenos basales están más próximos a los octaedros. En la sustitución tetraédrica las distancias DO1, DO2 y DO3 son significativamente más cortas que las demás debido a la asimetría que produce esta sustitución sobre una parte de los octaedros. Se observaron distancias catión interlaminar-oxígeno más cortas cuando la sustitución se localizaba próxima a dicho oxígeno (indicado en sombreado en la tabla 5.7). Sin embargo, también se pudo observar que en la sustitución tetraédrica las distancias del catión interlaminar a los oxígenos basales DO1, DO2 y DO3, son más cortas que en la sustitución octaédrica. Esto explica que en la sustitución tetraédrica la interacción del catión interlaminar con estos oxígenos basales sea mayor a la interacción con el grupo hidroxilo (Chatterjee *et al.* 1997, 1999), y que por tanto, se haya encontrado que la adsorción del catión interlaminar a la superficie del modelo es mayor que en la sustitución octaédrica.

Tabla 5.7: Distancias en Angstrom (Å) desde el catión interlaminar a los oxígenos basales de la capa tetraédrica (D-O), y distancia media entre todas ellas, en función del tipo de sustitución y del catión interlaminar, a nivel HF/lanl2dz.

| | | D-O1 | D-O2 | D-O3 | D-O4 | D-O5 | D-O6 | DO media |
|--|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| Monosustitución octaédrica | | | | | | | | |
| H ⁺ | -OH fijo | 2.520 | 2.698 | 2.529 | 3.359 | 2.937 | 3.353 | 2.899 |
| | -OH libre | 2.596 | 2.958 | 2.563 | 3.119 | 2.587 | 3.154 | 2.829 |
| Li ⁺ | -OH fijo | 2.219 | 2.596 | 2.144 | 2.979 | 2.632 | 3.043 | 2.602 |
| | -OH libre | 2.222 | 2.632 | 2.175 | 2.964 | 2.576 | 3.003 | 2.595 |
| Na ⁺ | -OH fijo | 2.402 | 2.916 | 2.363 | 3.024 | 2.631 | 3.056 | 2.732 |
| | -OH libre | 2.388 | 2.918 | 2.356 | 2.994 | 2.684 | 3.021 | 2.727 |
| K ⁺ | -OH fijo | 2.700 | 3.220 | 2.665 | 3.259 | 2.996 | 3.288 | 3.021 |
| | -OH libre | 2.701 | 3.222 | 2.663 | 3.243 | 2.990 | 3.285 | 3.017 |
| Monosustitución tetraédrica | | | | | | | | |
| H ⁺ | -OH fijo | 2.379 | 2.674 | 2.653 | 3.498 | 2.970 | 3.251 | 2.904 |
| | -OH libre | 2.358 | 2.697 | 2.607 | 3.407 | 2.865 | 3.180 | 2.852 |
| Li ⁺ | -OH fijo | 1.927 | 2.204 | 2.483 | 3.800 | 3.520 | 3.377 | 2.885 |
| | -OH libre | 1.934 | 2.178 | 2.588 | 3.964 | 3.696 | 3.474 | 2.972 |
| Na ⁺ | -OH fijo | 2.245 | 2.506 | 2.491 | 3.668 | 3.472 | 3.463 | 2.974 |
| | -OH libre | 2.276 | 2.448 | 2.591 | 3.878 | 3.718 | 3.621 | 3.089 |
| K ⁺ | -OH fijo | 2.556 | 2.878 | 2.790 | 3.837 | 3.660 | 3.625 | 3.224 |
| | -OH libre | 2.605 | 2.774 | 2.991 | 4.254 | 4.125 | 3.924 | 3.445 |
| Bisustitución octaédrica | | | | | | | | |
| Be ²⁺ | -OH fijo | 2.008 | 2.380 | 2.462 | 3.465 | 2.946 | 3.087 | 2.725 |
| | -OH libre | 1.993 | 2.367 | 2.325 | 3.328 | 2.844 | 2.972 | 2.621 |
| Mg ²⁺ | -OH fijo | 2.159 | 2.582 | 2.243 | 3.058 | 2.606 | 2.981 | 2.605 |
| | -OH libre | 2.193 | 2.650 | 2.123 | 2.993 | 2.586 | 2.973 | 2.586 |
| Ni ²⁺ | -OH fijo | 2.174 | 2.573 | 2.250 | 3.073 | 2.622 | 3.005 | 2.613 |
| | -OH libre | 2.162 | 2.571 | 2.183 | 3.043 | 2.670 | 3.021 | 2.608 |
| Ca ²⁺ | -OH fijo | 2.323 | 2.897 | 2.350 | 2.960 | 2.528 | 2.930 | 2.665 |
| | -OH libre | 2.365 | 2.946 | 2.373 | 2.952 | 2.528 | 2.940 | 2.684 |
| Bisustitución tetraédrica -orto | | | | | | | | |
| Be ²⁺ | -OH fijo | 2.000 | 1.716 | 2.082 | 3.699 | 3.621 | 3.640 | 2.793 |
| | -OH libre | 2.031 | 1.705 | 2.070 | 3.709 | 3.654 | 3.678 | 2.808 |
| Mg ²⁺ | -OH fijo | 2.093 | 2.064 | 2.123 | 3.533 | 3.423 | 3.506 | 2.791 |
| | -OH libre | 2.184 | 2.687 | 2.255 | 2.991 | 2.537 | 2.924 | 2.596 |
| Ni ²⁺ | -OH fijo | 2.051 | 2.049 | 2.080 | 3.463 | 3.323 | 3.437 | 2.734 |
| | -OH libre | 2.064 | 2.047 | 2.076 | 3.467 | 3.338 | 3.454 | 2.741 |
| Ca ²⁺ | -OH fijo | 2.334 | 2.409 | 2.356 | 3.634 | 3.552 | 3.611 | 2.983 |
| | -OH libre | 2.357 | 2.402 | 2.368 | 3.668 | 3.603 | 3.653 | 3.008 |
| Bisustitución tetraédrica -para | | | | | | | | |
| Be ²⁺ | -OH fijo | 1.845 | 2.268 | 2.366 | 3.442 | 2.953 | 3.026 | 2.650 |
| | -OH libre | 1.810 | 2.230 | 2.352 | 3.461 | 2.987 | 3.035 | 2.646 |
| Mg ²⁺ | -OH fijo | 2.142 | 2.654 | 2.267 | 3.040 | 2.585 | 2.924 | 2.602 |
| | -OH libre | 2.184 | 2.687 | 2.255 | 2.991 | 2.537 | 2.924 | 2.596 |
| Ni ²⁺ | -OH fijo | 2.006 | 2.351 | 2.200 | 3.271 | 2.935 | 3.111 | 2.646 |
| | -OH libre | 2.019 | 2.357 | 2.184 | 3.246 | 2.911 | 3.109 | 2.638 |
| Ca ²⁺ | -OH fijo | 2.392 | 2.991 | 2.422 | 2.987 | 2.564 | 2.953 | 2.718 |
| | -OH libre | 2.410 | 2.999 | 2.416 | 2.976 | 2.564 | 2.965 | 2.722 |
| Bisustitución mixta | | | | | | | | |
| Be ²⁺ | -OH fijo | 2.217 | 2.107 | 2.060 | 3.337 | 3.150 | 3.456 | 2.721 |
| | -OH libre | 2.308 | 2.109 | 1.798 | 3.134 | 3.105 | 3.516 | 2.662 |
| Mg ²⁺ | -OH fijo | 2.122 | 2.350 | 2.085 | 3.136 | 2.844 | 3.164 | 2.617 |
| | -OH libre | 2.166 | 2.390 | 2.053 | 3.088 | 2.829 | 3.178 | 2.617 |
| Ni ²⁺ | -OH fijo | 2.103 | 2.218 | 2.024 | 3.220 | 3.014 | 3.278 | 2.643 |
| | -OH libre | 2.156 | 2.295 | 2.009 | 3.139 | 2.931 | 3.253 | 2.631 |
| Ca ²⁺ | -OH fijo | 2.327 | 2.737 | 2.295 | 3.138 | 2.868 | 3.162 | 2.754 |
| | -OH libre | 2.328 | 2.795 | 2.273 | 3.008 | 2.679 | 3.054 | 2.689 |

A nivel experimental se ha observado que entre todas las distancias (catión interlaminar)-(oxígeno basal), la que mayor distancia alcanza, es la distancia del catión al oxígeno sobre el que se orienta el grupo hidroxilo, siendo esta distancia por lo tanto, la más débil a temperatura ambiente (Guggenheim *et al.* 1987). Según los resultados obtenidos en este trabajo, esta distancia es también, en general, más larga con referencia al vector de orientación del grupo hidroxilo, concretamente sobre los oxígenos basales DO4, DO5 (oxígeno basal que interacciona directamente con el hidrógeno del grupo hidroxilo) y DO6.

En la figura 5.20 se muestran las representaciones gráficas obtenidas entre las relaciones de energía de adsorción y distancia media a los oxígenos basales DO, manteniendo la posición del grupo hidroxilo en la optimización fijada (Figura 5.20a) o libre para su optimización (Figura 5.20b).

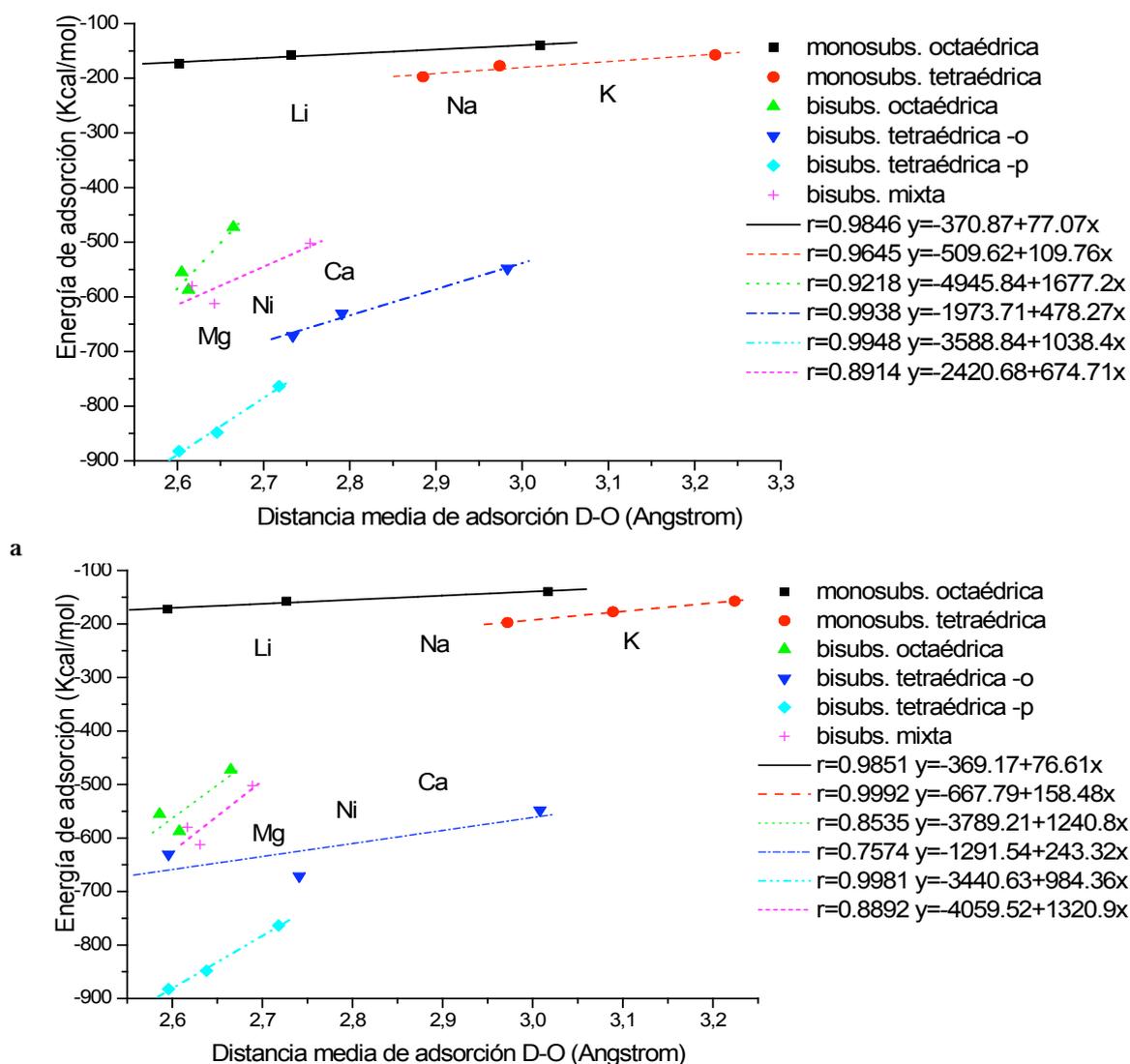


Figura 5.20: Representación de la distancia de los cationes adsorbidos a los oxígenos basales de la capa tetraédrica con respecto a la energía de adsorción para el OH fijo (a) y para el OH libre (b), a nivel HF/lanl2dz.

Obviando el protón y el berilio por introducirse dentro del hueco tetraédrico, se pudo comprobar que existe una relación lineal entre estas distancias y las energías de adsorción correspondientes (ver figura 5.20). En general, se observa un comportamiento similar al encontrado tomando como referencia la distancia del catión al oxígeno del grupo OH, tanto fijo como libre (optimizado).

En cuanto a la influencia de la distribución de cargas sobre la formación de los puentes de hidrógeno entre el grupo hidroxilo y los oxígenos circundantes, cabe resaltar que los oxígenos basales tienen cargas ligeramente mayores que los apicales pero con pequeñas diferencias, y que por lo tanto tienen la misma posibilidad de formar el puente de hidrógeno. Se muestran en la tabla 5.8 las cargas de los oxígenos que intervienen en este tipo de interacción, donde pueden apreciarse correlaciones aproximadamente lineales entre la carga del oxígeno del grupo OH y la sustitución catiónica, y en función del radio iónico del catión interlamilar (Figura 5.21). En la monosustitución octaédrica esta linealidad es de pendiente positiva lo que indica que conforme aumenta el tamaño del catión el efecto atractivo del oxígeno del OH sobre el catión disminuye. En la monosustitución tetraédrica la pendiente es menos pronunciada, es decir, el efecto de repulsión o de atracción que ejerce el oxígeno octaédrico del grupo OH sobre el catión interlamilar es menos notorio, ya que la interacción del catión interlamilar se produce preferentemente sobre los oxígenos basales (Chatterjee *et al.* 1997, 1999).

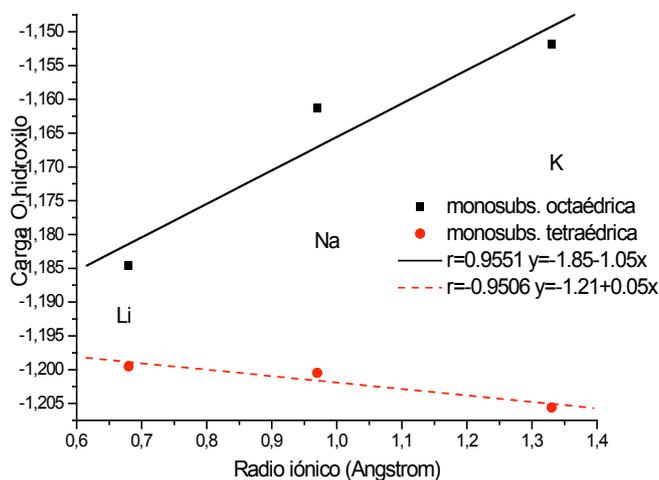


Figura 5.21: Relación entre radio iónico y la carga del oxígeno del hidroxilo en las monosustituciones HF/lanl2dz.

| | | | | | |
|-------------------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|
| Mono Octaédrica | H ⁺ | -0.78299 | -0.83557 | -0.81325 | -0.80123 |
| | Li ⁺ | -0.98223 | -0.86508 | -0.80089 | -0.78640 |
| | Na ⁺ | -0.95947 | -0.88641 | -0.79520 | -0.78110 |
| | K ⁺ | -0.94859 | -0.87972 | -0.79082 | -0.77518 |
| Mono Tetraédrica | H ⁺ | -0.79448 | -0.82740 | -0.81578 | -0.81336 |
| | Li ⁺ | -0.93114 | -0.84826 | -0.80159 | -0.80032 |
| | Na ⁺ | -0.92780 | -0.85605 | -0.79918 | -0.79808 |
| | K ⁺ | -0.91920 | -0.85009 | -0.79652 | -0.79579 |
| Bi Octaédrica | Be ²⁺ | -0.72888 | -0.86345 | -0.78879 | -0.78805 |
| | Mg ²⁺ | -1.00500 | -0.89258 | -0.78428 | -0.78063 |
| | Ni ²⁺ | -1.01779 | -0.88937 | -0.78572 | -0.78171 |
| | Ca ²⁺ | -1.01522 | -0.93380 | -0.77300 | -0.76963 |
| Bi Tetraédrica -orto | Be ²⁺ | -0.96055 | -0.84049 | -0.80309 | -0.79994 |
| | Mg ²⁺ | -0.97757 | -0.86924 | -0.80435 | -0.80115 |
| | Ni ²⁺ | -0.98876 | -0.86721 | -0.82478 | -0.82121 |
| | Ca ²⁺ | -1.06408 | -0.87252 | -0.90586 | -0.90275 |
| Bi Tetraédrica -para | Be ²⁺ | -0.93241 | -0.91418 | -0.81701 | -0.87755 |
| | Mg ²⁺ | -1.00355 | -0.94462 | -0.81181 | -0.87609 |
| | Ni ²⁺ | -1.01576 | -0.93411 | -0.81191 | -0.87598 |
| | Ca ²⁺ | -0.98628 | -1.00431 | -0.80041 | -0.86688 |
| Bi Mixta | Be ²⁺ | -0.85576 | -0.85099 | -0.79703 | -0.79623 |
| | Mg ²⁺ | -0.73336 | -0.87922 | -0.79122 | -0.79555 |
| | Ni ²⁺ | -1.02899 | -0.86815 | -0.79228 | -0.79690 |
| | Ca ²⁺ | -1.00423 | -0.92353 | -0.77942 | -0.78292 |

Tabla 5.8: Análisis de las cargas netas atómicas de Mulliken del oxígeno del grupo OH y de los oxígenos apicales (O₁₈ y O₄₁) y basal (O₉) entre los que se establecen puentes de hidrógeno, a nivel HF/6-31G**, en función del tipo de sustitución y del catión interlamina (CI).

5.1.2. Geometría de los cationes poliatómicos NH₄⁺ y H₃O⁺ adsorbidos

El intercambio protónico sobre estructuras de tipo zeolíticas y de filosilicatos laminares con fines de catálisis ácido-base es de enorme interés para sus aplicaciones en catálisis heterogénea. Con este fin, se optimizó la geometría de los cationes poliatómicos hidronio y amonio sobre la superficie del modelo de cluster de silicato. Con respecto a la energía de adsorción de estas moléculas sobre la superficie laminar, éstas son de nuevo muy elevadas debido a las limitaciones estructurales del modelo, si bien, no se han podido comparar estas energías con otros datos experimentales. Así, la energía de adsorción a nivel HF/lan12dz, del amonio a la superficie del modelo (considerando la distancia nitrógeno a oxígeno del hidroxilo) es de -144.1 kcal/mol en la sustitución octaédrica y de -165.1 kcal/mol en la sustitución tetraédrica, mientras que la del hidronio (considerando la distancia oxígeno del hidronio a oxígeno del hidroxilo) es de -163.7 kcal/mol y -194.2 kcal/mol, respectivamente.

La geometría de estos cationes difiere ya que se establecen puentes de hidrógen con los oxígenos superficiales. A modo comparativo con los resultados obtenidos en este trabajo, no se encontraron datos experimentales ni teóricos de energías de adsorción de una molécula de agua (hidronio) o de amoniaco (amonio) sobre la superficie laminar del silicato. Únicamente

algunos trabajos aportan geometrías del complejo molécula-cluster formado, como por ejemplo el trabajo realizado por Solans-Monfort *et al.* (2005) sobre la estructura de un modelo de zeolita tratado con ONIOM en diferentes aproximaciones, y donde se observa que la molécula de amoniaco se protona al adsorberse sobre la zeolita ácida, a diferencia de la molécula de agua que no se desprotona en la adsorción. Los complejos de adsorción formados se estabilizan sobre la superficie de este mineral por medio de puentes de hidrógeno y son similares a los encontrados en nuestro trabajo.

En el catión hidronio H_3O^+ , la sustitución por aluminio en la capa tetraédrica genera una basicidad tal que provoca la desprotonación del hidronio. Como resultado, el protón queda unido al oxígeno más cercano a la sustitución (O5) y la molécula de agua restante adsorbida sobre la superficie del modelo (Figura 5.22).

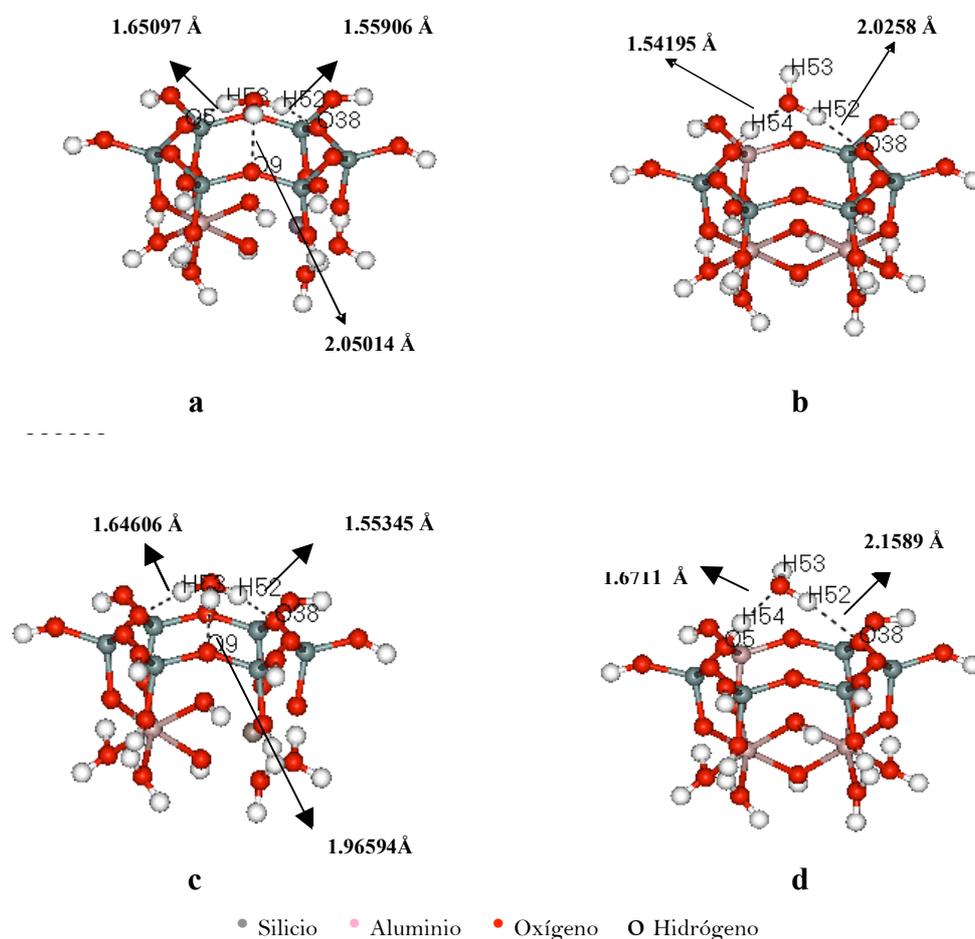


Figura 5.22: Adsorción del catión hidronio sobre la superficie mineral con sustitución octaédrica (a y c) y tetraédrica (b y d), a nivel HF/lanl2dz (a y b) y HF/6-31G** (c y d). Se señalan distancias de puentes de hidrógeno, respecto a oxígenos basales. Se indican también las numeraciones de los oxígenos basales 5, 38 y 9.

En el modelo con sustitución tetraédrica, los puentes de hidrógeno se forman sobre los oxígenos más cargados negativamente. El protón que se ha anclado al oxígeno 5, establece a su vez un puente de hidrógeno de 1.54 Å (HF/lan12dz), y 1.67 Å (HF/6-31G**) con la molécula de agua. El otro puente de hidrógeno es el formado con el oxígeno 38 con una distancia de 2.02 Å (HF/lan12dz), y 2.16 Å (HF/6-31G**). En los modelos con sustitución octaédrica, el hidronio establece igualmente los puentes de hidrógeno sobre los oxígenos más cargados negativamente 5, 38 y 9, pero es más atraído por el oxígeno 38 próximo a la sustitución formando el puente de hidrógeno más corto (1.56 Å HF/lan12dz y 1.55 Å HF/6-31G**). El comportamiento es similar en ambos niveles de cálculo. Esta configuración de puentes de hidrógeno obliga a una disposición de la molécula sobre el plano (001) para la sustitución octaédrica y paralela al plano (100) para la tetraédrica.

Para el catión amonio NH_4^+ , de manera similar, la sustitución isomórfica determina la geometría en cuanto a la orientación y a los puentes de hidrógeno formados entre los hidrógenos del catión y los oxígenos basales del cluster (Figura 5.23).

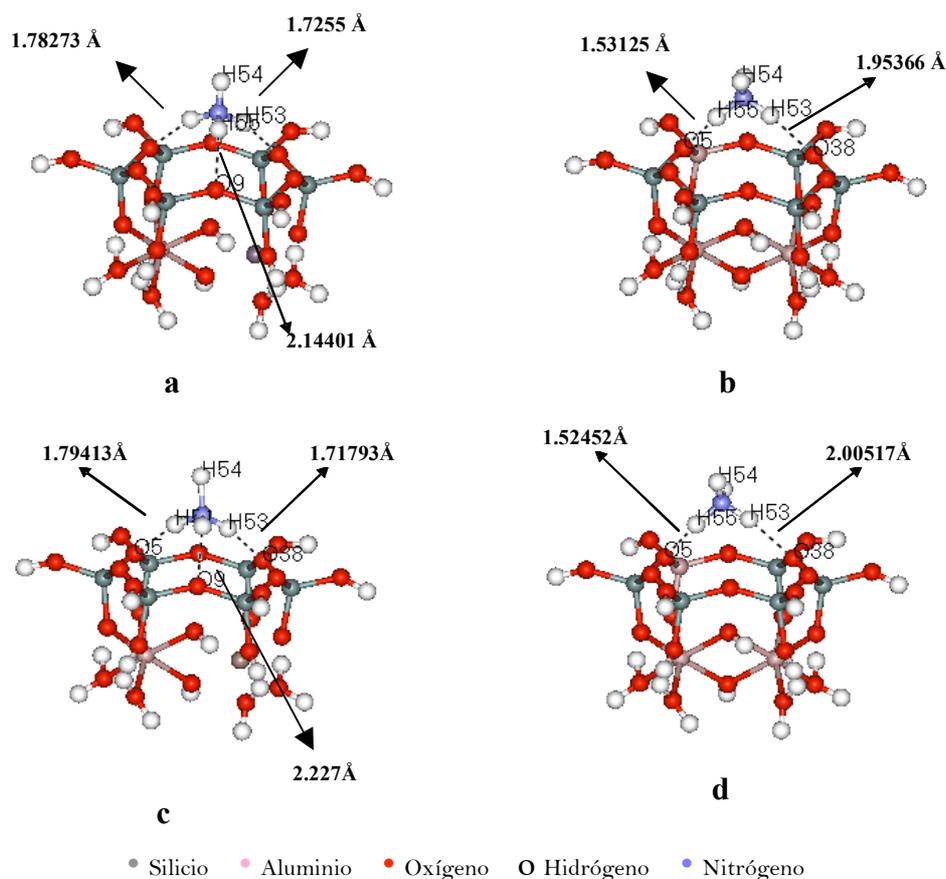


Figura 5.23: Adsorción del catión amonio sobre la superficie mineral con sustitución octaédrica (a y c) y tetraédrica (b y d), a nivel HF/lan12dz (a y b) y HF/6-31G** (c y d). Se señalan distancias de puentes de hidrógeno, respecto a oxígenos basales. Se indican también las numeraciones de los oxígenos basales 5, 38 y 9.

En la sustitución octaédrica, el amonio establece los puentes de hidrógeno con los oxígenos más cargados negativamente 5, 38 y 9, siendo la distancia al oxígeno 38 la más corta (1.725 Å/lanl2dz, y 1.72 Å 6-31G**). Estas distancias son ligeramente mayores que en el catión hidronio. Asimismo, en la sustitución tetraédrica no se produce la desprotonación del catión amonio, debido al mayor carácter básico. Se establecen los puentes de hidrógeno en primer lugar con el oxígeno 5 más cargado negativamente con una distancia de 1.53 Å (lanl2dz, 1.52 Å 6-31G**), y en segundo lugar con el oxígeno 38 con una distancia de 1.95 Å HF/lanl2dz.

5.2 Adsorción de cationes solvatados

Las interacciones catión-agua son difícilmente descritas experimentalmente debido a la naturaleza débil de estas interacciones, las cuales permiten diversos entornos de coordinación en cristales hidratados. A nivel mecano-cuántico, esta complejidad de las conformaciones de clusters catión-H₂O ha sido abordada en numerosos trabajos (Vicens & Lopez 2000, Feller *et al.* 1995, Glendening & Feller 1995). Por ello, previo al estudio de la adsorción de cationes solvatados sobre la superficie de silicatos laminares, se han sometido a estudio diferentes configuraciones de agregados catión-agua. Con objeto de establecer los aspectos diferenciales de la hidratación de cationes se estudiaron los agregados de catión con 4 y 6 moléculas de agua con diferentes configuraciones. Se escogieron las geometrías previamente definidas en otros trabajos (Feller *et al.* 1995, Glendening & Feller 1995, Lee *et al.* 1999, Tongraar *et al.* 1999, Vicens & Lopez 2000) como ya se ha descrito en el capítulo de metodología de este trabajo: C₄, S₄, D₃ y S₆ (esta nomenclatura agrupa determinadas configuraciones de partida). Posteriormente se planteó a modo comparativo, un análisis estructural de los mismos, de las propiedades físico-químicas y de estabilidad, solvatación y su implicación en la hidratación en el modelo de superficie de los filosilicatos empleados en este trabajo.

5.2.1. Geometría de clusters M(H₂O)_n⁺

Las estructuras optimizadas a nivel HF/lanl2dz y HF/6-31G** para las configuraciones de cationes solvatados con 4 (C₄ y S₄) y 6 (S₆ y D₃) moléculas de agua se muestran en la figura 5.25. Las estructuras de partida fueron estas configuraciones, pero la optimización de estos agregados dio lugar a ciertas variaciones en la simetría final, por lo que se decidió agrupar las estructuras obtenidas bajo la configuración de partida. La obtención del mínimo de energía potencial local se pudo asegurar comprobando la inexistencia de frecuencias imaginarias negativas obtenidas en el análisis de fuerzas de dicho estado estacionario.

El protón, debido a la asociación con una de las moléculas de agua dando hidronio, generó configuraciones distintas a las buscadas, clasificadas como C_2 , D_3 y Cs .

Las interacciones catión-agua son principalmente de naturaleza electrostática lo que incide en la disposición y organización de las moléculas de agua en una geometría en la que los dipolos de cada molécula de agua se dirigen hacia el catión. Estas organizaciones moleculares en las que generalmente el catión ocupa una posición central, son altamente simétricas.

$M(H_2O)_n^+$ **n=4 TETRACOORDINACIÓN**

La configuración S_4 es una estructura tetraédrica descrita en la bibliografía (Glendening & Feller 1995, Feller *et al.* 1995, Lee *et al.* 1999), para todos los cationes por ser la más estable desde el punto de vista experimental (Dzidic & Kebarle 1970). La estructura C_4 corresponde a una bipirámide tetragonal que representa la interacción del catión con un tetrámero cíclico de moléculas de agua, y donde coexisten interacciones catión-agua y puentes de hidrógeno. Esta estructura solamente se ha encontrado para el potasio en los citados estudios teóricos previos (Glendening & Feller 1995) donde incluso se describe una mayor estabilidad de este complejo C_4 frente a S_4 . El resto de los cationes estudiados (Li^+ , Na^+ , Be^{2+}) presentan una variante de esta configuración C_4 que se caracteriza por una disposición plano-cuadrada donde el catión está en el centro del tetrámero estabilizado por las interacciones catión-moléculas de agua, y caracterizado a su vez por un ángulo O-M-O de 90° . El K^+ es el único catión que presenta la configuración C_4 caracterizada por un ángulo O-M-O de $40-60^\circ$, con forma de pirámide y estabilizada por interacciones catión-oxígenos de las moléculas de agua. En este trabajo se han optimizado ambas configuraciones para todos los cationes (Figura 5.24) encontrando una buena correspondencia con los resultados experimentales y teóricos conocidos (Tabla 5.9 y 5.10).

$M(H_2O)_n^+$ **n=6 HEXACOORDINACIÓN**

Los complejos tipo S_6 y D_3 , optimizados para todos los cationes, difieren únicamente entre sí en la orientación de los enlaces -OH de las moléculas de agua que determina la formación de los puentes de hidrógeno formados (Figura 5.25). En estas geometrías el catión interacciona con dos trímeros cíclicos de moléculas de agua. La forma S_6 se encuentra ligeramente favorecida en los cationes litio y sodio (Glendening & Feller 1995).

Estas estructuras fueron similares a las de partida. Sin embargo, se obtuvieron algunas variantes, especialmente en el potasio donde se obtuvo una configuración hexagonal plana, encuadrada bajo nuestro criterio en la configuración S_6 . Los resultados obtenidos son conformes a los encontrados en estudios anteriores (Glendending & Feller 1995, Feller *et al.* 1995, Lee *et al.* 1999), (Tabla 5.9 y 5.10).

Se muestran los principales parámetros geométricos en la tabla 5.10. Esta geometría se ha definido en función de los ángulos y distancias de enlace promedio entre los átomos que conforman los clusters de las distintas configuraciones: ángulo O-M-O, distancia M-O, distancia O-H de las moléculas de agua, ángulo H-O-H de las moléculas de agua, y distancia de los puentes de hidrógeno formados $O...H_h$. La similitud entre las configuraciones es con respecto a la estructura del agregado, diferenciándose en la orientación de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua. Se puede destacar:

- 1) Los parámetros geométricos obtenidos son similares en ambas bases de cálculo para las mismas configuraciones catión-agua.
- 2) Las distancias catión-oxígeno de la molécula de agua aumentan linealmente conforme aumenta el tamaño catiónico (Figura 5.26). En general, todas las características geométricas difieren de acuerdo con el tamaño iónico del catión que constituye el complejo solvatado.
- 3) Las distancias catión-oxígeno M-O son parecidas en las configuraciones de un mismo número de moléculas de agua para un mismo catión.
- 4) Se encuentran dos configuraciones por catión en los agregados con seis moléculas de agua, siendo muy parecidas entre ellos para cada catión, salvo la geometría hexagonal del potasio. Solamente se establecen diferencias estructurales respecto a la orientación de los enlaces -OH que establecen los puentes de hidrógeno con los oxígenos de las moléculas de agua vecinales.
- 5) El ángulo formado por los átomos de hidrógeno en la molécula de agua (OHO) va desde 108° - 114° y es característico de la molécula de agua.
- 6) Los puentes de hidrógeno formados muestran distancias $O...H$ comprendidas entre 1,9-2,6 Å en las configuraciones $n = 6$. Concretamente el puente de hidrógeno más corto encontrado entre estas configuraciones correspondió al sodio bajo la configuración S_6 (1,964 Å y $d(O-H)$ 0,960 Å, a nivel HF/lanl2dz). Las configuraciones $n = 4$ presentan las distancias $O...H_h$ más altas, salvo la configuración C_4 en el potasio con las menores distancias (1,875 Å y $d(O-H)$ 0,958 Å), lo que justifica además la estabilización de este complejo respecto a los restantes. En cambio, en la configuración S_4 la distancia $O...H_h$ es la más alta (4,635 Å, a nivel HF/lanl2dz) y justifica la pobre estabilidad de esta configuración en el potasio respecto al resto de los cationes. En el resto de los cationes las diferencias en estas distancias no son tan significativas.

- 7) El ión potasio es el único catión entre los estudiados que muestra la disposición C_4 con un ángulo O-M-O menor a 90° . El resto de los cationes, a pesar de partir de esta misma configuración, son complejos solvatados planos cuadrados con un ángulo O-M-O igual a 90° .
- 8) Los resultados obtenidos son conformes a los encontrados experimentalmente (Dzidic & Kebarle 1970) como se desprende de la Figura 5.27. La relación obtenida a través del factor de correlación de la función que relaciona los resultados experimentales con los obtenidos a nivel teórico muestra una buena aproximación ($r = 0.996$).

En la tabla 5.9 se reportan las energías totales, junto con la corrección BSSE y la corrección en el punto cero ZPE. Todos los clusters optimizados corresponden a mínimos de energía de acuerdo al análisis vibracional efectuado. Podemos destacar:

- 1) La corrección energética de “energía en el punto cero ZPE” es menor de un 0.12 % de total de la energía para ambos niveles de teoría.
- 2) El error de superposición de base estimado a nivel HF/lanl2dz es de un 0.0075 %, y de un 0.01 % a nivel HF/6-31G**, respecto a la energía total. No obstante, la magnitud de este error se ha tenido en cuenta en las energías finales obtenidas.
- 3) Las energías de los agregados optimizados son acordes a los calculados a nivel mecano-cuántico en otros trabajos (Feller *et al.* 1995).
- 4) Existe una concordancia uniforme con los valores experimentales (Dzidic & Kebarle 1970) que valida los resultados obtenidos en este trabajo (Figura 5.27).
- 5) Las bases de cálculo elegidas son adecuadas para la obtención de resultados representativos en cuanto a energía y geometría presentadas en este trabajo.

Para establecer el orden de estabilidad de los complejos formados será necesario analizar las diferencias energéticas correspondientes a su formación y que son las energías de hidratación, lo que se analizará en los apartados siguientes.

En cuanto a las representaciones gráficas que relacionan el tamaño del catión con las distancias O-M se puede subrayar (Figura 5.26) que existe una buena correlación lineal entre las distancias O-M medias y el tamaño iónico del catión en todas las configuraciones. A medida que aumenta el tamaño del catión, las distancias de enlace O-M aumentan proporcionalmente (pendiente próxima a uno). No se incluyó el ión hidronio por presentar otras configuraciones distintas a las buscadas.

Figura 5.24: Configuraciones de catión-agua tetracoordinadas optimizadas a nivel HF/lanl2dz y a nivel HF/6-31G**.

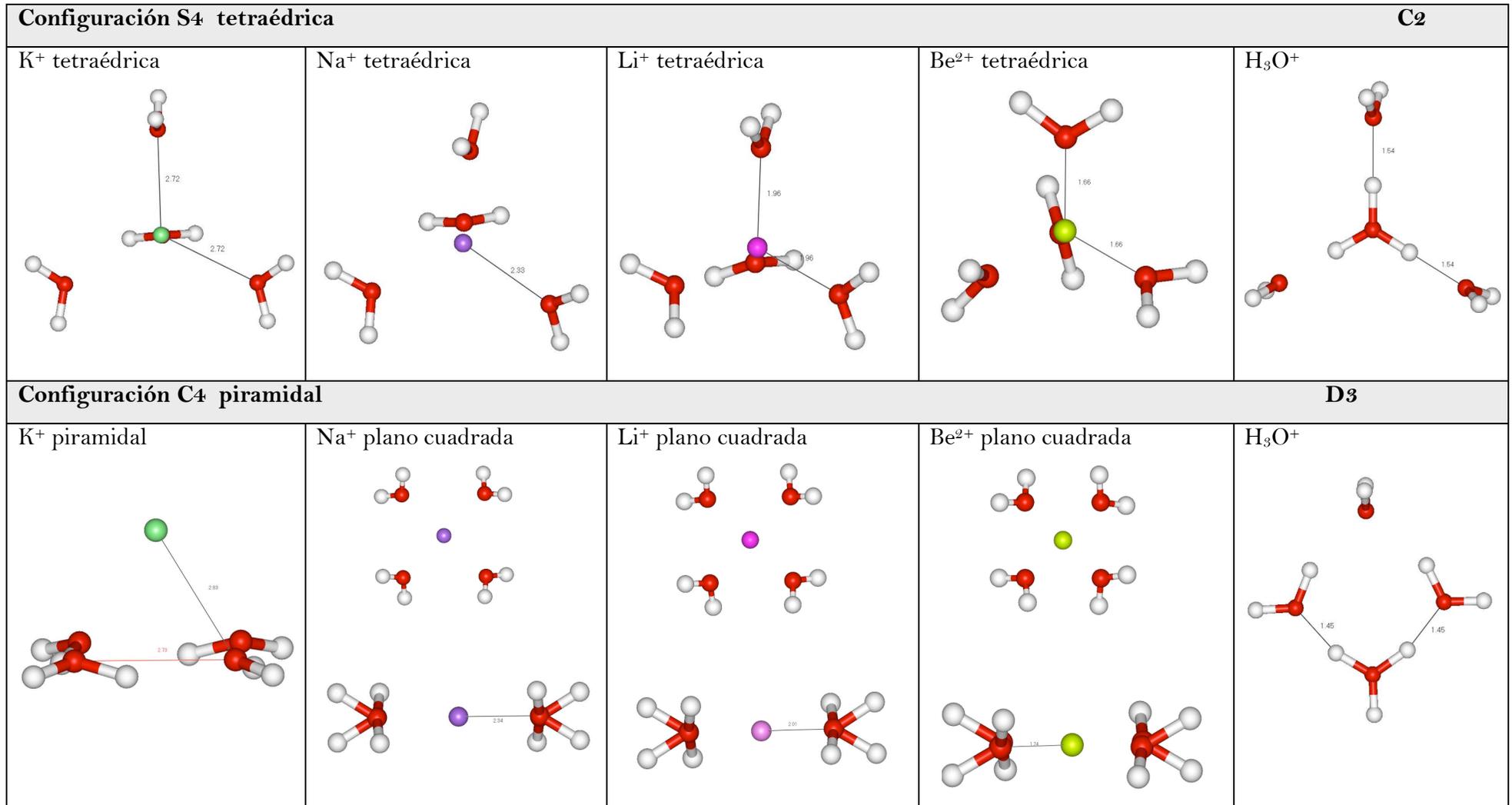


Figura 5.25: Configuraciones de catión-agua hexacoordinadas a nivel HF/lanl2dz y HF/6-31G**.

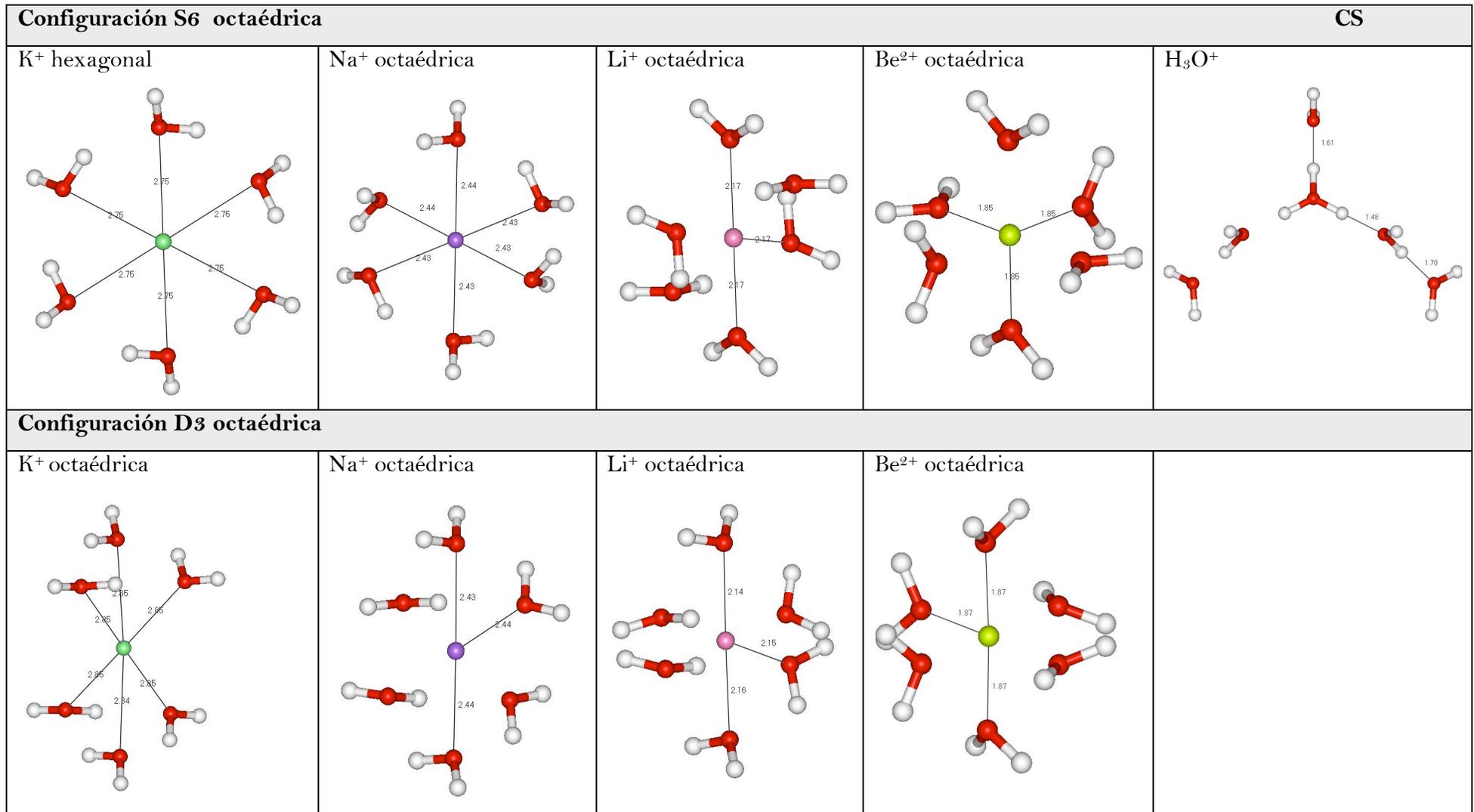


Tabla 5.9: Energías (u.a.) de los clusters $M(\text{H}_2\text{O})^n$ optimizados, en sus diferentes configuraciones (CF).

| $M(\text{H}_2\text{O})^n$ | | $Lan12dz$ | | | | $6-31G^{**}$ | | | |
|--|--------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Cluster | CF | Energía (u.a.) | Energía corregida BSSE | Energía corregida ZPE | Energía Corregida ZPE+BSSE | Energía (u.a.) | Energía corregida BSSE | Energía corregida ZPE | Energía corregida ZPE+BSSE |
| Be(H₂O)₄²⁺ | C4 D_{4h} | -318.28131 | -318.268548 | -318.165733 | -318.15297 | -318.30195 | -318.29021 | -318.188889 | -318.17714 |
| | S4 | -318.31173 | -318.295621 | -318.212385 | -318.22849 | -318.33989 | -318.32557 | -318.241764 | -318.22744 |
| Be(H₂O)₆²⁺ | D3 | -470.40831 | -470.390593 | -470.240398 | -470.18626 | -470.44441 | -470.42988 | -470.236895 | -470.22236 |
| | S6 | -470.42135 | -470.403208 | -470.251084 | -470.23294 | -470.45302 | -470.43896 | -470.287211 | -470.27315 |
| Li(H₂O)₄⁺ | C4 D_{4h} | -311.47841 | -311.474866 | -311.372057 | -311.36851 | -311.51278 | -311.50328 | -311.407464 | -311.39799 |
| | S4 | -311.49022 | -311.485927 | -311.383721 | -311.37892 | -311.52406 | -311.51361 | -311.418820 | -311.40837 |
| Li(H₂O)₆⁺ | D3 | -463.53539 | -463.526861 | -463.365961 | -463.51833 | -463.59055 | -463.57772 | -463.444021 | -463.43119 |
| | S6 | -463.54614 | -463.538610 | -463.383573 | -463.37604 | -463.60379 | -463.59136 | -463.443777 | -463.45611 |
| Na(H₂O)₄⁺ | C4 D_{4h} | -304.20127 | -304.197240 | -304.097907 | -304.09240 | -465.89896 | -465.88952 | -465.796074 | -465.78666 |
| | S4 | -304.20563 | -304.196851 | -304.102412 | -304.09363 | -465.90359 | -465.89277 | -465.800776 | -465.78995 |
| Na(H₂O)₆⁺ | D3 | -456.27204 | -456.266082 | -456.111218 | -456.10525 | -617.97788 | -617.96415 | -617.833069 | -617.81933 |
| | S6 | -456.27744 | -456.270770 | -456.114363 | -456.10769 | -617.97975 | -617.96671 | -617.833327 | -617.82017 |
| K(H₂O)₄⁺ | C4 | -331.87169 | -331.868660 | -331.762560 | -331.75953 | -903.17466 | -903.16807 | -903.067748 | -903.06120 |
| | S4 | -331.86918 | -318.866942 | -331.767837 | -331.76559 | -903.17629 | -903.16615 | -903.075040 | -903.06490 |
| K(H₂O)₆⁺ | D3 | -483.93879 | -483.935971 | -483.777677 | -483.77485 | -1055.2655 | -1055.2552 | -1055.10615 | -1055.0956 |
| | S6 | -483.93881 | -483.928001 | -483.777901 | -483.76820 | -1055.2629 | -1055.2508 | -1055.10556 | -1055.0934 |
| H(H₂O)₄⁺ | D3 | -304.48409 | -304.479640 | -304.365220 | -304.36077 | -304.50825 | -304.50679 | -304.391679 | -304.39021 |
| | C2 | -304.46878 | -304.466012 | -304.352672 | -304.34985 | -304.49463 | -304.48970 | -304.380743 | -304.37581 |
| | CS | -456.55522 | -456.550431 | -456.387758 | -456.38296 | -456.59563 | -456.59399 | -456.427754 | -456.42611 |

Valores teóricos a nivel mecanocuántico (Feller *et al.* 1995): Li (S4) -312.4429 u.a., Na (S4) -467.239 u.a., K (S4) -904.3101u.a.
BSSE está en el rango 0.001 a 0.01 u.a.

Tabla 5.10: Principales parámetros geométricos de las diferentes configuraciones (CF) de cluster catión-agua (valores medios). Distancias en Å y ángulos en grados.

| Muestra | CF | nivel | <(O-M-O) | r(M-O)* | r(O-H) | <(H-O-H) | r(O...H _b) |
|--|-----------|---------|----------|------------|--------|----------|------------------------|
| Be(H ₂ O) ₄ ²⁺ | C4 | Lan12dz | 90.0 | 1.734 | 0.960 | 110.8 | 2.578 |
| | | 6-31G** | 90.0 | 1.726 | 0.952 | 108.3 | 2.575 |
| | S4 | Lan12dz | 109.5 | 1.659 | 0.961 | 111.0 | 2.918 |
| | | 6-31G** | 109.5 | 1.650 | 0.954 | 108.9 | 2.917 |
| Be(H ₂ O) ₆ ²⁺ | D3 | Lan12dz | 92.8 | 1.863 | 0.956 | 111.3 | 2.431 |
| | | 6-31G** | 90.0 | 1.870 | 0.949 | 107.5 | 2.472 |
| | S6 | Lan12dz | 90.0 | 1.852 | 0.952 | 112.5 | 2.607 |
| | | 6-31G** | 90.0 | 1.859 | 0.948 | 109.1 | 2.643 |
| Li(H ₂ O) ₄ ⁺ | C4 | Lan12dz | 90.0 | 2.013 | 0.953 | 112.1 | 2.943 |
| | | 6-31G** | 90.0 | 2.026 | 0.945 | 107.3 | 2.956 |
| | S4 | Lan12dz | 110.5 | 1.957 | 0.955 | 111.9 | 3.350 |
| | | 6-31G** | 109.5 | 1.968 | 0.954 | 107.3 | 3.343 |
| Li(H ₂ O) ₆ ⁺ | D3 | Lan12dz | 79.1 | 2.146 | 0.961 | 113.6 | 2.181 |
| | | 6-31G** | 81.3 | 2.156 | 0.950 | 107.6 | 2.379 |
| | S6 | Lan12dz | 76.6 | 2.170 | 0.956 | 113.9 | 2.038 |
| | | 6-31G** | 80.5 | 2.163 | 0.947 | 107.7 | 2.305 |
| Na(H ₂ O) ₄ ⁺ | C4 | Lan12dz | 89.9 | 2.340 | 0.953 | 111.8 | 3.392 |
| | | 6-31G** | 90.0 | 2.316 | 0.945 | 106.6 | 3.394 |
| | S4 | Lan12dz | 109.7 | 2.326 | 0.952 | 111.5 | 3.929 |
| | | 6-31G** | 110.4 | 2.298 | 0.954 | 106.5 | 3.935 |
| Na(H ₂ O) ₆ ⁺ | D3 | Lan12dz | 69.3 | 2.434 | 0.960 | 113.8 | 2.129 |
| | | 6-31G** | 73.7 | 2.410 | 0.952 | 107.5 | 2.358 |
| | S6 | Lan12dz | 69.0 | 2.435 | 0.962 | 113.6 | 1.964 |
| | | 6-31G** | 73.5 | 2.413 | 0.952 | 107.5 | 2.254 |
| K(H ₂ O) ₄ ⁺ | C4 | Lan12dz | 40.3 | 2.866 | 0.958 | 113.8 | 1.875 |
| | | 6-31G** | 61.8 | 2.805 | 0.948 | 107.5 | 2.135 |
| | S4 | Lan12dz | 108.1 | 2.722 | 0.953 | 111.5 | 4.635 |
| | | 6-31G** | 119.0 | 2.731 | 0.945 | 105.9 | 4.625 |
| K(H ₂ O) ₆ ⁺ | D3 | Lan12dz | 58.0 | 2.847 | 0.952 | 114.0 | 2.015 |
| | | 6-31G** | 58.0 | 2.848 | 0.955 | 114.0 | 2.017 |
| | S6 | Lan12dz | 63.8 | 2.696 | 0.952 | 112.5 | 2.051 |
| | | 6-31G** | 66.8 | 2.782 | 0.945 | 106.9 | 2.342 |
| H ₃ O(H ₂ O) ₃ ⁺ | D3 | Lan12dz | 119.6 | 2.539 | 0.953 | 112.3 | 1.545 |
| | | 6-31G** | 116.5 | 2.587 | 0.946 | 107.8 | 1.605 |
| | C2 | Lan12dz | 94.5 | 2.44-3.899 | 0.956 | 113.7 | 1.45-1.956 |
| | | 6-31G** | 94.9 | 2.498-3.96 | 0.949 | 108.5 | 1.504-2.04 |
| H ₃ O(H ₂ O) ₅ ⁺ | CS | Lan12dz | 119.4 | 2.52-4.63 | 0.952 | 112.5 | 1.61-1.48-1.7 |
| | | 6-31G** | 114.7 | 2.57-4.77 | 0.950 | 107.5 | 1.67-1.54-1.8 |

*Valores experimentales (Dzidic & Kebarle 1970) de distancia M-O: n=4 (K: 2.66 Å; Li: 2.02 Å; Na: 2.34 Å); n=6 (K: 2.74 Å; Li: 2.16 Å; Na: 2.44 Å)

Valores teóricos mecanocuánticos:

(Tongraar *et al.* 1998) de distancias M-O: n=4 (Na: 2.37 Å; K: 2.77 Å); n=6 (Na: 2.42 Å; K: 2.82 Å)

(Feller *et al.* 1995) de distancias M-O: Li (S4) 1.971 Å, Na (S4) 2.311

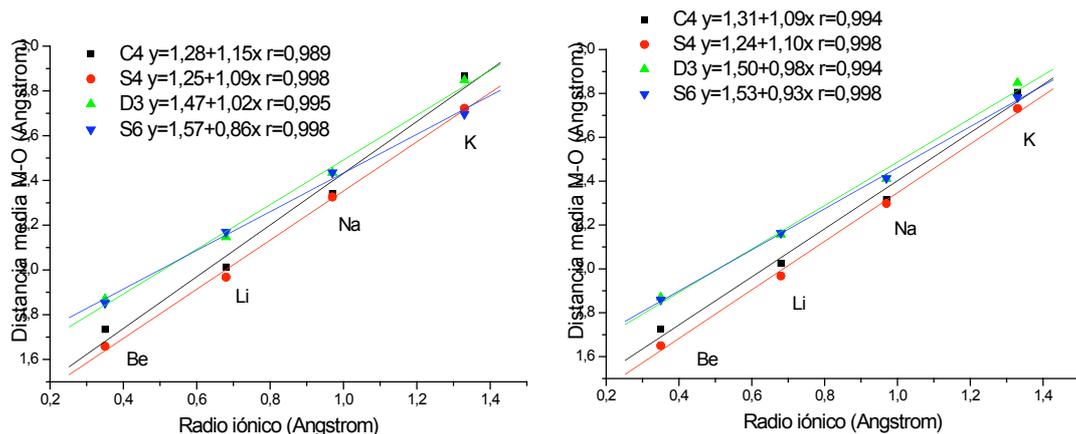


Figura 5.26: Relaciones lineales entre distancia media catión-oxígeno (O-M) respecto al tamaño catiónico (Å) para los niveles de cálculo HF/lanl2dz (a) y HF/6-31G** (b).

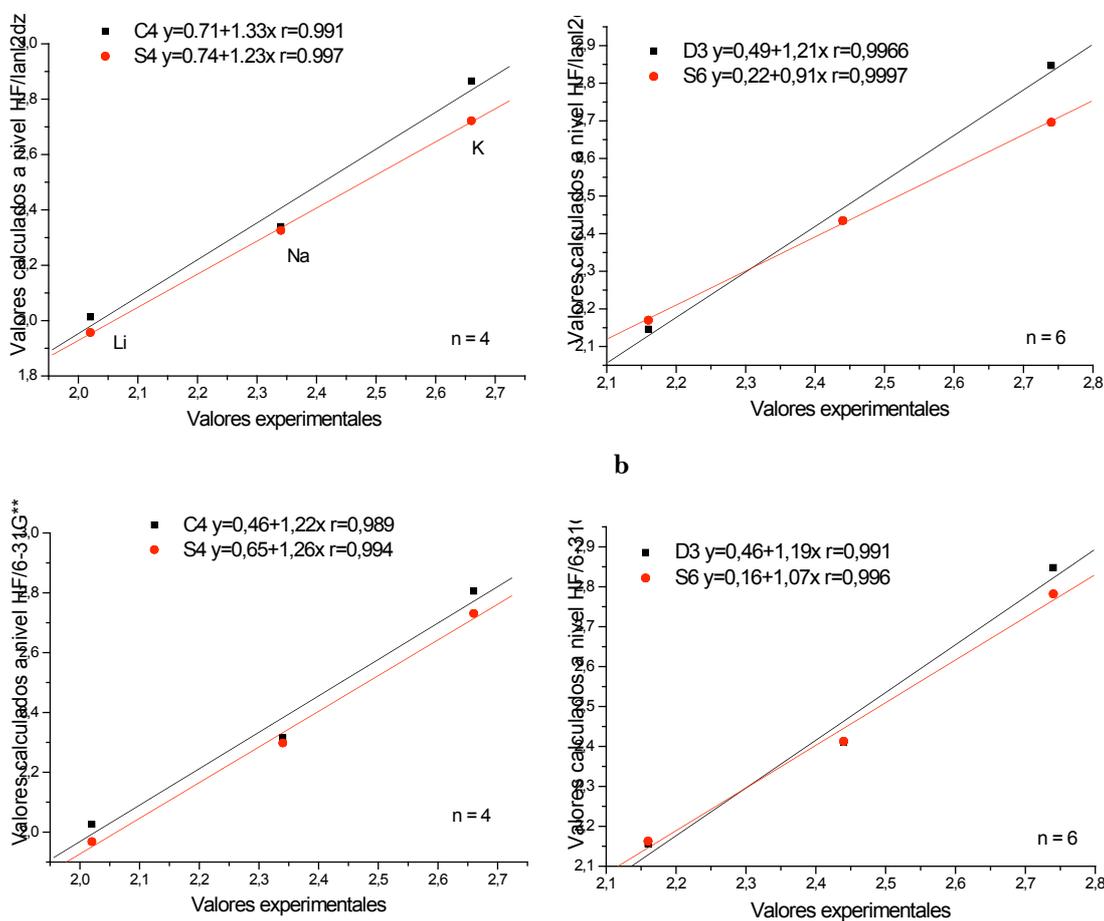


Figura 5.27: Comparación entre valores teóricos y experimentales de la distancia $d(O-H)$ Å a nivel HF/lanl2dz (a y b) y a nivel HF/6-31G** (c y d).

5.2.2. Energía de solvatación de los complejos catión-agua

Teniendo en cuenta la reacción de su formación: $M^{+k} + n(H_2O) = M(H_2O)_n^{+k}$ de los complejos, se obtuvo la energía de solvatación bajo la expresión:

$$\Delta E[M(H_2O)_n]^{+k} = E[M(H_2O)_n]^{+k} - E(M)^{+k} - nE(H_2O) + BSSE$$

Se muestran en la siguiente tabla (Tabla 5.11) los valores de energía de solvatación obtenidos (teniendo en cuenta el error de superposición de base), contrastándolos con los valores experimentales y valores teóricos encontrados en la bibliografía:

Tabla 5.11: Energías de solvatación de los complejos $M(H_2O)_n^{+}$

| Cación | Nivel de teoría | Energía de solvatación Kcal/mol * | | | |
|------------------|-----------------|-----------------------------------|------------|------------|------------|
| | | n=4 | | n=6 | |
| | | C4 | S4 | D3 | S6 |
| Be ²⁺ | HF/lanl2dz | -385.46036 | -412.57295 | -448.34723 | -456.27281 |
| | HF/6-31G** | -367.67147 | -398.86732 | -425.69256 | -431.38502 |
| Li ⁺ | HF/lanl2dz | -122.47386 | -129.41873 | -146.74127 | -148.76154 |
| | HF/6-31G** | -108.71919 | -115.19973 | -133.86509 | -134.37098 |
| Na ⁺ | HF/lanl2dz | -98864981 | -101.60698 | -129.56557 | -132.95079 |
| | HF/6-31G** | -85.156251 | -87.236070 | -111.00652 | -112.01160 |
| K ⁺ | HF/lanl2dz | -76.697516 | -75.153670 | -105.11853 | -98.352780 |
| | HF/6-31G** | -63.773579 | -62.575536 | -88.643569 | -86.056721 |

Valores experimentales y teóricos:

- 1) (Dzidic & Kebarle 1970) Entalpías experimentales (por molécula de agua) en fase gas de complejos $M^+ - H_2O = -34.0$ Kcal/mol para Li; -24.0 Kcal/mol para Na; y -17.9 Kcal/mol para K.
- 2) (Tongraar *et al.* 1998) QM/MM n=4 (Na: -83.8 ; K: -62.6); n=6 (Na: -109.7 ; K: -84.5) Kcal/mol
- 3) (Glendening & Feller 1995) HF/TZ2P K (S4: -57.2 ; D3: -79.4 ; S6: -79.3) Kcal/mol
- 4) (Feller *et al.* 1995) RHF/6-31+G* (kcal/mol) n=4 (Li S4: -105.9 ; Na S4: -80.8 ; K S4: -62.3 y K C4: -59.2); n=6 (Li S6: -119.7 ; Na S6: -100.2 ; K D3: -82.1)
- 5) (Whitefield *et al.* 2007) HF/6-31G* n=4 K: 64.3 kcal/mol

En estudios teóricos anteriores a diferentes niveles de teoría, se obtuvieron valores de energías de hidratación próximos a los obtenidos en este trabajo (Tongraar *et al.* 1998, Glendening & Feller 1995, Feller *et al.* 1995, Whitefield *et al.* 2007). Las energías calculadas a nivel HF/6-31G** se ajustan mejor a las citadas en la bibliografía, que las de lanl2dz. La energía de solvatación disminuye con el aumento en el tamaño iónico debido a que la distancia de adsorción catión-agua es mayor en los cationes de gran tamaño. Las moléculas de agua son más fuertemente atraídas por los cationes de menor tamaño donde las interacciones

electrostáticas son más fuertes, es decir, las distancias O-M son más cortas y las energías de hidratación son considerablemente mayores. Se cumple la siguiente relación de energía de hidratación en orden decreciente: $\text{Be}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Esta secuencia orden coincide con la encontrada experimentalmente (Dzidic & Kebarle 1970) y teóricamente (Feller *et al.* 1995).

El potasio es el catión con menor energía de hidratación con una diferencia de hasta 22 Kcal/mol respecto al catión sodio. Esto está de acuerdo con el hecho experimental de la baja capacidad de hidratación que poseen las ilitas con potasio como catión interlaminaar. El berilio como catión divalente presenta la energía de solvatación más elevada en concordancia con las distancias O-M más cortas, un pequeño radio iónico y una alta relación carga/radio iónico, lo que a su vez está en relación con interacciones electrostáticas más fuertes en los complejos $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})^{2+n}$.

Con referencia a las diferentes configuraciones, se observa que los parámetros de geometría y energía de hidratación son muy parecidos entre los complejos de un mismo catión y mismo número de moléculas de agua. No obstante, se observa que para cuatro moléculas de agua de solvatación la configuración tipo S_4 es el más estable para todos los cationes, salvo en el potasio que resulta ser 1,2-1,5 Kcal/mol más estable bajo la configuración C_4 . Esta estabilidad en la configuración S_4 se encuentra incrementada a medida que disminuye el tamaño iónico, de tal manera que se observan diferencias energéticas de unos 31,2 Kcal/mol entre las configuraciones S_4 y C_4 en el catión Be; 6,5 Kcal/mol en el Li; 2,3 Kcal/mol en el Na, y -1,1 en el K.

Para los agregados con seis moléculas de agua, las energías de solvatación más elevadas se encontraron en la configuración S_6 , excepto en el potasio en el que la configuración más estable es la D_3 . Esto demuestra una predilección del potasio por determinadas configuraciones, lo que será justificado más adelante. Se puede constatar que la energía de hidratación aumenta en función del número de moléculas de agua, de tal manera que la energía de solvatación teórica a estos niveles de la teoría, se incrementa aproximadamente unos 25 Kcal/mol por cada molécula de agua que se incorpora al complejo.

En general, los puentes de hidrógeno están fundamentalmente presentes en los cationes hexahidratados donde la organización de las moléculas de agua es altamente estable.

En las representaciones gráficas de energía solvatación respecto a carga/radio iónico (Figura 5.28) se observa una relación lineal y proporcional de pendiente negativa, siendo para todas las configuraciones las pendientes de las rectas son similares entre sí. Tamaños iónicos pequeños se corresponden con energías de solvatación grandes.

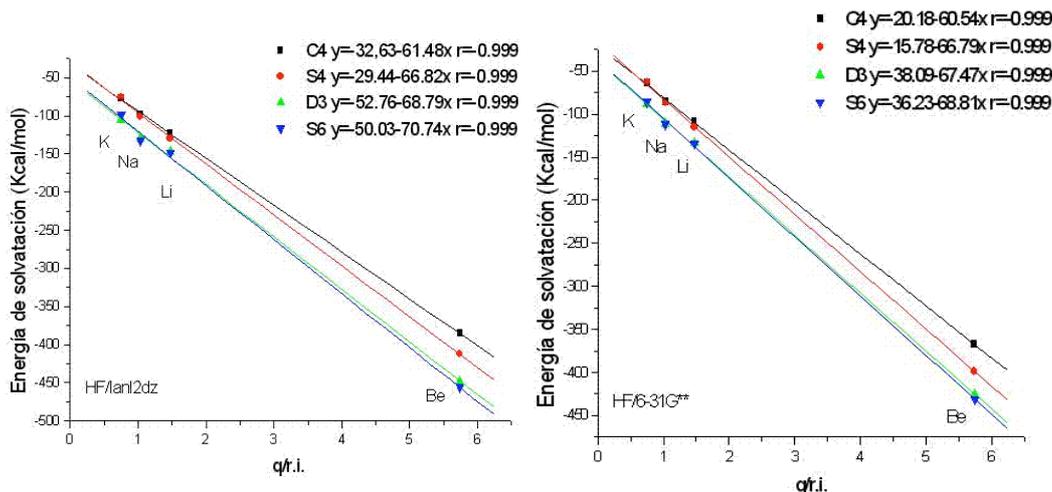


Figura 5.28: Relación de energía de solvatación de los complejos $M^+(H_2O)_n^+$ respecto a la relación carga/radio iónico (potencial iónico) a nivel HF/lanl2dz (a) y HF/6-31G** (b).

Además se encontró una relación lineal entre las energías de solvatación y las distancias M-O promedio de los complejos solvatados alcalinos (Figura 5.29). El berilio, debido a los elevados valores de energía de solvatación, se distingue del resto de los cationes, por lo que se representó esta relación solamente para los cationes monovalentes Li^+ , Na^+ y K^+ . Las relaciones encontradas muestran que altas energías de solvatación se corresponden con distancias M-O cortas en concordancia además con el tamaño iónico de los cationes. Este comportamiento es similar entre las series de configuraciones de coordinación 4 y 6. Las pendientes son mayores para las configuraciones S_4 y S_6 , que son las configuraciones más estables, especialmente la configuración S_6 .

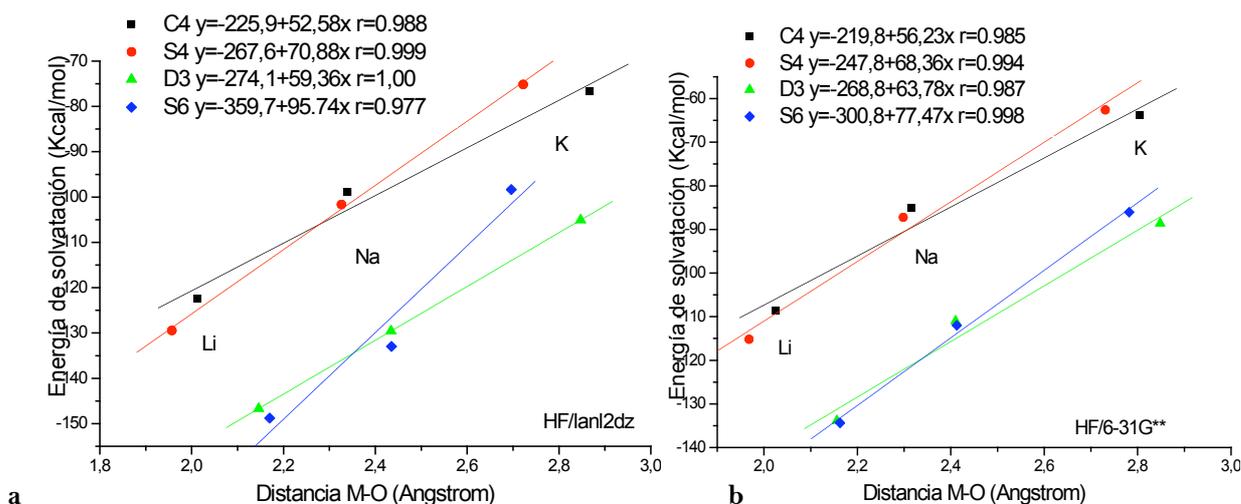


Figura 5.29: Relación entre la energía de solvatación de los complejos $M^+(H_2O)_n^+$ monovalentes respecto a distancias M-O a nivel HF/lanl2dz (a) y HF/6-31G** (b).

5.2.3. Efecto de la solvatación del catión sobre la adsorción de éste deshidratado en el modelo de la superficie del mineral

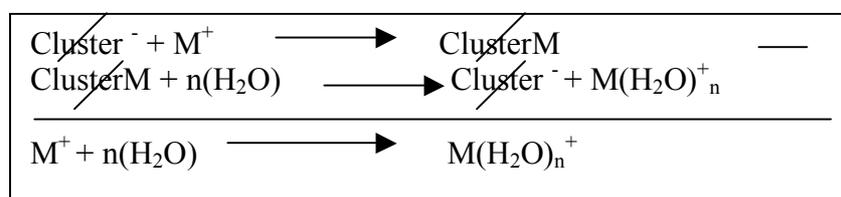
Previo a la estimación de la energía de deshidratación del mineral (pérdida del agua de solvatación de los cationes interlaminares) en el modelo, se evalúa en este apartado la energía de adsorción del catión hidratado, en sus configuraciones tetra o hexacoordinadas, con objeto de considerar el efecto de la solvatación del catión sobre la adsorción del catión deshidratado a la superficie mineral.

La reacción que se considera que tiene lugar en la adsorción de los cationes solvatados sobre la superficie laminar del cluster es la siguiente: $Cluster^{r^+} + M(H_2O)_n^{+k} = ClusterM + n(H_2O)$. La energía de adsorción se calculó como diferencia energética entre:

$$\Delta E_{adsorción} = [E_{ClusterM} + nE(H_2O)] - [E[Cluster^{-k}] + E[M(H_2O)_n^{+k}]] + BSSE$$

En este caso el cluster hace referencia al modelo molecular empleado para representar la superficie laminar de la arcilla. Las energías correspondientes al $ClusterM$ se han analizado en el apartado anterior de adsorción de cationes aislados sobre la superficie laminar. Lo que se pretende es contrastar la energética asociada a la adsorción de cationes aislados y de cationes solvatados, es decir, el efecto que el agua en el agregado catión-agua ejerce sobre la adsorción del catión. Los valores de energía de adsorción del catión aplicando la ecuación propuesta, son los que se muestran en la tabla 5.14, bajo todas las configuraciones y sustituciones posibles en todos los cationes analizados.

La diferencia resultante de las reacciones de formación del cluster de silicato con el catión adsorbido deshidratado, y del mismo con el agua de solvatación, es la energía de solvatación de este catión:



En general, podemos afirmar que las energías de la reacción de adsorción del catión solvatado sobre el cluster de silicato sin hidratar bajan notablemente con respecto a las calculadas sin incluir la reacción anterior. Este es el motivo por el cual se obtuvieron energías de adsorción tan elevadas (ver tablas 5.1-5.4) en el apartado anterior de adsorción con cationes deshidratados. Incluso se puede observar (tabla 5.12) que al aumentar el número de moléculas de agua de solvatación (n=6 respecto a n=4) se reduce drásticamente la energía de adsorción.

La reacción de adsorción en solución será pues mucho menos exotérmica que la de los cationes deshidratados, presentando valores más acordes a los encontrados en la bibliografía (Boek & Sposito 2003, Chatterjee *et al.* 1999).

Tabla 5.12: Energías de adsorción de los cationes aislados y solvatados sobre la superficie laminar del filosilicato en kcal/mol para las substituciones isomórficas efecuadaas (O=octaédrica, T=tetraédrica).

| Catión | Substitución <i>lanl2dz</i> | Catión <u>aislado</u> | <i>C4</i> | <i>S4</i> | <i>D3</i> | <i>S6</i> |
|------------------|--------------------------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Li ⁺ | O | -172.617961 | -49.912145 | -42.917919 | -25.596133 | -23.625752 |
| | T | -197.298557 | -76.736942 | -67.598147 | -50.464982 | -48.286895 |
| Na ⁺ | O | -157.000492 | -58.107426 | -55.393445 | -27.435365 | -24.049948 |
| | T | -177.303578 | -77.309232 | -75.699041 | -46.617090 | -43.231674 |
| K ⁺ | O | -139.067510 | -62.374494 | -63.913776 | -33.949546 | -40.763050 |
| | T | -157.294167 | -80.572284 | -82.140431 | -52.176201 | -58.985941 |
| Be ²⁺ | O | -651.347850 | -266.18974 | -238.77446 | -203.28939 | -195.36394 |
| | T | -726.235521 | -340.73793 | -313.66213 | -277.88465 | -269.95919 |
| | Mixta | -669.074380 | -283.63452 | -256.50099 | -220.72727 | -212.80182 |

| Catión | Substitución <i>6-31G**</i> | Catión <u>aislado</u> | <i>C4</i> | <i>S4</i> | <i>D3</i> | <i>S6</i> |
|------------------|--------------------------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Li ⁺ | O | -177.064497 | -68.398590 | -61.864328 | -43.234184 | -42.752256 |
| | T | -193.420545 | -84.713851 | -78.226024 | -59.560112 | -59.067516 |
| Na ⁺ | O | -154.202425 | -69.026100 | -67.024343 | -43.195278 | -42.021835 |
| | T | -171.155860 | -85.968872 | -83.977781 | -60.148716 | -58.975272 |
| K ⁺ | O | -130.773084 | -67.018068 | -68.232300 | -42.129766 | -44.741463 |
| | T | -149.040530 | -85.278609 | -86.500371 | -60.397837 | -63.002004 |
| Be ²⁺ | O | -690.725357 | -323.04215 | -291.85741 | -265.03261 | -259.33984 |
| | T | -744.849350 | -377.13351 | -345.98140 | -319.15786 | -313.46383 |
| | Mixta | -707.277816 | -358.37096 | -308.40987 | -281.59072 | -275.89230 |

Entre las energías de adsorción correspondientes a las distintas configuraciones y número de moléculas de agua, las mayores son las de *C₄* y *D₃* para los cationes Li⁺, Na⁺ y Be²⁺, a diferencia del catión K⁺ donde lo son las configuraciones *S₄* y *S₆*. Ello se puede atribuir a la estabilidad de los agregados catiónicos hidratados, de tal manera que a mayor energía de solvatación disminuye la energía de adsorción (Figura 5.30), según el orden Li⁺>Na⁺>K⁺, para ambos tipos de substituciones. Este comportamiento podría ser debido a que las configuraciones de agregados catiónicos especialmente estables necesitan más energía para deshacer la fuerte organización del complejo. Esta relación es lineal para las monosubstituciones octa y tetraédricas, en las distintas configuraciones de hidratación catiónicas, y a catión y substitución constantes. En esta representación gráfica además se pudo denotar que cada catión presenta rectas paralelas para la substitución tetraédrica y octaédrica, siendo la primera más estable. Estas rectas paralelas se desplazan hacia energías de hidratación más bajas en el K⁺ y más altas en el Li⁺, presentándose aproximadamente una coincidencia

entre la sustitución octaédrica de un catión con la sustitución tetraédrica de otro (ver Figura 5.30).

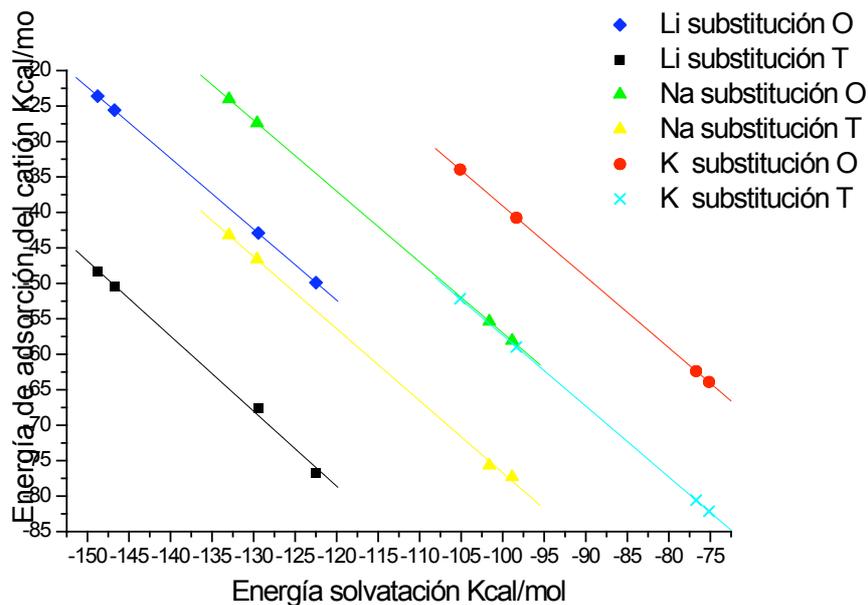


Figura 5.30: Relación (pendiente = -1 y $r = 1$) entre energía de solvatación y energía de adsorción del catión a nivel HF/lanl2dz.

En cuanto a las sustituciones, las tetraédricas presentan mayores energías de adsorción puesto que la carga laminar se distribuye sobre los oxígenos basales que, como consecuencia, atraen con más fuerza a estos cationes. Esto se observa para todos los cationes y configuraciones en concordancia con los resultados obtenidos anteriormente sobre la adsorción de cationes deshidratados.

Las energías de adsorción obtenidas a nivel HF/6-31G** son más elevadas a las calculadas a nivel HF/lanl2dz. No obstante, se muestra una similar relación en la adsorción relativa y reducción energética de las adsorciones con los cationes solvatados.

Por otra parte, se encontraron relaciones entre la energía de adsorción del cluster para los complejos $n=4$ en función del tipo de sustitución efectuada, con respecto al radio iónico (Figura 5.31). No se encontraron relaciones significativas para las configuraciones $n=6$. Las energías de adsorción son de la misma magnitud entre los cationes de una misma configuración excepto en el berilio en el que la energía de adsorción no guarda este acuerdo con los monovalentes debido además a su elevada energía de solvatación. Al aumentar el radio iónico aumenta la energía de adsorción. Así, existe una relación de proporcionalidad entre la energía de adsorción de los cationes y su tamaño iónico. Esta relación es inversamente proporcional, es decir, tamaños iónicos pequeños se relacionan con energías de adsorción altas.

Este comportamiento de adsorción de los cationes en función de su tamaño se da por lo tanto en los cationes deshidratados y en los solvatados.

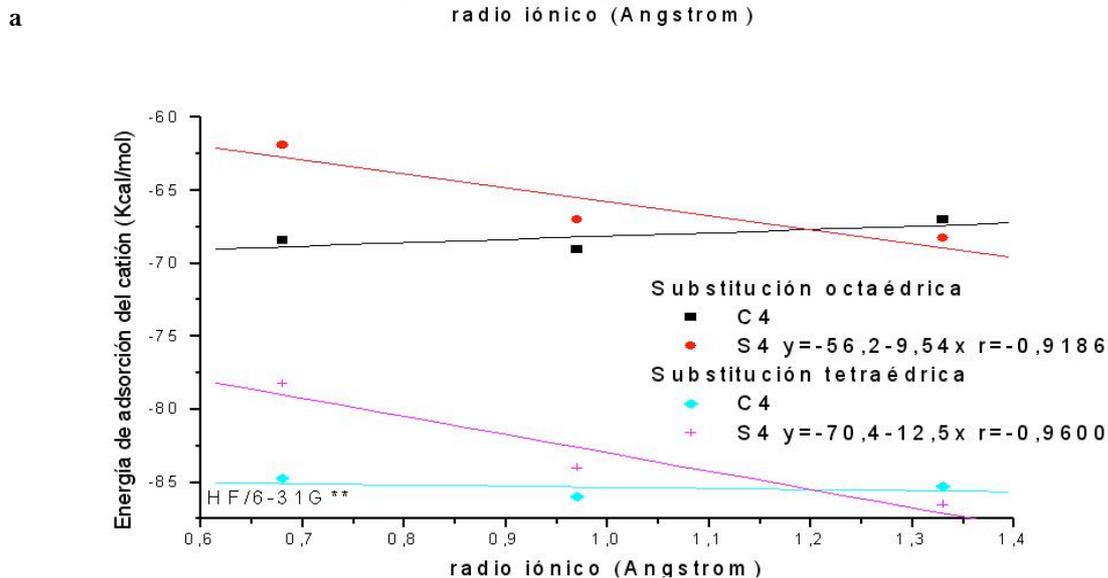
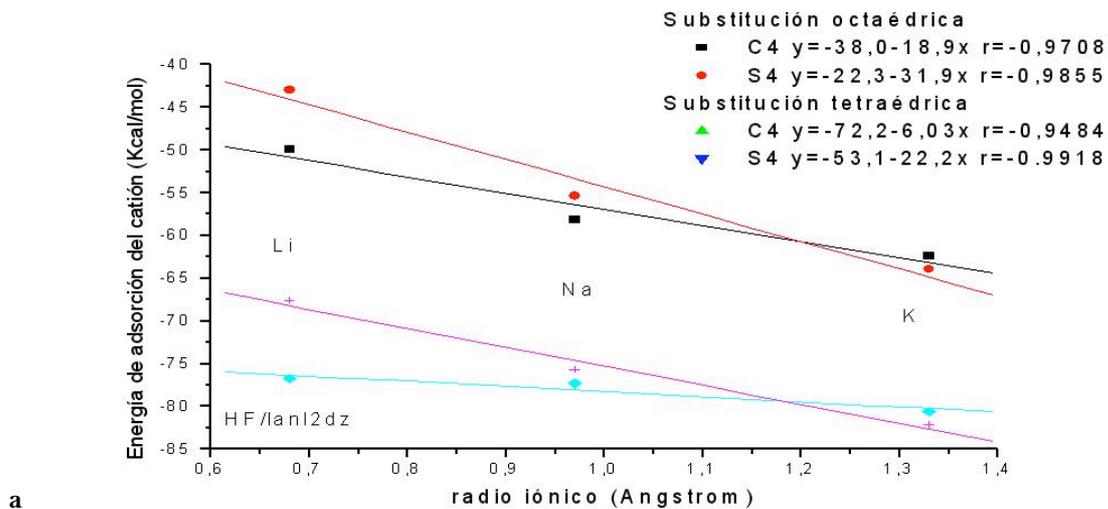
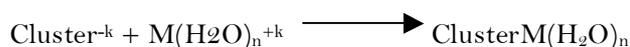


Figura 5.31: Relación de energía de adsorción de cationes alcalinos respecto al tamaño iónico del mismo a nivel HF/lanl2dz (a) y HF/6-31G** (b) para las configuraciones n=4.

5.3. Energía de deshidratación

En este apartado se optimizaron las posiciones de los cationes hidratados adsorbidos sobre la superficie del modelo molecular de arcilla, con objeto de estimar la energía de deshidratación del catión interlamilar solvatado y adsorbido sobre la superficie del modelo, que representa la superficie laminar del mineral.

La formación del complejo de cluster de filosilicato con catión interlamilar hidratado se produce según la siguiente reacción:



Con objeto de estudiar la diferencia entre la adsorción del sodio y del potasio, el efecto del tipo de carga laminar sobre su adsorción, y de establecer el origen de su diferente propiedad de hinchamiento en los filosilicatos, se minimizaron las posiciones de los cationes sodio y potasio solvatados con cuatro moléculas de agua en configuración S_4 sobre la superficie del modelo molecular (Figura 5.32).

Las sustituciones efectuadas sobre cada una de las capas del modelo molecular distribuyen la carga laminar bien localmente sobre la superficie laminar en el caso de la sustitución tetraédrica, o bien de una manera más difusa sobre todos los oxígenos en el caso de la sustitución octaédrica (Boek & Sprik 2003). Se admite por ello que la configuración de las moléculas de agua adsorbidas queda determinada por la proximidad de la carga laminar a la superficie, y también por las propiedades de hidratación del catión interlamilar (Sung-Ho & Sposito 2002).

Respecto a la geometría de los complejos $\text{ClusterM}(\text{H}_2\text{O})_4$ obtenidos, cabe destacar que la orientación de las moléculas de agua depende de interacciones electrostáticas entre las mismas, y del equilibrio entre los puentes de hidrógeno de estas moléculas con la superficie mineral. Cuando la superficie es parcialmente ionizada, es decir, se ha generado una carga laminar, estas interacciones (electrostáticas y por puentes de hidrógeno) compiten entre sí y como consecuencia se originan organizaciones moleculares de los clusters de cationes solvatados en la interlámina poco o débilmente ordenados. Según lo obtenido en este trabajo, se puede resaltar:

- El número de puentes de hidrógeno establecidos entre las moléculas de agua y la superficie mineral es menor que entre las moléculas de agua (Boek & Sprik 2003). Esto se cumple en

el modelo en el potasio hidratado, sin embargo, el sodio hidratado se adsorbe sobre la superficie mineral orientando la mayoría de los hidrógenos de las moléculas de agua sobre la superficie laminar para formar puentes de hidrógeno con los oxígenos basales (Chatterjee & Ebina 1997). La disposición de estos puentes de hidrógeno bien entre las moléculas de agua, o bien sobre la superficie laminar, determina la geometría que adopta el catión interlaminar solvatado sobre esta superficie.

- El potasio, con una solvatación débil, permite que exista una mayor influencia de la carga laminar sobre las moléculas de agua respecto al sodio, más fuertemente solvatado. Por este motivo, en el potasio las moléculas de agua se organizan entre sí por medio de los puentes de hidrógeno, mientras que, en el sodio estos puentes de hidrógeno se establecen preferentemente sobre los oxígenos basales de la superficie laminar manteniendo la configuración tetraédrica del catión solvatado. Las distancias M-Oagua en el sodio solvatado son por ello similares entre sí (2.36 Å - 2.52 Å en sustitución tetraédrica y a nivel 6-31G**). Por el contrario, en el potasio la configuración tetraédrica de las moléculas de agua alrededor del potasio se altera y estas distancias M-Oagua son más largas y variables (2.82 Å - 4.16 Å en sustitución tetraédrica y a nivel 6-31G**), sin adoptar configuraciones con geometría definidas.
- Respecto a las sustituciones isomórficas, existen diferencias significativas entre los cationes sodio y potasio adsorbidos. Así, en la sustitución tetraédrica se denotan puentes de hidrógeno más fuertes y distancias M-oxígeno basal mayores en el sodio (2.82 Å a nivel 6-31G**), mientras que, en la sustitución octaédrica este mismo fenómeno se reproduce en el catión potasio. Esto es debido a la preferente interacción de las moléculas de agua en el complejo solvatado del sodio con los oxígenos basales que ejercen una atracción más intensa como consecuencia de la localización de la carga laminar a nivel tetraédrico. En el potasio estas moléculas de agua interactúan entre sí y es el propio catión el que interactúa con los oxígenos basales. Por este motivo en la sustitución tetraédrica la distancia M-oxígeno basal se acorta (2,53 Å en el potasio respecto a 2.82 Å en el sodio a nivel HF/6-31G**).
- En relación a lo anterior, y de acuerdo a la clasificación de complejos solvatados adsorbidos sobre la superficie laminar (Sposito *et al.* 1999), los complejos de adsorción se designan como OSC (complejos de esfera externa) e ISC (complejos de esfera interna). Según esta clasificación se establece que los cationes débilmente solvatados como el potasio constituyen preferentemente complejos ISC independientemente del origen de la sustitución isomórfica efectuada, mientras que el sodio y otros cationes fuertemente solvatados tienden a formar OSC cuando la carga laminar tiene un origen octaédrico e ISC

cuando el origen es tetraédrico. Asimismo, en este trabajo se pudo establecer que el potasio es más fuertemente atraído a la superficie laminar (distancia M-oxígeno basal más corta respecto al sodio) constituyendo complejos de adsorción de tipo ISC.

- La localización del catión hidratado sobre la superficie laminar viene dada por la carga laminar generada en la sustitución, de acuerdo con Chatterjee *et al.* (1999). La distancia M-oxígeno basal más próximo se acorta en la sustitución tetraédrica debido a la mayor localización de la carga laminar sobre la superficie laminar. Asimismo, los puentes de hidrógeno se forman sobre los oxígenos basales más cargados negativamente, como consecuencia del tipo de sustitución isomórfica efectuada. Por otra parte, la carga laminar originada en la sustitución octaédrica, por ser más deslocalizada, favorece la formación de puentes de hidrógeno más fuertes entre las propias moléculas de agua, y entre éstas y los oxígenos basales, de acuerdo a lo encontrado por Sposito *et al.* (1999).

A partir de la reacción de formación del cluster con los cationes solvatados, se estimó la energía de adsorción del cluster con los cationes solvatados, teniendo en cuenta la expresión subsiguiente:

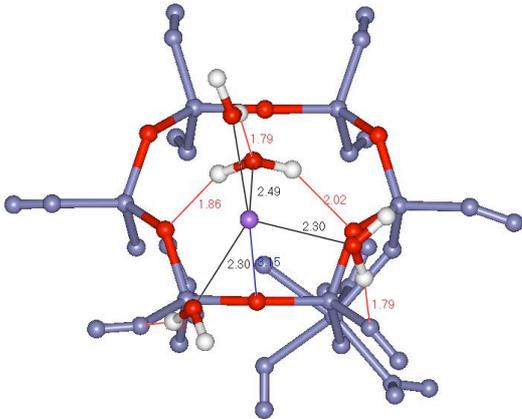
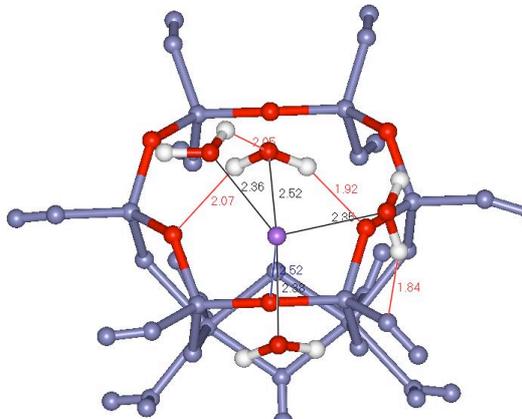
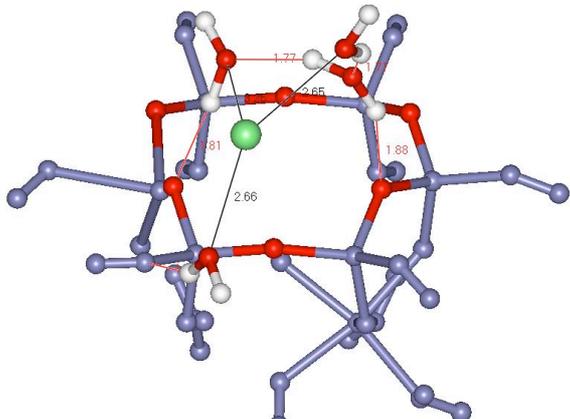
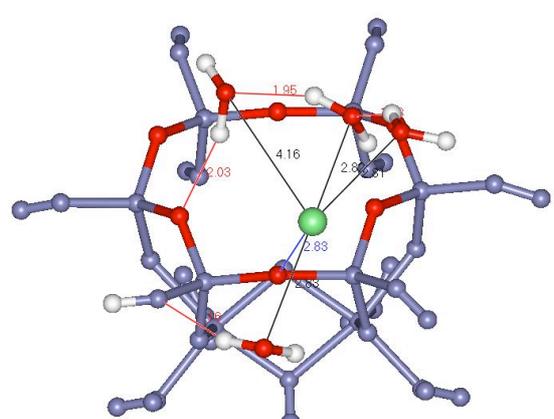
$$\Delta E_{\text{cluster catión solvatado}} = [E_{\text{ClusterM}}(H_2O)_n] - [E[\text{Cluster}^{-k}] + E[M(H_2O)_n^{+k}]] + BSSE$$

La energía de solvatación del cluster así obtenida se recoge en la tabla 5.13:

Tabla 5.13: Energía de adsorción del catión solvatado con $Na(H_2O)_4^+$ y con $K(H_2O)_4^+$ a nivel HF/lanl2dz y a nivel HF/6-31G**.

| <i>Cluster</i> $Na(H_2O)_4^+$ <i>con sustitución</i> | <i>Energía</i> <i>adsorción</i> <i>(Kcal/mol)</i> | <i>Cluster</i> $K(H_2O)_4^+$ <i>con sustitución</i> | <i>Energía</i> <i>adsorción</i> <i>(Kcal/mol)</i> |
|---|---|--|---|
| Tetraédrica HF/lanl2dz | - 85,67 | Tetraédrica HF/lanl2dz | -75,61 |
| Octaédrica HF/lanl2dz | - 73,53 | Octaédrica HF/lanl2dz | -63,00 |
| Tetraédrica HF/6-31G** | - 66,76 | Tetraédrica HF/6-31G** | -63,47 |
| Octaédrica HF/6-31G** | - 50,24 | Octaédrica HF/6-31G** | -46,56 |

Figura 5.32: Estructuras optimizadas del cluster con un catión solvatado con cuatro moléculas de agua adsorbido sobre su superficie. Se indican las características geométricas de cada una de ellas.

| Substitución octaédrica | Substitución tetraédrica |
|--|--|
| <p data-bbox="225 349 261 376">Na</p>  <p data-bbox="225 857 357 884">HF/lan12dz Puentes hidrógeno agua-agua = 1,77 Å Puentes hidrógeno agua-oxígeno basal = 1,94 Å Distancia M-oxígeno basal = 3,15 Å Distancia M-Oagua = 2,30-2,49 Å</p> <p data-bbox="225 1010 368 1037">HF/6-31G** Puentes hidrógeno agua-agua = 2,10 Å Puentes hidrógeno agua-oxígeno basal = 1,92-2,22 Å Distancia M-oxígeno basal = 2,85 Å Distancia M-Oagua = 2,33-2,39 Å</p> | <p data-bbox="861 349 898 376">Na</p>  <p data-bbox="861 857 994 884">HF/lan12dz Puentes hidrógeno agua-agua = 1,74 Å Puentes hidrógeno agua-oxígeno basal = 1,81-2,05 Å Distancia M-oxígeno basal = 3,19 Å Distancia M-Oagua = 2,30-2,52 Å</p> <p data-bbox="861 1010 1005 1037">HF/6-31G** Puentes hidrógeno agua-agua = 1,84 Å Puentes hidrógeno agua-oxígeno basal = 2,0 Å Distancia M-oxígeno basal = 2,82 Å Distancia M-Oagua = 2,36-2,52 Å</p> |
| <p data-bbox="225 1167 252 1193">K</p>  <p data-bbox="225 1675 357 1702">HF/lan12dz Puentes hidrógeno agua-agua = 1,71 Å Puentes hidrógeno agua-oxígeno basal = 1,84 Å Distancia M-oxígeno basal = 3,18 Å Distancia M-Oagua = 2,66-2,94-3,25 Å</p> <p data-bbox="225 1827 368 1854">HF/6-31G** Puentes hidrógeno agua-agua = 1,75 Å Puentes hidrógeno agua-oxígeno basal = 1,79 Å Distancia M-oxígeno basal = 2,95 Å Distancia M-Oagua = 2,77-2,92 Å</p> | <p data-bbox="861 1167 888 1193">K</p>  <p data-bbox="861 1675 994 1702">HF/lan12dz Puentes hidrógeno agua-agua = 1,93 Å Puentes hidrógeno agua-oxígeno basal = 1,97 Å Distancia M-oxígeno basal = 2,84 Å Distancia M-Oagua = 2,82-4,02 Å</p> <p data-bbox="861 1827 1005 1854">HF/6-31G** Puentes hidrógeno agua-agua = 1,94 Å Puentes hidrógeno agua-oxígeno basal = 2,1 Å Distancia M-oxígeno basal = 2,53 Å Distancia M-Oagua = 2,82-4,16 Å</p> |

• Silicio • Aluminio • Oxígeno ○ Hidrógeno • Cl

Las energías de adsorción del catión solvatado sobre la superficie laminar bajan considerablemente en comparación con las energías de adsorción que se obtuvieron para los cationes aislados (tablas 5.1 a 5.4). Las energías de adsorción del sodio se reducen en 91.63 Kcal/mol y 83.46 Kcal/mol en las sustituciones octaédricas y tetraédricas, respectivamente a nivel HF/lanl2dz (104.397 Kcal/mol y 103.96 Kcal/mol a nivel HF/6-31G**). Igualmente, en el caso de la adsorción del potasio esta diferencia de energía originada por la presencia de agua, supone 81.68 Kcal/mol y 76.07 Kcal/mol en las sustituciones octaédricas y tetraédricas, respectivamente a nivel HF/lanl2dz (85.57 Kcal/mol y 84.21 Kcal/mol a nivel HF/6-31G**).

Tomando en consideración estos datos se puede constatar que:

- La energía de solvatación del catión sodio adsorbido sobre el modelo de la superficie laminar es mayor a la del catión potasio, en concordancia con su mayor capacidad de hidratación. En la misma medida, el descenso de energía de adsorción producido por el catión hidratado es mayor para el sodio.

- La sustitución octaédrica reduce la energía de adsorción más que la tetraédrica, el nivel 6-31G** más que lanl2dz, y el catión sodio más que el potasio.

- se mantiene la tendencia de mayores energías de adsorción en la sustitución tetraédrica respecto a la octaédrica.

- las dos bases de cálculo apoyan de manera similar estos resultados, aunque existen ligeras desviaciones numéricas en las energías. Cabe destacar que, a nivel HF/6-31G**, las energías de adsorción de los cationes hidratados que se han obtenido, son muy similares entre los dos cationes estudiados (difieren en aproximadamente 3,3 Kcal/mol, si bien la del sodio es mayor que la del potasio).

Por último, cabe destacar que las geometrías de cationes hidratados mostradas en la figura 5.32 se han desplazado hacia uno de los extremos del cluster, debido al defecto estructural de este modelo en cuanto a que la capa octaédrica es incompleta. En otros trabajos (Chatterjee *et al.* 1999), se optimizaron complejos de sodio solvatado con cinco moléculas de agua sobre la superficie mineral obteniéndose igualmente geometrías desplazadas hacia el lugar próximo a la sustitución tetraédrica.

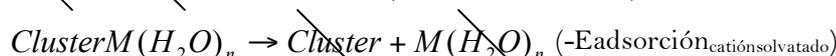
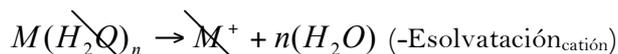
Una vez evaluadas las energías de adsorción de los complejos de cluster catión-agua sobre la superficie del modelo en este apartado así como en los anteriores, podemos finalmente estimar la energía de deshidratación que corresponde a la pérdida del agua de solvatación de

los cationes sodio y potasio, adsorbidos sobre esta superficie laminar. Para ello, se estableció la siguiente relación:

$$E_{\text{deshidratación}}_{\text{Cluster}} = E_{\text{adsorción}}_{\text{caciónaislado}} - E_{\text{adsorción}}_{\text{caciónsolvatado}} - E_{\text{solvatación}}_{\text{cación}} + BSSE$$

Esta relación se obtuvo a partir de la reacción de deshidratación del cluster:

$ClusterM(H_2O)_n \rightarrow ClusterM + n(H_2O)$, que a su vez se obtuvo a partir de las reacciones de formación de ensayadas anteriormente:



Así, las energías de deshidratación obtenidas para los cationes sodio y potasio, se exponen en la tabla 5.14.

Tabla 5.14: Energía de deshidratación de los complejos de cationes solvatados con $Na(H_2O)_4^+$ y con $K(H_2O)_4^+$, adsorbidos sobre la superficie mineral, a nivel HF/lanl2dz y a nivel HF/6-31G**.

| <i>Cluster</i> $Na(H_2O)_4^+$ <i>con substitución</i> | <i>Energía deshidratación (Kcal/mol)</i> | <i>Cluster</i> $K(H_2O)_4^+$ <i>con substitución</i> | <i>Energía deshidratación (Kcal/mol)</i> |
|--|--|---|--|
| Tetraédrica HF/lanl2dz | 9.98 | Tetraédrica HF/lanl2dz | - 6.49 |
| Octaédrica HF/lanl2dz | 18.14 | Octaédrica HF/lanl2dz | - 0.9 |
| Tetraédrica HF/6-31G** | - 17.16 | Tetraédrica HF/6-31G** | - 22.97 |
| Octaédrica HF/6-31G** | - 16.72 | Octaédrica HF/6-31G** | - 21.64 |

A nivel experimental se ha estudiado la cinética de la reacción de deshidratación en la montmorillonita (pérdida progresiva de capas de agua de solvatación a cationes) (Bray *et al.* 1998, Skipper *et al.* 1991), pero no se ha estimado la energética asociada a este proceso. Los resultados teóricos de este trabajo indican que la deshidratación se encuentra más facilitada en los minerales con potasio como catión interlaminar, de acuerdo a su menor capacidad de retención de las moléculas de agua (menor hidratación). A pesar de la pequeña diferencia energía de deshidratación en función del tipo de substitución, estos resultados indican que la substitución tetraédrica parece facilitar la deshidratación del mineral. Las arcillas con sodio como catión interlaminar, tienden a hidratarse espontáneamente, favoreciéndose este fenómeno cuando la carga es de origen octaédrico. Esto se observa claramente a nivel HF/lanl2dz, sin embargo, a nivel HF/6-31G** se sobreestimaba la estabilidad de los productos de deshidratación, aunque la tendencia es similar. Ello indica que para deshidratar filosilicatos que

contienen sodio como catión interlaminar ha de ser necesario calentar a temperaturas superiores, respecto a los que contienen potasio como catión interlaminar.

Explicación de la inhibición de hinchamiento de las ilitas

Las ilitas son filosilicatos 2:1 dioctaédricos con substitución preferentemente tetraédrica y con potasio como catión interlaminar. Se sabe que durante las primeras etapas del hinchamiento de la arcilla es energéticamente más favorable la solvatación de las cationes litio y sodio anhidros, mientras que ésta es más impedida en el potasio. Por este motivo, las ilitas presentan un carácter diferencial de poca capacidad de hinchamiento, respecto a otros filosilicatos. Este aspecto ha sido ampliamente estudiado con objeto de explicar fenómenos como el de la transición esmectita-ilita (Ransom & Helgenson 1995). A nivel teórico, se supone que existe una barrera energética alta para la hidratación inicial de la arcilla rica en potasio pero se especula acerca de las diferencias estructurales y de estabilidad que justifican este fenómeno (Boek *et al.* 1995).

Con referencia a la estabilidad de los complejos solvatados, en el caso del potasio las configuraciones más estables (C_4 y D_3) se caracterizan por una disposición de las moléculas de agua en las que el catión interacciona con los oxígenos de las moléculas de agua de un modo similar a la interacción que manifiesta sobre la superficie laminar. Como ya se ha indicado y de acuerdo a los resultados contrastados en la bibliografía (Feller *et al.* 1995, Glendening & Feller 1995) la configuración C_4 solamente se ha logrado obtener para el potasio. El resto de los cationes con este mismo número de moléculas de agua son complejos solvatados planos cuadrados con un ángulo O-M-O igual a 90° . Esta diferencia estructural por esta configuración es debida a que el catión potasio podría establecer un paralelismo con la interacción con los oxígenos de la superficie laminar, mientras que, la interacción con las moléculas de agua se encuentra desfavorecida.

Esta observación puede esclarecer la diferente capacidad de hidratación de estos cationes en la interlámina de los filosilicatos laminares: el potasio interacciona preferentemente con los oxígenos de la superficie laminar frente a los demás cationes que interaccionan en mayor medida con las moléculas de agua de solvatación. Como consecuencia, el efecto de repulsión interlaminar decrece en las arcillas con potasio, y junto con la menor energía de hidratación del potasio, no resultan suficientes para vencer las fuerzas de cohesión interlaminares. Consecuentemente, se reduce el efecto de hinchamiento bajo la presencia de agua de hidratación. En las arcillas con sodio, y otros cationes en la interlámina, éstos interaccionan de manera similar con las moléculas de agua presentes dando lugar a complejos

con el agua que pueden hinchar la interlámina. La repulsión interlaminar entre ambas capas se hace más notable en cuanto a un mayor espaciado interlaminar que permite a su vez la incorporación del agua de hidratación a estos cationes fácilmente hidratables.

Así, bajo la presencia de agua en la interlámina el sodio se hidrata pero el potasio interacciona más favorablemente con la superficie laminar que con las moléculas de agua del medio. En este punto, cabe mencionar que las capas electrónicas del potasio penetran más en el hueco ditrigonal neutralizando más efectivamente la carga interlaminar (Hernández-Laguna *et al.* 2006). Las superficies laminares interactuantes en la interlámina sufren como consecuencia de la presencia del ión potasio una menor repulsión y una menor expansión bajo la presencia de agua. Se habla por ello del carácter inhibitor del potasio en el hinchamiento de las arcillas ricas en este catión.

Bibliografía

- (1) Boek E, Sprik M. Ab initio Molecular Dynamics study of the hydration of a sodium smectite clay. *J Phys Chem B* 2003; 107:3251-256.
- (2) Boek E, Coveney P, Skipper N. Monte Carlo molecular modelling studies of hydrated Li-, Na-, and K-Smectites: Understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. *J Am Chem Soc* 1995; 117:12608-2617.
- (3) Bray HJ, Redfern SAT, Clark SM. The kinetics of dehydration in Ca-montmorillonite: an in-situ X-ray diffraction study. *Mineral Mag* 1998; 62:647-656.
- (4) Bray HJ. Kinetics of high temperature transformations of clay minerals. Phd thesis, Cambridge 1999.
- (5) Calvet R, Prost R. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays Clay Min* 1971; 19:175-186.
- (6) Chatterjee A, Iwasaki T, Ebina T. A novel method to correlate layer charge and the catalytic activity of 2:1 dioctahedral smectite clays in terms of binding the interlayer cation surrounded by monohydrate. *J Phys Chem A* 2000; 104:8216-8223.
- (7) Chatterjee A, Miyamoto A, Ebina T, Iwasaki T. A DFT study on clay-cation-water interaction in montmorillonite and beidellite. *Comp Mat Sci* 1999; 14:119-124.
- (8) Chatterjee A, Iwasaki T, Ebina T. Quantum chemical calculation on clay-water interface. *Appl Surf Sci* 1997; 121:167-170.
- (9) Dzidic S, Kebarle P. Hydration of the alkali ions in the gas phase. Enthalpies and entropies of reactions $M^+(H_2O)_{n-1} + H_2O = M^+(H_2O)_n$. *J Phys Chem* 1970; 74:1466-1474.
- (10) Glendening E, Feller D. Cation-water interactions: The $M^+(H_2O)_n$ clusters for alkali metals, M = Li, Na, K, Rb, and Cs. *J Phys Chem* 1995; 99:3060-3067.
- (11) Guggenheim S, Chang YH, Van Groos AFK. Muscovite dehydroxylation: high temperature studies. *Am Mineral* 1987; 72:537-550.
- (12) Feller D, Glendening E, Woon D, Feyereisen MW. An extended basis set *ab initio* study of alkali metal cation-water clusters. *J Chem Phys* 1995; 9:3526.
- (13) Hernández-Laguna A, Escamilla-Roa E, Timón V, Dove MT, Sainz-Díaz CI. DFT study of the cation arrangements in the octahedral and tetrahedral sheets of dioctahedral 2:1 phyllosilicates. *Phys Chem Miner* 2006; 33:655-666.
- (14) Lee HM, Kim J, Lee S, Mhin BJ, Kim KS. Aqua-potassium (I) complexes: ab initio study. *J Chem Phys* 1999; 111:3995-4004.
- (16) Löwenstein W. The distribution of aluminium in the tetrahedral of silicates and aluminates. *Am Mineral* 1954; 39:92-96.
- (16) Nervus CK, Allan LC. *J. Am Chem Soc* 1978; 100:6087-594.

- (17) Ransom B, Helgeson HC. A chemical and thermodynamic model of dioctahedral aluminous smectite as a function of temperature and depth in sedimentary basins. *Am J Sci* 1995; 295:245-281.
- (18) Robert WS. *Handbook of Chemistry and Physics* CRC. Washington 1997.
- (19) Skipper N, Refson K, McConell JDC. Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. *J Chem Phys* 1991; 91:7434-7445.
- (20) Solans-Monfort X, Sodupe M, Branchadell V, Sauer J, Orlando R, Ugliengo P. Adsorption of NH₃ and H₂O in acidic chabazite. Comparison of ONIOM approach with periodic calculations. *J Phys Chem* 2005; 109: 3539-3545.
- (21) Sposito G, Skipper NT, Sutton R, Sung-Ho P, Soper AK, Greathouse JA. Surface geochemistry of clay minerals. *Colloquium Paper. Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1999; 96: 3358-3361.
- (22) Sung-Ho P, Sposito G. Structure of water adsorbed on a mica surface. *Phys Rev Lett* 2002; 89: 85501.
- (23) Tongraar A, Liedl K, Rode B. Born-Oppenheimer ab initio QM/MM Dynamics Simulations of Na and K in water: from structure making to structure breaking effects. *J Phys Chem A* 1998; 102:10340-10347.
- (24) Vicens M, López G. (2000) Density functional studies of cation-water complexes. *J Comput Chem* 2000; 21:63-2168.
- (25) Whitefield TW, Varma S, Harder E, Lamourex G, Rempe SB, Roux B. Theoretical study of aqueous solvation of K⁺. Comparing *ab initio*, polarizable and fixed-charge models. *J Comput Chem* 2007; 3:2068-2082.
- (26) Yong C, Warren M, Hillier IH, Vaughan DJ. Theoretical studies of cation adsorption on hydroxylated Al₁₂O₃ (corundum). *Phys Chem Min* 2003; 30:76-87.

Capítulo 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II REACCIÓN DE DESHIDROXILACIÓN

El estudio de la reacción de deshidroxilación se ha dividido en dos subapartados en función de la metodología de cálculo empleada: modelos moleculares de cluster y modelos periódicos en estado sólido.

6.1. Reacción de deshidroxilación en modelos moleculares de cluster

Como ya se ha descrito, la reacción de deshidroxilación transcurre en dos pasos que comprenden en primer lugar la formación de la molécula de agua, seguida de la formación de sucesivas moléculas de agua, y finalmente, la migración de esta molécula fuera de la estructura interlamina del mineral.

6.1.1. Primer paso: formación de la molécula de agua

El primer paso de la reacción de deshidroxilación consiste en la condensación de dos grupos hidroxilo para formar una molécula de agua. Se proponen en este paso de reacción dos posibles mecanismos: i) el que tiene lugar entre los dos grupos hidroxilo que comparten un mismo par de cationes octaédricos (Guggenheim *et al.* 1987), que denominamos en este trabajo como mecanismo “*on-site*”; ii) el que tiene lugar entre los dos grupos hidroxilo que unen diferentes pares de cationes octaédricos a través del mismo hueco octaédrico (Malhotra & Ogloza 1989), y que denominamos en este trabajo como mecanismo “*cross*”. El mecanismo *on-site* se ha estudiado por medio de un modelo de cluster de dos octaedros unidos a un anillo hexagonal de la capa tetraédrica, y el mecanismo *cross* mediante un modelo más completo de capa octaédrica hexagonal unida al anillo hexagonal de la capa tetraédrica.

6.1.1.1. Mecanismo de hidroxilos contiguos “*on-site*”: modelo de cluster de dos octaedros

La geometría del modelo de “cluster” de la sección anterior, de fórmula estructural $\text{Si}_6\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{H}_{16}\text{O}_{22}$, se aprovechó para abordar el estudio del mecanismo de la reacción de deshidroxilación de hidroxilos contiguos (Figura 6.1a). La composición de este cluster sin sustitución isomórfica a nivel de la capa tetraédrica, representa la estructura de la pirofilita. La capa tetraédrica se mantuvo fija en la optimización de esta geometría dado su menor implicación en el mecanismo de reacción y prácticamente nula distorsión de su geometría en la reacción según lo reportado por Wardle & Brindley (1972). Seguidamente, se optimizó la estructura del estado de transición de este mecanismo (Figura 6.1b) y la del producto deshidroxilado con la molécula de agua liberada en el hueco octaédrico (Figura 6.1c).

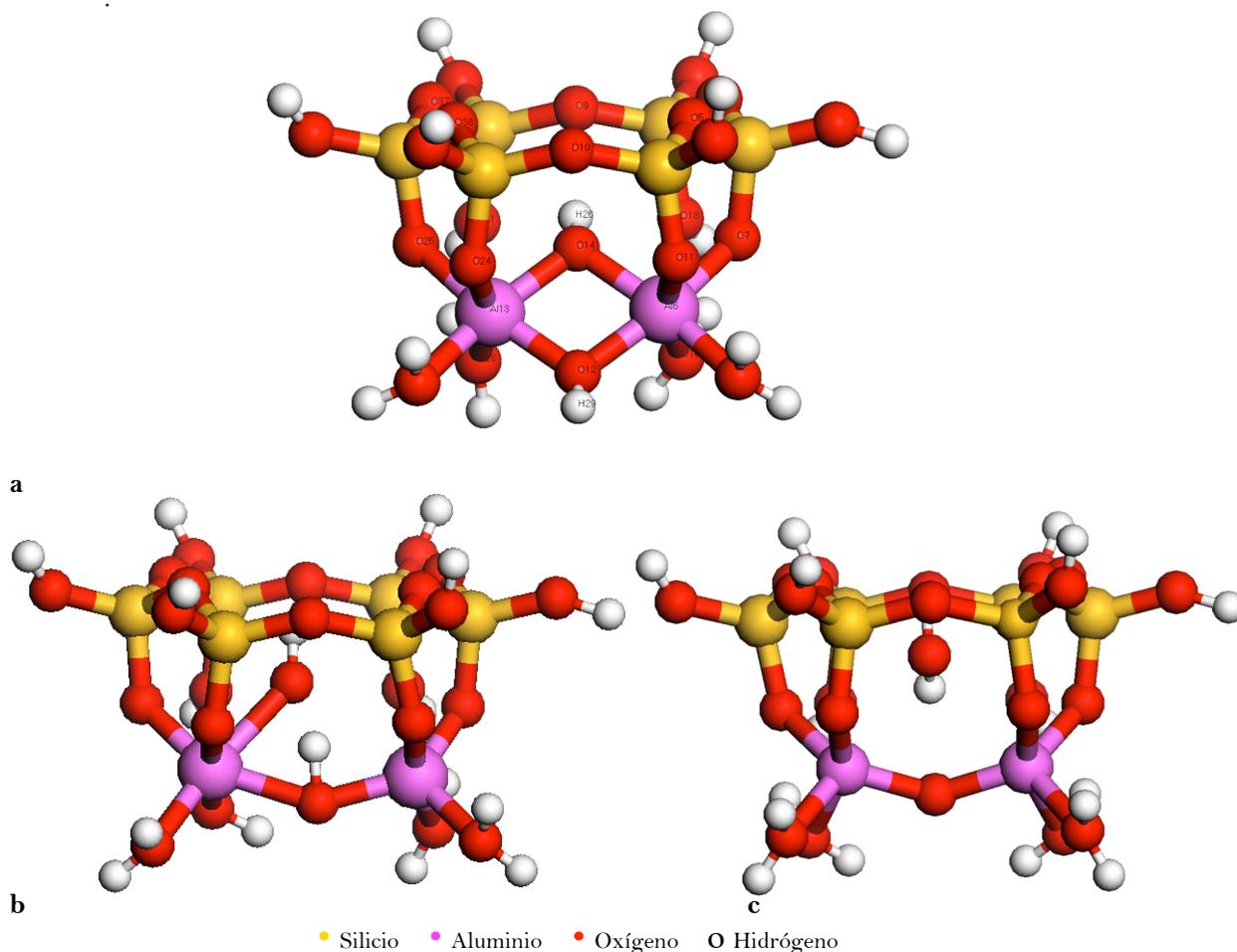


Figura 6.1: Reactivo (a), estado de transición (b) y producto deshidroxilado (c) del modelo de cluster $\text{Si}_6\text{Al}_2\text{H}_{12}(\text{OH})_2$.

Se tuvo en cuenta la corrección de energía en el punto cero (ZPE), y los puntos críticos de la superficie de energía potencial se confirmaron con un análisis de frecuencias, siendo todas positivas en los mínimos y con una frecuencia imaginaria en el estado de transición (Tabla 6.1). Mediante el análisis de los valores propios del hesiano se pudo confirmar la obtención del estado de transición a lo largo de la coordenada de reacción, donde el vector de transición (Φ) se definió principalmente a través de la distancia de enlace del grupo O-H, puesto que a partir de este grupo funcional se produce la cesión del protón hacia el grupo -OH contiguo. Los restantes parámetros geométricos que participan en este estado de transición son la distancia de enlace O-Al y HO...OrH (donde Or es el oxígeno que quedará como residual), los ángulos de los enlaces AlOAl y AlOH, y algunos diedros. Así, el vector de transición se definió como:
$$\Phi = 0.74 d(\text{OH}) - 0.27 d(\text{HO}\dots\text{OrH}) + 0.17 d(\text{Al-OrH}) + 0.29 \theta(\text{HOR-Al-Si}) - 0.29 \theta(\text{Al-O(H)-Or}) + 0.23 \theta(\text{HOR-Si-Al-Al}) - 0.22 \theta(\text{HOR-Al-Si-O}) - 0.19 \theta(\text{H-O-Or-Al})$$
 (Figura 6.2). De una manera más descriptiva, este estado de transición representó el movimiento del grupo OH en el sentido del modo de vibración de bending fuera del plano $\delta(\text{OH})$, hacia el grupo OH

contiguo, con una distancia H...O de 1.54 Å. Esta disposición obliga a este grupo OH contiguo a aproximarse al hueco de la cavidad hexagonal, donde quedará finalmente la molécula de agua formada en el producto de reacción deshidroxilado con la molécula de agua en el hueco tetraédrico (ver Figura 6.1c).

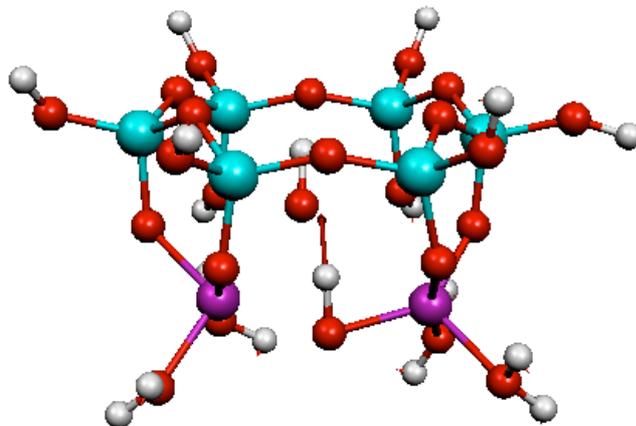


Figura 6.2: Representación del vector de transición (flecha roja) sobre el modelo molecular de cluster. Los átomos se representan mediante líneas de color rojo (oxígenos), verde (silicios), rosa (aluminios) y blancos (hidrógenos). Los átomos se han numerado acorde a la numeración de la matriz Z y vector de transición obtenido.

Se estimó también el error de superposición de base (BSSE) para el cluster del producto deshidroxilado Al-Al, donde pudo comprobarse que la magnitud de este error es del orden de 0.001177 u.a. (un 0.1 %), y por lo tanto se aceptó considerarlo despreciable.



Se obtuvo que la energía de activación de la reacción es de 55 kcal/mol (Figura 6.3), siendo este valor próximo a los propuestos experimentalmente (60 kcal/mol, Bray & Redfern 2000) y teóricamente (56 kcal/mol, Stackhouse *et al.* 2004). Según este diagrama de reacción, esta reacción es endotérmica, siendo el producto de reacción 41.9 kcal/mol más inestable que el reactivo.

La primera etapa de la reacción de deshidroxilación, consiste por lo tanto en: *Pirofilita* → *Deshidroxilado con agua*. Este producto se entiende en el sentido de que de los cuatro grupos hidroxilo por celda unidad de la pirofilita, reaccionan dos para formar la molécula de agua en el hueco octaédrico. La estructura de este producto puede representar al intermedio semideshidroxilado, previamente propuesto por Sainz-Díaz *et al.* (2004), y que con anterioridad se detectó experimentalmente por Wang *et al.* (2002) en el espectro de IR, o al derivado deshidroxilado con la molécula de agua, propuesto por Gualtieri & Ferrari (2006).

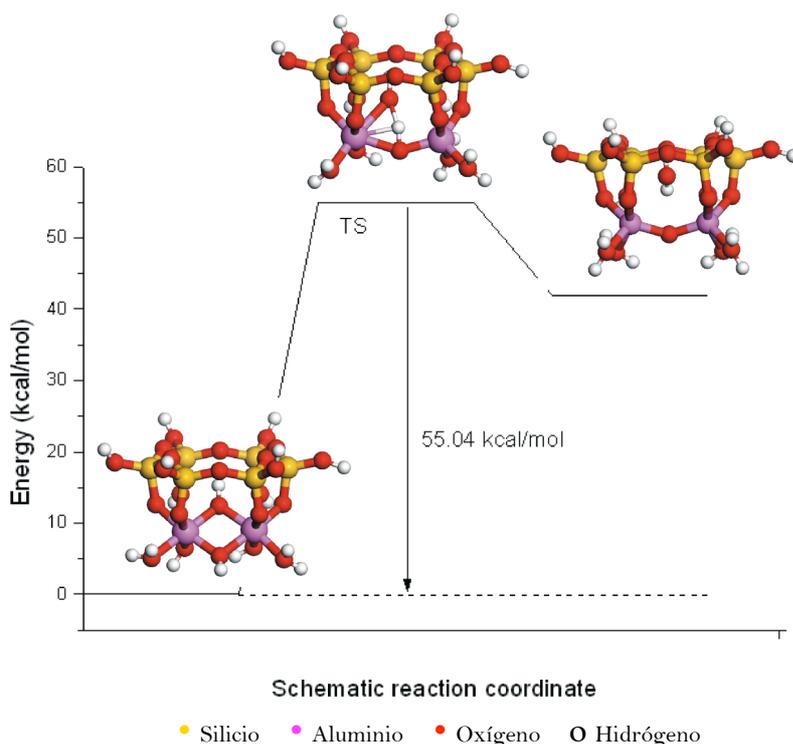


Figura 6.3: Diagrama de reacción de la reacción de deshidroxilación del cluster de composición octaédrica Al-OH-Al.

6.1.1.2. Efecto de la sustitución isomórfica catiónica

A partir de la minimización de los puntos críticos de este camino de reacción, se ensayaron las siguientes sustituciones isomórficas en la capa octaédrica (manteniendo exactamente las mismas posiciones atómicas variables): Al^{3+} por Mg^{2+} con Na^+ como catión interlamina para neutralizar el exceso de carga, Al^{3+} por Fe^{3+} y finalmente una bisustitución de los dos cationes de Al^{3+} por dos cationes Fe^{3+} : de spin ($2s+1$) doblete para Al-OH-Fe y triplete para Fe-OH-Fe. No obstante, se comprobó previamente a través de ensayos de diferentes multiplicidades, que el Fe-OH-Fe es más estable en el estado de triplete que en el singlete, de acuerdo a lo previamente encontrado en modelos de cluster de la capa octaédrica por Timón *et al.* (2003).

Estas sustituciones catiónicas no variaron significativamente la estructura del estado de transición ni la composición del vector de transición, y solamente se denotaron ligeras desviaciones en las distancias H...OH entre los grupos hidroxilo contiguos, como se comentará a continuación.

Al igual que en el modelo anterior, se corrigió la energía en el punto cero (ZPE) y se comprobó la ausencia de frecuencias imaginarias en los mínimos, salvo en la estructura de los

estados de transición. No se estimó el error de superposición de base (BSSE) debido a su baja magnitud, prácticamente despreciable, en el modelo de cluster anterior.

En la siguiente tabla 6.1 se exponen las energías corregidas de los puntos críticos de los modelos Al-OH-Al, Al-OH-Mg, Al-OH-Fe y Fe-OH-Fe, la energía de activación y la diferencia de energía entre el reactivo y el producto. No se logró minimizar la estructura del TS del modelo Al-OH-Mg pero se exponen las energías de los mínimos de reactivo y producto.

Tabla 6.1: Energías corregidas (u.a.) con ZPE (entre paréntesis) de los puntos críticos (reactivo, estado de transición y producto) y comparación de sus energía ($\Delta E = E_{\text{producto}} - E_{\text{reactivo}}$, en kcal/mol), así como energía de activación ($E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{reactivo}}$, en kcal/mol), en función de la composición octaédrica.

| <i>Substitución</i> | <i>Reactivo</i> | <i>TS</i> | <i>E_a (kcal/mol)</i> | <i>Producto</i> |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|--|
| Al-OH-Al | -1834.5807002 (0.3275) | -1834.4929846 (0.3270) | 55.04 | -1834.5138864 (0.3292) $\Delta E = 41.9$ |
| Al-OH-Mg | -1833.6807099 (0.3279) | - | - | -1833.6093724 (0.3257) $\Delta E = 44.7$ |
| Al-OH-Fe | -1955.0204297 (0.3238) | -1954.9695449 (0.3256) | 31.93 | -1955.04669253 (0.3221) $\Delta E = -16.5$ |
| Fe-OH-Fe | -2075.5051207 (0.3209) | -2075.4663882 (0.3239) | 24.31 | -2075.5321323 (0.3204) $\Delta E = -17.0$ |

Las energías de activación obtenidas muestran el siguiente orden en la reacción de deshidroxilación: Fe-OH-Fe (24.31 kcal/mol) > Fe-OH-Al (31.93 kcal/mol) > Al-OH-Al (55.04 kcal/mol). Por lo tanto, este orden de reacción coincide aproximadamente con el propuesto por Heller-Kallai & Rozenson (1980). Así, los pares de cationes Fe-Fe, serán los primeros en deshidroxilarse (menor energía de activación) y los pares de Al-Al los últimos. En la figura 6.4 se muestran los caminos de reacción de estos modelos de cluster (ver también figura 6.3 para el modelo Al-OH-Al). Como ya se ha indicado, la estabilidad del producto es inferior a la del reactivo en el modelo de cluster Al-OH-Al ($\Delta E = 41.9$ kcal/mol). En este producto, la molécula de agua se dispone en el hueco hexagonal sin desplegar puentes de hidrógeno con los oxígenos circundantes. En trabajos teóricos previos de deshidroxilación de la pirofilita hasta este producto (deshidroxilado-H₂O) en estado sólido, de forma similar, la diferencia energía entre estos dos estados es de 42.2 kcal/mol (Sainz-Díaz *et al.* 2004). Por el contrario, los productos de Fe-OH-Fe y Al-OH-Fe son aproximadamente 16 kcal/mol más estables que el reactivo debido a la existencia de dos puentes de hidrógeno que establece la molécula de agua con los oxígenos apicales más próximos. Estos mínimos correspondan a una configuración de la molécula de agua particular y comprometida debido a la geometría de los oxígenos terminales que no se han fijado en la optimización. Posiblemente, bajo

minimizaciones con estos oxígenos terminales fijos, la molécula de agua adoptaría una geometría similar a la del modelo Al-OH-Al, siendo la reacción igualmente endotérmica. El producto del modelo Al-OH-Mg es también más inestable que el reactivo ($\Delta E = 44.7$ kcal/mol), con una geometría similar a la del modelo Al-OH-Al.

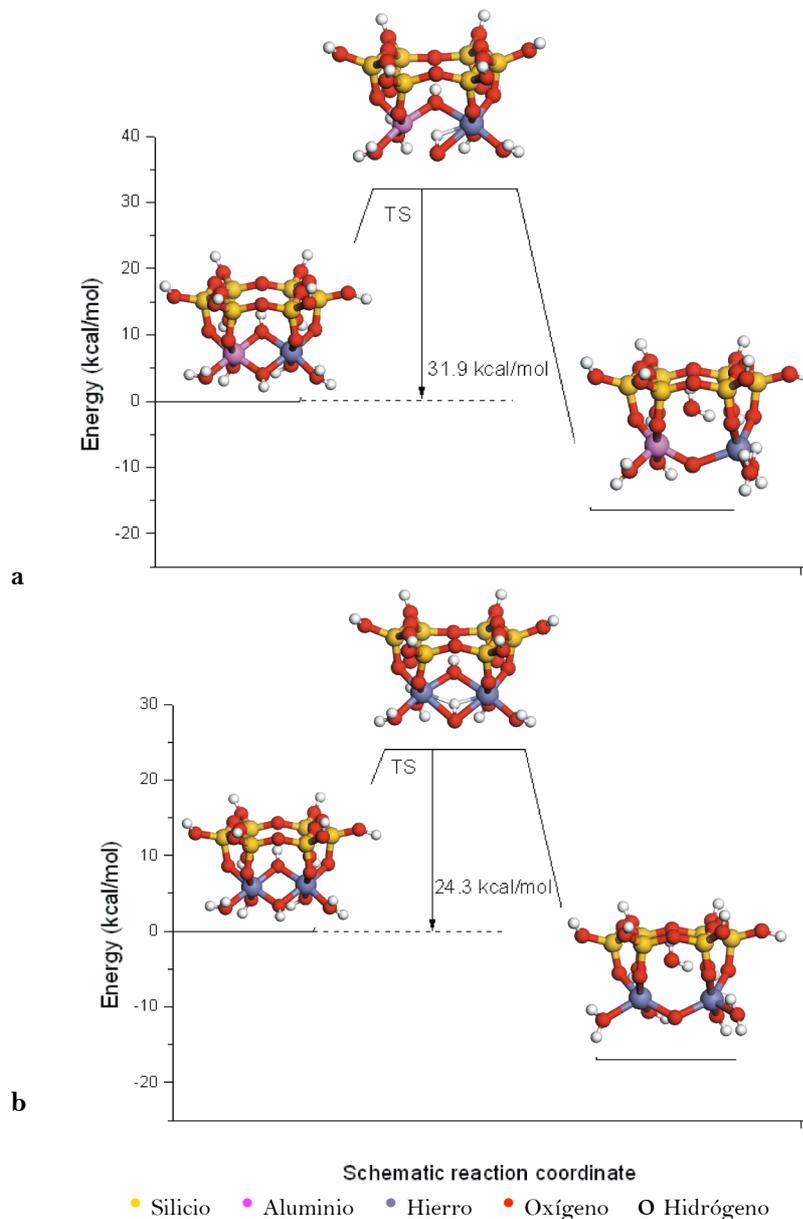


Figura 6.4: Diagrama de la reacción en los cluster de composición octaédrica: Al-OH-Fe (a) y Fe-OH-Fe (b).

Por otra parte, este hallazgo de la serie ordenada de la reacción, concuerda con lo encontrado en los trabajos espectroscopia IR que defienden que la estabilidad térmica de las uniones catión-OH (M-OH) sigue este orden en base a las frecuencias vibracionales de estos enlaces (Muller *et al.* 2002, Bray & Redfern 2000, Heller-Kallai & Rozenson 1980). Con objeto de contrastar esta hipótesis, se analizaron las frecuencias vibracionales teóricas de los modelos cluster substituidos y se compararon con las experimentales (Tabla 6.2). Se pudo confirmar

que las frecuencias vibracionales calculadas reproducen las experimentales (incluso mejor que las obtenidas previamente en el trabajo de Timon *et al.* 2003), lo que refuerza la validez de esta metodología de trabajo (Figura 6.5). Para relacionar las frecuencia de vibración $\delta(\text{OH})$ del grupo hidroxilo (movimiento de bending que se asemeja al que describe este grupo funcional a alta temperatura para reaccionar) con la dinámica o velocidad de la reacción, se representó gráficamente la frecuencia de vibración $\delta(\text{OH})$ con la energía de activación que corresponde a cada serie de sustitución, contrastando las frecuencias experimentales y calculadas, con la energía de activación estimada (Figura 6.6). Se encontró que existe una relación lineal de pendiente positiva entre las frecuencias de vibración y la energía de activación, de tal manera que los minerales de composición octaédrica M-OH con menores frecuencias de vibración del modo $\delta(\text{OH})$, se deshidroxilan antes frente a los de composición M-OH de mayores frecuencias de vibración.

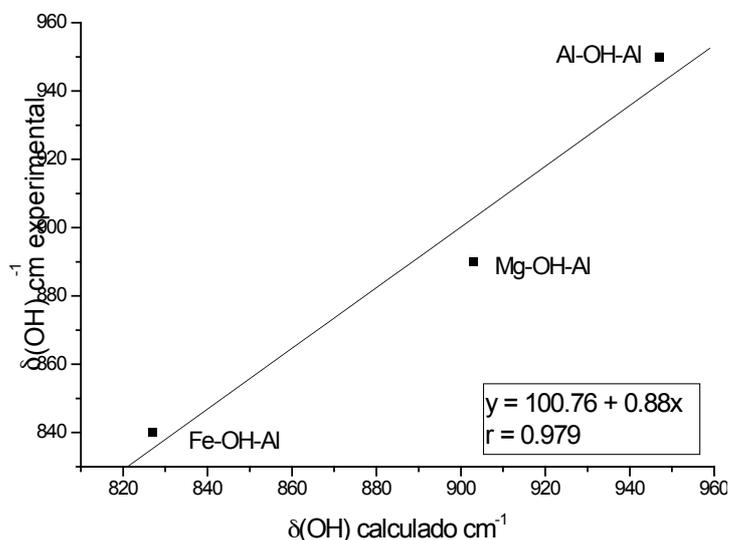


Figura 6.5: Relación entre frecuencias vibracionales experimentales de bending $\delta(\text{OH})$ (Bray & Redfern 2000), y las calculadas en este trabajo a nivel HF/lan12dz (escaladas por 0.89).

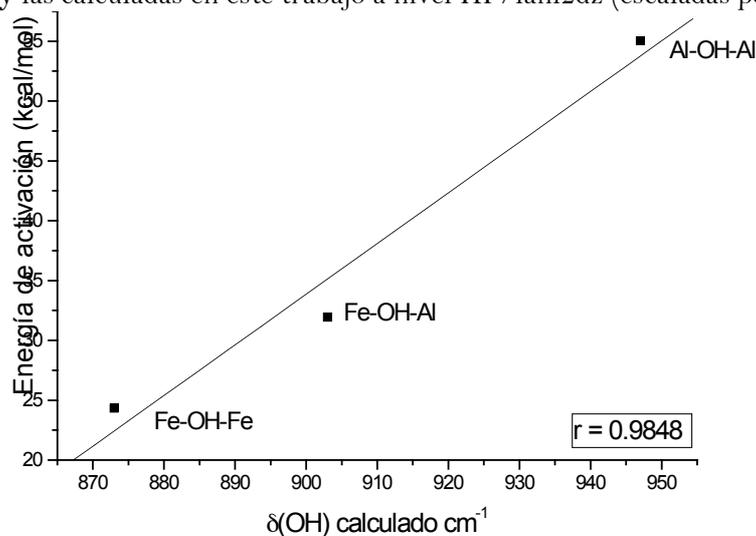


Figura 6.6: Relación entre frecuencia de vibración de bending $\delta(\text{OH})$ experimental (a) y calculada (b) con la energía de activación (kcal/mol) estimada en este trabajo. Substituciones de cationes trivalentes (no se ha incluido la sustitución Mg-OH-Al por la interacción del catión interlamilar sobre este modo de vibración).

Tabla 6.2: Variaciones de frecuencias de vibración (cm⁻¹) con la temperatura detectadas experimentalmente (asimétricas *as* y simétricas *s*). Se comparan únicamente las calculadas del estado inicial (escaladas por 0.89) debido a que los dos únicos grupos hidroxilo del modelo se invierten en la formación de la molécula de agua.

| Modo de vibración | Estado inicial | 450 °C - 750 °C |
|-------------------|--|--|
| ν(OH) | Cal 3725*, 3699 (3810) Al-OH-Al 3733*, 3674 (3820) Mg-OH-Al 3701*, 3684 (3790, 3797) Fe-OH-Al 3703*, 3695 (3804) Fe-OH-Fe | |
| | Exp 3675 ^(a) , 3620 ^(b) , 3630 ^(c) 3606, 3632 ^(d) 3630 ^(e) 3625-3675 Al-OH-Al, 3604-3682 Mg-OH-Al 3573-3652 Fe-OH-Al, 3535-3631 Fe-OH-Fe ^(f) | 3675, 3690, 3702 ^(a) 3675 ^(c) 3621, 3664 ^(d) 3630 ^(e) |
| γ(OH) | Cal 418s, 431as (487) Al-OH-Al 449s, 454as (417) Mg-OH-Al 441s, 452 as (419, 491) Fe-OH-Al 430s, 478 as (329, 348) Fe-OH-Fe | |
| | Exp 418, 482 ^(a) | 436, 566 ^(a) |
| δ(OH) | Cal 947s, 968 as (915) Al-OH-Al 827s, 837 as (746, 763) Mg-OH-Al 903s, 938 as (877, 916) Fe-OH-Al 873s, 898 as (805, 902) Fe-OH-Fe | |
| | Exp 949 Al-OH-Al ^(a) 915 - 950 Al-OH-Al, 890 Fe-OH-Al, 840 Mg-OH-Al ^(b) 798 Mg-OH-Mg, 845 Mg-OH-Al, 882 Fe-OH-Al, 916 Al-OH-Al ^(c) 920 Al-OH-Al, 890 Fe-OH-Al, 845 Mg-OH-Al ^(e) | 1136 Al-OH-Al ^(a) 799 Mg-OH-Mg, 865 Fe-OH-Al, 942 Al-OH-Al ^(c) 925 Al-OH-Al ^(e) |
| ν(Si-O) | Cal 1166 Al-OH-Al 1172, 1034 Mg-OH-Al 1160 Fe-OH-Al 1161 Fe-OH-Fe | |
| | Exp 1050, 1068, 1122 ^(a) 1050, 1120 ^(b) 1038 1115 ^(c) | 1049, 1069 1121 ^(a) 1137 ^(b) 1051, 1135 ^(c) |
| ν(Al-O) | Cal 630 Al-OH-Al 552 Mg-OH-Al 533 Fe-OH-Al 625 Fe-OH-Fe | |
| | Exp 622 ^(c) | 570 Al ^V ^(b) 640-647 ^(c) |

Valores experimentales: (a) en pirofilita (Wang *et al.* 2002), (b) en esmectita, ilita y pirofilita (Bray & Redfern 2000), (c) en montmorillonita (Emmerich *et al.* 1999), (d) en ilita y montmorillonita (Muller *et al.* 2000), (e) en montmorillonita (Malhotra & Ogloza 1989), (f) en micas dioctaédricas (Besson & Drits 1997).

* grupo -OH exterior (comparado con gibsitita, Saalfeld & Wedde 1974: 3740-3745 cm⁻¹).

Valores entre paréntesis: valores teóricos de Timon *et al.* 2003 obtenidos en un cluster de dos octaedros.

Se caracterizó la geometría del reactivo, estado de transición y producto deshidroxilado, en todas las substituciones (Tabla 6.3). Los parámetros geométricos considerados fueron las distancias interatómicas M-M, M-O, O-H y los ángulos de enlace

MOM, OMO. También se caracterizó la posición del grupo hidroxilo orientado hacia el oxígeno basal a través de los puentes de hidrógeno que establece el hidrógeno del hidroxilo con el oxígeno basal, y con los oxígenos apicales circundantes. Estos parámetros reproducen los encontrados en otros trabajos experimentales de la pirofilita (Lee & Guggenheim 1981).

La variación de la geometría entre el reactivo y el derivado semideshidroxilado se encontró a nivel de la distancia M-M que aumenta notablemente en el derivado deshidroxilado (a modo de ejemplo desde 2.986 Å en el reactivo Al-Al hasta 3.315 Å en el deshidroxilado). Por otro lado, la distancia M-O varía en función de la naturaleza del catión M unido al oxígeno del hidroxilo, siendo en general más corta en las uniones Al-O (1.904 Å). Esta distancia Al-O además se acorta en el producto deshidroxilado (1.72 Å, respecto a 1.80 Å medido a nivel experimental en el trabajo de Wardle & Brindley 1972), mientras que, las restantes distancias Fe-O se incrementan significativamente con respecto a la inicial como consecuencia de la disposición de la molécula de agua en los productos de los modelos de cluster con Fe. Otras diferencias se encuentran a nivel del ángulo MOM, donde el ángulo descrito por Al-Or-Al en el producto de reacción aumenta (desde en torno a 100° en el reactivo hasta 140° - 120° en el intermedio) para aproximarse al valor de 180° en el producto finalmente deshidroxilado.

Con respecto a la caracterización del grupo hidroxilo puente mediante la definición de los puentes de hidrógeno que establece sobre los oxígenos basales (O_9) y apicales (O_{41} , O_{18} , O_{16} , O_{28}) enumerados en la tabla 6.3, se observó que en el estado inicial la fortaleza de estos puentes es prácticamente similar entre los modelos de clusters substituidos, salvo en el cluster de composición Fe-OH-Fe donde son ligeramente más débiles. En los productos deshidroxilados, la disposición de la molécula de agua en el hueco estableciendo puentes de hidrógeno con los oxígenos circundante, determina la estabilidad de este producto. Así, en el cluster Al-OH-Al la disposición perpendicular de la molécula de agua con respecto al plano (001), facilita la formación de un puente de hidrógeno (H_{26}) con el oxígeno basal (2.205 Å), mientras que en los cluster que contienen Fe la disposición de la molécula de agua es más paralela respecto a este plano, lo que facilita la interacción por puente de hidrógeno de ambos hidrógenos con los oxígenos apicales.

En las estructuras de TS, las variaciones estructurales comentadas son similares a las observadas en el producto deshidroxilado, es decir, aumenta la distancia M-M (3.449 Å en Al-Al) y la distancia M-O, mientras que el ángulo MOM aumenta ligeramente hasta los 110°. Estas variaciones estructurales son necesarias para aproximar entre sí los grupos hidroxilo que conformarán la molécula de agua. Es por este motivo por el cual la distancia H...O desde el oxígeno donador del protón hacia el oxígeno aceptor del grupo hidroxilo contiguo, varía entre los clusters substituidos. Así, estas distancias H...O más largas en el estado de transición

facilitan la culminación de la reacción y consecuentemente requieren menor energía de activación. Se pudo constatar que efectivamente la distancia H...O es más larga en los cluster Al-OH-Fe (1.61 Å) y Fe-OH-Fe (1.65 Å) que en el cluster Al-OH-Al (1.33 Å) donde esta distancia es más corta, de acuerdo al orden de reacción observado.

En cuanto a la reactividad de los enlaces M-OH, el efecto de la sustitución isomórfica sobre el orden de reacción también podría fundamentarse en la fuerza de este enlace. Para explicar el modelo de la reacción de deshidroxilación, Guggenheim *et al.* (1987) plantea que de acuerdo a los principios de valencia electrostática se requiere mayor temperatura para proseguir la reacción debido a que los grupos hidroxilo remanentes se unen más fuertemente al catión. Puesto que la distancia de enlace M-OH varía en función de la naturaleza del catión unido a este grupo -OH, se trató de buscar una relación entre la distancia de enlace y la energía de activación de la reacción en los modelos de cluster substituidos (Figura 6.7). Pudo verificarse que la distancia de enlace M-OH guarda una relación lineal de pendiente negativa con este orden de reacción. Así, distancias de enlace M-OH largas facilitan la rotura de este enlace y consiguientemente la formación de la molécula de agua, mientras que las uniones M-OH más fuertes requieren mayor energía para esta romper este enlace.

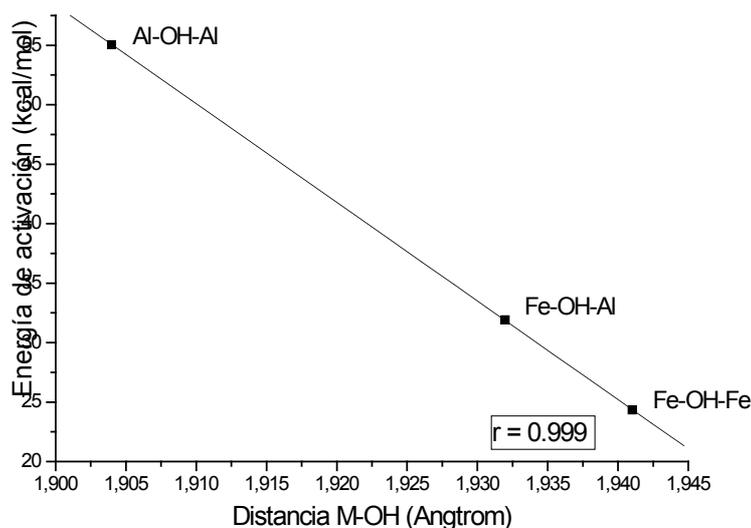


Figura 6.7: Relación entre distancia de enlace de los reactivos M-OH en Å con la energía de activación (kcal/mol) estimada.

Con objeto de comprobar la validez del principio de carga electrostática propuesto por Guggenheim *et al.* (1987) para explicar la estabilidad térmica del grupo M-OH, se llevó a cabo un análisis de población de Mulliken, para cada uno de los modelos de cluster substituidos (Tabla 6.4). Se observó que en el reactivo, el oxígeno del grupo hidroxilo que participa en la formación de la molécula de agua y que es el que se orienta hacia el oxígeno basal O₁₄, dispone de una carga que disminuye en el siguiente orden: Al-OH-Al (-1.24) > Al-OH-Mg (-1.18) > Al-OH-Fe (-1.16) > Fe-OH-Fe (-1.08). Por otra parte, el otro oxígeno del grupo hidroxilo O₁₂, el que queda como oxígeno residual en el producto, mantiene también este comportamiento en

los productos: Al-OH-Al (-1.41) > Al-OH-Mg (-0.69) > Al-OH-Fe (-0.69) > Fe-OH-Fe (-0.62), y en los reactivos: Al-OH-Al (-1.15) > Al-OH-Mg (-1.16) > Al-OH-Fe (-1.08) > Fe-OH-Fe (-0.99). Ambos oxígenos exhiben una relación aproximadamente lineal de pendiente negativa con la energía de activación en función de la composición octaédrica dada por la sustitución (Figura 6.8). Este diferencial reparto de carga en los grupos hidroxilo que reaccionan para formar agua, en función de la naturaleza de los cationes octaédricos, influye por lo tanto también en la secuencia de orden de reacción encontrada.

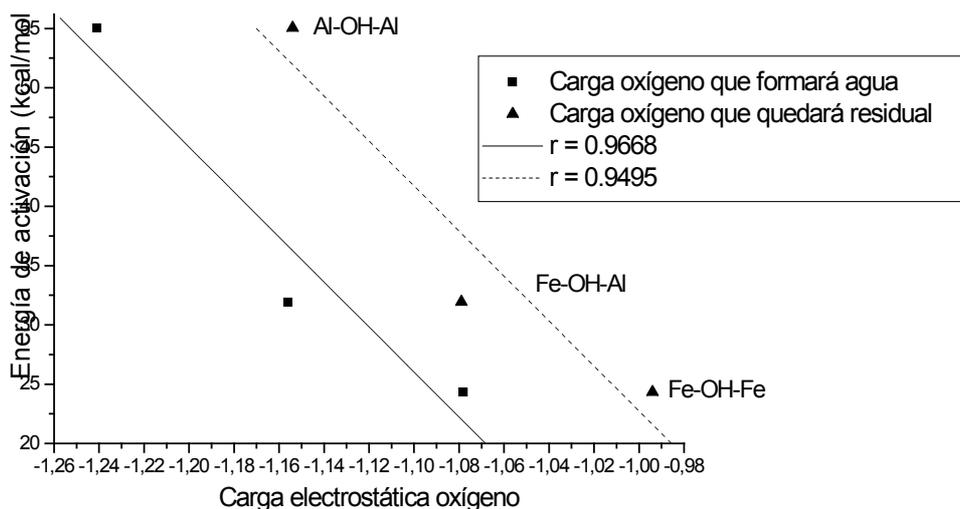


Figura 6.8: Relación entre carga electrostática de Mulliken del oxígeno que pasa a residual en la reacción y del oxígeno que participa en la formación de la molécula de agua, con la energía de activación (kcal/mol) estimada.

Así mismo, de acuerdo a los principios de valencia electrostática aplicados por Guggenheim *et al.* (1987) para explicar el amplio rango de temperatura de la reacción de deshidroxilación (mayor requerimiento de energía conforme progresa la reacción), tras la formación de la molécula de agua, el oxígeno residual adquiere un exceso de carga negativa (ver tabla 6.4, la carga del oxígeno residual O₁₂ pasa de -1.15 en el reactivo a -1.42 en el producto en el modelo Al-OH-Al). Para compensar este exceso de carga, este oxígeno atrae a los dos cationes octaédricos que mantiene unidos y se acorta el enlace M-O₂. Esta circunstancia y la pentacoordinación del catión, fuerzan el aumento del ángulo MOM aumentando la distancia MM.

Tabla 6.3: Parámetros geométricos de las estructuras calculadas con el modelo de cluster (distancias en Å y ángulos en grados).

| Parámetro | Reactivo | | | | Estado de transición | | | Producto | | | |
|---|---|--|--|-----------------------------|---|--|---|----------------------|--|--|----------------------|
| | Al-Al | Al-Mg | Al-Fe | Fe-Fe | Al-Al | Al-Fe | Fe-Fe | AlAl | Al-Mg | Al-Fe | Fe-Fe |
| d (M – M) | 2.986 (2.97) ^a | 2.982 | 3.005 | 3.028 | 3.499 | 3.315 | 3.343 | 3.315 | 3.343 | 3.805 | 3.589 |
| d (M–OH) | 1.904 (1.89) ^a | 1.94 _{Al} , 1.89 _{Al} ^b , 2.07 _{Mg} , 2.02 _{Mg} ^b | 1.90 _{Al} , 1.88 _{Al} ^b , 1.95 _{Fe} , 1.97 _{Fe} ^b | 1.90 | 2.01 ^c , 1.81 ^{bc} | 1.92 _{Al} , 2.22 _{Al} ^b , 2.07 _{Fe} , 2.18 _{Fe} ^b | 2.02 ^c , 2.20 ^{bc} | 1.761 ^f | 1.73 _{Al} ^f , 1.92 _{Mg} ^f | 1.90 _{Al} ^f , 2.27 _{Fe} ^f | 2.075 ^{bc} |
| d (O – H) | 0.948, 0.947 ^b (0.95) ^d | 0.951, 0.947 ^b | 0.949 0.948 ^b | 0.953 0.952 ^b | 0.95, 1.06 ^b 1.33 _{H...O} | 0.95, 0.941 ^b 1.61 _{H...O} | 0.95, 0.943 ^b 1.65 _{H...O} | 0.952 _{H2O} | 0.965 _{H2O} | 0.956 _{H2O} | 0.955 _{H2O} |
| MOM Γ | 103.2 (100) ^e | 95.9, 101.0 ^b | 102.6 | 100.3 | 87.6, 150.8 ^b | 112.2, 97.8 ^b | 110.8, 98.7 ^b | 140.3 ^b | 132.6 ^b | 131.7 ^b | 119.9 ^b |
| OMO | 76.75 (80) ^e | 77.8 _{Al} , 85.2 _{Mg} | 79.0 _{Al} , 75.7 _{Fe} | 86.9, 72.4 | 71.6, 72.5 | 75.0, 72.8 | 74.6 ^e | 65.05 ^e | 62.5, 66.3 | 77.4, 61.5 | 74.7, 84.3 |
| d(H ₂₆ ...O ₉) | 2.457 | 2.509 | 2.462 | 2.598 | 2.261 | 2.297 | 2.296 | 2.205 | 2.963 | 2.249 | 2.352 |
| d(H ₂₆ ...O ₄₁) | 3.135 | 2.495 | 3.145 | 3.433 | 2.997 | 3.055 | 3.092 | 3.560 | 3.667 | 3.269 | 3.465 |
| d(H ₂₆ ...O ₁₈) | 3.208 | 2.634 | 3.231 | 3.321 | 3.108 | 3.086 | 3.134 | 3.626 | 2.453 | 3.442 | 3.592 |
| O ₁₄ H ₂₆ O ₉ | 142.8 | 126.2 | 141.1 | 128.0 | 114.9 | 177.9 | 178.3 | 108.7 | 56.4 | 122.6 | 107.8 |
| O ₁₄ H ₂₆ O ₁₈ | 94.5 | 140.5 | 94.1 | 85.0 | 77.2 | 121.3 | 122.3 | - | - | - | - |
| O ₁₄ H ₂₆ O ₄₁ | 96.4 | 134.7 | 94.2 | 86.9 | 77.0 | 124.5 | 121.9 | - | - | - | - |

Valores experimentales entre paréntesis ^a Pirofilita y su derivado deshidroxilado (Lee & Guggenheim 1981). ^b Grupo OH puente que queda localizado en la zona sin anillo tetragonal que permanece como oxígeno residual Or puente tras la reacción de deshidroxilación. ^c Valor medio. ^d Valor medio en moscovita (Catti *et al.* 1994). ^e En gibbsite (Saalfeld & Wedde 1974). ^f Distancia M-O₂.

Tabla 6.4: Cargas atómicas de Mulliken de los modelos de cluster calculados.

| <i>Átomos</i> | <i>Reactivos</i> | | | | <i>Producto deshidroxilado</i> | | | |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M-M | 2.021 ^{Al} , 2.027 ^{Al} | 2.036 ^{Al} , 1.453 ^{Mg} | 2.072 ^{Al} , 1.419 ^{Fe} | 1.465 ^{Fe} , 1.483 ^{Fe} | 2.087 ^{Al} , 2.093 ^{Al} | 2.092 ^{Al} , 1.285 ^{Fe} | 2.071 ^{Al} , 1.534 ^{Mg} | 1.237 ^{Fe} , 1.270 ^{Fe} |
| Si | 2.26 - 2.33 | 2.30 - 2.34 | 2.26 - 2.33 | 2.28 - 2.34 | 2.28 - 2.34 | 2.27-2.34 | 2.28-2.34 | 2.29-2.35 |
| O ₁₄ | -1.241 | -1.179 | -1.156 | -1.078 | -0.930 | -0.944 | -0.953 | -0.930 |
| H ₂₆ | 0.501 | 0.422 | 0.494 | 0.486 | 0.510 | 0.493 | 0.481 | 0.502 |
| O ₁₂ | -1.154 | -1.163 | -1.079 | -0.994 | -1.415 | -0.693 | -0.692 | -0.624 |
| H ₂₉ | 0.474 | 0.454 | 0.469 | 0.456 | 0.463 | 0.496 | 0.529 | 0.477 |
| O ₉ | -1.229 | -1.304 | -1.230 | -1.230 | -1.272 | -1.262 | -1.261 | -1.258 |
| O ₁₆ | -0.945 | -0.945 | -0.884 | -0.888 | -0.903 | -0.923 | -0.977 | -0.922 |
| O ₂₈ | -1.218 | -1.309 | -1.221 | -1.222 | -1.235 | -0.960 | -0.960 | -1.254 |
| O ₂ | -1.180 | -1.217 | -1.181 | -1.182 | -1.208 | -1.203 | -1.198 | -1.203 |
| O ₃₇ | -1.187 | -1.233 | -1.192 | -1.192 | -1.218 | -1.213 | -1.229 | -1.205 |
| O ₃₈ | -1.218 | -1.310 | -1.221 | -1.222 | -1.235 | -1.241 | -1.299 | -1.254 |
| O ₅ | -1.214 | -1.319 | -1.216 | -1.217 | -1.234 | -1.238 | -1.244 | -1.245 |
| O ₁₀ | -1.248 | -1.279 | -1.251 | -1.249 | -1.281 | -1.279 | -1.267 | -1.261 |
| O ₄₁ | -1.069 | -1.045 | -1.070 | -1.081 | -1.010 | -1.051 | -1.049 | -1.086 |
| O ₁₈ | -1.063 | -1.016 | -1.069 | -1.069 | -1.006 | -0.999 | -1.026 | -1.032 |
| O ₇ | -1.276 | -1.272 | -1.149 | -1.151 | -1.330 | -1.292 | -1.338 | -1.275 |
| O ₁₁ | -1.268 | -1.299 | -1.149 | -1.149 | -1.302 | -1.266 | -1.308 | -1.259 |
| O ₂₄ | -1.297 | -1.252 | -1.293 | -1.161 | -1.290 | -1.282 | -1.257 | -0.579 |
| O ₂₅ | -1.285 | -1.260 | -1.284 | -1.169 | -1.333 | -1.321 | -1.313 | -1.226 |

6.1.1.3. Mecanismo a través del hueco octaédrico “cross”: modelo de cluster de hexágono de octaedros

Para abordar el estudio del otro posible mecanismo de la reacción de deshidroxilación, el mecanismo que tiene lugar entre los grupos hidroxilo orientados al mismo hueco octaédrico *cross*, fue necesario emplear el modelo de cluster de capa tetraédrica y octaédrica completa descrito en la metodología y de fórmula $\text{Si}_6\text{Al}_6(\text{OH})_4\text{O}_{32}\text{H}_{26}$. A través del método ONIOM se logró minimizar únicamente el reactivo (Figura 6.9a) y el intermedio (Figura 6.9b) de este mecanismo de formación de agua (Tabla 6.5). No se pudo estimar la energía de activación de este proceso, por lo que no se estudió el efecto de la sustitución isomórfica en este modelo. La reacción consiste en: *Pirofilita* \rightarrow *Semideshidroxilado con agua*.

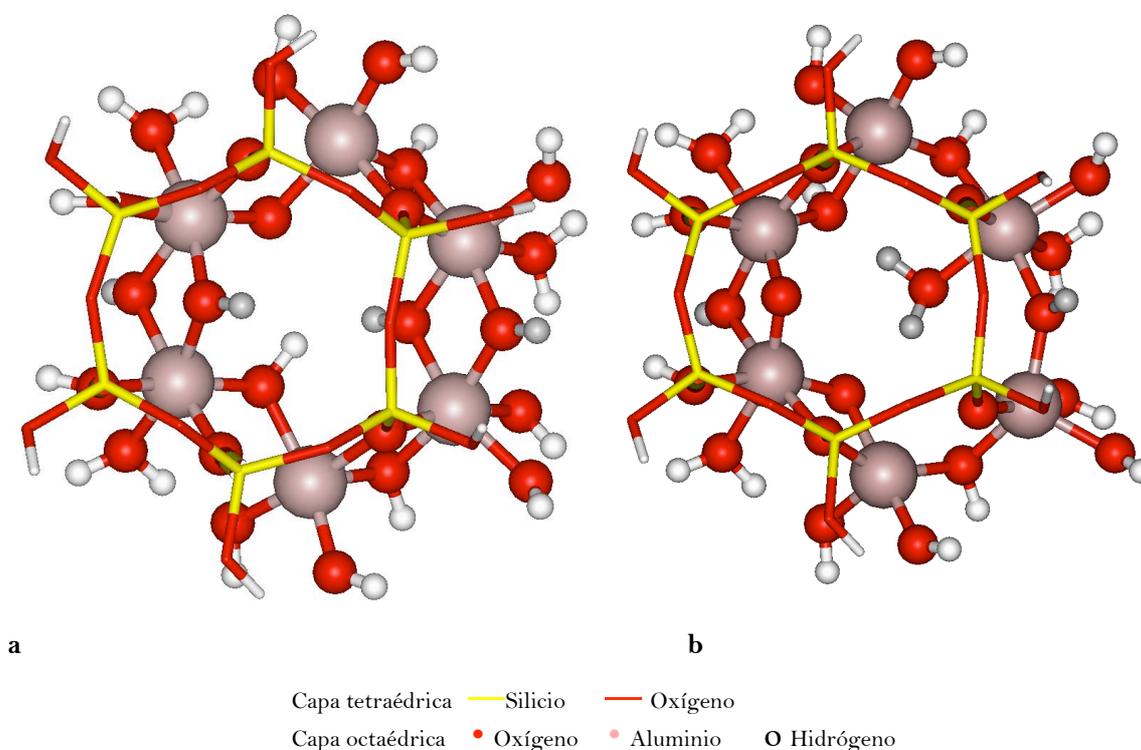


Figura 6.9: Estructuras del reactivo (a) y del intermedio semideshidroxilado con la molécula de agua en el hueco octaédrico (b). Se representa sobre el eje *a* la capa tetraédrica minimizada a nivel pm3 representada en líneas, y la capa octaédrica minimizada a nivel HF/lanl2dz se representa en esferas. Vista desde el plano (001).

Tabla 6.5: Energía total (E, u.a.) del reactivo y producto + ZPE, obtenida con ONIOM a nivel HF/lanl2dz/pm3.

| <i>Reactivo</i> | | | <i>Intermedio: semideshidroxilado</i> | | | |
|-----------------|----------|-------------|---------------------------------------|----------|-------------|--------------------------|
| E | ZPE | E corregida | E | ZPE | E corregida | ΔE (kcal/mol) |
| -1.663113 | 0.513698 | -1.149415 | -1.5698021 | 0.515637 | -1.0541651 | 59.77 |

El derivado semideshidroxilado es 59.77 kcal/mol más inestable que el reactivo. Esta diferencia de energía (ΔE) es mayor a la encontrada en el mecanismo de hidroxilos contiguos en el modelo de cluster anterior (41.9 kcal/mol).

Este intermedio se caracteriza por la presencia de la molécula de agua formada en el hueco octaédrico, estabilizada por puentes de hidrógeno establecidos entre los hidrógenos de la molécula de agua con los oxígenos colindantes (1.557 Å y 2.128 Å). Los pares de cationes de aluminio que unían los grupos hidroxilo que han reaccionado, quedan unidos por un grupo hidroxilo que contiene un hidrógeno residual OHr (Al-OHr-Al) en un extremo (pentacoordinación), y por un oxígeno residual Or (Al-Or-Al) y un grupo hidroxilo residual O(OH)r (Al-O(OH)r-Al) en el otro (hexacoordinación). En el siguiente paso de la reacción de deshidroxilación, la reacción proseguirá en ambos sentidos (extremos), bien cediendo un protón del OHr para formar agua en el hueco contiguo, o bien cediendo el grupo OH en el otro extremo. Este posible mecanismo de reacción parece ser por lo tanto un mecanismo de reacción en cadena.

El análisis de las frecuencias vibracionales mostró la consecución del mínimo (todas las frecuencias positivas) y una buena concordancia con los datos experimentales (Wang *et al.* 2002) en los modos de vibración del grupo hidroxilo (Tabla 6.6). En el intermedio de reacción se distinguió entre los grupos funcionales remanentes OHr y O(OH)r, aunque el grupo OHr se asemejaba en mayor medida a los valores de frecuencias experimentales.

Tabla 6.6: Variaciones de frecuencias de vibración (asimétricas *as* y simétricas *s*) del grupo -OH (cm^{-1}) comparadas con las experimentalmente (escaladas 0.89).

| Modo de vibración | | Estado inicial | 450 °C - 750 °C Producto |
|-------------------|-----|--|---|
| v(OH) | Cal | 3601 | 3474, 3009 H ₂ O 3590 OHr 3682 O(OHr) |
| | Exp | 3745 ^(a) , 3675 ^(b) | 3675, 3690, 3702 ^(a) |
| γ(OH) | Cal | 496 - 484s | 666as H ₂ O 513 OHr 347 O(OHr) |
| | Exp | 418, 482 ^(b) | 436, 566 ^(a) |
| δ(OH) | Cal | 1055, 1022, 968 - 960as, 955 - 945s | 1739s, 880as H ₂ O 1059 OHr 971, 911 O(OHr) |
| | Exp | 949 Al-OH-Al ^(b) 1050, 1068, 1122 ^(b) | 1136 Al-OH-Al ^(a) 1049, 1069, 1121 ^(a) |

Valores experimentales: (a) corresponde al grupo -OH exterior (comparado con gibsita, Saalfeld & Wedde 1974: 3740-3745 cm^{-1}), (b) en pirofilita (Wang *et al.* 2002)

Este análisis de frecuencias vibracionales permitió asignar la frecuencia de vibración $\nu(\text{OH})$ del intermedio semideshidroxilado (a 3682 cm^{-1} para el grupo $\text{O}(\text{OHr})$) detectada por Wang *et al.* (2002) para un posible intermedio de reacción (3690 cm^{-1}), siendo similar a la de otro intermedio propuesto por Sainz-Díaz *et al.* (2004). Por otra parte, el grupo OHr presenta una frecuencia menor (3590 cm^{-1}) a la del grupo OH inicial.

Igualmente, se caracterizó la geometría de los dos mínimos obtenidos, siendo los parámetros geométricos medidos coherentes con los valores experimentales en la pirofilita (Lee & Guggenheim 1981) (Tabla 6.7).

Tabla 6.7: Parámetros geométricos de las estructuras calculadas con ONIOM en el modelo de cluster (distancias en Å y ángulos en grados).

| Parámetro | Reactivo | Intermedio semideshidroxilado |
|---|--|---|
| d (M – M) | 2.948, 3.075 (2.97) [†] _‡ | 2.566 Al-OHr-Al 2.875 Al-Or(OH)-Al 3.004, 3.177 |
| d (M – O) † | 1.929 – 2.43 (1.89) [†] _‡ | 2.098 – 2.48 |
| d (O – H) | 0.957*, 0.946 (0.95) [§] | 0.949 0.957 OHr 0.97 H ₂ O |
| MOM | 104.45 (100) [#] | 106.7 Al-Or-Al 94.9 Al-OH-Al 136.2 Al-OHr-Al |
| OMO | 74.28 (80) [#] | 77.15 Al-Or(OH)-Al |
| d (H ₂₆ ...O ₉) | 2.752 | - |
| d (H ₂₆ ...O ₄₁) | 3.798 | - |
| d (H ₂₆ ...O ₁₈) | 3.697 | - |
| O ₁₄ H ₂₆ O ₉ | 144.7 | - |
| O ₁₄ H ₂₆ O ₁₈ | 102.8 | - |
| O ₁₄ H ₂₆ O ₄₁ | 102.8 | - |

Valores experimentales entre paréntesis. † Átomo de oxígeno del grupo hidroxilo y grupo M-O-M. ‡ En pirofilita y su derivado deshidroxilado (Lee & Guggenheim 1981). § Valor medio en muscovite (Catti *et al.* 1994). # En gibsita (Saalfeld & Wedde 1974).

* OH orientado al oxígeno basal

En general, se produce en el intermedio semideshidroxilado un acortamiento de las distancias entre los octaedros de aluminio que compartían los grupos hidroxilo en el reactivo, concretamente se acorta la distancia (Al-OHr) y (Al-Or(OH)) con respecto a la distancia Al-OH inicial (2.948 Å y 3.075 Å), mientras que las restantes distancias (Al-Al) se dilatan en el intermedio (3.004 Å y 3.177 Å). Del mismo modo, las distancias (M-O) aumentan en el intermedio para ajustarse a las variaciones estructurales que requiere la molécula de agua en el hueco octaédrico.

Finalmente, a efectos comparativos con el modelo de reacción anterior, se analizó la distribución de cargas de Mulliken (Tabla 6.8). Se constató igualmente que el oxígeno residual queda cargado con un exceso de carga negativa, ya que la carga aumenta notablemente hasta -0.615 en el intermedio semideshidroxilado, mientras que los oxígenos apicales quedan menos cargados. Como consecuencia, las uniones Al-OH residuales son más fuertes (ver tabla 6.7, las distancias de enlace son ligeramente más cortas en el intermedio semideshidroxilado), por lo que se requeriría mayor energía para proseguir la reacción, de acuerdo a lo estipulado por Guggenheim *et al.* (1987).

Tabla 6.8: Cargas atómicas de Mulliken en el modelo de cluster de reactivo e intermedio semideshidroxilado, calculados con ONIOM.

| Átomos | Reactivo | Intermedio semideshidroxilado |
|---------------------|-----------------|-------------------------------|
| Al | 0.9131 - 1.0635 | 0.9012 - 0.9271 |
| Si | 1.2855 - 1.3964 | 1.2866 - 1.3795 |
| Or | - | -0.6153 |
| O(Hr) | - | -0.4366 |
| O(H ₂ O) | - | -0.3128 |
| O(OH) | -0.5266 | -0.5390 |
| | -0.5439 | - |
| | -0.4605 | - |
| | -0.5406 | - |
| H(OH) | 0.1785 | 0.1446 |
| | 0.1590 | 0.1338 |
| | 0.1335 | 0.1605 |
| | 0.2706 | 0.2796 |
| Oxígenos apicales | -0.5048 | -0.4539 |
| | -0.2706 | -0.4447 |
| | -0.6228 | -0.5989 |
| | -0.6158 | -0.5579 |
| | -0.5673 | -0.5885 |
| | -0.5640 | -0.5239 |

6.1.2. Segundo paso de la reacción de deshidroxilación: migración de la molécula de agua. Formación del derivado deshidroxilado

La salida de la molécula de agua del hueco octaédrico hacia el espacio interlaminar en el que difunde hacia el exterior, ha sido afrontada a partir del producto deshidroxilado de la reacción *on-site* anterior, que a su vez se obtuvo a partir del modelo molecular de cluster inicial de pirofilita. Para minimizar los puntos críticos de la superficie de energía potencial, fue necesario incluir las posiciones atómicas de la capa tetraédrica en la optimización. Como ya se ha comentado, debido a la geometría del modelo (sólo parte de la capa tetraédrica está anclada a los octaedros de aluminio), en las optimizaciones completas se obtenían distorsiones geométricas de la capa tetraédrica que daban lugar a estructuras del modelo poco representativas. Por ello fue necesario recurrir al uso de coordenadas redundantes para fijar distancias interatómicas entre los oxígenos apicales sueltos de la capa tetraédrica. Tras exploraciones previas del número de coordenadas redundantes más óptimo para la optimización de la geometría, se decidió usar la estructura de menor energía y que correspondió a la de dos coordenadas redundantes entre dos de los oxígenos apicales terminales.

Para la etapa de reacción de la salida de la molécula de agua, según: *Deshidroxilado con agua en el hueco octaédrico* → *Deshidroxilado con agua en la superficie del modelo*, se obtuvieron dos intermedios deshidroxilados con la molécula de agua en la superficie que se diferenciaban entre sí por la disposición de la molécula de agua: erguida (Figura 6.10a) o tumbada (Figura 6.10b), así como por la adopción de puentes de hidrógeno con los oxígenos basales anteriores o posteriores, respectivamente. No se logró localizar el estado de transición de la migración del agua desde el hueco octaédrico hacia la superficie. El deshidroxilado con agua en el hueco octaédrico y la pirofilita, se optimizaron de nuevo igualmente a efectos comparativos con dos coordenadas redundantes entre los dos oxígenos apicales terminales.

En la etapa de pérdida total del agua estructural mediante difusión del mismo a lo largo de la interlámina, según: *Deshidroxilado con agua en la interlámina* → *Deshidroxilado total + H₂O*, se optimizó el estado de transición de la difusión de la molécula de agua hacia fuera de la superficie del modelo (Figura 6.11), que pretende aproximar la salida del agua del espacio interlaminar y la estructura del producto finalmente deshidroxilado sin agua (Figura 6.12). Con objeto de evaluar las diferencias energéticas se ha considerado también la energía del agua como producto final de la reacción de deshidroxilación.

Se exponen en las siguientes tablas las energías de los puntos críticos obtenidos (Tabla 6.9) y las diferencias de energía entre el producto deshidroxilado total y la pirofilita e intermedios de reacción (Tabla 6.10).

Tabla 6.9: Energías corregidas (u.a.) con ZPE (entre paréntesis) de los intermedios deshidroxilados con agua, estado de transición (TS) y producto deshidroxilado. Se da la energía de activación de la difusión del agua a partir del intermedio (E_a en kcal/mol) y la frecuencia imaginaria del TS ($\nu = \text{cm}^{-1}$).

| <i>Pirofilita</i> | <i>Producto</i> | <i>Intermedio 1^a</i> | <i>Intermedio 2^a</i> | <i>TS difusión</i> | E_a | <i>Producto deshidroxilado</i> |
|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|-------------|--|
| -1834.6529 +(0.3288) | -1834.5858 +(0.3286) | -1834.61025 +(0.3268) | -1834.6128 +(0.3267) | -1834.59666 +(0.3242) $\nu = -212$ | 8.53 | -1758.61654 (0.3001) +H ₂ O (-75.988) |
| -1834.3241 | -1834.2572 | -1834.2834 | -1834.2861 | -1834.2725 | | -1834.30444 |

^aIntermedio 1 con el agua erguida. Intermedio 2 con la molécula de agua tumbada.

Tabla 6.10: Diferencias de energía (ΔE en kcal/mol).

| <i>Diferencias de energía</i> | ΔE en kcal/mol |
|--|------------------------|
| Pirofilita - Producto deshidroxilado total + H ₂ O | 12.34 |
| Producto semideshidroxilado - Producto deshidroxilado total + H ₂ O | 29.64 |
| Intermedio 2 - Producto deshidroxilado total + H ₂ O | 11.5 |

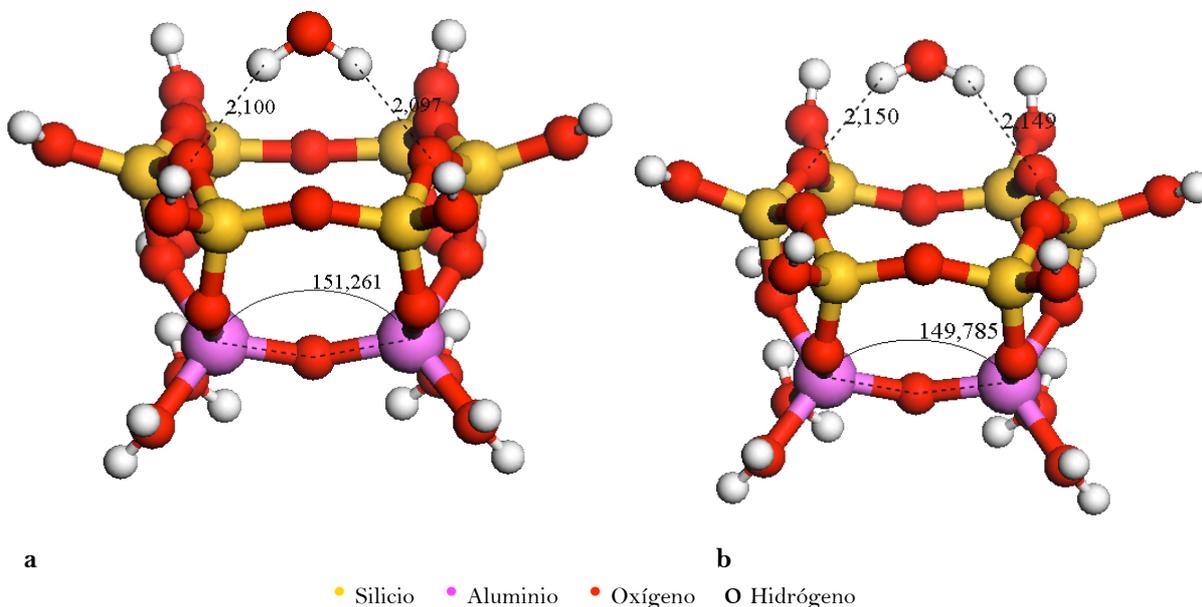


Figura 6.10: Intermedios con molécula de agua en la interlámina erguida (a, intermedio1) y tumbada (b, intermedio2). Se indican puentes de hidrógeno y ángulo Al-Or-Al.

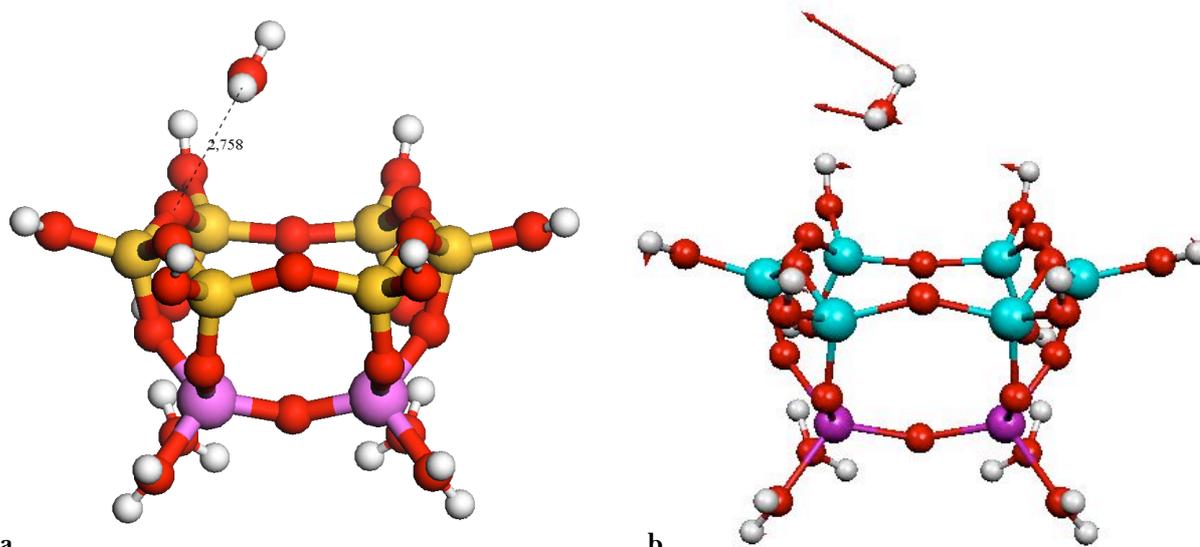


Figura 6.11: Estado de transición de la difusión de la molécula de agua (a) y del correspondiente vector de transición (flechas rojas) (b). Se representan los átomos de silicio en esferas de color amarillo (a) o azul (b), los de aluminio de color rosa, los de oxígeno de color rojo, y los de hidrógeno de color blanco.

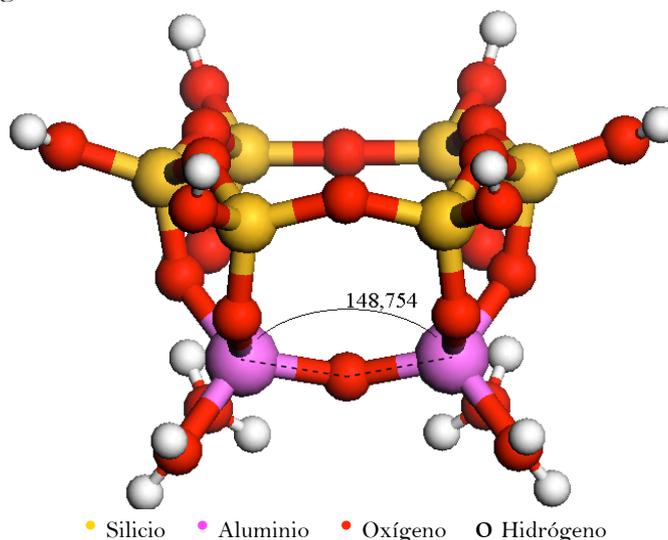


Figura 6.12: Producto deshidroxilado sin agua. Se indica el ángulo Al-Or-Al.

La diferencia energética entre los dos intermedios deshidroxilados con agua en la interlámina es de tan solo 1.69 kcal/mol, siendo más estable el intermedio con la molécula de agua tumbada sobre la superficie laminar. Esto es debido a que el par libre de electrones del oxígeno del agua en la disposición tumbada permite una mayor interacción con los hidrógenos de saturación de la capa tetraédrica. Se consideró este intermedio para elaborar el camino de reacción de la difusión de la molécula de agua.

A partir del intermedio deshidroxilado con la molécula de agua en la superficie del modelo se produce la difusión del agua a lo largo del espacio interlaminar con una energía de activación de 8.53 kcal/mol (Figura 6.13). El estado de transición presentó el siguiente vector

de transición: $[\phi = 0.719 \theta(\text{O-Si-O}) + 0.66 d(\text{OH-H}) - 0.922 d(\text{H-OH})]$ con una clara predominancia del movimiento traslacional de los hidrógenos de la molécula de agua (átomos 34 y 35) en la interlámina (Figura 6.11b). Esta barrera de energía resultó ser, por tanto, considerablemente inferior a la de la formación de la molécula de agua del primer paso de reacción de 55.05 kcal/mol en el modelo de cluster Al-OH-Al. Por lo tanto, la migración de la molécula de agua parece no ser la etapa limitante de la reacción de deshidroxilación. Esta determinación de la energía de activación de este paso, es la primera vez que se ha reportado y pone en cuestión lo estimado de manera aproximada por Mazzucato *et al.* (1999) y Gaultieri & Ferrari (2006). A pesar de lo argumentado por estos autores, la difusión de la molécula de agua no conlleva a la rotura-formación de enlaces (tan solo intervienen rotaciones y traslaciones de la molécula de agua y la formación-rotura de puentes de hidrógeno) y consecuentemente no debe requerir una energética de una magnitud superior a la de la formación de la molécula de agua. Del mismo modo, la salida del agua desde el hueco tetraédrico en el intermedio deshidroxilado hacia la superficie del modelo, no conlleva rotura-formación de enlaces y por el mismo motivo, no debe determinar una barrera de energía más alta, es decir, no debe tratarse de la etapa limitante de la reacción de deshidroxilación. Este hallazgo será analizado con más profundidad en los cálculos llevados a cabo sobre modelos periódicos de sólidos cristalinos para afianzar con mayor contundencia estos resultados y explicar lo encontrado experimentalmente.

Sobre el diagrama de energía de la reacción (Figura 6.13), y a raíz de los valores de la tabla 6.10, se pudo observar que el producto final (deshidroxilado más agua) es 12.34 kcal/mol más inestable que la pirofilita, lo que coincide con cálculos teóricos previos a nivel DFT (13.76 kcal/mol, Sainz-Díaz *et al.* 2004). Este producto final es más estable que los restantes intermedios del camino de reacción (29,6 kcal/mol más estable que el intermedio deshidroxilado con la molécula de agua en el hueco tetraédrico, y 11.5 kcal/mol más estable que el intermedio con la molécula de agua sobre la superficie del modelo). Ello implica que la salida del agua desde el hueco hacia la interlámina es un proceso exotérmico, y además la existencia de varios productos intermedios durante la reacción, puede justificar las rehidroxilaciones espontáneas que pudieran tener lugar (Heller-Kallai *et al.* 1962, Wang *et al.* 2002), e incluso justificar la interpretación experimental de que el aparente paso limitante de la reacción sea la salida de la molécula de agua (Gaultieri & Ferrari 2006, Mazzucato *et al.* 1999). Por otra parte, la diferencia energética entre el intermedio deshidroxilado con la molécula de agua sobre la superficie y la pirofilita es de 23.8 kcal/mol (similar a la energía calculada previamente por Sainz-Díaz *et al.* 2004, 28.52 kcal/mol). Este intermedio deshidroxilado es más inestable que la pirofilita pero es más estable que el producto deshidroxilado con la molécula de agua en el hueco tetraédrico, con una diferencia de energía de 16.4 kcal/mol.

Esto último, se debe a dos fuertes puentes de hidrógeno que establece la molécula de agua en la interlámina con los oxígenos basales de la capa tetraédrica. Para hacer energéticamente comparables ambos intermedios de reacción se haría necesario estimar la contribución de los puentes de hidrógeno a la energía del intermedio deshidroxilado. En el producto deshidroxilado total, se observa que el ángulo Al-Or-Al es de 148.7° , significativamente menor al encontrado experimentalmente de 180° (Lee & Guggenheim 1981). No obstante, se han encontrado ángulos Al-O-Al de 160° en la andalusita (Wardle & Brindley 1972), si bien también hay que tener presente los defectos estructurales de este modelo de cluster.

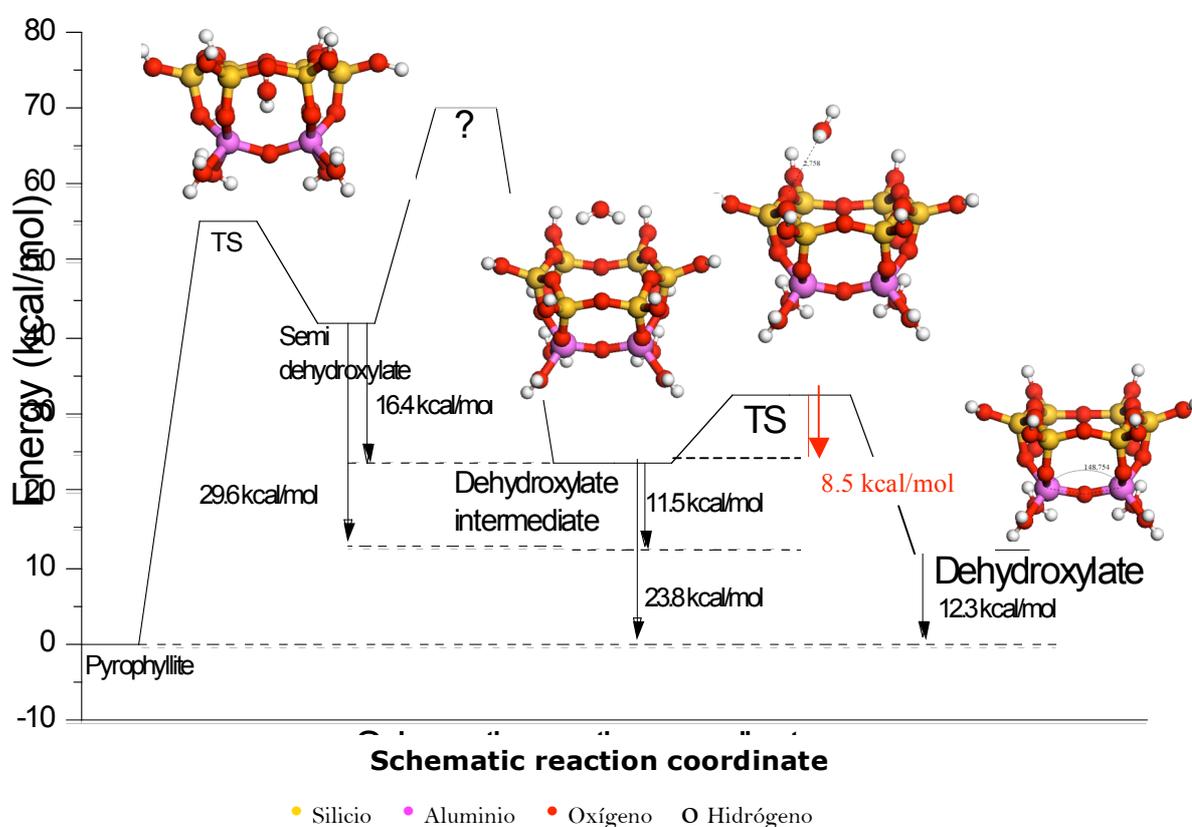


Figura 6.13: Comparación energética de reactivo, intermedio y producto de reacción de la migración de la molécula de agua desde el intermedio semideshidroxilado con agua en el hueco hacia la interlámina.

Las estructuras de los intermedios de reacción y del producto deshidroxilado presentan distancias y ángulos de enlace muy similares entre sí (Tabla 6.11), incluso del ángulo Al-Or-Al (en torno a 150°). La diferencia estructural estriba fundamentalmente en la presencia o ausencia de la molécula de agua. Asimismo, las distancias de enlace medidas son próximas a los valores cristalográficos previos experimentales (Wardle & Brindley 1972) y teóricos (Sainz-Díaz *et al.* 2004). Como ya se ha indicado, los dos intermedios de reacción difieren únicamente

en la disposición simétrica de la molécula de agua en la superficie del modelo, de tal manera que, el intermedio con la molécula de agua tumbada (más estable) presenta dos puentes de hidrógeno, establecidos entre los hidrógenos de la molécula de agua con los oxígenos basales, más fuertes (2.149 Å y 2.15 Å, 135°) que en el intermedio con la molécula de agua tumbada (2.10 Å y 2.097 Å, 161.7°).

Las frecuencias vibracionales de los intermedios (Tabla 6.12) y producto de reacción mostraron una buena concordancia con los valores experimentales (Wang *et al.* 2002) y teóricos (Sainz-Díaz *et al.* 2004). En el caso del intermedio deshidroxilado con agua se han analizado los modos de vibración del grupo –OH de la molécula de agua, puesto que no existen grupos –OH remanentes sujetos a este análisis. La frecuencia vibracional del modo ν Al-O en el producto final deshidroxilado (969 cm^{-1}) difiere del valor experimental debido al desajuste del ángulo Al-Or-Al. Cabe destacar nuevamente que no existen prácticamente diferencias en el movimiento vibracional atómico entre ambas estructuras. La similitud estructural entre los intermedios de reacción y el producto final podría ser el motivo por el cual no se han detectado específicamente los intermedios de reacción con las técnicas de análisis experimentales.

Tabla 6.11: Parámetros geométricos de los puntos críticos del camino de reacción de la migración del agua (distancias en Å y ángulos en grados).

| Parámetro | Intermedio 1 | Intermedio 2 | TS de la difusión | Producto |
|-----------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------|--|
| d (Al – Al) | 3.354 | 3.344 | 3.337 | 3.34 2.95, 3.41 ^(b) |
| d (Al – O) | 1.781, 1.83 | 1.783, 1.829 | 1.79, 1.82 | 1.78, 1.82 1.82 ^(a) 1.85 ^(*) |
| d (Al-OH) | 1.731 | 1.732 | 1.736 | 1.733 1.80 ^(a) 1.71 ^(*) |
| α ALOAl | 151.3 | 149.8 | 147.7 | 148.8 |
| d (Si-O) | 1.623, 1.64, 1.67 | 1.625, 1.64, 1.68 | 1.625, 1.646 | 1.628, 1.647 1.62 ^(a) |
| d (Si-Si) | 3.04, 3.06, 3.16, 3.25 | 3.031, 3.071, 3.16, 3.21 | 3.02, 3.098, 3.228 | 3.08, 3.16, 3.25 3.03, 3.23 ^(b) |
| d (O...H) | 2.10, 2.097 | 2.149, 2.15 | 2.758 | - |
| α OH...O | 161.7 | 135.0 | 97.3 | - |

^(a) Valores experimentales de Wardle & Brindley (1972).

^(b) Valores calculados a nivel DFT (Sainz-Díaz *et al.* 2004).

Tabla 6.12: Frecuencias vibraciones (cm^{-1}) escaladas por 0.89 (asimétricas *as* y simétricas *s*).

Investigación mecano-cuántica de la reacción de deshidroxilación de filosilicatos 2:1 dioctaédricos
Capítulo 6: RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Reacción de Deshidroxilación

| <i>Modo de vibración</i> | <i>Deshidroxiado con agua</i> | <i>Producto deshidroxilado</i> |
|--------------------------|---------------------------------|---|
| ν(OH) | 3670, 3669 (agua) | - |
| | 3675, 3690, 3702 ^(a) | |
| γ(OH) | 3544 (agua) | - |
| | 436, 566 ^(a) | |
| δ(OH) | 1622 (agua) | - |
| | 1136 Al-OH-Al ^(a) | |
| | 1049, 1069, 1121 ^(a) | |
| ν(^v Al-O) | 929 | 969 |
| | | 1045, 1023s, 1013as ^(a) |
| ν(Si-O-Al) | 1057, 994, 967 | 1023, 1000, 939 |
| | | 1019, 946as, 897as, 880s, 828s, 931, 840 ^(b) |
| ν(Si-O) | 1151, 1079 | 1152, 1072, 1068 |
| | | 1113-940 ^(b) |
| | | 1049, 1069 1121 ^(b) |

^(a) Valores experimentales de Wang *et al.* (2002).

^(b) Valores calculados por Saínz-Díaz *et al.* (2004) a nivel DFT y bases de orbitales moleculares.

Para afianzar los resultados obtenidos y superar las deficiencias de la metodología de los modelos moleculares de cluster, se procedió en consecuencia a abordar el estudio de la reacción de deshidroxilación en modelos periódicos de estado sólido cristalino.

6.2. Reacción de deshidroxilación en modelos de sólido cristalino

El estudio de la reacción de deshidroxilación en estado sólido se ha llevado a cabo sobre modelos periódicos de celda unidad cristalina y de supercelda de la pirofilita mediante dinámica molecular *ab initio*. Al igual que en el apartado anterior, se distingue en este subapartado entre primer paso de reacción de formación de la molécula de agua, segundo paso de reacción con formación de sucesivas moléculas de agua y, finalmente, migración de la molécula de agua desde la cavidad tetraédrica hacia la interlámina.

6.2.1. Primer paso: formación de la molécula de agua.

Se expone a continuación la exploración de la superficie de energía potencial (SEP) de los mecanismos de reacción de la formación de la primera molécula de agua.

6.2.1.1. Mecanismos de reacción y energética

Previo a la exploración de la SEP se trató de simular el comportamiento de la pirofilita (previamente optimizada) a alta temperatura mediante la dinámica molecular *ab initio* de Car-Parrinello aplicada a tres temperaturas distintas de 900 K, 1200 K y 1500K (de acuerdo al rango experimental de la reacción comprendido entre 450 °C – 900 °C), y con un tamaño de paso de 0.12 fs. La temperatura aplicada en la simulación es superior a la experimental para activar el proceso y evitar el enfriamiento electrónico a lo largo de la simulación. Inicialmente, esta distancia H...OH en la pirofilita es de 3.24 Å para la protonación del grupo OH adyacente en el mecanismo *on-site* y de 3.85 Å para la protonación del grupo –OH opuesto en el mecanismo *cross*, es decir, el mecanismo *on-site* aparentemente es más asequible por la mayor proximidad entre los grupos hidroxilo. En función del mecanismo considerado (*cross* u *on-site*), de la temperatura y del tiempo de la simulación (Tabla 6.13), se observa que, en general, conforme aumenta el tiempo de la simulación, y a mayor temperatura de reacción, se acorta la distancia H...OH. Este acortamiento se da de manera más prominente en la dirección del camino de reacción del mecanismo *cross* en los primeros pasos de la simulación. Así, por ejemplo, a 900 K se produce una variación de la distancia de casi 1 Å respecto a unos 0.5 Å en la distancia H...OH del mecanismo *on-site*, e incluso a igualdad de pasos, la variación de la distancia parece sostenerse en este mecanismo. Las distancias mínimas alcanzadas en las simulaciones, se obtuvieron representando la fluctuación de las distancias H...OH (Figura 6.14). A tiempos de simulación mayores, la distancia H...OH del mecanismo *cross* alcanza incluso una reducción más significativa (1.58 Å a 1500 K, respecto a 1.05 Å en el mecanismo *on-site*). Esta diferencia puede ser debida a un menor impedimento estérico para la protonación del grupo hidroxilo en el mecanismo *cross*, frente a la reorientación necesaria para la

protonación del grupo hidroxilo adyacente en el mecanismo *on-site*. No obstante, tras los tiempos de simulación practicados (hasta 2.7 ps), no se consiguió la formación de la molécula de agua a través de ninguno de los dos posibles mecanismos, sino únicamente la vibración o movimiento de reorientación de los grupos -OH.

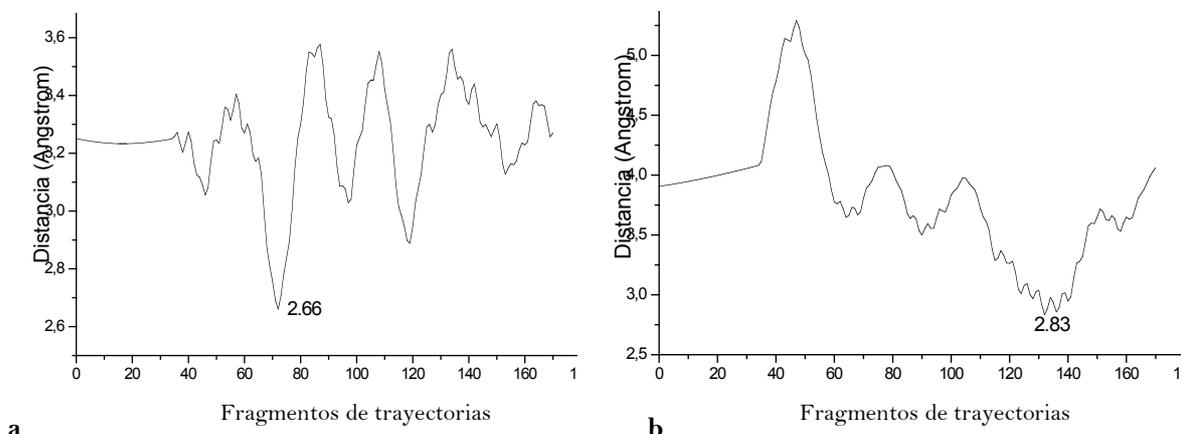


Figura 6.14: Variación de la distancia H...OH *on-site* (a) y *cross* (b) en las simulaciones de Dinámica Molecular a 900 K y durante 360 fs. Cada 20 pasos de Dinámica Molecular corresponden a un fragmento de las trayectorias representadas en el gráfico.

Tabla 6.13: Influencia de la temperatura sobre el acortamiento de la distancia H...OH (Ångstrom) en función del tiempo de simulación (fs) y mecanismo de reacción.

| Temperatura | Tiempo de simulación (fs) | Distancia H...OH mecanismo <i>on-site</i> | Distancia H...OH mecanismo <i>cross</i> | Distancia O-H |
|-------------------------|---------------------------|---|---|---------------|
| Inicial: 0 K | 0 | 3.24 | 3.85 | 0.98 |
| 900 K | 360 | 2.66 | 2.83 | 0.96 |
| 1200 K | 360 | 2.19 | 2.71 | 1.04 |
| | 1560 | 2.29 | 2.68 | 1.06 |
| | 2760 | 2.29 | 2.14 | 1.07 |
| 1500 K | 360 | 2.19 | 2.83 | 1.12 |
| | 1560 | 2.19 | 2.37 | 1.12 |
| | 2760 | 2.19 | 2.37 | 1.09 |
| 1500 K Supercelda 2x1x1 | 360 | 2.19 | 2.79 | 1.17 |
| | 1560 | 2.17 | 2.82 | 1.17 |
| | 2760 | 2.37 | 2.69 | 1.13 |

Esta circunstancia hizo suponer que la barrera energética a franquear para formar la molécula de agua era excesivamente alta para ser explorada con una Dinámica Molecular convencional. Además, cálculos mecano-cuánticos previos de la reacción de deshidroxilación de la pirofilita (Sainz-Díaz *et al.* 2004) y de la reacción de deshidroxilación de la brucita (Churakov *et al.* 2004) indican que la exploración de la reacción mediante dinámica molecular requiere tiempos de simulación desmesurados. Se justificó por ello el uso de la técnica de metadinámica para abordar el presente estudio.

El planteamiento inicial de la metadinámica se hizo aprovechando la estabilidad del sistema alcanzada con estas simulaciones. Se consideró la elección de dos temperaturas para

explorar los mecanismos de la reacción de deshidroxilación (900 K y 1500 K), con objeto de valorar el posible efecto de la temperatura sobre las dinámicas de la reacción.

Tras diseñar estrategias de metadinámica dirigidas a la exploración de los dos posibles mecanismos propuestos por Guggenheim *et al.* (1987) (*on-site*) y Malhotra & Olgoza (1989) (*cross*), a ambas temperaturas, y empleando distancias como variables colectivas (D1 y D2)³, se estimó la energía libre (Tabla 6.14) para ambos mecanismos (ΔF). Esta estimación se realizó sobre la superficie de energía libre (FES) (Figura 6.15 y 6.16), representando una variable colectiva respecto a la otra y con respecto a una tercera dimensión de la energía libre en líneas isoenergéticas que representa la sumatoria de ondas gaussianas añadidas. Sobre dicha superficie se localizaron las posiciones de los mínimos y estados de transición para estimar la energía libre.

Tabla 6.14: Estimación de la energía libre de activación (ΔF en kcal/mol) de los mecanismos de reacción mediante metadinámica a 900 K y a 1500 K, para variables colectivas de distancias = D1 y D2.

| <i>Variable colectiva</i> | <i>Mecanismo on-site</i> | | <i>Mecanismo cross</i> | |
|---------------------------|--------------------------|--------|------------------------|--------|
| | 900 K | 1500 K | 900 K | 1500 K |
| D1, D2 | 49.9 | 45.8 | 38.3 | 36.6 |

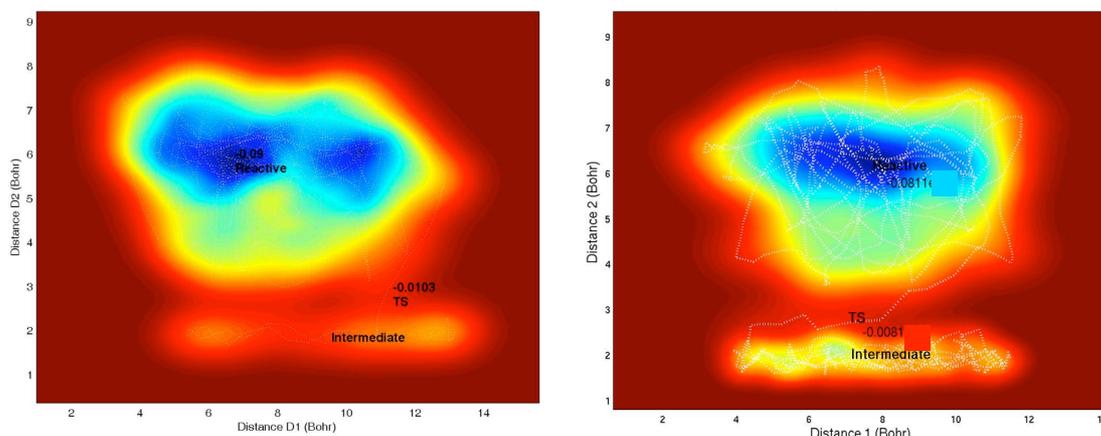
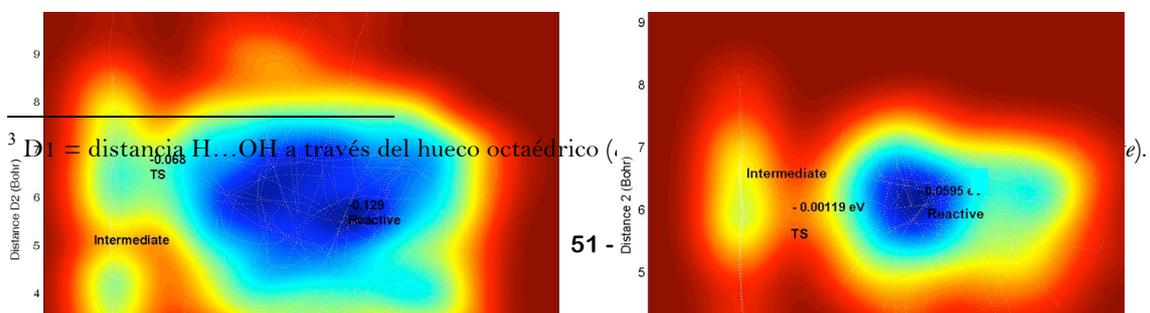


Figura 6.15: Superficie de energía libre (FES) a 900 K de la reacción de deshidroxilación empleando distancias como variables colectivas en el mecanismo *on-site* (a) y *cross* (b). Se indica el valor de la energía del reactivo y del punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía). También se indican las trayectorias mediante líneas punteadas.



a

b

Figura 6.16: Superficie de energía libre (FES) a 1500 K de la reacción de deshidroxilación empleando distancias como variables colectivas en el mecanismo *on-site* (a) y *cross* (b). Se indica el valor de la energía del reactivo y del punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía). También se indican las trayectorias mediante líneas punteadas.

La evolución de una variable colectiva respecto a la otra en las simulaciones de metadinámica (Figura 6.17), muestra la variación abrupta de la variable colectiva implicada en el mecanismo de reacción ($D1$ en el mecanismo *cross* y $D2$ en el mecanismo *on site*) a 2 Bohr que es la distancia del nuevo enlace O-H de la molécula de agua formada. Se observa, que tras aproximadamente 775 pasos de metadinámica a 900 K y tras 400 a 1500 K se logra la formación de la molécula de agua a través de los mecanismos *on-site* o *cross*. Cabe destacar que, bajo prácticamente las mismas condiciones de cálculo empleadas, a 1500 K la reacción tiene lugar a un considerablemente menor número de pasos de metadinámica respecto a 900 K, puesto que la temperatura acelera la reacción. En ambos mecanismos de reacción, la topología de la superficie de energía libre se caracteriza por dos mínimos (reactivo e intermedio de reacción) conectados entre sí por un punto de silla (estado de transición).

El mecanismo *cross* se encuentra 11.6 kcal/mol a 900 K ($\Delta F = 38.3$ kcal/mol) y 9.2 kcal/mol a 1500 ($\Delta F = 36.6$ kcal/mol) más favorecido que el mecanismo *on-site* ($\Delta F = 49.9$ kcal/mol a 900 K y $\Delta F = 45.8$ kcal/mol a 1500 K). No obstante, la temperatura acelera la cinética de la reacción en los dos mecanismos, como corresponde a una reacción dirigida termoquímicamente.

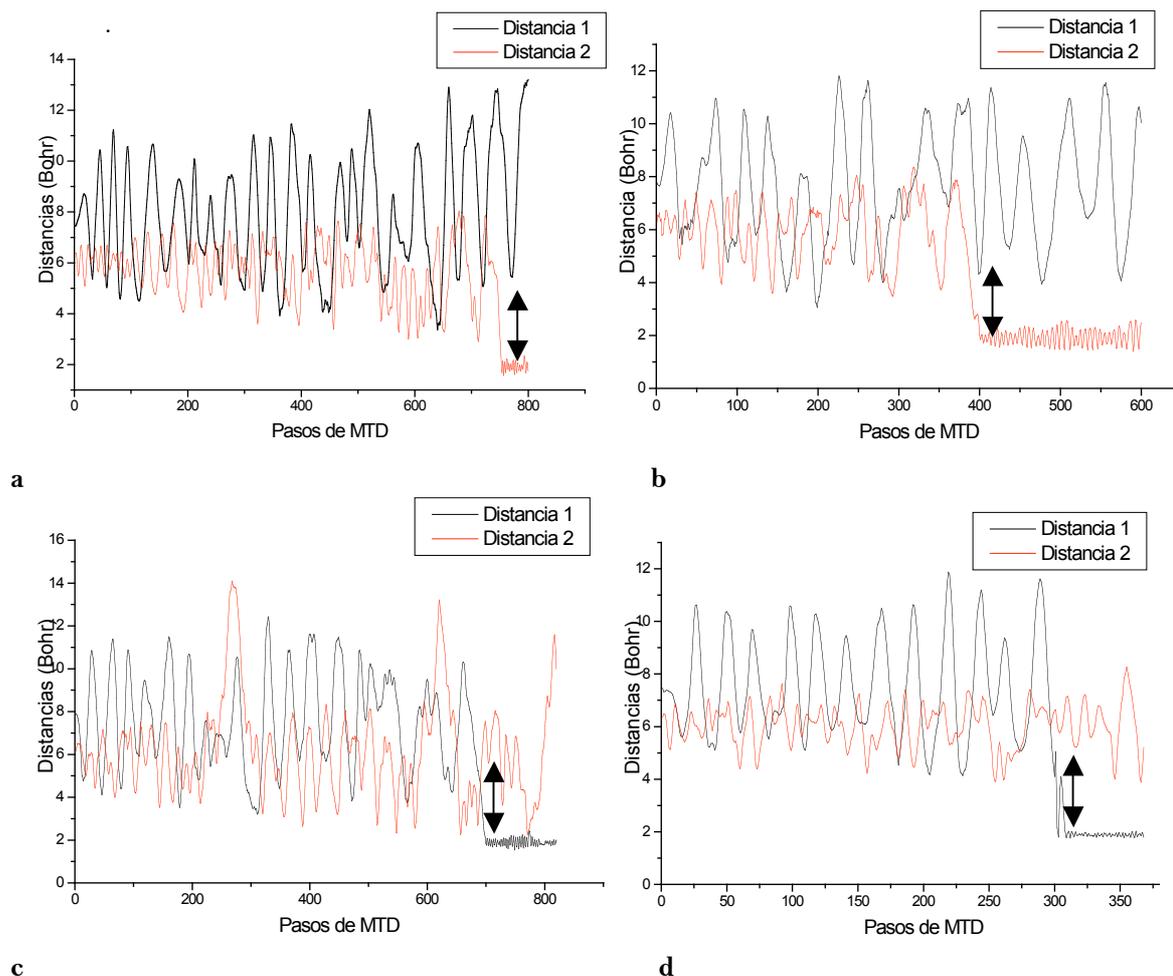


Figura 6.17: Evolución de las variables colectivas de distancias durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo *on-site* a 900 K (a) y a 1500 K (b), y en el mecanismo *cross* a 900 K (c) y a 1500 K (d). Se señala con una flecha aproximadamente el punto en que la reacción tiene lugar, y que coincide con la variación de la variable colectiva.

La representación de una variable colectiva respecto a la otra (D1 frente a D2), de manera similar a la superficie de energía libre obtenida, permitió identificar el camino de reacción del mecanismo de reacción (línea de puntos blanca superpuesta en los diagramas de energía libre en las figuras 6.15 y 6.16). Los puntos (fragmento de la trayectoria generada en cada paso de metadinámica) que llevan del reactivo al producto son los fragmentos de las trayectorias con posibilidad de constituir el estado de transición o punto de silla (Figura 6.18).

Las dos coordenadas de reacción (D1 y D2) se comportan de acuerdo a lo encontrado en las FES (ver Figura 6.15 y 6.16). En el mecanismo *on-site* la variable colectiva D2 colapsa en torno a 2 Bohr, mientras que la variable D1 sigue oscilando con una amplitud semejante a la que tenía durante la simulación. En el mecanismo *cross* la variable que colapsa es D1, mientras que D2 sigue manteniendo su oscilación a partir de este punto. Puesto que el tamaño de las ondas gaussianas añadidas fue diferente entre ambos mecanismos (por depender del

tamaño S del sistema) no se pueden establecer diferencias entre la fluctuación de ambas variables colectivas, ni evaluar la cinética de ambos mecanismos de reacción.

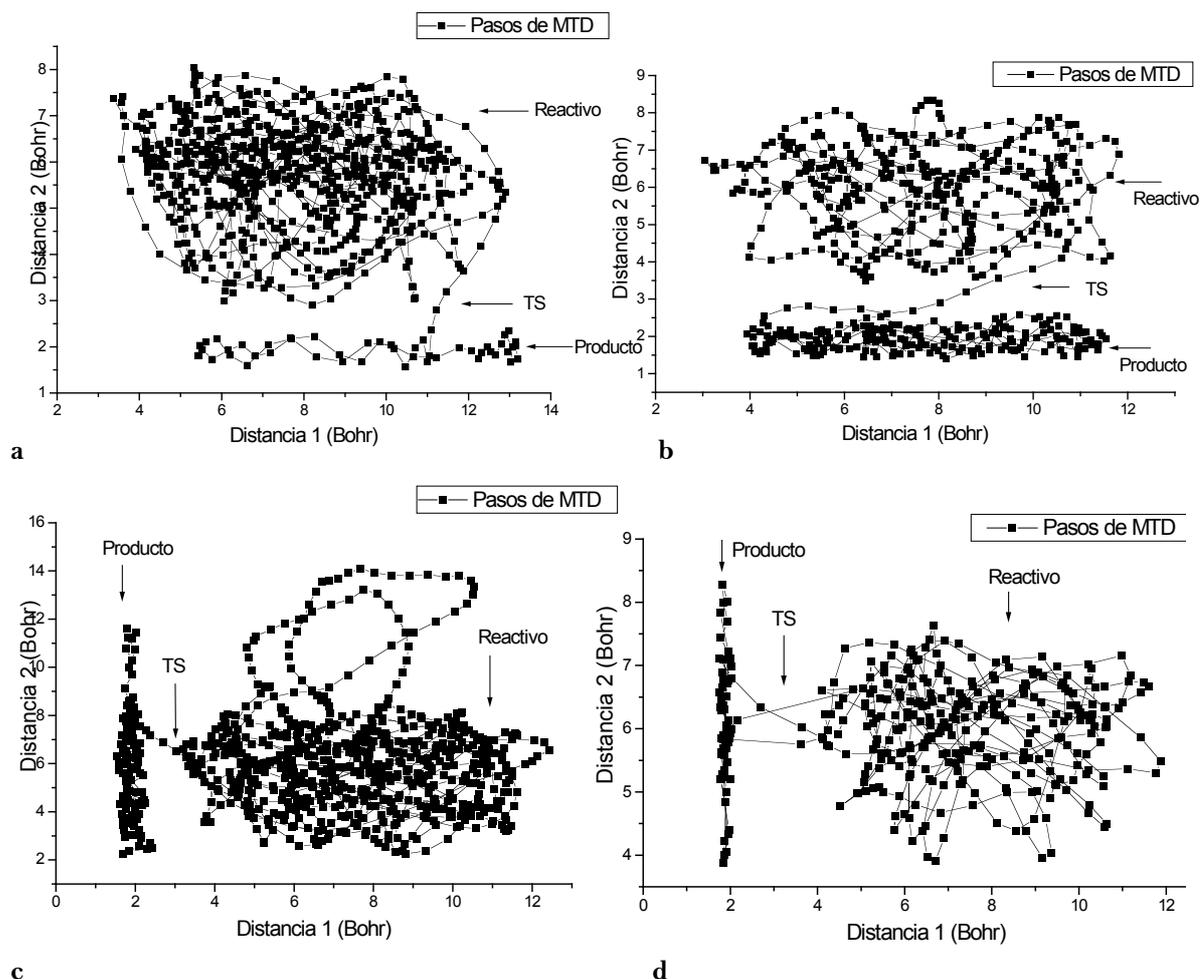
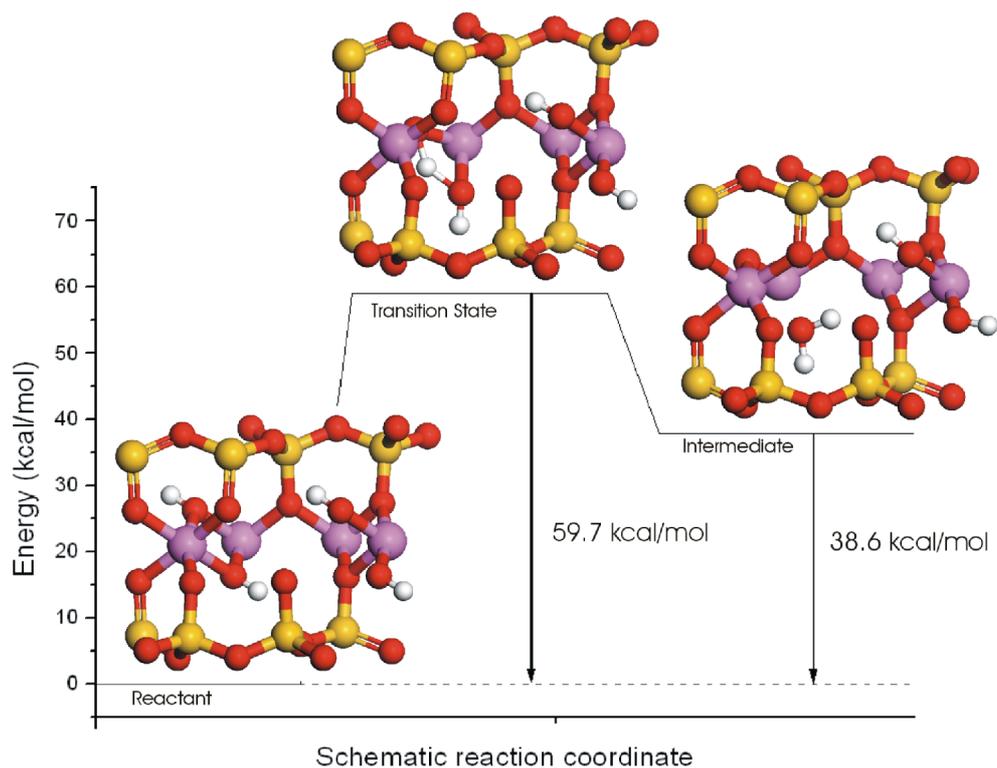
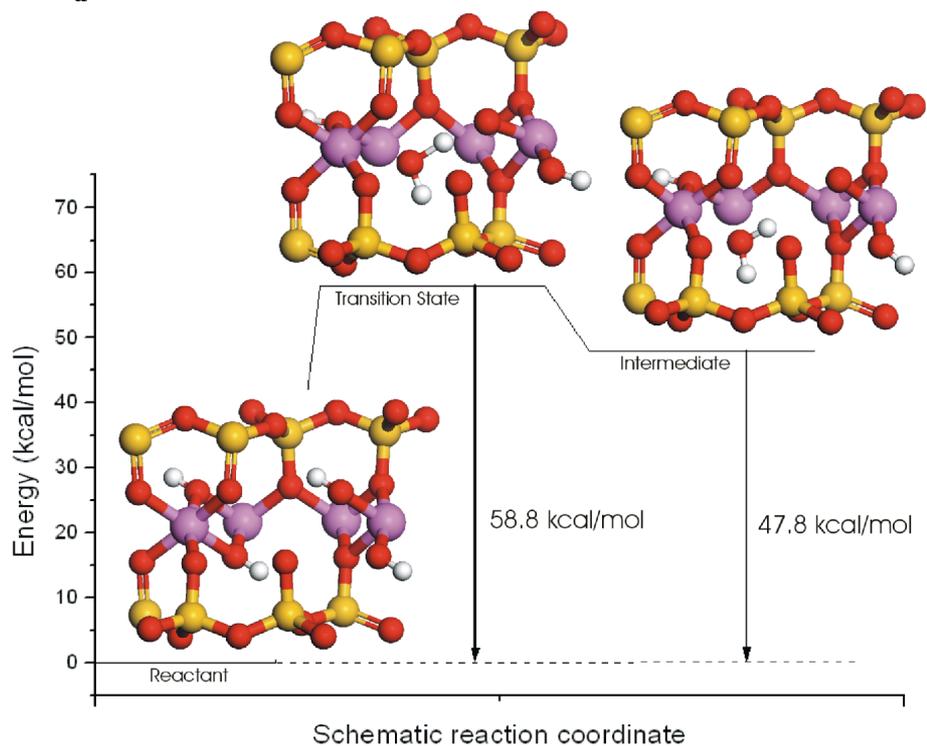


Figura 6.18: Evolución de una variable colectiva respecto a la otra (D1 respecto a D2) de distancias durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo *on site* a 900 K (a) y a 1500 K (b), y en el mecanismo *cross* a 900 K (a) y a 1500 K (b).

Las estructuras (puntos críticos de la superficie de energía potencial) que corresponden a estos puntos señalados en el diagrama anterior, se identificaron a partir de las trayectorias generadas en la simulación de metadinámica. La localización del estado de transición (TS) permitió determinar una barrera energética a 0 K de $\Delta E = 59.7$ kcal/mol en el mecanismo *on site* (próxima a la obtenida en el modelo de cluster de 55 kcal/mol) y de $\Delta E = 58.8$ kcal/mol en el mecanismo *cross* (Figura 6.19). Por tanto, existe una diferencia energética de 0.9 kcal/mol entre ambos mecanismos, siendo ligeramente más favorable el mecanismo *cross* aunque más bien se pueden considerar ambos mecanismos competitivos entre sí a 0 K.



a



b

● Silicio ● Aluminio ● Oxígeno ○ Hidrógeno

Figura 6.19: Camino de reacción de reactivo a producto (en celda unidad) de los mecanismos *on site* (a) y *cross* (b) a 0 K. Vista desde el plano (100).

Esta barrera de energía es además similar a la propuesta de forma aproximada en otros trabajos teóricos (Stackhouse *et al.* 2004, 56 kcal/mol en la pirofilita) y a la obtenida a nivel experimental (Bray & Redfern 2000, 60 kcal/mol en la montmorillonita). No obstante,

cabe destacar, que a alta temperatura la energía libre estimada en los perfiles de la FES, indica que el mecanismo *cross* es más favorable (mayor variación de la entropía ΔS). La mayor viabilidad del mecanismo *cross* se refuerza, además, considerando que el intermedio semideshidroxilado es 9.2 kcal/mol más inestable que el del mecanismo *on-site* (éste es 38.6 kcal/mol más inestable que el reactivo). Igualmente, en el modelo molecular de cluster se obtuvo también una superior diferencia de energía relativa entre reactivo e intermedio *cross* (59.8 kcal/mol) con respecto a *on-site* (41.9 kcal/mol). Esta inestabilidad del intermedio *cross* podría favorecer la desintegración de este intermedio hacia la estructura completamente deshidroxilada a través de un mecanismo de reacción en cadena a lo largo de sus extremos libres con grupo hidroxilo e hidrógeno residuales. Por el contrario, el intermedio *on-site* contiene un extremo del hueco completamente deshidroxilado y el otro con dos grupos hidroxilo adyacentes para formar una segunda molécula de agua en la reacción. En ambos intermedios la molécula de agua formada queda estabilizada por medio de puentes de hidrógeno con los oxígenos estructurales del hueco tetraédrico, adoptando diferentes configuraciones en el hueco durante las simulaciones. Estos intermedios se caracterizan además por contener la molécula de agua en el hueco tetraédrico en que ha tenido lugar la reacción, mientras que los huecos contiguos se encuentran libres de agua. En las prolongaciones de las simulaciones de dinámica molecular y de metadinámica se observó además, que la molécula de agua no abandonaba esta ubicación y que, entre tanto, no proseguía la reacción de deshidroxilación. Se puede constatar por tanto que, la molécula de agua en el hueco influye en los restantes grupos hidroxilos inhibiendo su reactividad.

Con objeto de conferir una mayor libertad al sistema en la exploración de los mecanismos de la reacción de deshidroxilación, se extendió el diseño de variables colectivas al uso de dos números de coordinación (CN1 y CN2)⁴. Se obtuvieron las siguientes estimaciones de la energía libre, a modo comparativo con el diseño de distancias anterior (Tabla 6.15):

Tabla 6.15: Estimación de la energía libre de activación (ΔF en kcal/mol) de los mecanismos de reacción simulados con metadinámica a 900 K y a 1500 K, para diferentes diseños y tipos de variables colectivas (distancias = D, números de coordinación = CN).

| <i>Variable colectiva</i> | <i>Mecanismo on-site</i> | | <i>Mecanismo cross</i> | |
|---------------------------|--------------------------|---------------|------------------------|---------------|
| | 900 K | 1500 K | 900 K | 1500 K |
| D1, D2 | 49.9 | 45.8 | 38.3 | 36.6 |
| CN1, CN2 | 51.5 | 47.8 | 48.3 | 38.7 |

Se puede comprobar, que en general, se obtuvo una buena aproximación de la estimación de la energía libre (± 2 kcal/mol) entre los dos diseños de variables colectivas

⁴ CN1 = coordinación del aluminio respecto a oxígenos de los grupos OH, CN2 = coordinación de oxígenos del grupo OH respecto a hidrógenos del OH en *cross* o en *on-site*.

(distancias y números de coordinación), salvo en el mecanismo *cross* a 900 K donde la energía libre estimada es 10 kcal/mol superior a la obtenida con variables colectivas de distancias. Las desviaciones en la estimación de la energía libre en los diseños con números de coordinación, son debidas a que el uso de estas variables colectivas confiere una mayor libertad al sistema para explorar el camino de reacción de más baja energía, pero no proporciona una estimación tan precisa de la energía libre como la obtenida usando las variables colectivas de distancias (Ensing *et al.* 2005, Churakov *et al.* 2004). Además, la fluctuación de la variable colectiva de distancias a alta temperatura viene dada por el efecto térmico sobre la distancia interatómica considerada, mientras que la fluctuación de la variable colectiva de números de coordinación es función de la variación media de la distancia interatómica de la rotura-formación de enlace de la especie de coordinación considerada (parámetro d_{AB} , ver ecuación 106, capítulo 3).

Las superficies de energía libre (FES) obtenidas a 900 K y a 1500 K con los diseños de números de coordinación como variables colectivas (Figura 6.20), se caracterizan de nuevo por dos mínimos que corresponden al reactivo (mínimo más profundo) e intermedio de reacción que se encuentran conectados por un punto de silla.

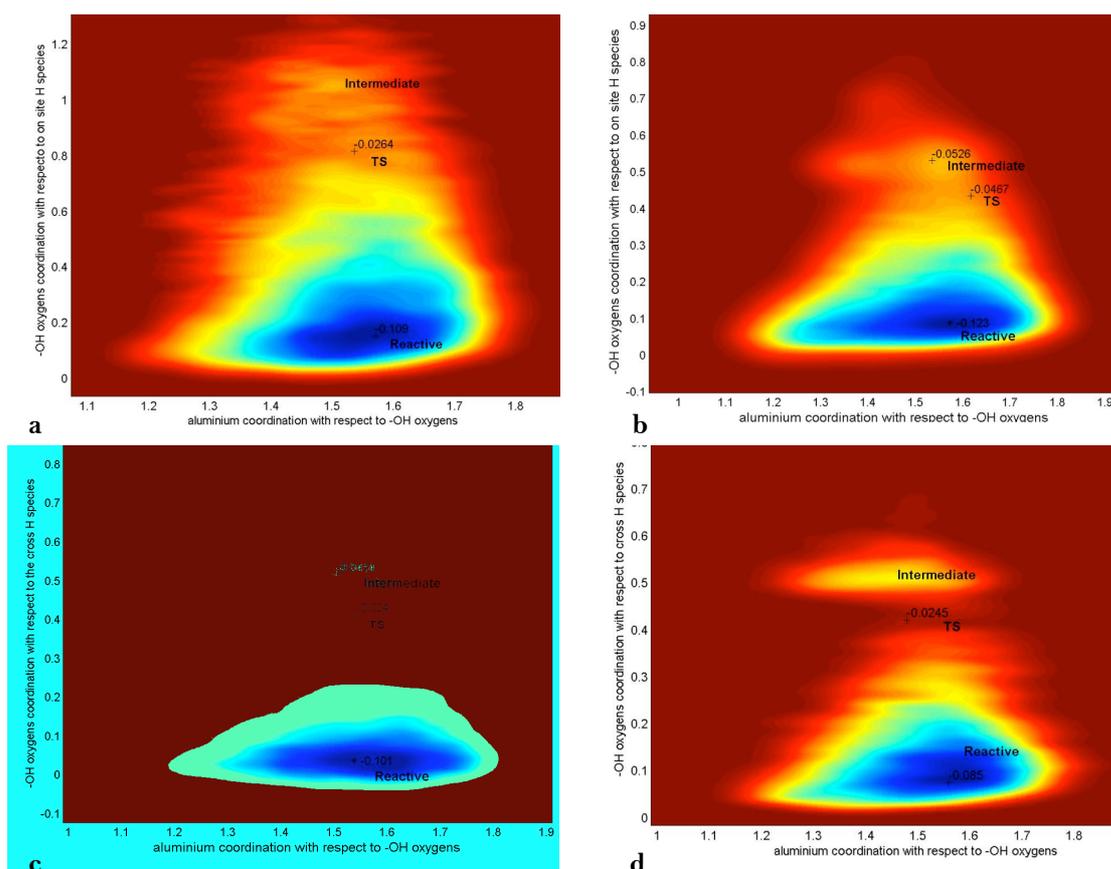
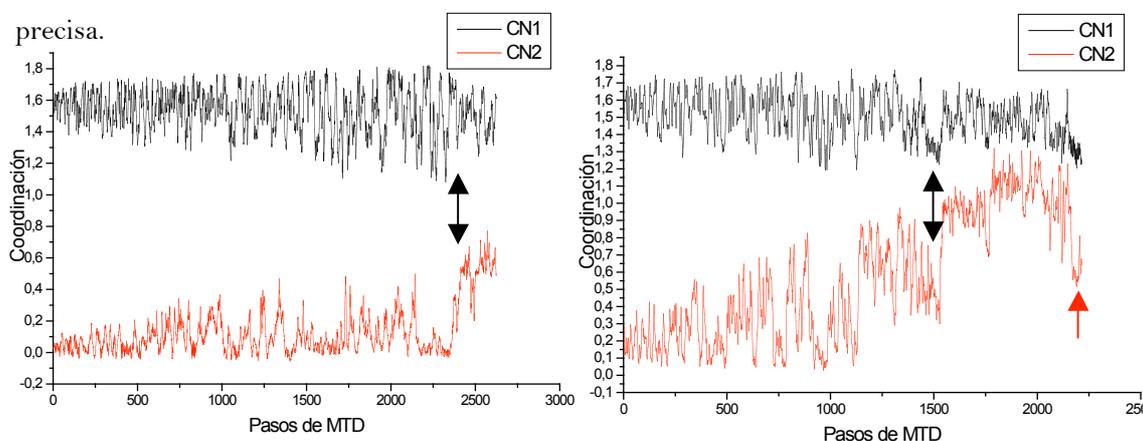


Figura 6.20: FES de la reacción de deshidroxilación empleando dos números de coordinación (CN1 y CN2), en el mecanismo *on-site* a 900 K (a) y a 1500 K (b), y en el mecanismo *cross* a 900 K (c) y a 1500 K (d). Se indica el valor de la energía de los dos mínimos y del punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

En el momento en que tiene lugar la reacción de formación de la molécula de agua, la coordinación de las especies de hidrógenos a los oxígenos del hidroxilo que intervienen en su formación (CN2) varía abruptamente pasando de 0 a 0.5, y la del aluminio coordinado a los oxígenos de los hidroxilos (CN1) pasa de 2 a 1.5. Como se muestra en el diagrama de evolución de estas variables colectivas (Figura 6.21), así como en la superficie de energía libre (ver Figura 6.20), el paso de un número de coordinación a otro en la reacción, no queda tan claramente definido puesto que depende de las variables de cálculo elegidas, y sobre todo, como ya se ha comentado, de la fluctuación en la rotura-formación de enlace de estas especies de coordinación a alta temperatura (ver ecuación 106, capítulo 3). Así, particularmente en la variable colectiva CN1 la definición del parámetro de distancia de la rotura-formación de enlace no debió ser muy precisa, aunque sí suficiente para explorar la reacción. Esto explica que la estimación de la energía libre con este tipo de variables colectivas haya sido menos precisa.



a **b**
Figura 6.21: Evolución de las variables colectivas de dos números de coordinación durante la simulación de metadinámica (MTD) a 900 K en el mecanismo *on-site* (a) y *cross* (b). Se señala con una flecha negra aproximadamente el punto en que la reacción tiene lugar y que coincide con la variación de la variable colectiva. La variable colectiva CN2 en el diagrama a 900 K aumenta incluso hasta aproximadamente el valor de 1 en prolongaciones de la simulación.

La reacción de deshidroxilación *on-site* a 900 K aparece tras aproximadamente 2300 pasos de simulación, y la reacción *cross* tras aproximadamente 1500 pasos. La exploración de ambos mecanismos de reacción demandó la adición de un gran número de ondas gaussianas de pequeño tamaño, motivo por el cual la estimación de la energía libre de activación debe haber sido más precisa. Cabe destacar que a 900 K en el diseño del cálculo de metadinámica para explorar el mecanismo de reacción *cross*, al prolongar la reacción y una vez formada la molécula de agua, tuvo lugar una reacción de rehidroxilación a aproximadamente 2200 pasos. Esta segunda reacción apareció en los últimos pasos de simulación de metadinámica, tal y como se puede comprobar en el diagrama de evolución de las variables colectivas donde se ha indicado el comienzo de esta reacción de rehidroxilación con una flecha roja (Figura 6.21b). El aumento acusado de CN2 hasta el valor de 1 a partir del comienzo de la reacción, surgió al

prolongar la simulación durante un gran número de pasos tras la formación de la molécula de agua, y pudo ser debido al sobrecalentamiento del sistema.

Participación de los oxígenos apicales en los mecanismos de reacción

Se consideró la inclusión de una tercera variable colectiva del tipo de números de coordinación debido a que en algunas de las simulaciones se observaron protonaciones-desprotonaciones de los oxígenos apicales, donde incluso algunas llevaban a la formación de la molécula de agua a través de un mecanismo *on-site* o *cross* en dos pasos de reacción. Esta ocurrencia no se había contemplado en los diseños de variables colectivas anteriores. Además, a nivel experimental se ha propuesto la existencia de un intermedio de reacción con grupo silanol (Si-OH) en base a la aparición de unas bandas en el espectro de infrarrojo a alta temperatura (Kloprogge 1999), por lo que en un principio se supuso que estas protonaciones-desprotonaciones de los oxígenos aparecían de manera espontánea. No obstante, con objeto de evaluar su posible implicación en la dinámica de la reacción, se decidió finalmente diseñar una tercera variable colectiva de números de coordinación de protonación-desprotonación de estos oxígenos apicales (CN3)⁵.

En una primera aproximación a 900 K, se obtuvieron de nuevo los dos mecanismos de reacción *on-site* y *cross* anteriores, si bien se observaron protonaciones-desprotonaciones de los oxígenos apicales sin llevar a la formación de la molécula de agua. Las superficies de energía libre (FES) muestran igualmente los dos mínimos característicos conectados por el punto de silla (Figura 6.22). En las representaciones bidimensionales de una variable colectiva respecto a otra (Figura 6.23), se detectaron variaciones en las tres variables colectivas de números de coordinación CN1 (de 2 a 1.5), CN2 (de 0 a 0.5) y CN3 (de 0 a 0.25 y de nuevo a 0, coincidente con protonaciones-desprotonaciones de los oxígenos apicales). Según estos diagramas, la reacción de deshidroxilación a través del mecanismo *on-site* tuvo lugar tras aproximadamente 2700 pasos de simulación de metadinámica, y la del mecanismo *cross* tras aproximadamente 1700 pasos. La energía libre de activación a 900 K en el mecanismo *on-site* es de 58.8 kcal/mol y en el mecanismo *cross* de 49.6 kcal/mol. A 1500 K se pudo estimar también la energía libre de activación para los mecanismos *on-site* ($\Delta F = 52.4$ kcal/mol) y *cross* ($\Delta F = 42.7$ kcal/mol). La energía libre de activación a ambas temperaturas es nuevamente superior a la estimada con distancias como variables colectivas (Tabla 6.16), debido a lo comentado anteriormente sobre las limitaciones en el empleo de variables de números de coordinación.

⁵ CN3 = coordinación de los oxígenos apicales respecto a los hidrógenos de los grupos OH.

Tabla 6.16: Estimación de la energía libre de activación (ΔF en kcal/mol) de los mecanismos de reacción a 900 K (a) y a 1500 K (b), (distancias = D, números de coordinación = CN).

| <i>Variable colectiva</i> | <i>Mecanismo on-site</i> | | <i>Mecanismo cross</i> | |
|---------------------------|--------------------------|--------|------------------------|--------|
| | 900 K | 1500 K | 900 K | 1500 K |
| D1, D2 | 49.9 | 45.8 | 38.3 | 36.6 |
| CN1, CN2 | 51.5 | 47.8 | 48.3 | 38.7 |
| CN1, CN2, CN3 | 58.8 | 52.4 | 49.6 | 42.7 |

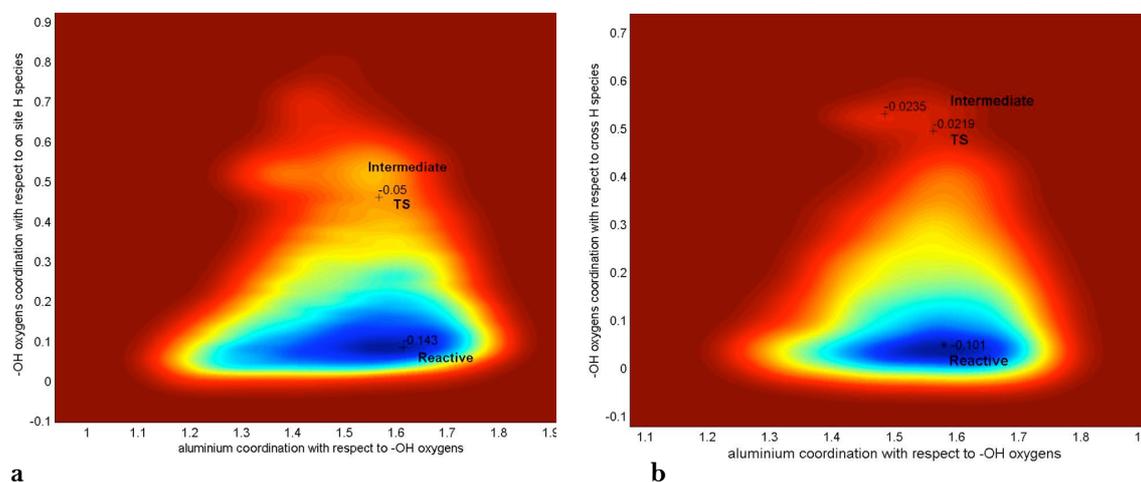


Figura 6.22: Superficie de energía libre FES de la reacción de deshidroxilación a 900 K en el mecanismo *on-site* (a) y en el *cross* (b), empleando tres números de coordinación. Se representa la variación de CN1 respecto a CN2. Se indica el valor de la energía de los dos mínimos y del punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

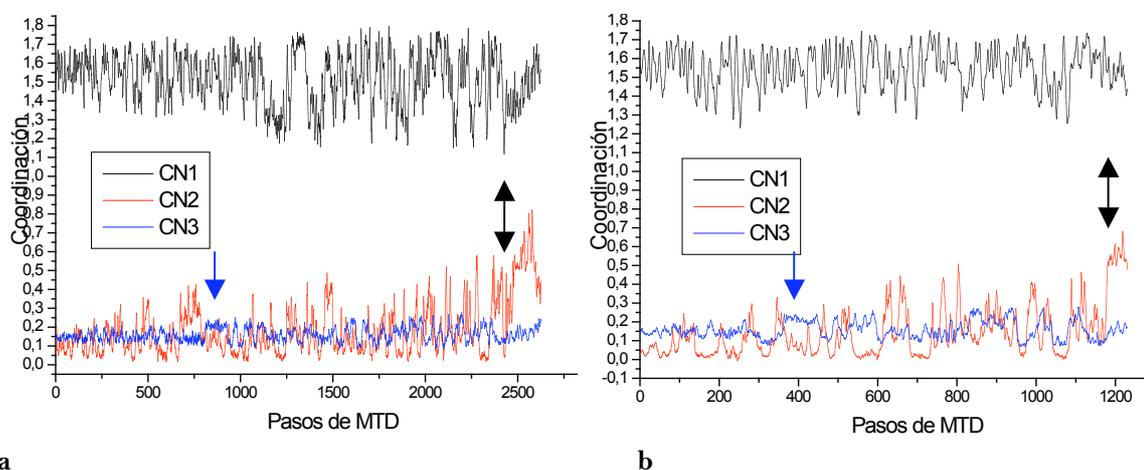


Figura 6.23: Evolución de las variables colectivas de tres números de coordinación durante la simulación de metadinámica (MTD) a 900 K en el mecanismo *on-site* (a) y *cross* (b). Se señala con una flecha negra aproximadamente el punto en que la reacción tiene lugar y que coincide con la variación de la variable colectiva, y con una flecha azul una protonación seguida de una desprotonación de un oxígeno apical.

En las sucesivas exploraciones de metadinámica a 1500 K, con el mismo diseño de variables colectivas y controlando los tamaños de las ondas gaussianas, así como su frecuencia de adición, apareció un mecanismo de reacción de deshidroxilación en dos etapas con un

intermedio de reacción de oxígeno apical protonado. Este mecanismo de la reacción de deshidroxilación solamente se obtuvo en el mecanismo *cross*. La superficie de energía libre (Figura 6.24) muestra tres mínimos interconectados entre sí por dos puntos de silla de $\Delta F = 42.9$ kcal/mol y $\Delta F = 2.1$ kcal/mol, correspondientes a la protonación de un oxígeno apical y desprotonación del mismo para formar la molécula de agua, respectivamente. La energía libre global de este mecanismo de reacción es de $\Delta F = 44$ kcal/mol, siendo este valor similar al estimado para el mecanismo *cross* a 1500 K con los otros diseños de variables colectivas (Tabla 6.17). Por lo tanto, este mecanismo de reacción a alta temperatura es igualmente viable. En el mecanismo *on-site* también se observaron protonaciones-desprotonaciones de los oxígenos apicales que incluso llevaban a la formación de la molécula de agua. Sin embargo, no se pudo estimar la energía libre sobre la superficie de energía libre, si bien se aprovecharon las trayectorias para optimizar los puntos críticos de este camino de reacción.

Tabla 6.17: Energía libre de activación de los mecanismos de la reacción de deshidroxilación explorados con tres números de coordinación.

| <i>Reacción</i> | <i>CV</i> | <i>On-Site</i> | | <i>Cross</i> | |
|--|---------------|----------------|--------|--------------|--------|
| | | 900 K | 1500 K | 900 K | 1500 K |
| Reacción directa en un paso | CN1, CN2, CN3 | 58.8 | 52.4 | 49.6 | 42.7 |
| Reacción en dos pasos asistida por oxígenos apicales | CN1, CN2, CN3 | - | - | - | 44.0 |

En los diagramas de evolución de las variables colectivas (Figura 6.25), se pudo comprobar cómo variaba abruptamente la coordinación en el momento en que se producía la reacción asistida por los oxígenos apicales. A aproximadamente 1500 pasos de simulación la formación de la molécula de agua casi se completó (CN1 pasa de 2 a 1.5), sin embargo, la reacción no culminó hasta pasados aproximadamente 3000 pasos, a partir de donde en primer lugar se protonó el oxígeno apical (cambio en CN3 de 0 a 0.25) y subsiguientemente se desprotonó para ceder el protón al hidroxilo contiguo y formar la molécula de agua a través del mecanismo *cross* (CN3 vuelve a 0 y CN2 aumenta de 0 a 0.5). Cabe destacar que, a aproximadamente 1500 pasos de simulación a 900 K, estuvo próxima la formación de la molécula de agua a través del mecanismo *cross*.

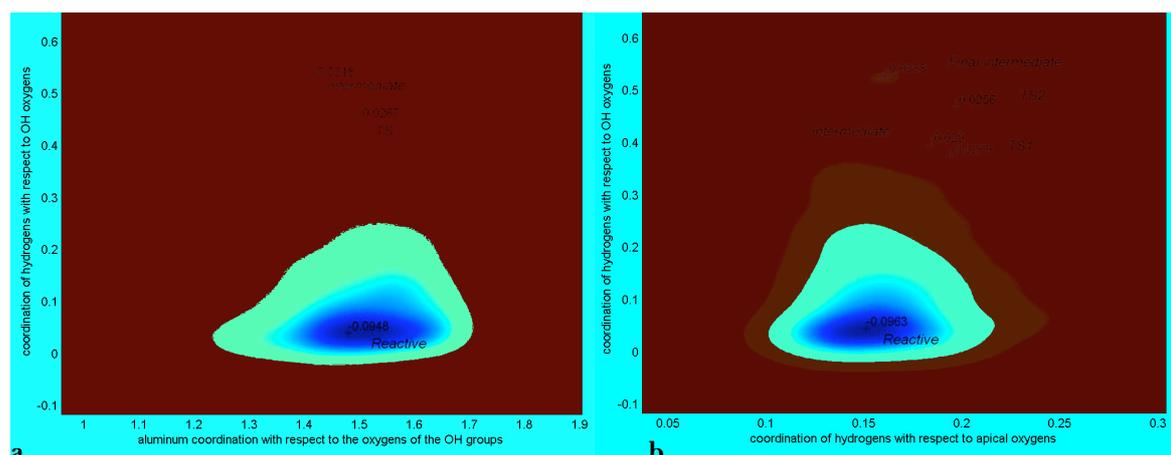


Figura 6.24: Superficie de energía libre FES a 1500 K en el mecanismo *cross con oxígenos apicales*, con CN1, CN2 y CN3 como variables colectivas. Se muestran dos representaciones de unas variables colectivas respecto a otras: CN1 frente a CN2 (a) y CN3 frente a CN2 (b). Se indica el valor de la energía de los tres mínimos y de los puntos de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

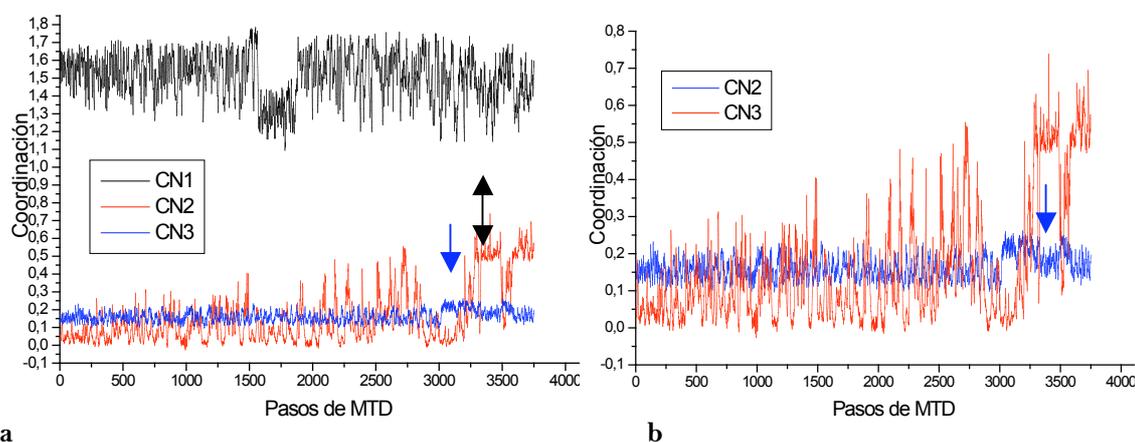


Figura 6.25: Evolución de las variables colectivas de tres números de coordinación durante la simulación de metadinámica (MTD) a 1500 K en el mecanismo *cross*. Representación de las tres variables colectivas (a) y representación de CN 2 frente a CN3 (b). Se señala con una flecha negra aproximadamente el punto en que la reacción tiene lugar y que coincide con la variación de la variable colectiva, y con una flecha azul una protonación seguida de una desprotonación de un oxígeno apical.

Los puntos críticos de la superficie de energía potencial de los caminos de reacción para los mecanismos *on-site* (Figura 6.26) y *cross* (Figura 6.27) en dos etapas con intermedio de reacción de oxígeno apical protonado, se obtuvieron a partir de los fragmentos de trayectorias identificadas en las superficies de energía libre, o en el caso del mecanismo *on-site*, a partir de los fragmentos de trayectorias más próximas a ser los puntos críticos buscados. Para ello se pudieron aprovechar algunas de las simulaciones de metadinámica en las que se observaron protonaciones-desprotonaciones próximas a formar la molécula de agua (por ejemplo con variables colectivas de distancias), aunque no valieron para estimaciones de la energía libre puesto que estas simulaciones no contemplaban la participación de estos oxígenos apicales en los diseños de variables colectivas.

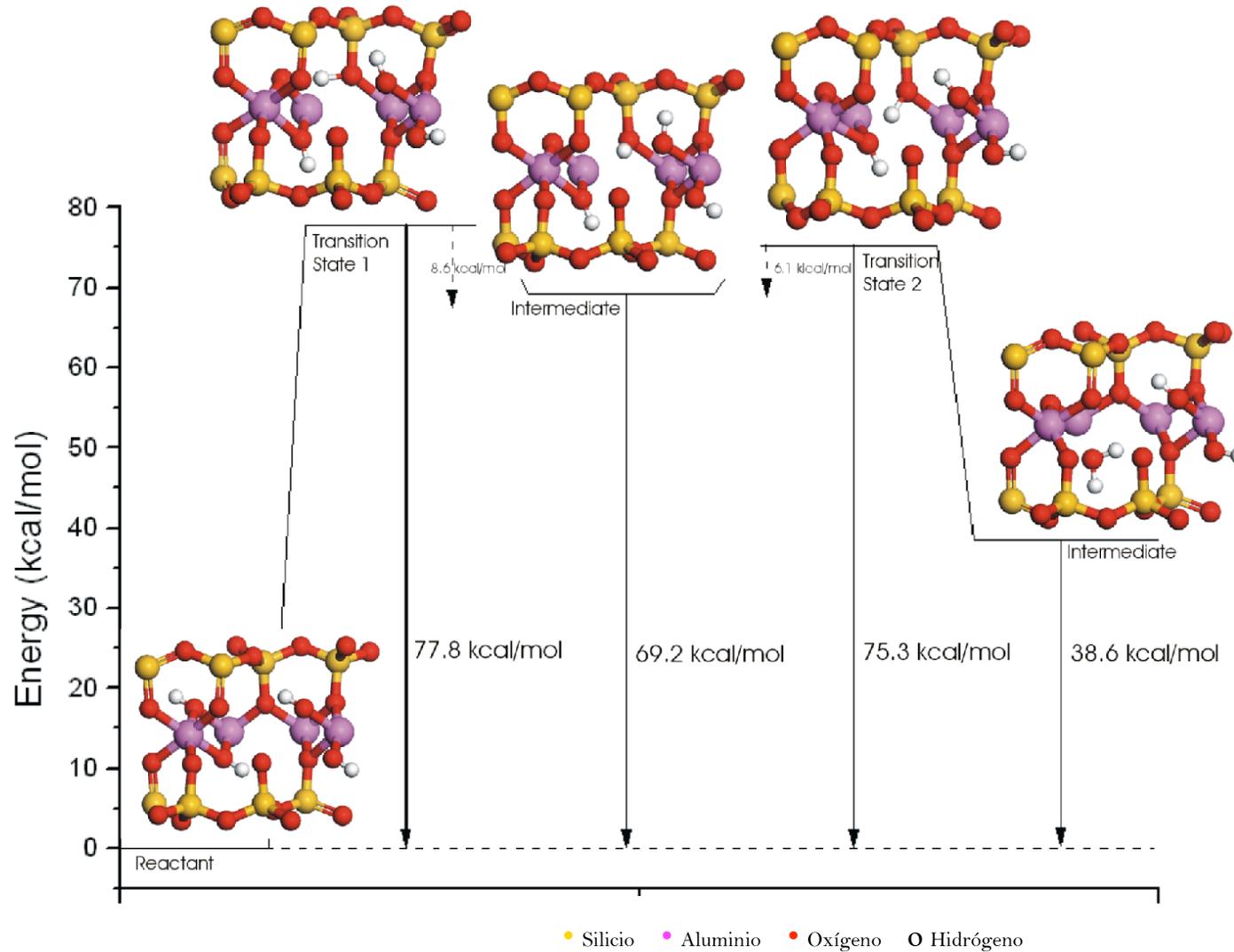


Figura 6.26: Camino de reacción a 0 K de reactivo a producto (en celda unidad) del mecanismo *on site con oxígenos apicales*. Vista desde el plano (100).

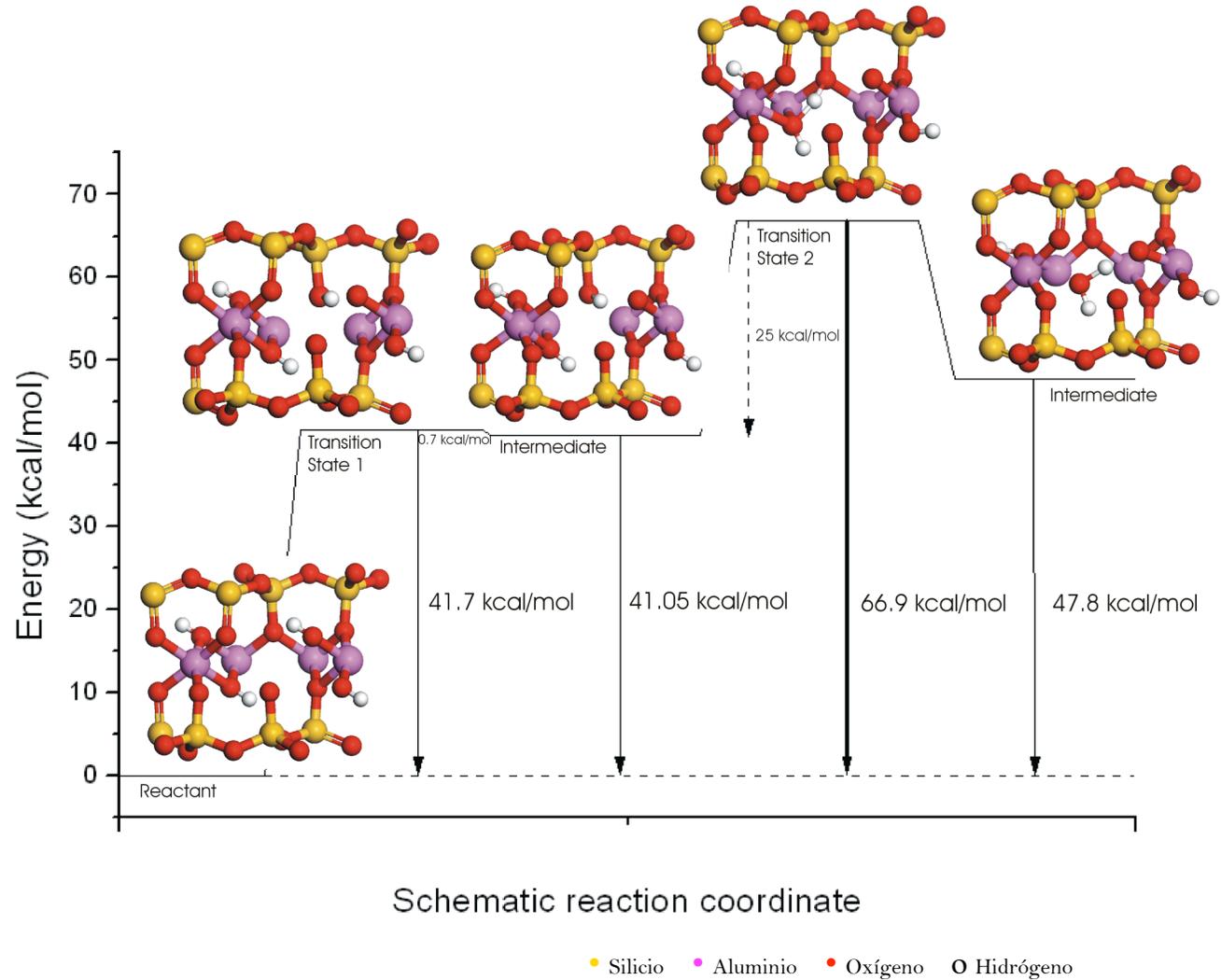


Figura 6.27: Camino de reacción a 0 K de reactivo a producto (en celda unidad) del mecanismo *cross con oxígenos apicales*. Vista desde el plano (100).

Como ya se ha indicado, en las simulaciones de metadinámica se observaron varias protonaciones de los oxígenos apicales circundantes y, seguidamente, sus desprotonaciones hacia el estado inicial. Solamente la protonación de un oxígeno apical en particular daba lugar a la formación de la molécula de agua a través de su desprotonación hacia el grupo hidroxilo adyacente (*on-site*) o enfrentado (*cross*). Los impedimentos estéricos y la vibración del grupo hidroxilo libre determinan en este punto la formación de la molécula de agua a través de un mecanismo u otro. El primer paso de este mecanismo de reacción consiste en la protonación del oxígeno apical con una barrera energética a 0 K de 77.8 kcal/mol en el mecanismo *on-site* y de 41.7 kcal/mol en el mecanismo *cross*. Por lo tanto, este primer paso se encuentra más favorecido en el mecanismo *cross* (36.1 kcal/mol) debido a la mayor facilidad de cesión del protón del grupo hidroxilo al oxígeno apical, en comparación con el mecanismo *on-site* que requiere la reorientación del grupo hidroxilo. Este intermedio con el oxígeno apical protonado es altamente energético y debe tener una vida media baja, dada su corta permanencia en la simulación. La segunda etapa de desprotonación del oxígeno apical hacia el grupo hidroxilo adyacente (*on-site*) o enfrentado (*cross*) requiere una energía de activación a 0 K de 75.3 kcal/mol (*on-site*) y de 66.9 kcal/mol (*cross*) respecto a la pirofilita, o bien, una energía de activación de 6.1 kcal/mol (*on-site*) y de 25 kcal/mol (*cross*) respecto al intermedio de oxígeno apical protonado (ver Figura 6.26 y 6.27). Ésta es la etapa limitante en el mecanismo *cross* (a partir del intermedio de oxígeno apical protonado es más favorable la desprotonación hacia el estado inicial), mientras que, en el mecanismo *on-site* lo es la primera (a partir del intermedio de oxígeno apical protonado es más favorable la desprotonación hacia la formación de la molécula de agua). Así, la desprotonación a partir del intermedio hacia el estado inicial es prácticamente espontánea ($\Delta E = 8.6$ kcal/mol en mecanismo *on-site* y $\Delta E = 0.7$ kcal/mol en mecanismo *cross*) lo que justifica la presencia de protonaciones-desprotonaciones de los oxígenos apicales a alta temperatura. La formación de la molécula de agua a partir del intermedio del oxígeno apical protonado en el mecanismo *on-site* requiere menor energía de activación debido a la proximidad del grupo hidroxilo adyacente (el oxígeno del hidroxilo que ha cedido el protón queda impedido estéricamente). Por el contrario, en el mecanismo *cross* el oxígeno del hidroxilo que cede el protón para protonar el oxígeno apical queda cargado negativamente y ejerce una gran atracción electrostática sobre este protón, compitiendo así por la unión al hidroxilo contiguo para formar la molécula de agua.

A 0 K la energía de activación del mecanismo *cross* en dos pasos ($\Delta E = 66.9$ kcal/mol) es ligeramente superior a la del mecanismo *cross* directo ($\Delta E = 58.8$ kcal/mol). Sin embargo, a la temperatura de 1500 K, la energía libre de activación es de 44 kcal/mol, siendo la segunda etapa de cesión del protón al grupo hidroxilo, como ya se ha descrito, prácticamente espontánea. En el mecanismo *on-site* en dos pasos la energía de activación a 0 K ($\Delta E = 77.8$

kcal/mol) es también mayor a la del mecanismo *on-site* directo ($\Delta E = 59.7$ kcal/mol), y además es ligeramente mayor que en el mecanismo *cross* en dos pasos.

El intermedio de oxígeno apical protonado (intermedio de silanol) originado a través del mecanismo *cross* (41.05 kcal/mol menos estable que la pirofilita) es 28.25 kcal/mol más estable que el generado a través del mecanismo *on-site* (69.2 kcal/mol menos estable que la pirofilita). Esta diferencia de energía se debe a que este intermedio del mecanismo *cross* realmente es una interfase de protonación-desprotonación, es decir, la desprotonación desde este intermedio al estado inicial se encuentra muy favorecida, como lo indica la baja barrera energética para la reacción de desprotonación (0.7 kcal/mol). En cambio, el intermedio protonado del mecanismo *on-site* precisa para desprotonarse hacia el reactivo inicial la reorientación del protón y del oxígeno residual del que procede, y requiere por ello una mayor energía de activación (8.6 kcal/mol).

El derivado semideshidroxilado final con la molécula de agua formada y estabilizada en el hueco, es igual al formado en los mecanismos *on-site* y *cross* directos en un solo paso.

Ante la imprecisión en la estimación de la energía libre con el diseño de variables colectivas de números de coordinación, se recurrió a reproducir el mecanismo de la de reacción de protonación y de desprotonación en dos cálculos de metadinámica independientes. Para ello se usó un diseño de metadinámica con dos variables colectivas mixtas: una distancia ($D3$)⁶ y un número de coordinación ($CN3$)⁷. Sobre la superficie de energía libre se ha estimado una energía libre de activación de la reacción de protonación del oxígeno apical de 26.1 kcal/mol a 900 K y de 14.9 kcal/mol a 1500 K (Figura 6.28). Esta protonación del oxígeno apical se puede considerar equivalente para los mecanismos *on-site* y *cross*. La desprotonación del oxígeno apical hacia el grupo hidroxilo libre se exploró mediante un diseño de metadinámica similar de dos variables colectivas mixtas: una distancia ($D4$)⁸ y un número de coordinación ($CN3$)⁷. Sin embargo, no se logró en ninguna de las simulaciones la formación de la molécula de agua, sino únicamente la desprotonación hacia el reactivo inicial. Esto puede ser debido a que la desprotonación hacia la formación de la molécula de agua sea altamente espontánea a alta temperatura y consecuentemente difícilmente detectable con las condiciones de cálculo elegidas.⁹ No obstante, queda patente que a alta temperatura existe una gran contribución de la entropía sobre la cinética de este mecanismo de la reacción si se compara la energía libre de

⁶ $D3$ = distancia desde hidrógeno del grupo OH que cede el protón al oxígeno apical.

⁷ $CN3$ = coordinación de oxígenos apicales respecto a hidrógenos de los grupos OH.

⁸ $D4$ = distancia desde hidrógeno del oxígeno apical protonado hacia el grupo hidroxilo libre para formar la molécula de agua.

⁹ La barrera energética estimable en metadinámica es del orden de 1.25 kcal/mol, que corresponde a la altura de las ondas gaussianas que se añaden en la exploración de la superficie de energía libre.

activación con la energía de activación a 0 K ($\Delta E = 77.8$ kcal/mol en el mecanismo *cross* y $\Delta E = 41.7$ kcal/mol en el *on-site*).

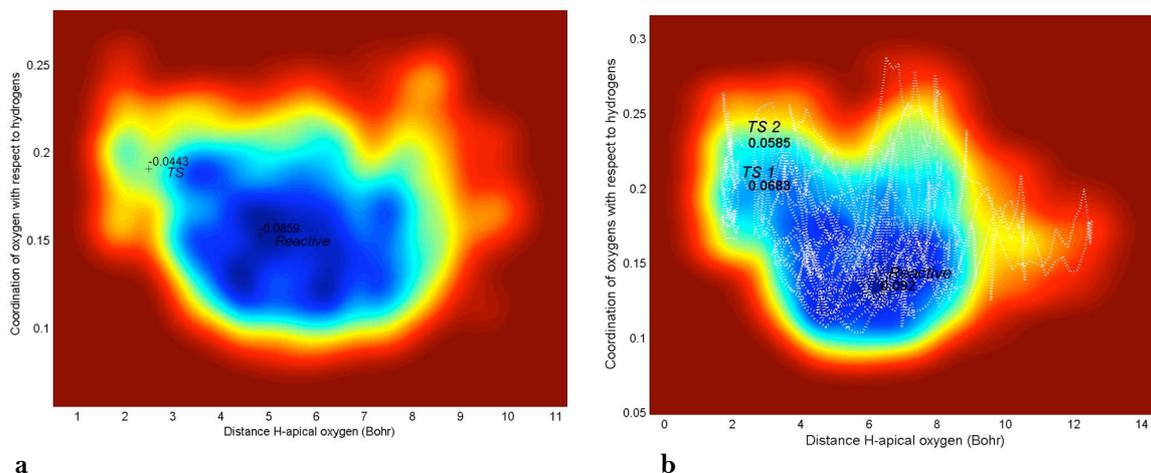


Figura 6.28: Superficie de energía libre FES de la reacción de protonación del oxígeno apical a 900 K (a) y a 1500 K (b), empleando D3 y CN3 como variables colectivas. Se indica el valor de la energía de los mínimos interconectados por un punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

Para demostrar la participación de los oxígenos apicales en estos mecanismos de reacción de dos pasos, se comparó la evolución de la energía cinética de los electrones a lo largo de una simulación de dinámica molecular de Car-Parrinello convencional a 1500 K durante 120 fs en la pirofilita, en el intermedio de oxígeno apical protonado y en el derivado semideshidroxilado *on-site*, respecto a la prolongación de la simulación de metadinámica en el derivado semideshidroxilado *on-site* (Figura 6.29).

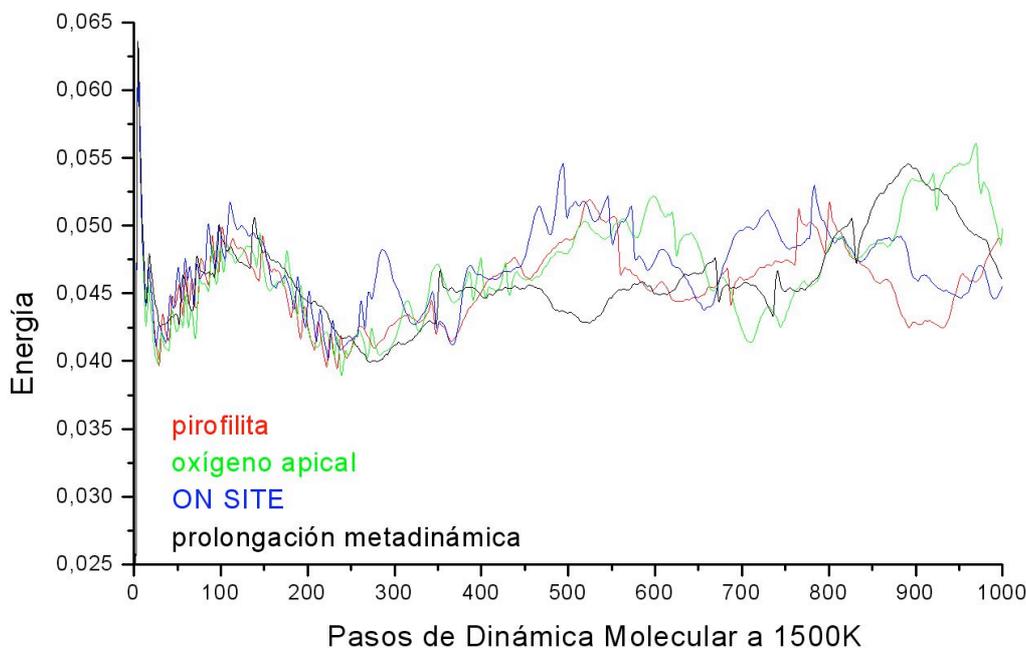


Figura 6.29: Evolución de la energía cinética de los electrones (u.a) en simulaciones de dinámica molecular a 1500 K de la pirofilita inicial (línea roja), intermedio de oxígeno apical protonado (línea verde), derivado semideshidroxilado *on-site* (línea azul) y de una simulación de metadinámica de la reacción de deshidroxilación prolongada.

Se puede comprobar que las energías cinéticas de los electrones en el reactivo, intermedio de oxígeno apical protonado y producto, se mantienen prácticamente en el mismo rango y con oscilaciones semejantes. Estas estructuras pueden ser por ello estados interconvertibles entre ellas a alta temperatura, es decir, pueden reaccionar generando productos, e interconvertirse entre ellos mismos. Esto corrobora la participación del oxígeno apical en la reacción de deshidroxilación.

Propagación de la reacción a lo largo de la red cristalina

Para someter a estudio el posible carácter concertado del mecanismo *cross* de la reacción de deshidroxilación, se trasladó la estrategia de metadinámica con tres variables colectivas a una supercelda de la pirofilita $2 \times 1 \times 1$. Esta supercelda albergaba dos huecos octaédricos completos, suficientes para analizar cómo se propaga la reacción a través de los extremos entre los grupos hidroxilos residuales que se van generando. En primer lugar, se llevó a cabo una dinámica molecular a 3500 K durante 0.6 ps con objeto de alcanzar un punto de inestabilidad próximo a la fusión del sistema. A esta temperatura posiblemente aparezcan otros efectos estructurales distintos de la reacción de deshidroxilación que conduzcan a la desorganización de la estructura molecular y cristalina, preludio de la fusión del sistema. En este punto se pudieron observar varias protonaciones-desprotonaciones de los oxígenos apicales, sin llevar a la formación de la molécula de agua. Esta observación constató de nuevo que a alta temperatura es factible la formación espontánea de intermedios de reacción con grupos silanoles, que se desprotonan rápidamente para reconstituir el estado inicial. Seguidamente se realizó la metadinámica a 1500 K en la supercelda $2 \times 1 \times 1$ y con el diseño de tres variables colectivas de números de coordinación (CN1, CN2 y CN3). Esta dinámica mostró un mecanismo de reacción *cross* en el que se formaba una sola molécula de agua en uno de los huecos y con un mecanismo en dos pasos asistido por los oxígenos apicales. Por lo tanto, la participación de los oxígenos apicales en el mecanismo de reacción, queda así suficientemente demostrada. Además, en estas condiciones de dinámica elegidas, se comprobó el carácter no concertado del mecanismo *cross* en la reacción de deshidroxilación, es decir, solo reacciona un hueco octaédrico. La energía libre de activación estimada a esta temperatura (1500 K) sobre la superficie de energía libre es de 26 kcal/mol (Figura 6.30). Esta barrera de energía es notablemente más baja a la estimada previamente en celda unidad (36 kcal/mol), debido posiblemente, a la falta de precisión en la definición de los tres números de coordinación en la supercelda. Como resultado, en la superficie de energía libre no se han localizado con claridad las variaciones en la coordinación de estas variables. Por este motivo, por ejemplo, tampoco se han localizado exactamente los dos mínimos ni puntos de silla de la reacción de protonación-desprotonación en el mecanismo de reacción. Este valor de la energía libre de activación ha de

ser tomado con cautela, si bien, la simulación proporcionó evidencia acerca del carácter no concertado del mecanismo de reacción *cross* y de la participación de los oxígenos apicales en este mecanismo de reacción.

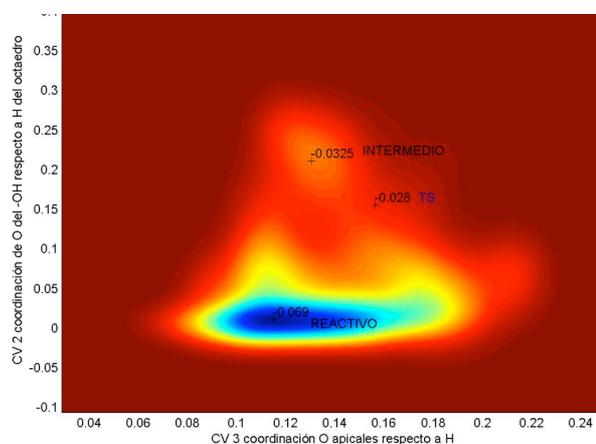


Figura 6.30: Superficie de energía libre FES de la reacción de deshidroxilación *cross* con oxígeno apical en supercelda 2x1x1 a 1500 K, empleando como variables colectivas números de coordinación (CN1, CN2 y CN3). Se indica el valor de la energía de solo dos mínimos interconectados por un puente de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

Por otro lado, el posible carácter concertado de la reacción *on-site* también se analizó a partir del planteamiento de Stackhouse *et al.* (2004) de reacción simultánea de los dos extremos de pares de grupos hidroxilo. Para ello se diseñó una estrategia de metadinámica a 1500 K de dos variables colectivas de distancias $D2^{10}$ y $D2'^{11}$ *on-site* en ambos pares de grupos hidroxilo del hueco octaédrico. En la simulación y evolución de las trayectorias de las variables colectivas (Figura 6.31) se pudo confirmar que los dos pares reaccionan de manera independiente, es decir, solamente se forma una molécula de agua en el hueco tetraédrico (mecanismo de reacción no concertado). La energía libre de activación estimada es de 41 kcal/mol (Figura 6.32). Este valor es próximo al obtenido previamente a 1500 K con el diseño de variables colectivas D1 y D2 ($\Delta F = 45.8$ kcal/mol).

Al prolongar las simulaciones de metadinámica no se observó una segunda formación de la molécula de agua en el hueco tetraédrico contiguo (*on-site*, en el par de grupos hidroxilos que se había quedado libre para reaccionar; *cross* en la supercelda). Además, como se fundamentará más adelante, la molécula de agua en el hueco tetraédrico tiende a la rehidroxilación. Estas observaciones refuerzan la suposición de que es necesaria la salida de la

¹⁰ D2 = distancia entre hidrógeno y grupo hidroxilo adyacente (H...OH) para formar la molécula de agua a través del mecanismo *on-site*.

¹¹ D2' = distancia entre hidrógeno y grupo hidroxilo adyacente (H...OH) para formar la molécula de agua a través del mecanismo *on-site*, en el otro par de grupos hidroxilos libres del otro hueco octaédrico.

molécula de agua del hueco tetraédrico para que prosiga la reacción, y que se trata de un mecanismo de reacción no concertado, en concordancia a lo estipulado por Stackhouse *et al.* (2004).

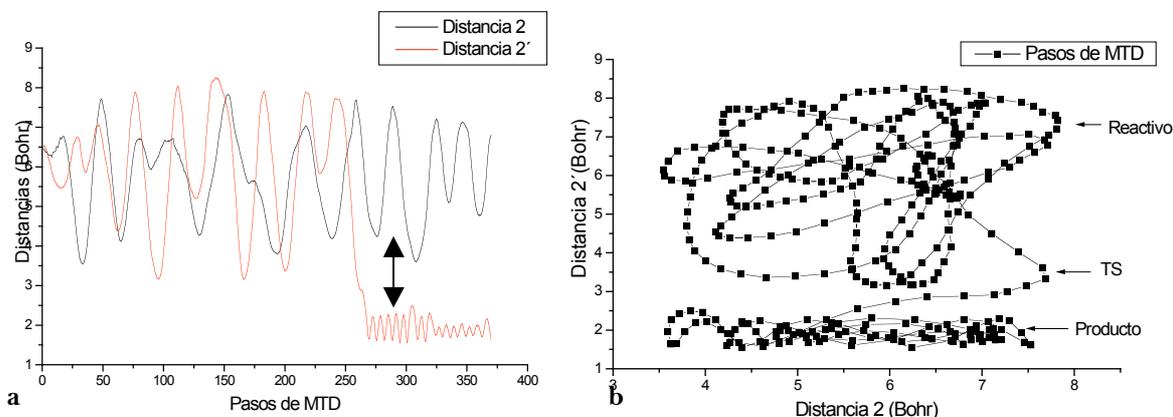


Figura 6.31: Evolución de las variables colectivas de distancias (D_2 y D_2') durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo *on-site* y a 1500 K (a) y evolución de una variable colectiva respecto a la otra (b). Se indica con una flecha aproximadamente el punto en que tiene lugar la reacción.

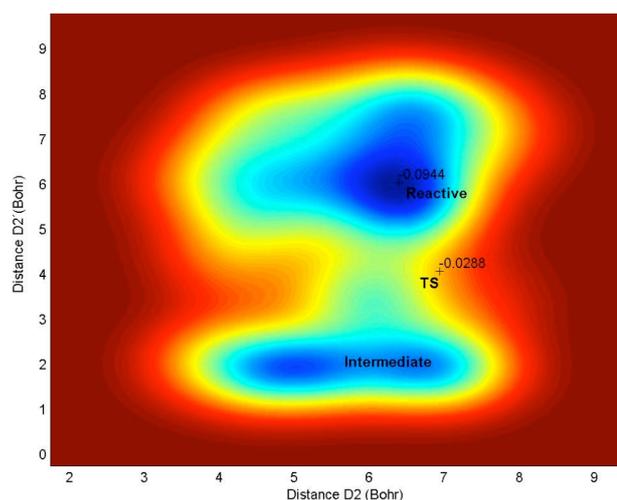


Figura 6.32: Superficie de energía libre FES de la reacción de deshidroxilación *on-site* a 1500 K, empleando como variables colectivas distancias (D_2 y D_2' sobre el otro octaedro). Se indica el valor de la energía de solo dos mínimos interconectados por un punto de silla. Representación de perfil de color de líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

Se considera por ello que los huecos tetraédricos albergan alternativamente una molécula de agua en los intermedios semideshidroxilados (la molécula de agua se estabiliza en este hueco por medio de puentes de hidrógeno con los oxígenos de los tetraedros). Esto concuerda con lo encontrado por Sainz-Díaz *et al.* (2004) que evaluó a nivel mecano-cuántico las diferencias energéticas en la formación y pérdida de agua entre el intermedio semideshidroxilado con una o con dos moléculas de agua en los huecos octaédricos contiguos de la pirofilita. Según estos autores, el intermedio semideshidroxilado con dos moléculas de agua en dos huecos contiguos es más inestable, siendo por tanto, más estable el intermedio con

huecos octaédricos deshidroxilados y no deshidroxilados alternados. Se trata pues, de una reacción no concertada, ya que la reacción ocurre solo en un hueco, tanto en el mecanismo *cross*, como en el mecanismo *on-site*.

Finalmente, se muestran en la siguiente tabla las energías optimizadas de reactivos, intermedios y estados de transición en celda unidad y a volumen constante, de la pirofilita (Tabla 6.18).

Tabla 6.18: Energías de optimización y diferencias de energía a 0 K (ΔE en kcal/mol) entre reactivo, intermedios y estados de transición de la reacción de deshidroxilación.

| <i>Estructuras</i> | <i>Energía (u.a.)</i> | <i>ΔE (kcal/mol)</i> |
|--|-----------------------|--|
| 1) Pirofilita | - 426.91185395 | |
| INTERMEDIOS | | |
| 2) Semideshidroxilado <i>on-site</i> con agua | - 426.85029457 | (2-1) 38.6 |
| 3) Semideshidroxilado <i>cross</i> con agua | - 426.83568249 | (3-1) 47.8 (3-2) 9.2 |
| 4) Intermedio protonado de oxígeno apical del mecanismo <i>on-site</i> | - 426.80158106 | (4-1) 69.2 (4-2) 30.6 |
| 5) Intermedio protonado de oxígeno apical del mecanismo <i>cross</i> | - 426.84643473 | (5-1) 41.0 (5-4) 28.1 (5-3) 6.7 (5-2) 2.4 |
| ESTADOS DE TRANSICIÓN (TS) | | |
| 6) Mecanismo <i>on-site</i> | - 426.81665432 | (6-1) 59.7 |
| 7) Mecanismo <i>cross</i> | - 426.81807349 | (7-1) 58.8 |
| 8) <i>On-site</i> con oxígeno apical I (protonación) | - 426.78783380 | (8-1) 77.8 |
| 9) <i>On-site</i> con oxígeno apical II (desprotonación) | - 426.79186241 | (9-1) 75.3 |
| 10) <i>Cross</i> con oxígeno apical I (protonación) | - 426.84536236 | (10-1) 41.7 |
| 11) <i>Cross</i> con oxígeno apical II (desprotonación) | - 426.80629564 | (21-1) 66.2 |

Las energías libres de activación de todos los procesos y mecanismos de la reacción de deshidroxilación a 900 K y a 1500 K se muestran en la tabla 6.19:

Tabla 6.19: Energía libre de activación de todos los procesos, diseños de variables colectivas (CV) y mecanismos (*on-site* y *cross*) de la reacción de deshidroxilación.

| <i>Reacción</i> | <i>CV</i> | <i>On-Site</i> | | <i>Cross</i> | |
|---|---------------|----------------|---------------|--------------|---------------|
| | | 900 K | 1500 K | 900 K | 1500 K |
| Reacción de deshidroxilación: formación de la molécula de agua | D1, D2 | 49.9 | 45.8 | 38.3 | 36.6 |
| “ | CN1, CN2 | 51.5 | 47.8 | 48.3 | 38.7 |
| “ | CN1, CN2, CN3 | 58.8 | 52.4 | 49.6 | 42.7 |
| Asistencia del oxígeno apical | CN1, CN2, CN3 | | | | 44.0 |
| Protonación del oxígeno apical | D3, CN3 | 26.1 | 14.9 | 26.1 | 14.9 |

6.2.2. Segunda etapa: formación de sucesivas moléculas de agua.

Como ya se ha indicado, la formación de una segunda molécula de agua tras la inicialmente formada requiere la salida de ésta desde el hueco tetraédrico hacia el espacio interlaminar. En este apartado, se trata de explorar la deshidroxilación del intermedio de reacción semideshidroxilado partiendo de la evidencia aportada en trabajos de investigación previos, tanto experimentales (Guggenheim *et al.* 1987, Heller *et al.* 1962, Wang *et al.* 2002) como teóricos (Sainz-Díaz *et al.* 2004, Stackhouse *et al.* 2004), de que la reacción de deshidroxilación transcurre al menos en dos etapas, y mediante la formación de intermedios de reacción.

6.2.2.1. Mecanismos de reacción y energética

Para abordar el estudio de esta segunda formación de la molécula de agua en la reacción de deshidroxilación, se partió de los derivados semideshidroxilados *cross* y *on-site* sin agua¹² (deshidratados), en celda unidad y asumiendo que la molécula de agua previamente formada ha salido (Figura 6.33). Estos intermedios fueron previamente optimizados y equilibrados mediante dinámica molecular a 900 K y a 1500 K durante 360 fs para la exploración de la reacción mediante metadinámica. En el caso particular del derivado *cross* fue necesario intercambiar previamente las posiciones del grupo O(OH)_r para posibilitar la reacción en el hueco de la celda unidad (Figura 6.34). El diseño de variables colectivas en la metadinámica consistió en una distancia (D1¹³ en *cross* o D2¹⁴ en *on-site*) y un número de coordinación (CN3¹⁵).

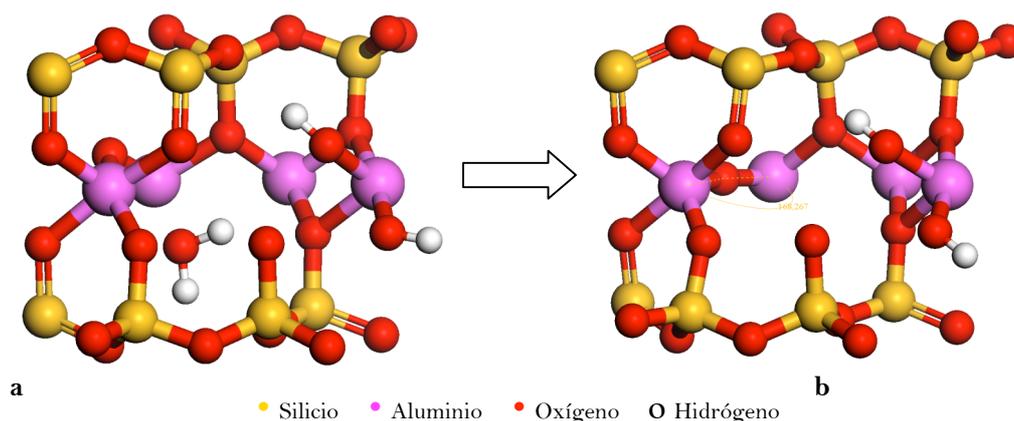


Figura 6.33: Celda unidad del derivado semideshidroxilado *on-site* con agua en el hueco tetraédrico (a) y sin agua, es decir, deshidratado (b). Lo mismo se realizó en el derivado *cross*. Vista desde el plano (100).

¹² Se eliminó manualmente la molécula de agua del hueco tetraédrico en los intermedios semideshidroxilados *on-site* y *cross*.

¹³ D1 = distancia H...OH a través del hueco octaédrico (*cross*).

¹⁴ D2 = distancia H...OH adyacente (*on-site*).

¹⁵ CN3 = coordinación de hidrógenos de los oxígenos apicales respecto a los grupos OH.

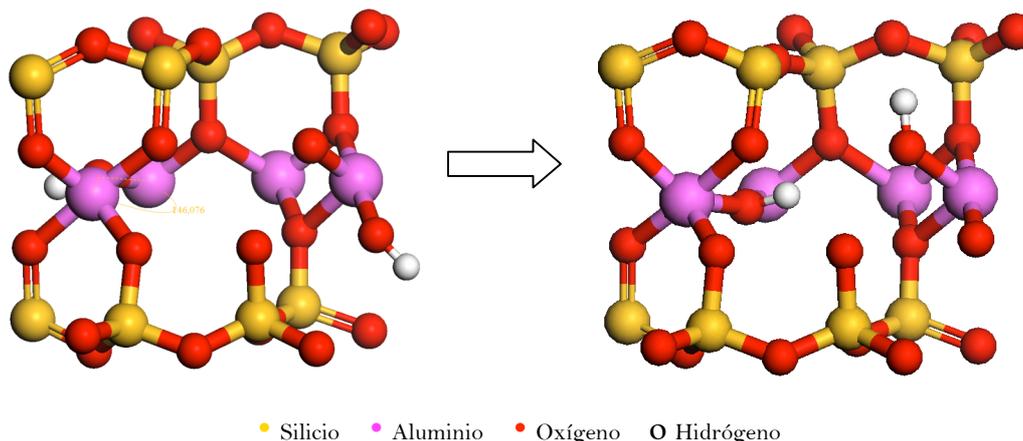


Figura 6.34: Celda unidad del derivado semideshidroxilado *cross* sin agua en el hueco tetraédrico obtenido en la reacción de deshidroxilación de la primera formación de la molécula de agua (a) y el mismo con la posición del grupo O(OH)r intercambiada (b). Vista desde el plano (100).

Con respecto a la deshidroxilación del derivado semideshidroxilado deshidratado *on-site* se obtuvieron las superficies de energía libre que se muestran en la figura 6.35, sobre las que se ha estimado una energía libre de activación de $\Delta F = 30.9$ kcal/mol a 900 K y de $\Delta F = 29.1$ kcal/mol a 1500 K. Estas superficies de energía corresponden a un mecanismo de reacción de formación de la molécula de agua en una sola etapa dada la existencia de dos mínimos (semideshidroxilado deshidratado de partida y producto deshidroxilado con agua en el hueco tetraédrico), unidos por un punto de silla (TS).

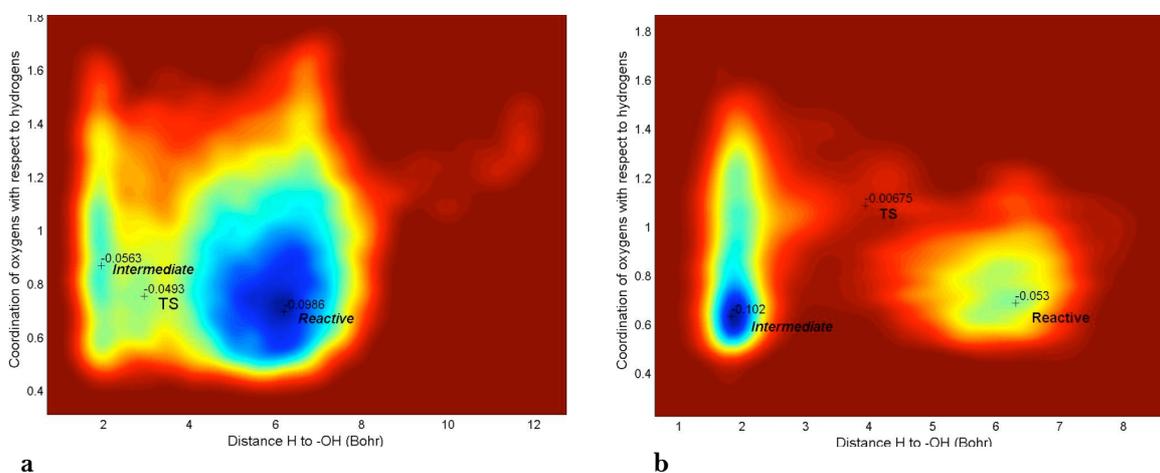


Figura 6.35: Superficie de energía libre FES de la reacción de deshidroxilación del intermedio semideshidroxilado *on-site* a 900 K (a) y a 1500 K (b), empleando D2 y CN3 como variables colectivas. Se indica el valor de la energía de los dos mínimos interconectados por un punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

Las representaciones de la evolución de cada una de las variables colectivas en las simulaciones de las metadinámicas se representan en las figuras 6.36 y 6.37. La formación de la molécula de agua a 900 K tuvo lugar a aproximadamente 1700 pasos de metadinámica (caída brusca de D2 a una distancia de enlace de aproximadamente 2 Bohr). Se añadieron ondas

gaussianas de muy pequeño tamaño para asegurar la consecución del camino de reacción de más baja energía. A 1500 K la reacción se dio a aproximadamente 500 pasos de metadinámica debido a la mayor contribución de la temperatura sobre la cinética de la reacción y al mayor tamaño de las ondas gaussianas añadidas. Cabe destacar que la variación de la variable colectiva CN3 adopta valores ligeramente superiores a cero debido a una mayor fluctuación de la función de rotura-formación de enlace O-H, y al alcanzar el valor de 0.5, acontece la protonación de algún oxígeno apical en la simulación. Así, en caso de protonación de un oxígeno apical, la coordinación del oxígeno apical protonado con respecto a los dos grupos hidroxilo es de 1Oxígeno-apical/2-OH (es decir, 0.5), a diferencia de la reacción de deshidroxilación de formación de la primera molécula de agua donde esta coordinación adoptaba el valor 1Oxígeno-apical/-4OH de la pirofilita (es decir, 0.25) (ver capítulo 4).

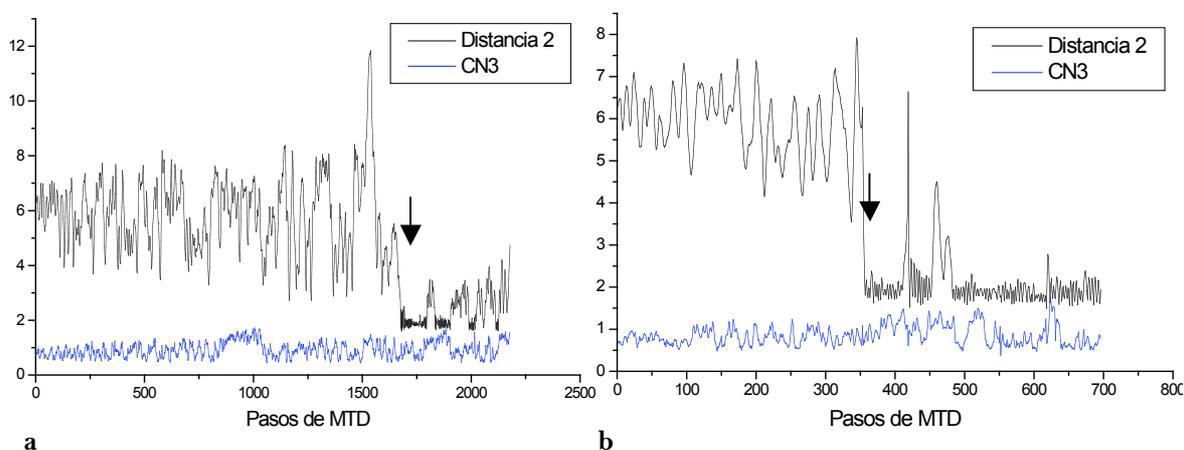


Figura 6.36: Evolución de las variables colectivas D2 y CN3 durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo *on-site* a 900 K (a) y a 1500 K (b). Se denotan protonaciones y desprotonaciones sucesivas en fluctuación de la variable colectiva CN3 que no llevan a la formación de agua. Se señala con una flecha aproximadamente el punto en que la reacción tiene lugar, y que coincide con la variación de la variable colectiva.

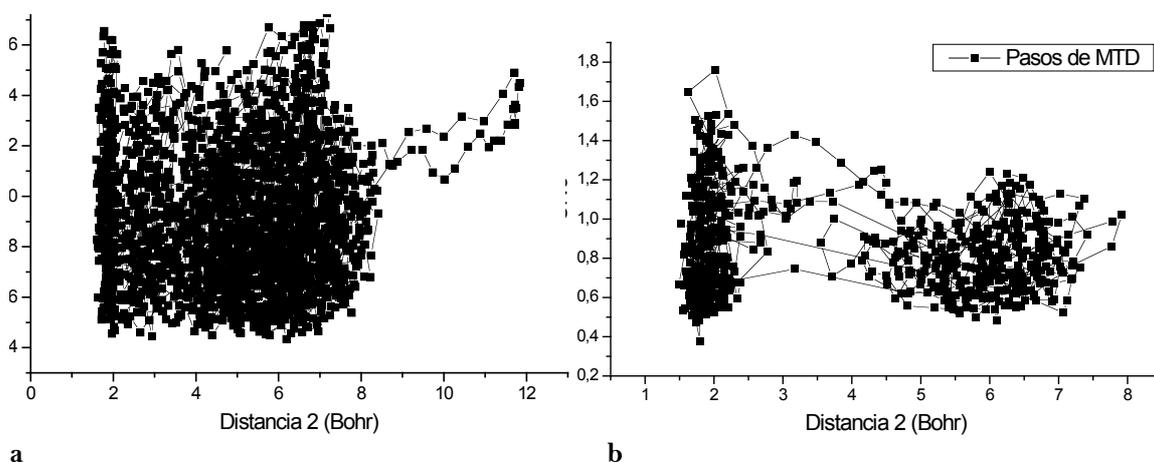


Figura 6.37: Evolución de las variables colectivas D2 y CN3 de distancias durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo *on-site* a 900 K (a) y a 1500 K (b).

La optimización de los puntos críticos a 0 K muestra un camino de reacción compuesto por los dos mínimos conectados por el estado de transición, y que determina una energía de activación a 0 K de 63.6 kcal/mol. Esta barrera energética es muy similar a la obtenida para la formación de la primera molécula de agua (59.7 kcal/mol). Sin embargo, según lo postulado por Guggenheim *et al.* (1987), la deshidroxilación es un proceso que transcurre en un amplio rango de temperatura debido a que conforme progresa la reacción se requiere mayor energía para la formación de sucesivas moléculas de agua. Según estos autores, teniendo en cuenta además que defienden el mecanismo de reacción *on-site*, la mayor demanda de energía se debe a que al perder una molécula de agua, los oxígenos residuales que han perdido el protón quedan sobresaturados de carga negativa. El oxígeno residual compensa su exceso de carga atrayendo a los cationes de aluminio octaédricos. Este exceso de carga genera a su vez una mayor atracción entre los cationes octaédricos de aluminio y los pares de grupo hidroxilo que quedan sin reaccionar (repulsión cationes de aluminio-oxígenos apicales). Como consecuencia, el enlace Al-OH se fortalece y requeriría más energía para ceder el grupo OH en la formación de la nueva molécula de agua. Con objeto de contrastar mejor nuestro resultado con esta suposición, se repitió el cálculo de todos los puntos críticos en una celda unidad con los parámetros de celda experimentales de la estructura completamente deshidroxilada (Lee & Guggenheim 1981)¹⁶. Esto se llevó a cabo porque se consideró que el derivado semideshidroxilado sin agua (deshidratado) es una estructura más próxima al estado deshidroxilado final que al estado inicial de reactivo de la pirofilita. En estas condiciones de cálculo, se encontró una barrera energética a 0 K de 60.3 kcal/mol, es decir, aún más próxima a la barrera de la formación de la primera molécula de agua (Figura 6.38). El producto finalmente formado es el derivado deshidroxilado con agua en el hueco tetraédrico, que es 36.8 kcal/mol más inestable que el reactivo.

Según este resultado, por lo tanto, se afirmó que los requerimientos de energía no son mayores para proseguir la reacción, en contra a lo supuesto por Guggenheim *et al.* (1987), y de acuerdo a lo estipulado por Stackhouse *et al.* (2004) que propone un valor aproximado de 56.2 kcal/mol para la reacción de deshidroxilación global, independientemente de la etapa de reacción y del par de grupos hidroxilo que reaccionen entre sí. Además, estos resultados están de acuerdo con la barrera energética de 60 kcal/mol encontrada experimentalmente en la montmorillonita (Bray & Redfern 2000). El amplio rango de temperatura de la reacción de deshidroxilación, por tanto, debe tener una justificación basada en otros efectos o incluso etapas, como podría ser la posible etapa limitante de la reacción, lo que será examinado con más detalle más adelante.

¹⁶ Todas las optimizaciones anteriores fueron llevadas a cabo a volumen constante y con los parámetros de la celda unidad de la pirofilita (datos experimentales de Wardle & Brindley (1972)).

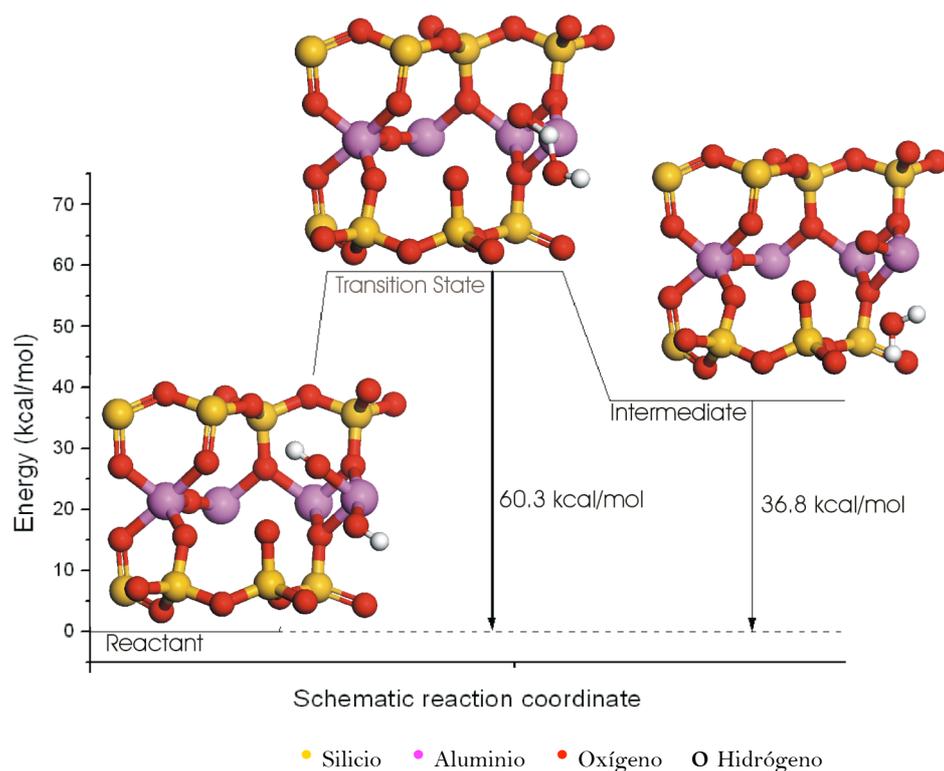


Figura 6.38: Camino de reacción a 0 K de reactivo a producto del mecanismo *on-site* de la segunda formación de la molécula de agua. Celda unidad parámetros de celda de la pirofilita deshidroxilada (Lee & Guggenheim 1981). Vista desde el plano (100).

Por otro lado, en las prolongaciones de la metadinámica en las mismas condiciones de cálculo, se observó a 900 K que la molécula de agua no salía hacia el espacio interlamilar para constituir el estado final deshidroxilado, sino que ocurría la reconversión al estado original, es decir, la reacción de rehidroxilación (Figura 6.39, b→a), o bien la interconversión hacia el intermedio semideshidroxilado *cross* en el hueco contiguo (Figura 6.39, b→c). Esta interconversión transcurre a través de una desprotonación de la molécula de agua formada hacia el oxígeno residual del hueco contiguo.

Sobre las superficies de energía libre FES a 900 K también se puede observar que, además de la formación de agua, se produce la reacción de interconversión (parte derecha de la Figura 6.35a, que se amplía en la Figura 6.40a). Se exploró con más detenimiento esta región de la FES con ondas gaussianas de mayor tamaño para forzar la finalización de este camino de reacción (Figura 6.40b). En condiciones más precisas de cálculo (añadiendo ondas gaussianas de menor tamaño) se ha podido estimar la energía libre de activación de esta interconversión del intermedio que resulta ser de 34.08 kcal/mol. En este sentido, compiten prácticamente entre sí la formación de la segunda molécula de agua en esta etapa de la reacción (Figura 6.39, a→b, $\Delta F = 30.9$ kcal/mol a 900 K) con la interconversión del intermedio (Figura 6.39, a→c, $\Delta F = 34.08$ kcal/mol a 900 K). Esta afirmación ha de ser tomada en cuenta con cautela puesto que es necesario evaluar en este punto la salida de la molécula de agua en el derivado

deshidroxilado. La migración de la molécula de agua hacia el espacio interlaminar y la reacción de rehidroxilación serán discutidas y analizadas más adelante.

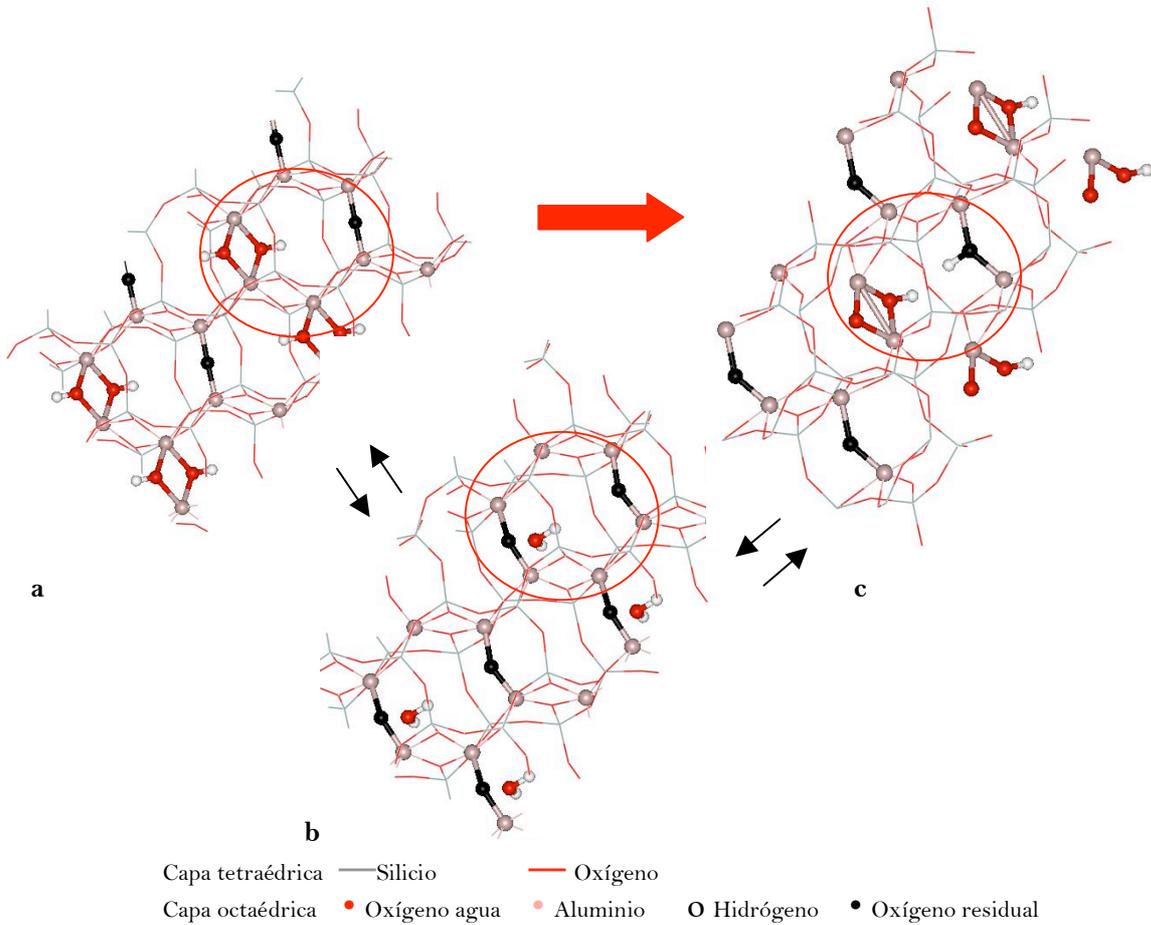
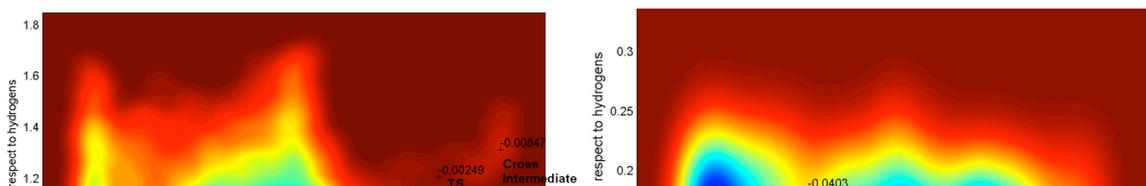


Figura 6.39: Semideshidroxilado *cross* sin agua (supercelda $2 \times 2 \times 1$) (c) reconstituido a partir del semideshidroxilado *on-site* (a). La reconstrucción tiene lugar en la vacante en que se libera la molécula de agua (b) en la reacción de deshidroxilación previa a través de la protonación del oxígeno residual (de la desprotonación de la molécula de agua). Se indican con esferas los átomos que intervienen en la interconversión de intermedios. Vista desde el plano (001).



a **b**
Figura 6.40: Superficie de energía libre FES de la interconversión del intermedio semideshidroxilado *on-site* a *cross* a 900 K, empleando D2 y CN3 como variables colectivas. a) se corresponde con Figura 6.35a y b) con FES obtenida con ondas gaussianas de gran tamaño. Se indica el valor de la energía de los dos mínimos interconectados por un punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

No se logró optimizar el TS a 0 K de este camino de reacción de la interconversión entre estos intermedios debido a que la protonación del oxígeno apical se producía en la celda contigua. No se pudo apreciar por ello el efecto de la temperatura sobre este camino de reacción.

En este camino de reacción, la variable colectiva D2 alcanza un intervalo de distancia de 7-11 Bohr (desde 2 Bohr inicialmente en el intermedio semideshidroxilado con agua) debido a la distancia que recorre el átomo de hidrógeno de la molécula de agua hacia el oxígeno residual del hueco contiguo y con respecto al grupo OH de referencia. La otra variable colectiva CN3 varía desde 0.5 hasta aproximadamente 1.0 (no se detectó variación alguna en la FES de la Figura 6.40b debido a una baja definición de la fluctuación de la distancia interatómica H-Oxígeno apicales (ver ecuación 106, capítulo 3) y a la adición de ondas gaussianas de gran tamaño) en el estado final de protonación del oxígeno residual.¹⁷ La variación de CN3 debería adoptar valores comprendidos entre 0 en el estado inicial hasta 0.5 en un paso intermedio de reacción de protonación de algún oxígeno apical. Sin embargo, estos valores son mayores debido a la constante interacción y proximidad de los hidrógenos de la molécula de agua a los oxígenos apicales cicundantes.

Por otro lado, en la simulación de metadinámica con el mismo diseño de variables colectivas y considerando como estructura de partida el intermedio semideshidroxilado *cross* sin agua (Figura 6.41a), se observó que el intermedio *cross* evolucionaba hacia el intermedio

¹⁷ La protonación del oxígeno residual se contempla en la exploración de la variable colectiva CN3 puesto que este oxígeno residual se incluyó dentro de la definición de la especie de oxígenos apicales.

semideshidroxilado *on-site* (Figura 6.41, a→b→c). En esta interconversión el grupo OHr cede directamente su protón al grupo O(OH)r del hueco contiguo, previa reorientación de OHr hacia el hueco octaédrico (Figura 6.41, a→b).

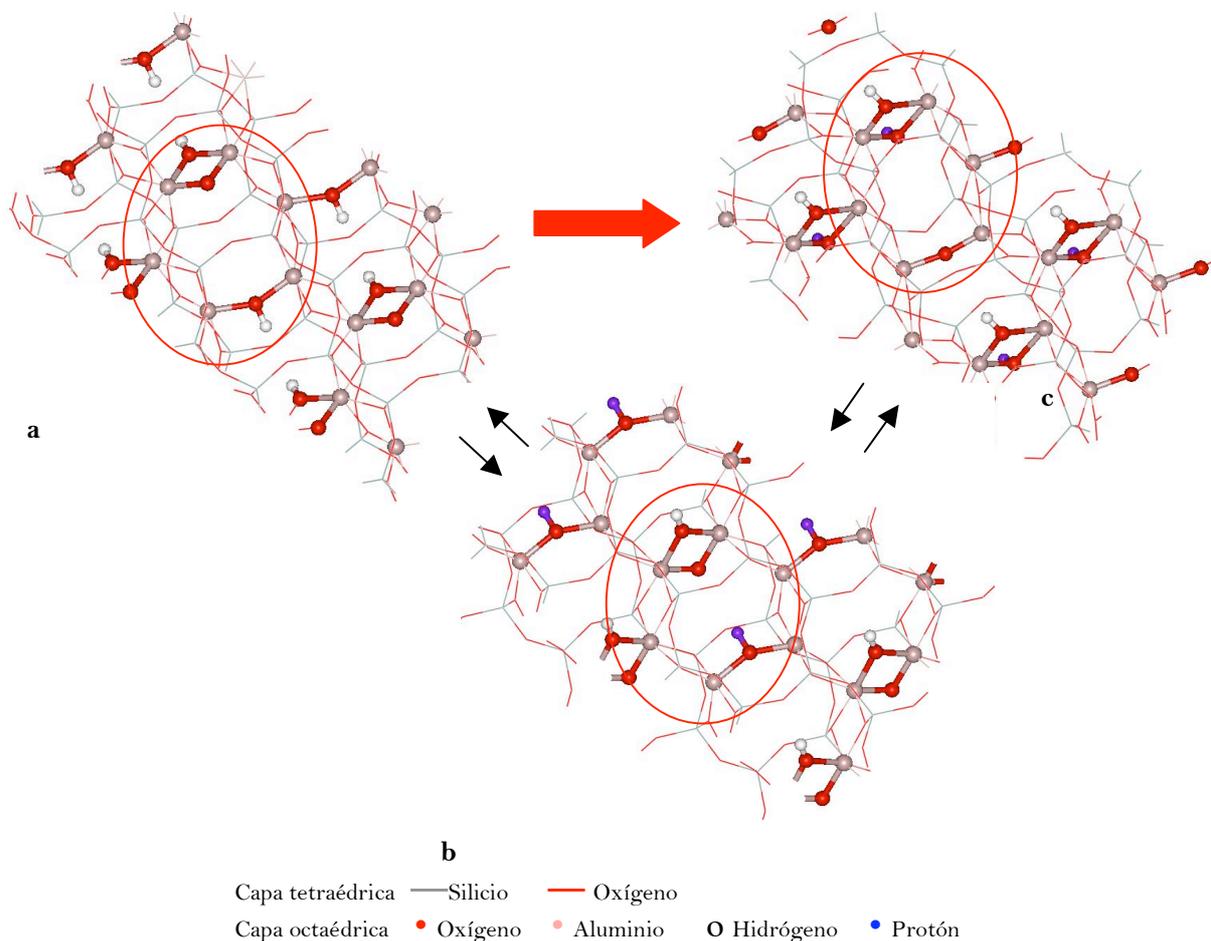


Figura 6.41: Semideshidroxilado *on-site* sin agua (supercelda 2x1x1) (c) reconstituido a partir del semideshidroxilado *cross* (a). La reconstrucción tiene lugar a través de la reorientación del grupo OHr hacia el grupo O(OH)r en la vacante (b). Se indican con esferas de color los átomos que intervienen en la interconversión de los intermedios., y se diferencian con esferas de color azul el protón que se ha desprendido del OHr para anclarse al grupo O(OH)r del hueco contiguo. Vista desde el plano (001).

No se logró la formación de la segunda molécula de agua a partir de este intermedio (reactivo). No obstante, se ha podido estimar de forma aproximada sobre el diagrama de la FES la energía libre de activación de este mecanismo de reacción (Figura 6.42).

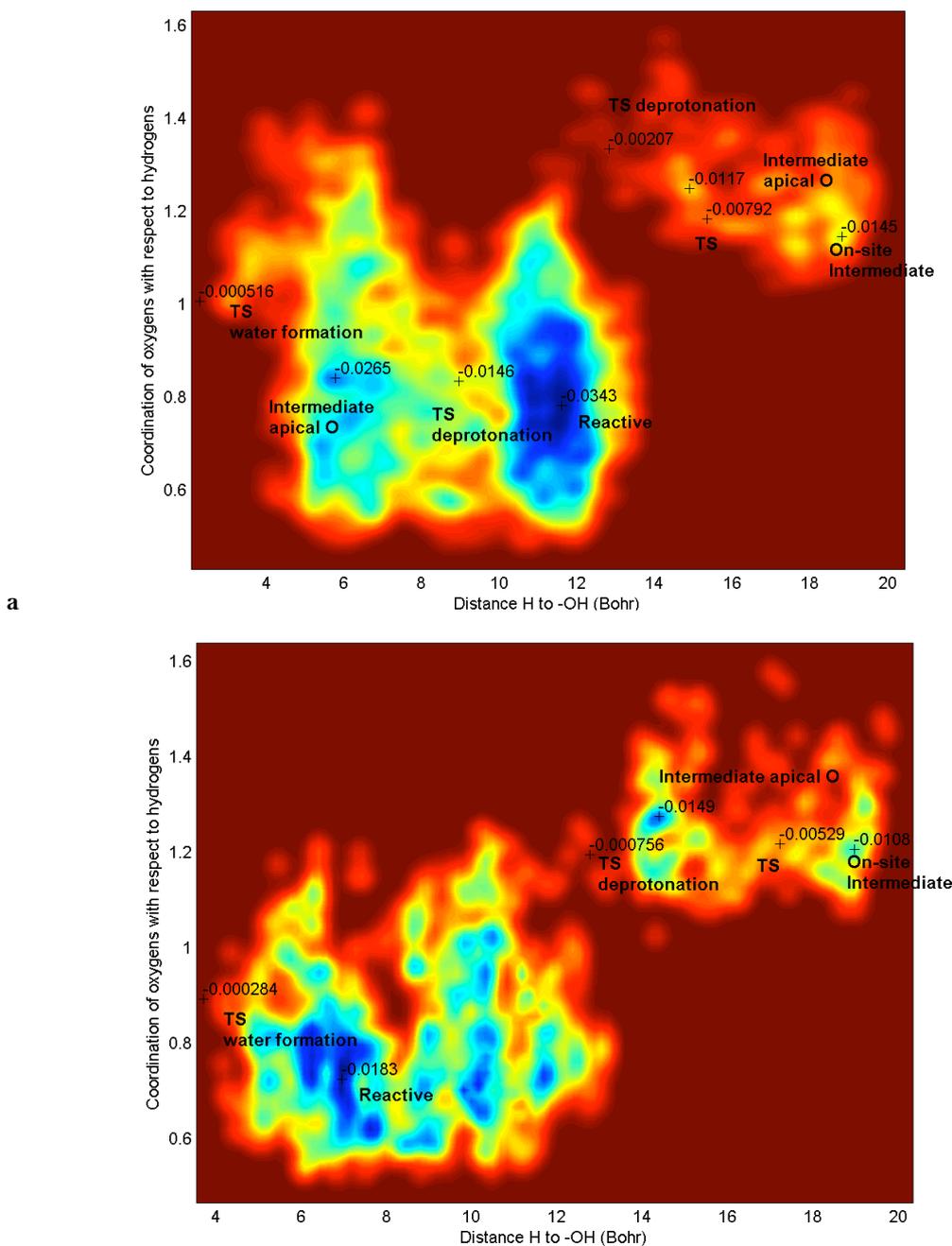


Figura 6.42: Superficie de energía libre FES de la reacción de deshidroxilación del intermedio semideshidroxilado *cross* a 900 K (a) y a 1500 K (b), empleando D1 y CN3 como variables colectivas. Se indica el valor de la energía de mínimos interconectados por puntos de silla. A la derecha de los diagramas transcurre la formación de la molécula de agua (reacción de deshidroxilación directa a través de mecanismo *cross*) y a la izquierda la interconversión al intermedio *on-site* (asistida por oxígenos apicales). Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

Así, la etapa de formación de la segunda molécula de agua a través del mecanismo *cross* requiere una energía libre de activación de aproximadamente 21.2 kcal/mol a 900 K (mecanismo de reacción asistido por oxígenos apicales) y 11.3 kcal/mol a 1500 K (mecanismo de reacción directo), mientras que la interconversión al intermedio semideshidroxilado *on-site*

requiere una energía libre de activación de 20.22 kcal/mol y 11.0 kcal/mol a 900 K y 1500 K, respectivamente. Al igual que ocurre en el mecanismo *on-site*, la reacción de formación de la molécula de agua y la reacción de interconversión del intermedio, son competitivas entre sí.

Las representaciones de la evolución de cada una de las variables colectivas en las simulaciones de metadinámica se muestran en las figuras 6.43 y 6.44. A 900 K. Como ya se ha mencionado, la formación de la molécula de agua a través del mecanismo *cross* no se alcanzó completamente pese a la protonación de un oxígeno apical (aproximadamente 1100 pasos de simulación), pero tras prolongar la simulación, tuvo lugar la interconversión al intermedio *on-site*, asistido por oxígeno apicales (aproximadamente 1400 pasos) (Figura 6.43a). A 1500 K se ha detectado el estado de transición del mecanismo directo *cross* de formación de agua (aproximadamente 550 pasos). Sin embargo, no se ha conseguido detectar el producto de este mecanismo de reacción, puesto que al continuar la simulación se generaba nuevamente el intermedio *on-site* (aproximadamente 750 pasos), a través de un mecanismo de reacción asistido por oxígenos apicales (Figura 6.43b, se indica con flecha sobre CN3 el lugar de la protonación).

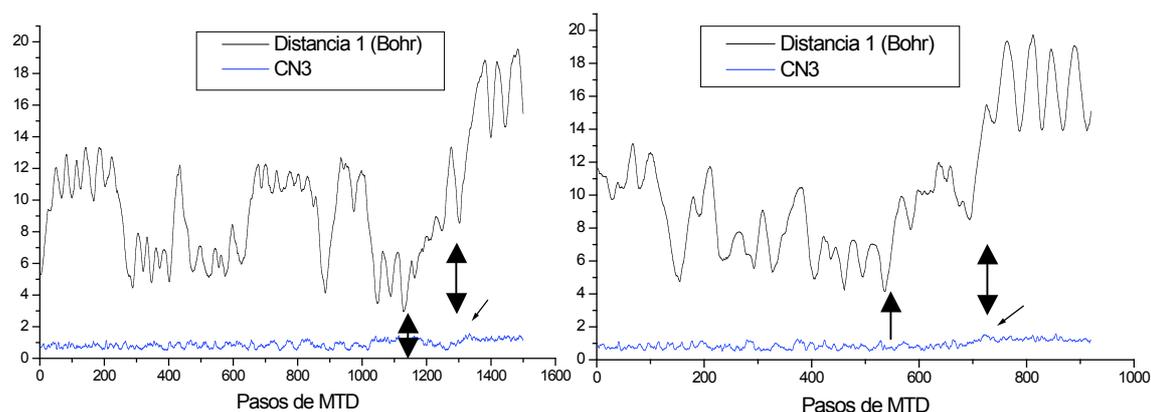


Figura 6.43: Evolución de las variables colectivas D1 y CN3 durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo *cross* a 900 K (a) y a 1500 K (b). Se indican con flechas de color negro las protonaciones y desprotonaciones sucesivas en la fluctuación de CN3, y las variaciones de D1 que llevan a la formación de la molécula de agua (en primer lugar) y a la interconversión del intermedio *on-site*, tras prolongar la simulación de metadinámica.

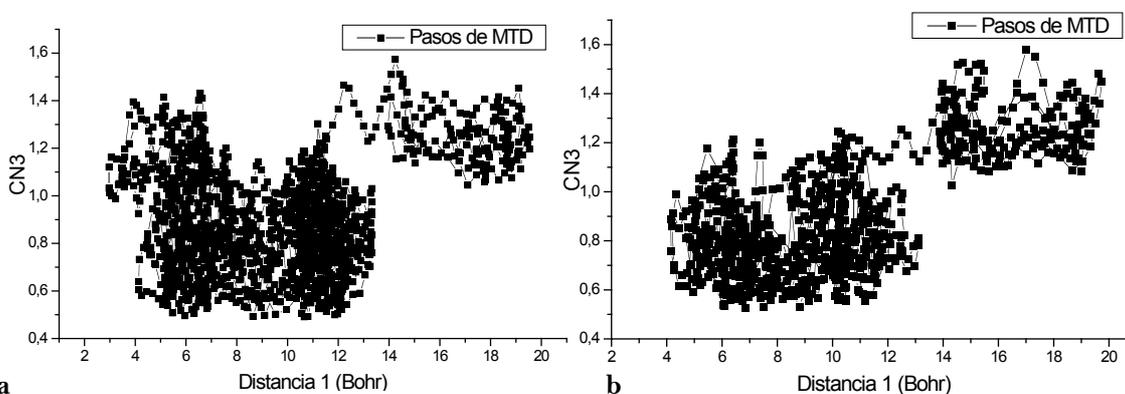


Figura 6.44: Evolución de las variables colectivas D1 y CN3 de distancias durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo *cross* a 900 K (a) y a 1500 K (b).

En comparación, la interconversión *on-site* a *cross* es energéticamente más desfavorable a alta temperatura ($\Delta F = 34.08$ kcal/mol a 900 K) que la interconversión *cross* a *on-site* ($\Delta F = 20.22$ kcal/mol a 900 K) (Tabla 6.20). Además, dada la mayor estabilidad del intermedio semideshidroxilado *on-site* deshidratado (41.2 kcal/mol), se concluye que esta interconversión puede tener lugar para que persista la existencia de este intermedio de reacción. Sin embargo a alta temperatura, es más favorable la reacción de formación de la segunda molécula de agua a través del mecanismo *cross* ($\Delta F = 11.3$ kcal/mol a 1500 K) que a través del mecanismo *on-site* ($\Delta F = 29.0$ kcal/mol a 1500 K). Además, como ya se ha señalado, la propia inestabilidad del intermedio *cross* favorece su desintegración hacia el producto final completamente deshidroxilado. Por lo tanto, esto parece indicar que la interconversión de intermedios *cross* a *on-site* se da durante la reacción de deshidroxilación pero que, a pesar de ello, impera la reacción de formación de sucesivas moléculas de agua a través del mecanismo *cross*.

Tabla 6.20: Energía libre de activación de la segunda formación de la molécula de agua en la reacción de deshidroxilación para el diseño de variables colectivas (CV) y mecanismos (*on-site* y *cross*).

| <i>Reacción</i> | <i>CV</i> | <i>On-Site</i> | | <i>Cross</i> | |
|--|-----------|----------------|--------|--------------|--------|
| | | 900 K | 1500 K | 900 K | 1500 K |
| Segundo paso de la reacción de deshidroxilación: | D1, CN3 | | | | |
| Formación de agua | D1, CN3 | 30.9 | 29.0 | 21.2* | 11.3 |
| Interconversión de intermedios | | 34.08 | - | 20.22 | 11.0 |

* mecanismo de reacción asistido por oxígenos apicales.

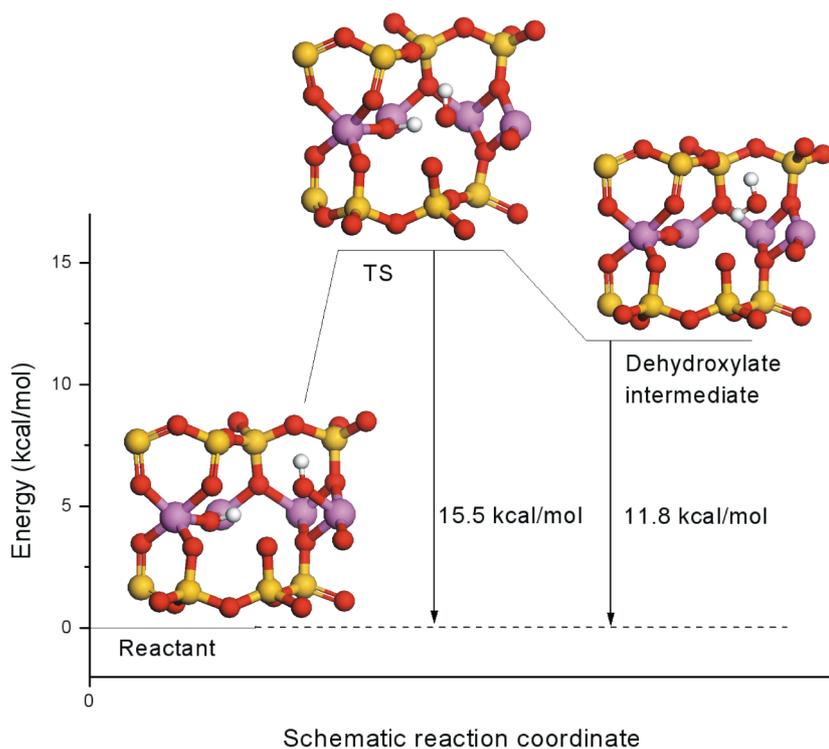
Se observaron en las simulaciones varias protonaciones y desprotonaciones de los oxígenos apicales, fácilmente localizables en las FES. Como ya se ha mencionado, algunas de estas protonaciones-desprotonaciones casi llegaron a completar la formación de esta segunda molécula de agua a través del mecanismo *cross*. Así, se seleccionaron los fragmentos de las trayectorias más próximas a este mecanismo de reacción. La optimización de estos puntos críticos ha permitido obtener los caminos de reacción a 0 K de la deshidroxilación del derivado semideshidroxilado deshidratado *cross* directo (Figura 6.45a) y del mecanismo *cross* asistida por oxígenos apicales (Figura 6.45b). Así, se ha estimado una barrera energética a 0 K para la formación de la segunda molécula de agua a través del mecanismo *cross* directo de 15.5 kcal/mol, y a través del mecanismo *cross* asistido por oxígenos apicales una barrera de 14.9 kcal/mol de protonación del oxígeno apical, y además una barrera adicional de 14.7 kcal/mol de desprotonación del intermedio para formar la molécula de agua, siendo la barrera energética necesaria para obtener el producto deshidroxilado de 29.9 kcal/mol. En este último mecanismo de reacción, la desprotonación del oxígeno apical hacia el estado inicial requiere 0.5 kcal/mol, es decir, es prácticamente espontánea. Este intermedio de reacción de oxígeno apical protonado es 15.2 kcal/mol más inestable que el reactivo (derivado semideshidroxilado *cross* deshidratado). Por tanto, este intermedio condiciona el progreso de la reacción hacia la

formación de la molécula de agua puesto que la desprotonación hacia el reactivo se encuentra más facilitada, con una energía libre de activación de 21.2 kcal/mol a 900 K. La variación de la entropía (ΔS) es positiva, ya que ΔE a 0 K es 29.9 kcal/mol. Lo mismo ocurre en el mecanismo *cross* donde la energía libre de activación llega a ser 11.3 kcal/mol a 1500 K, respecto a la energía de activación a 0 K de 15.5 kcal/mol. En definitiva, ambos mecanismos de reacción *cross* son viables a alta temperatura, aunque el mecanismo *cross* directo se debe producir más fácilmente. No obstante, en este punto hay que tener en cuenta que la interconversión al intermedio *on-site* puede darse con la misma probabilidad y afectar a la cinética de la reacción.

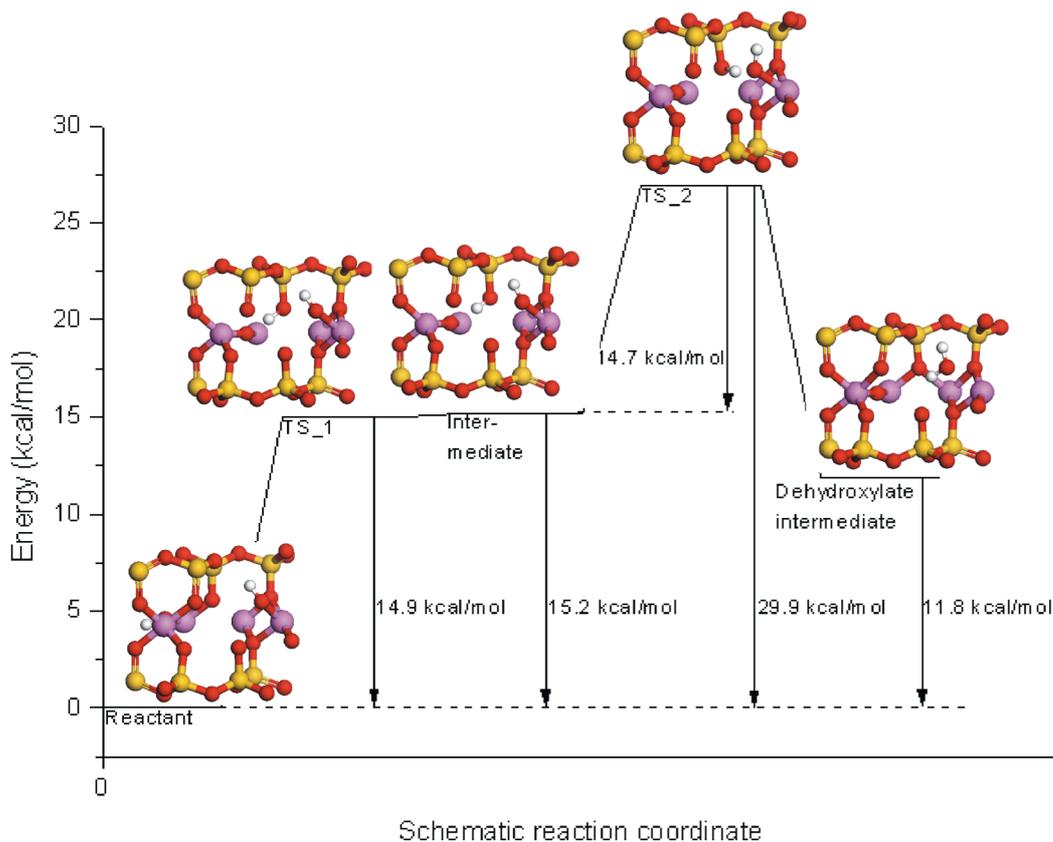
Por tanto, en esta etapa de formación de la segunda molécula de agua en la reacción de deshidroxilación, se puede constatar que a 0 K el mecanismo de deshidroxilación *cross* (15.5 kcal/mol) es mucho más favorable que el mecanismo *on-site* (60.3 kcal/mol), y que incluso predomina sobre el mecanismo *cross* asistido por oxígenos apicales (29.9 kcal/mol). La contribución de la variación de la entropía (ΔS) sobre las cinéticas de reacción de estos mecanismos es más patente en el mecanismo *on-site* ($\Delta F =$ a 30.9 kcal/mol a 900 K), pero no es suficiente como para favorecer este mecanismo de reacción a alta temperatura. Se pudo por lo tanto afirmar que a alta temperatura se encuentra más favorecido el mecanismo *cross* ($\Delta F =$ 11.3 kcal/mol a 1500 K en el mecanismo *cross* directo).

Cabe destacar que los derivados deshidroxilados con agua resultantes de la deshidroxilación de ambos intermedios previamente deshidratados, coinciden. Sin embargo, este producto de la reacción es 28.1 kcal/mol más inestable que el reactivo en el mecanismo *on-site*, y 14.6 kcal/mol más inestable que el reactivo en el mecanismo *cross*. Esta diferencia en la estabilidad radica en que el reactivo de derivado semideshidroxilado deshidratado *on-site* es 41.2 kcal/mol más estable que el derivado semideshidratado *cross*. Esta superior estabilidad es aún más notable a la que existe entre el semiderivado deshidroxilado con agua *on-site* respecto al semiderivado *cross* de 9.2 kcal/mol. Esto es indicativo de que la propia inestabilidad de los intermedios de reacción que se van generando, propician la desintegración de los mismos y el progreso de la reacción a través del mecanismo *cross*, fundamentalmente.

Se resumen en la tabla 6.21, a modo comparativo, las energías de los mínimos obtenidos en las optimizaciones de los puntos críticos a 0 K de estos mecanismos de reacción.



a



b

● Silicio ● Aluminio ● Oxígeno ○ Hidrógeno

Figura 6.45: Camino de reacción a 0 K de reactivo a producto del mecanismos *cross de la segunda formación de la molécula de agua*, mecanismo directo (a) y en dos pasos asistido por oxígenos apicales (b). Vista desde el plano (100).

Tabla 6.21: Energías de optimización y diferencias de energía a 0 K (ΔE en kcal/mol) entre reactivo, intermedios y estados de transición de la reacción de deshidroxilación.

| Estructuras | Energía (u. a.) | ΔE (kcal/mol) |
|---|-----------------|--|
| 1) Pirofilita | - 426.91185395 | |
| INTERMEDIOS | | |
| 2) Semideshidroxilado <i>on-site</i> con agua | - 426.85029457 | (2-1) 38.6 |
| 3) Semideshidroxilado <i>on-site</i> sin agua | - 409.73975733 | |
| 4) Semideshidroxilado <i>cross</i> con agua | - 426.83568249 | (4-1) 47.8 (4-2) 9.2 |
| 5) Semideshidroxilado <i>cross</i> sin agua | - 409.69489083 | (5-3) 41.2 |
| 6) Deshidroxilado con agua | - 409.67159260 | (6-3) 28.1 (6-5) 14.6 |
| 7) Deshidroxilado con agua * | - 409.68878177 | |
| 8) Deshidroxilado sin agua * | - 392.58526724 | |
| 9) Intermedio protonado de oxígeno apical del mecanismo <i>on-site</i> | - 426.80158106 | (9-1) 69.2 (9-2) 30.6 |
| 10) Intermedio protonado de oxígeno apical del mecanismo <i>cross</i> | - 426.84643473 | (10-1) 41.0 (9-10) 28.1 (4-10) 6.7 (10-2) 2.4 |
| 11) Semideshidroxilado <i>on-site</i> sin agua * | - 409.74739102 | (7-11) 36.8 |
| 12) agua * | - 17.14341802 | |
| 13) Intermedio protonado de oxígeno apical del mecanismo <i>cross</i> para la segunda formación de agua | - 409.67067460 | (13-5) 15.2 |
| ESTADOS DE TRANSICIÓN (TS) | | |
| 14) Mecanismo <i>on-site</i> | - 426.81665432 | (14-1) 59.7 |
| 15) Mecanismo <i>cross</i> | - 426.81807349 | (15-1) 58.8 |
| 16) Segundo paso (etapa) del mecanismo <i>on-site</i> | - 409.63842827 | (16-3) 63.6 |
| 17) Segundo paso del mecanismo <i>on-site</i> * | - 409.65134004 | (17-11) 60.3 |
| 18) Segundo paso del mecanismo <i>cross</i> directo | - 409.67015609 | (18-5) 15.5 |
| 19) <i>On-site</i> con oxígeno apical I | - 426.78783380 | (19-1) 77.8 |
| 20) <i>On-site</i> con oxígeno apical II | - 426.79186241 | (20-1) 75.3 |
| 21) <i>Cross</i> con oxígeno apical I | - 426.84536236 | (21-1) 41.7 |
| 22) <i>Cross</i> con oxígeno apical II | - 426.80629564 | (22-1) 66.2 |
| 23) Segundo paso <i>cross</i> con oxígeno apical I | - 409.66577207 | (23-5) 14.9 |
| 24) Segundo paso <i>cross</i> con oxígeno apical II | - 409.67061868 | (24-5) 29.9 (24-13) 14.7 |

* parámetros de celda experimentales de la pirofilita deshidroxilada (Lee & Guggenheim 1981)
 I protonación del oxígeno apical, II desprotonación para formar la molécula de agua

Finalmente, en base a los resultados obtenidos, se puede aseverar que para que prosiga la reacción de deshidroxilación, es necesario que previamente se pierda la molécula de agua que se ha formado inicialmente, según la siguiente reacción:



Así, la energía para la salida de la molécula de agua viene dada por $\Delta E = (E(\text{intermedio deshidratado}) + E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{intermedio deshidroxilado con agua}))$. Esta energía es de - 20.6 kcal/mol para la salida de agua desde el intermedio semideshidroxilado *on-site*. Este valor indica que se trata de un proceso exotérmico y está de acuerdo con el previamente calculado por Sainz-Díaz *et al.* (2004). En cambio, para deshidratar el intermedio semideshidroxilado *cross*, la energía necesaria es de - 1.65 kcal/mol, siendo también exotérmico. Este aspecto será analizado con más detalle en el siguiente apartado.

6.2.3. Migración de la molécula de agua.

Finalmente, la última etapa de la reacción de deshidroxilación es la migración de la molécula de agua desde el hueco tetraédrico hacia el espacio interlaminar, y por difusión hacia fuera. Se distingue en este apartado entre migración de la molécula de agua a partir del intermedio semideshidroxilado *on-site* y *cross* con agua, y migración de la molécula de agua a partir del derivado deshidroxilado con agua.

6.2.3.1. Mecanismos de reacción y energética

Se empleó el mismo diseño de variables colectivas de distancias ($D5^{18}$ y $D6^{19}$) para la exploración del mecanismo y energética de la migración de la molécula de agua hacia el espacio interlaminar. Se distingue entre reacción de migración del agua desde cada uno de los intermedios con agua en el hueco tetraédrico.

Reacción de migración de la molécula de agua desde el intermedio semideshidroxilado on-site

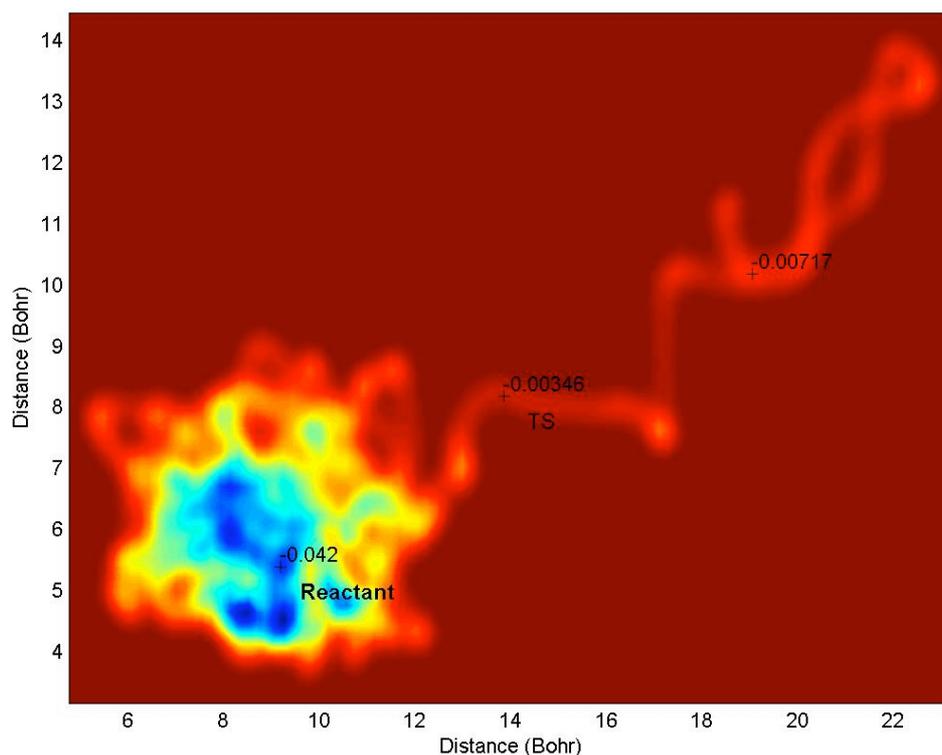
En esta reacción de migración de la molécula de agua se ha estimado sobre la FES una energía libre de activación (Figura 6.46) de 24.2 kcal/mol a 900 K, y de 13.8 kcal/mol a 1500 K. Esta superficie de energía consta de dos mínimos conectados entre sí por medio de un punto de silla amplio y plano, que atañe al movimiento molecular del agua.

La evolución de las variables colectivas se representa en la figura 6.47 y 6.48. Según esta evolución gráfica, la salida del agua se alcanzó tras aproximadamente 1100 pasos de simulación a 900 K, y tras aproximadamente 400 pasos a 1500 K. A 1500 K la reacción se alcanzó en un tiempo de simulación corto debido a la adición de ondas gaussianas de gran tamaño, lo que a su vez restó precisión en la estimación de la energía libre de activación.

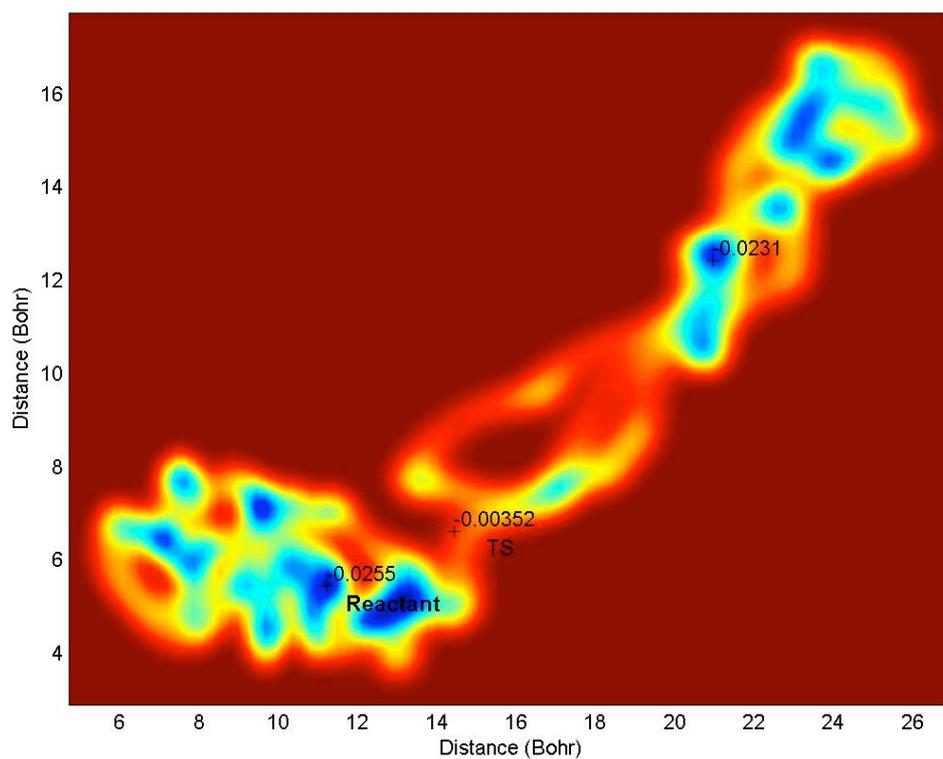
A partir de los fragmentos de trayectorias se optimizaron los puntos críticos de este camino de reacción de la migración del agua a 0 K (Figura 6.49). La barrera energética a 0 K que se ha calculado a través de este procedimiento es de 29.15 kcal/mol. En el espacio interlaminar la molécula de agua difunde hacia fuera de la estructura laminar, sin embargo, no ha sido posible localizar los puntos críticos de este camino de reacción de difusión del agua, debido a la dificultad en la asignación de los posibles estados de transición sobre la superficie de energía libre, que como ya se ha indicado, se caracteriza por un punto de silla amplio y plano.

¹⁸ $D5$ = Distancia del oxígeno de la molécula de agua en el hueco tetraédrico a uno de los oxígenos basales de la capa tetraédrica superior.

¹⁹ $D6$ = Distancia del oxígeno de la molécula de agua en el hueco tetraédrico a uno de los oxígenos basales de la capa tetraédrica inferior.

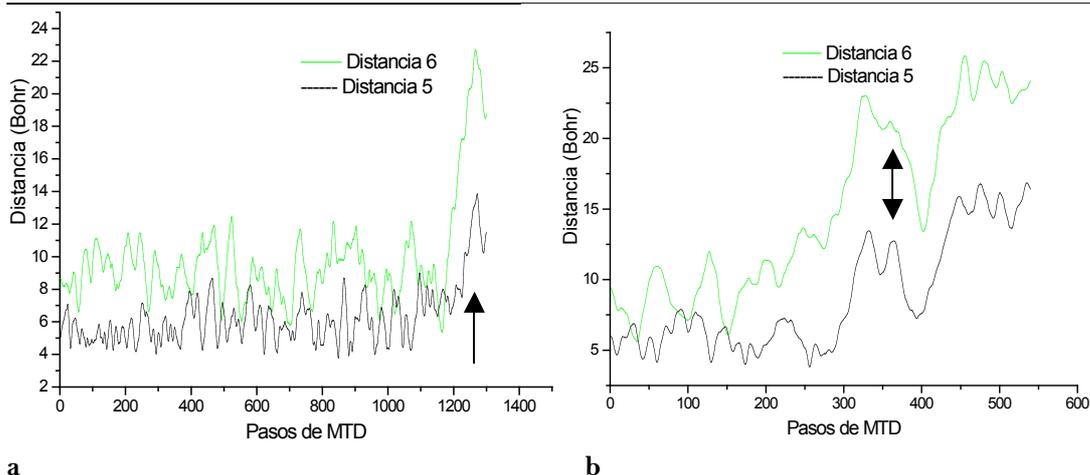


a

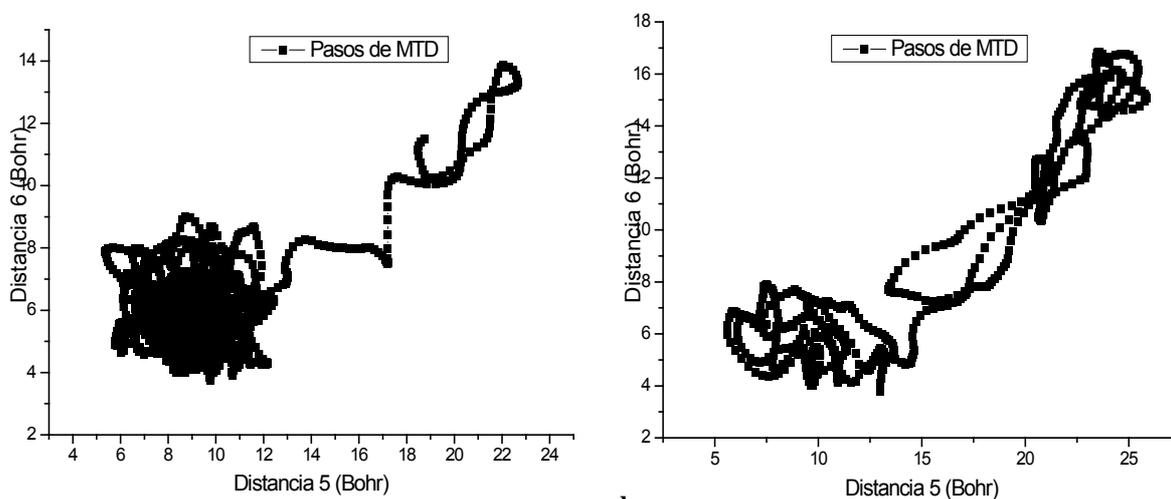


b

Figura 6.46: Superficie de energía libre FES de la migración del agua a partir del intermedio semideshidroxilado *on-site* a 900 K (a) y a 1500 K (b), empleando distancias como variables colectivas. Se indica el valor de la energía de mínimos interconectados por puntos de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).



a **b**
Figura 6.47: Evolución de las variables colectivas D5 (línea negra) y D6 (línea verde) durante la metadinámica (MTD) de la reacción de migración del agua (se indica con una flecha de color negro la reacción) desde el intermedio semideshidroxilado *on-site* a 900 K (a) y a 1500 K (b).



a **b**
Figura 6.48: Evolución de las variables colectivas D5 y D6 durante la simulación de metadinámica en la migración del agua desde el intermedio *on-site* a 900 K (a) y 1500 K (b).

La salida del agua a la interlámina lleva a dos mínimos con la molécula de agua en la interlámina en dos disposiciones: una sobre el hueco tetraédrico (28.1 kcal/mol más inestable que el reactivo), y otra sobre el borde del anillo ditrigonal tetraédrico (22.4 kcal/mol más inestable que el reactivo, ver Figura 6.49)

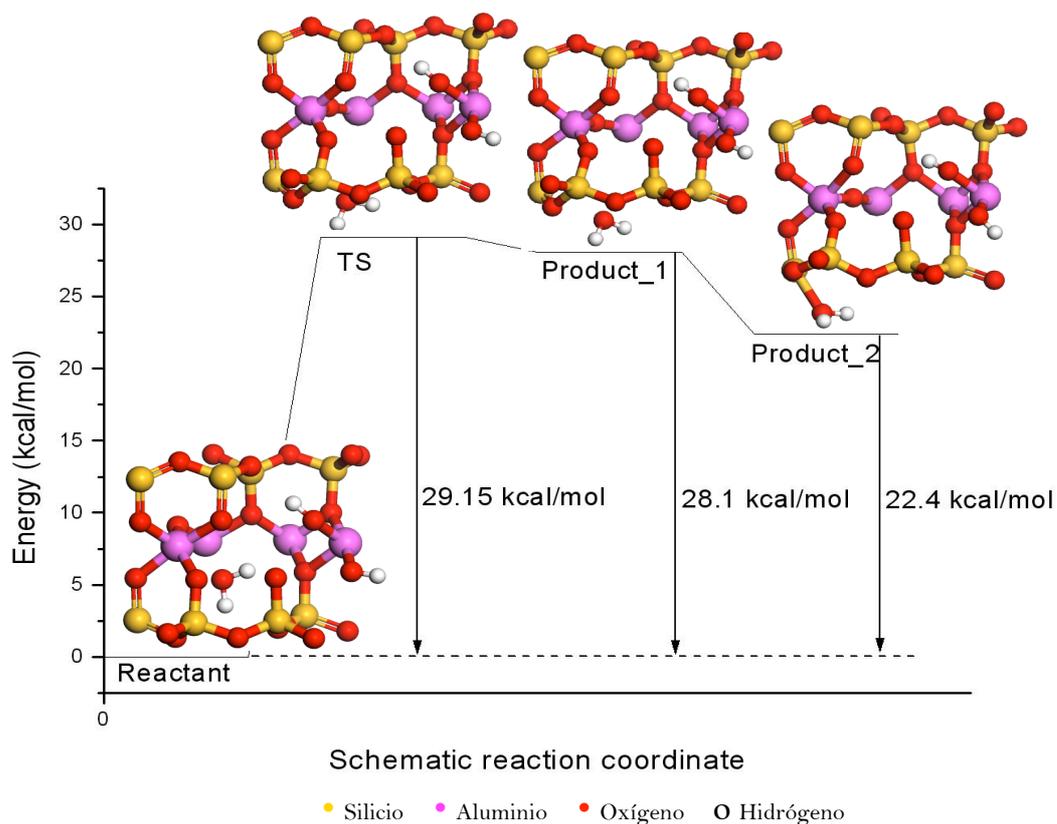


Figura 6.49: Camino de reacción de la migración del agua a 0 K a partir del intermedio semideshidroxilado *on-site*. Vista desde el plano (100).

Reacción de migración de la molécula de agua desde el intermedio semideshidroxilado cross

Por medio del mismo diseño de variables colectivas de distancias (D_5 y D_6), se exploró la reacción de migración del agua desde este semideshidroxilado, y se estimó sobre la FES la energía libre de activación de esta reacción (Figura 6.50). Fue necesario añadir ondas gaussianas de gran tamaño para forzar la salida del agua del hueco tetraédrico, pues mediante la adición de ondas de baja altura no se consiguió rebasar el mínimo. También se recurrió a la adición de ondas gaussianas con una mayor frecuencia (controlando el calentamiento del sistema), dándose la reacción de salida del agua al cabo de aproximadamente 150 pasos de simulación (Figura 6.51). Sobre la FES finalmente obtenida se estimó una energía libre de activación de 18.7 kcal/mol a 900 K, pero dadas las condiciones de simulación empleadas, este valor de la energía libre debe ser poco preciso y ha de ser tomado con cautela, si bien, es similar al obtenido de energía libre de activación de la migración del agua desde el intermedio semideshidroxilado *on-site* (24.2 kcal/mol a 900 K). Seguidamente, la molécula de agua difunde a lo largo del espacio interlamina hacia fuera con una energía libre de activación de 9.2 kcal/mol a esta misma temperatura (900 K) Según este resultado, la difusión del agua como etapa final de la reacción, demanda poca energía a alta temperatura. No se ha minimizado el

estado de transición a 0 K de la migración del agua puesto que no se ha conseguido localizar su estructura sobre la FES (el punto de silla abarcaba un gran número de trayectorias).

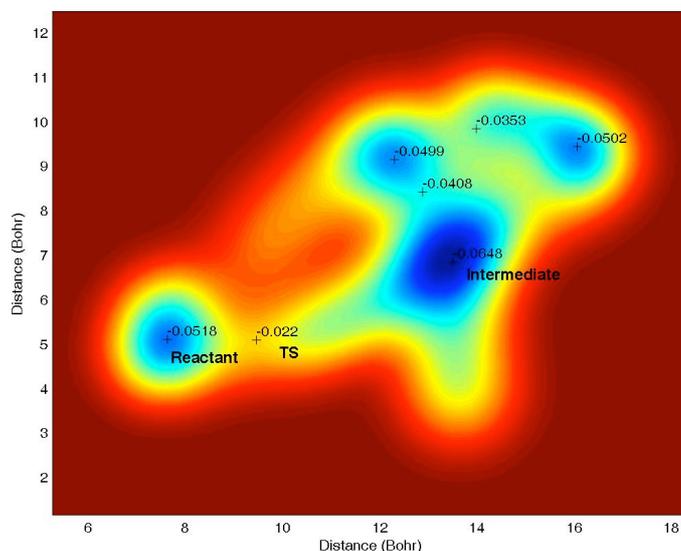


Figura 6.50: Superficie de energía libre FES de la migración del agua a partir del intermedio semideshidroxilado *cross* a 900 K, empleando distancias como variables colectivas (D4 y D6). Se indica el valor de la energía de los mínimos interconectados por puntos de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

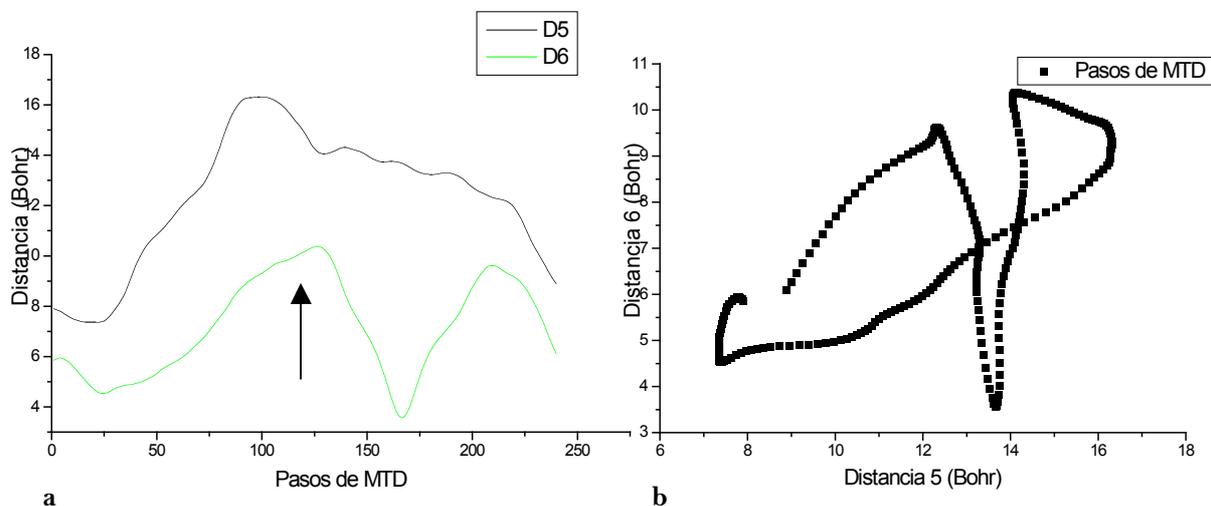


Figura 6.51: Evolución de las variables colectivas D5 y D6 (a y b) en la simulación de metadinámica (MTD) a 900 K de la migración del agua desde el intermedio semideshidroxilado *cross*. Se indica con una flecha negra el comienzo de la reacción de migración del agua.

Reacción de migración de la molécula de agua desde el derivado deshidroxilado con agua

En el caso del derivado deshidroxilado con agua, la energía libre de activación de la salida del agua hacia el espacio interlaminar, estimada sobre la superficie de energía libre (Figura 6.52), es de 15.2 kcal/mol a 900 K (tras aproximadamente 400 pasos de simulación) y de 15.5 kcal/mol a 1500 K (tras aproximadamente 200 pasos). En este intermedio también se añadieron ondas gaussianas de gran tamaño para lograr la salida del agua (Figura 6.53 y 6.54), lo que a su vez determinó una menor precisión en la estimación de la energía libre. No obstante, sobre la FES se ha medido también la energía libre de activación correspondiente a la difusión de la molécula de agua a lo largo del espacio interlaminar que resulta ser de 11.7 kcal/mol a 900 K, es decir, es similar a la difusión de la molécula de agua en el intermedio semideshidroxilado *cross* (9.2 kcal/mol a 900 K). En este caso tampoco se ha conseguido minimizar la estructura del TS de migración del agua a 0 K (el punto de silla es muy amplio).

En la tabla 6.22 se resumen las energías libres de activación de la migración del agua a partir de cada uno de los intermedios.

Tabla 6.22: Estimación de la energía libre de activación a 900 K y a 1500 K en kcal/mol (a partir de la FES obtenidas mediante metadinámica y variables colectivas de distancias) para la migración de la molécula de agua a partir de cada uno de los intermedios considerados.

| Reactant | 900 K | 1500 K |
|-----------------------------------|----------------------|--------|
| Semideshidroxilado <i>on-site</i> | 24.2 | 13.8 |
| Semideshidroxilado <i>cross</i> | 18.7 (9.2 difusión) | - |
| Derivado deshidroxilado con agua | 15.2 (11.7 difusión) | 15.5 |

En general, estos valores de energía libre a las temperaturas de 900 K y de 1500 K son próximos entre sí (15-20 kcal/mol). Teniendo en cuenta que la variación de la entropía (ΔS) será similar a la de la migración del agua desde el semiderivado *on-site* (29.15 kcal/mol a 0 K), se puede confirmar que estos resultados concuerdan con la barrera energética propuesta de forma aproximada por Stackhouse *et al.* (2004) de 58.5 kcal/mol (deshidroxilación total; la expulsión completa del agua a la interlámina requiere según estos autores 12.2 kcal/mol aproximadamente).

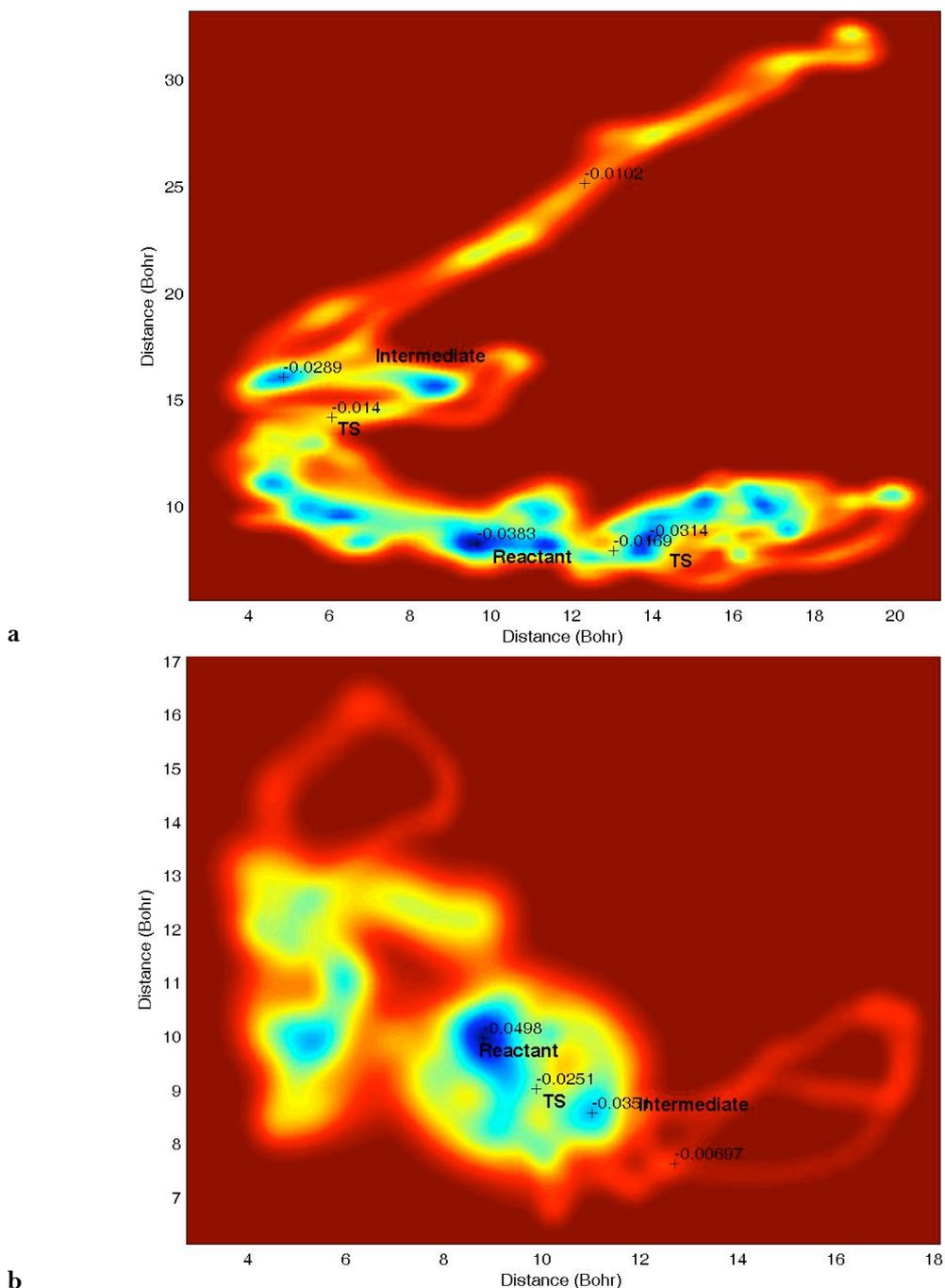
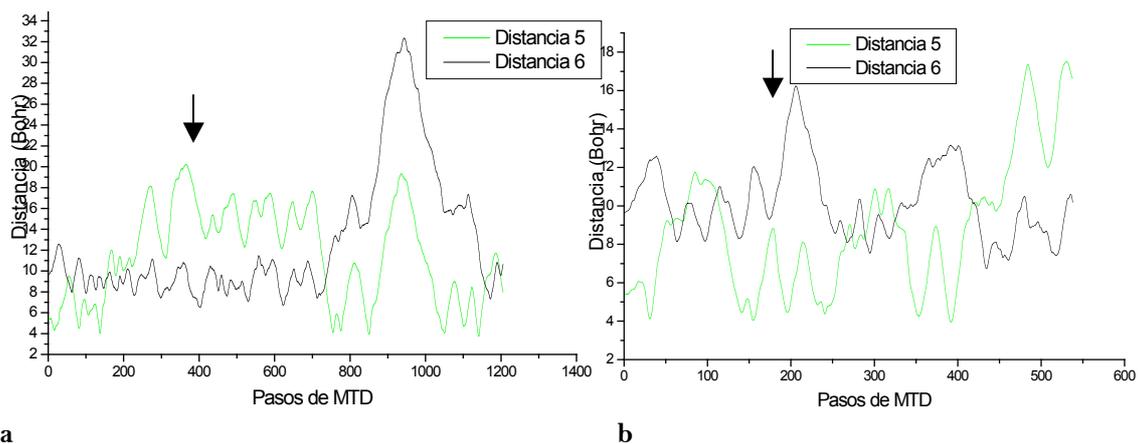
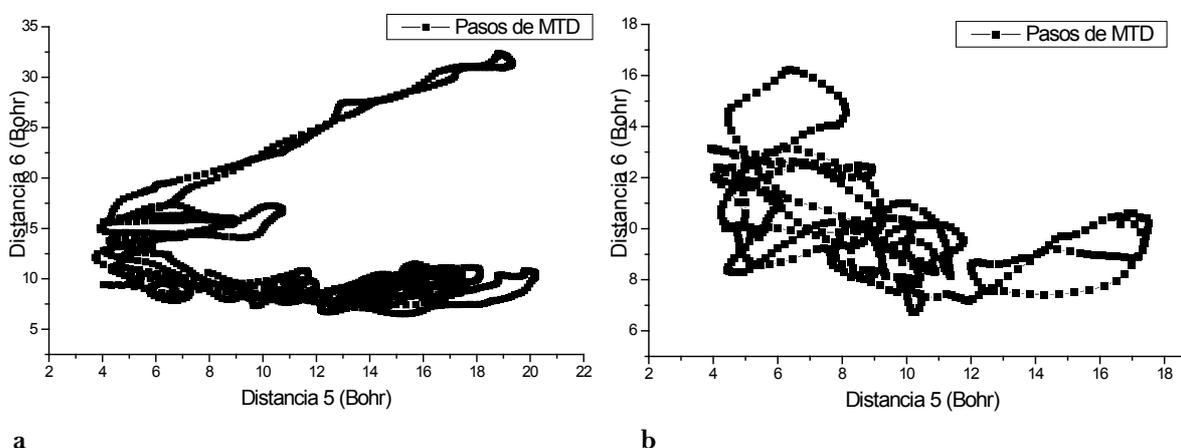


Figura 6.52: Superficie de energía libre de la FES de la migración del agua a partir del derivado deshidroxilado *con agua* a 900 K (a) y a 1500 K (b), empleando distancias como variables colectivas. Se indica el valor de la energía de los mínimos interconectados por puntos de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).



a **b**
Figura 6.53: Evolución de las variables colectivas D5 y D6 durante la simulación de metadinámica (MTD) de la reacción de migración del agua (se indica con una flecha de color negro) desde el derivado deshidroxilado con agua a 900 K (a) y a 1500 K (b).



a **b**
Figura 6.54: Evolución de las variables colectivas D5 y D6 durante la simulación de metadinámica en la migración del agua desde el derivado deshidroxilado con agua a 900 K (a) y 1500 K (b).

Igualmente se exponen en la tabla 6.23 las energías y diferencias de energía entre los intermedios de partida y los puntos críticos minimizados (correspondientes a la migración del agua desde el intermedio semideshidroxilado *on-site* a partir de la selección de las trayectorias dadas en las simulaciones).

En este punto, no se pueden establecer comparaciones energéticas con los resultados obtenidos en el apartado del modelo de cluster puesto que los mínimos de este modelo de cluster corresponden a la estructura completamente deshidroxilada con y sin agua en la interlámina (no existe otro par de octaedros sin deshidroxilar). En cuanto al producto completamente deshidroxilado, éste es 24.9 kcal/mol más inestable que la pirofilita, lo que está de acuerdo con cálculos previos DFT (28.52 kcal/mol, Sainz-Díaz *et al.* 2004).

Tabla 6.23: Energías de optimización y diferencias de energía (ΔE en kcal/mol) entre los puntos críticos de la migración del agua a partir del semiderivado *on-site*.

| Estructuras | Energía (u. a.) | ΔE (kcal/mol) |
|---|-----------------|---|
| REACTIVOS | | |
| 1) Semideshidroxilado <i>on-site</i> con agua | - 426.85029457 | |
| 2) Semideshidroxilado <i>cross</i> con agua | - 426.83568249 | (1-2) 9.2 |
| 3) Deshidroxilado con agua | - 409.67159260 | |
| ESTADOS DE TRANSICIÓN (TS) | | |
| 4) Mecanismo migración <i>on-site</i> | - 426.80384163 | (1-4) 29.15 |
| PRODUCTOS | | |
| 5) Deshidroxilado <i>on-site</i> con agua en interlámina I | - 426.80541585 | (1-5) 28.1 |
| 6) Deshidroxilado <i>on-site</i> con agua en interlámina II | - 426.81463118 | (1-6) 22.4 |
| | | (5-6) 5.8 |
| 7) Semideshidroxilado <i>on-site</i> sin agua | - 409.73975733 | (7-1) |
| (7 + H ₂ O) | - 426.88317553 | ((7+H ₂ O)-(1)) 20.6 |
| 8) Deshidroxilado total | - 392.58526724 | |
| (8 + H ₂ O) | - 409.72868526 | ((8 + H ₂ O)-(3)) 35.8 |
| (8 + 2 H ₂ O) | - 426.87210328 | ((8+2H ₂ O)- pirofilita) 24.9 |

* pirofilita = - 426.91185395 u.a.; agua = - 17.14341802 u.a.

Estos resultados indican que ni la reacción de migración de la molécula de agua, ni tampoco la difusión de la molécula de agua, son las etapas limitantes de la reacción de deshidroxilación. Esta afirmación pone en cuestión las interpretaciones experimentales de cinética de deshidroxilación en ilitas y esmectitas (Mazzucato *et al.* 1999, Gaultieri & Ferrari 2006, Bray & Redfern 2000). Si bien los minerales son distintos a los estudiados en este trabajo, es importante poner de manifiesto que en estos trabajos las muestras de minerales de arcilla empleadas contenían cationes interlaminares que podrían ejercer un efecto diferenciador sobre la cinética de esta reacción. Los resultados obtenidos en esta sección se apoyan en los resultados obtenidos en los modelos de cluster.

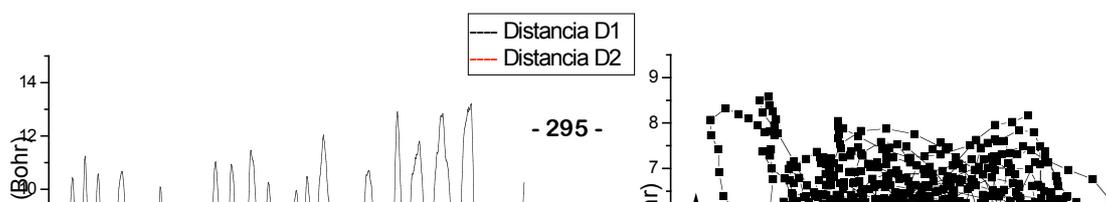
En base a las simulaciones y resultados obtenidos en este trabajo, se puede constatar que la reacción de deshidroxilación podría presentar un control por desplazamiento a productos del equilibrio a alta temperatura, si el agua producto en los huecos tetraédricos pasara a la interlámina y se difundiera rápidamente, eliminándose de los lugares reactivos. Sin embargo, debido a las interacciones de dicha molécula de agua en el hueco tetraédrico con los oxígenos circundantes, se produce un retardo que permite que se produzcan las reacciones de rehidroxilación e incluso reacciones de interconversión entre los intermedios. Todo esto parece indicar que la etapa limitante de la reacción recae sobre la migración de la molécula de agua a la interlámina, puesto que coexiste un conjunto de reacciones compitiendo entre sí a alta temperatura.

6.2.4. Reacción de rehidroxilación

La reacción de deshidroxilación es de carácter reversible, es decir, el mineral una vez deshidroxilado, y sin sobrepasar una temperatura límite, puede volver a rehidroxilarse hacia el estado inicial: $\text{Or} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{OH})$. Este carácter de reversibilidad de la reacción ha sido propuesto por numerosos autores en base a la aparición de determinados picos endotérmicos en análisis termogravimétricos de muestras de minerales de arcilla (Muller *et al.* 2000, Drits *et al.* 1995) y a la aparición de intermedios de reacción en espectros de difracción de Rayos-X (Muller *et al.* 2000) y de infrarojo (Heller-Kallai *et al.* 1962, Wang *et al.* 2002). Algunos autores incluso mantienen que la reacción de deshidroxilación es una combinación de reacciones de deshidroxilación-rehidroxilación (Wang *et al.* 2002, Heller-Kallai 1962), e incluso, a nivel teórico se ha propuesto que la molécula de agua en el hueco tetraédrico tiende más a la rehidroxilación que a la migración hacia el espacio interlaminar (Stackhouse *et al.* 2004). A temperaturas más altas (900 – 1200 °C) la estructura laminar se colapsa formándose mullita y otros silicatos (Rodríguez-Navarro *et al.* 2003). En los siguientes apartados se analiza la reversibilidad de la reacción de deshidroxilación: los mecanismos de la reacción de rehidroxilación y su energética para reconstituir la pirofilita a partir de los intermedios semideshidroxilados con agua en el hueco tetraédrico.

6.2.4.1. Mecanismos de reacción y energética

La reacción de rehidroxilación se observó en una de las prolongaciones de las simulaciones de metadinámica diseñadas para la exploración de la reacción de deshidroxilación. Concretamente, esta reacción surgió por primera vez en la prolongación de la simulación de metadinámica (con distancias D1 y D2 como variables colectivas) del mecanismo de reacción *on-site*. Así, en la representación de una variable colectiva respecto a la otra (Figura 6.55a) se pudo constatar que aproximadamente a unos 775 pasos de metadinámica (caída abrupta de la variable colectiva D2 a 2 Bohrs; distancia de enlace O-H de la molécula de agua formada) se daba la reacción de deshidroxilación a través del mecanismo *on-site*, y seguidamente se daba la reacción de rehidroxilación (caída abrupta de la variable colectiva D1 a 2 Bohrs; distancia de enlace del grupo O-H reconstituido). La aparición de este mecanismo de la rehidroxilación fue por lo tanto, una consecuencia de la prolongación del cálculo bajo el mismo diseño de metadinámica (en la reacción de rehidroxilación interviene el OH contiguo que forma parte del diseño de esta primera variable colectiva). En la representación conjunta de ambas variables colectivas (Figura 6.55b) se pudieron denotar ambas reacciones.

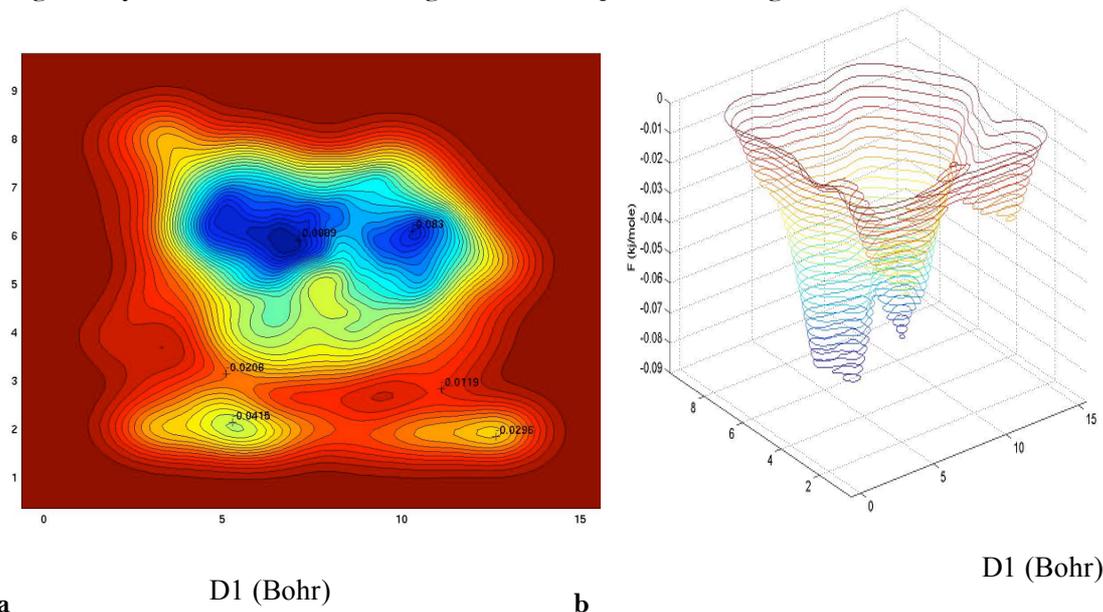


a

b

Figura 6.55: Evolución de las variables colectivas de distancias durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo *on-site* a 900 K (a) y de una variable colectiva de distancias respecto a la otra (D1 respecto a D2) (b).

Sobre la superficie de energía libre FES a 900 K (Figura 6.56a) se ha estimado una energía libre de activación de 13.1 kcal/mol para esta reacción de rehidroxilación. La superficie de energía libre se caracteriza por dos mínimos de reactivo e intermedio semideshidroxilado unidos doblemente por dos puntos de silla (Figura 6.56b), en sentido contrario a la reacción de deshidroxilación. Esta FES representa la reacción de deshidroxilación *on-site* a la derecha del diagrama, y la rehidroxilación subsiguiente a la izquierda del diagrama.



a

D1 (Bohr)

b

D1 (Bohr)

Figura 6.56: Superficie de energía libre FES de la reacción de rehidroxilación empleando distancias como variables colectivas en la prolongación del mecanismo *on-site* a 900 K (a). En proyección tridimensional (b). Se indica el valor de la energía de los dos mínimos y del punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

Como ya se ha indicado, en el diseño de variables colectivas para explorar la reacción de rehidroxilación participó el grupo OH vecinal. En primer lugar se produce una cesión de un

protón de la molécula de agua al oxígeno residual deshidroxilado previamente, y seguidamente, mediante la asistencia del OH vecinal, se produce la cesión del OH de la molécula de agua a los octaedros deshidroxilados para restaurar la estructura inicial del reactivo rehidroxilado. Por lo tanto, este mecanismo de reacción tiene lugar en dos pasos de reacción (Figura 6.57), si bien, no se localizó el estado de transición de la protonación del oxígeno residual que debe ser de baja energía (espontánea). La energía de activación de esta reacción a 0 K es de 34.8 kcal, por lo tanto a alta temperatura la variación de la entropía (ΔS) es positiva y se favorece considerablemente este mecanismo de reacción, incluso más que la reacción de deshidroxilación ($\Delta F = 13.1$ kcal/mol a 900 K, frente a $\Delta F = 49.9$ kcal/mol a la misma temperatura en la reacción de deshidroxilación).

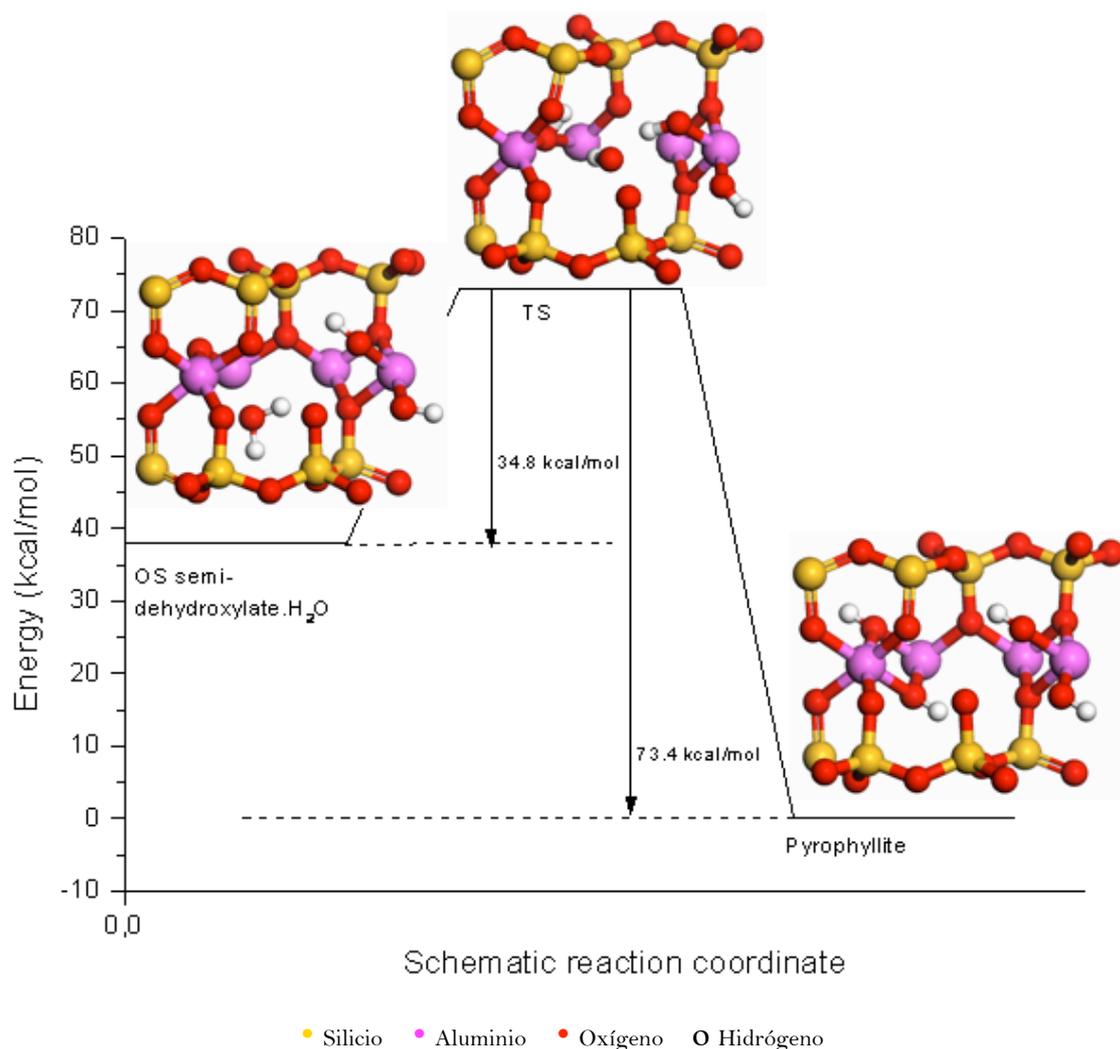


Figura 6.57: Camino de reacción de la reacción de rehidroxilación (en celda unidad) a 0 K. Mecanismo asistido por grupo -OH vecinal a partir del intermedio semideshidroxilado *on-site*. Vista desde el plano (100).

De manera similar, al prolongar la simulación de metadinámica de dos números de coordinación como variables colectivas tras la formación de la molécula de agua a través del mecanismo de reacción *cross* 900 K, se observó igualmente una reacción de rehidroxilación, en

este caso, reversa de mecanismo *cross*. La energía libre de activación que se ha estimado sobre la FES (véase Figura 6.20c, $\Delta F = \text{intermedio} - \text{TS}$, y Figura 6.21b de evolución de las variables colectivas) para esta reacción a 900 K es de 10.9 kcal/mol. El camino de reacción es directo e inverso al de la reacción de deshidroxilación (Figura 6.58), de tal manera que la molécula de agua se descompone en: i) un grupo $-\text{OH}$ que se ancla entre los dos aluminios que comparten el grupo $-\text{OHr}$ (protonación del grupo $-\text{OH}$ en la reacción de deshidroxilación), e ii) en el protón que se dona al oxígeno del grupo $\text{O}(\text{OH})\text{r}$ contiguo (desprotonación del grupo $-\text{OH}$ en la reacción de deshidroxilación). La energía de activación a 0 K es de 11.05 kcal/mol, muy similar a ΔF , lo que indica un factor entrópico (ΔS) prácticamente nulo.

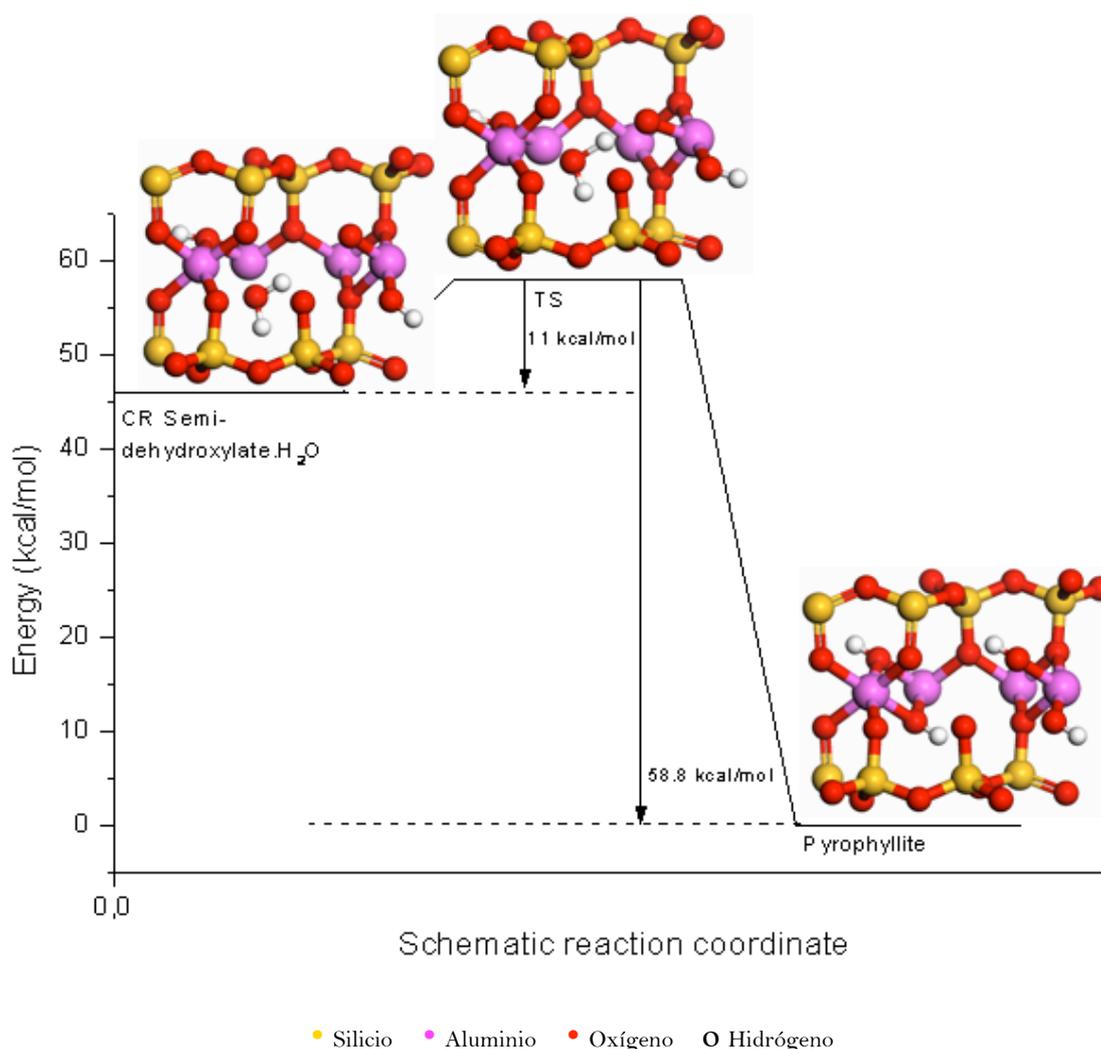


Figura 6.58: Camino de reacción de la rehidroxilación del intermedio semideshidroxilado (en celda unidad) *cross* a través del mecanismo directo a 0 K. Vista desde el plano (100).

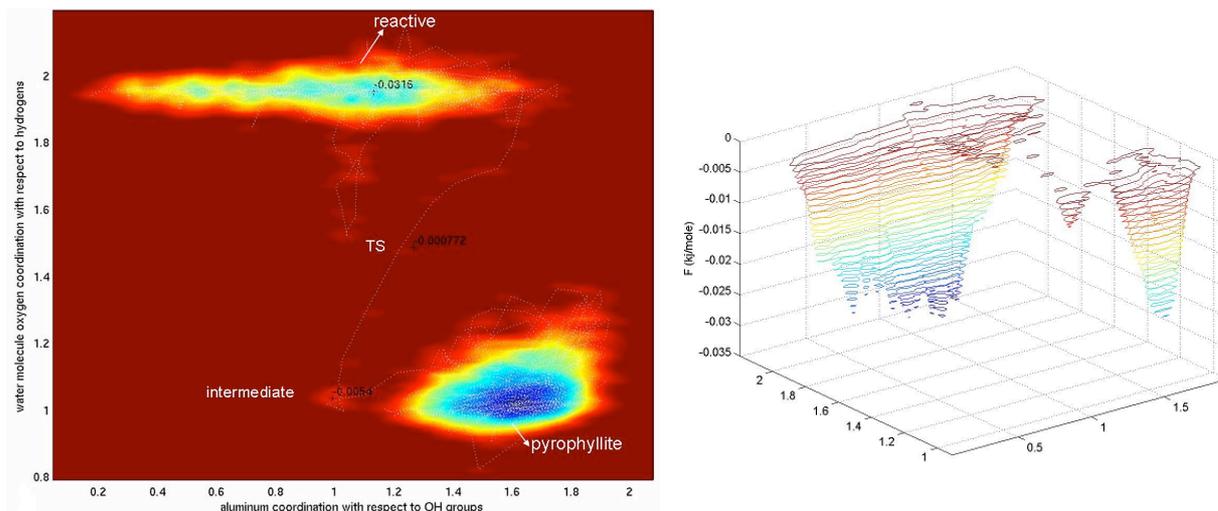
Así pues, aparentemente la reacción de rehidroxilación requiere menor demanda energética respecto a la reacción de deshidroxilación y como consecuencia podría competir con esta última. No obstante, estos mecanismos de reacción pudieron haber aparecido como un

artefacto descrito del método de metadinámica al prolongar la simulación (Ensing *et al.* 2005). Por este motivo, y con objeto de explorar el camino de reacción de más baja energía, fue necesario diseñar simulaciones de metadinámica específicas para la exploración de los caminos de reacción. Se partió como reactivo de los intermedios semideshidroxilados *on-site* y *cross* con la molécula de agua en el hueco tetraédrico. No se ha explorado la reacción de rehidroxilación en el derivado deshidroxilado con agua puesto que, a efectos comparativos, no reconstituye completamente la estructura inicial de reactivo de la pirofilita, sino la del intermedio semideshidroxilado.

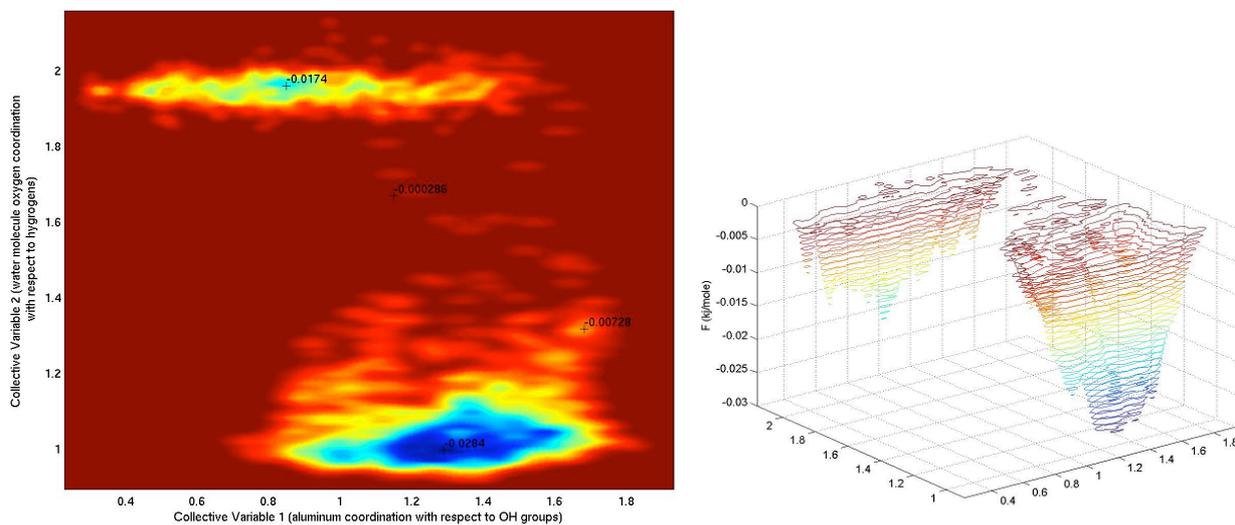
En primer lugar, se diseñó un modelo de variables colectivas de dos números de coordinación (CN4²⁰ y CN5²¹), mediante el cual, a partir del intermedio semideshidroxilado *on-site*, se obtuvo a ambas temperaturas (900 K y 1500 K) un mismo mecanismo de reacción de rehidroxilación asistido por oxígenos apicales (protonación de un oxígeno apical y desprotonación subsiguiente hacia el oxígeno residual, quedando el grupo -OH de la molécula libre y anclado entre el par de cationes de aluminio que previamente se había deshidroxilado). Sobre las FES de este mecanismo de rehidroxilación *on-site* (Figura 6.59), se ha estimado una energía libre de activación de 19.3 kcal/mol a 900 K, y de 10.7 kcal/mol a 1500 K. A través de la minimización de los puntos críticos de este camino de reacción (Figura 6.60) se ha obtenido la energía de activación a 0 K correspondiente a la protonación del oxígeno apical (22.7 kcal/mol), siendo espontáneo el segundo paso de desprotonación del oxígeno apical hacia el Or (oxígeno residual), tal y como se pudo apreciar sobre la superficie de energía libre, donde no fue posible localizar el punto de silla de este segundo paso de reacción. En este punto, es importante remarcar que a partir del intermedio de oxígeno apical protonado la reacción es reversible, pudiendo nuevamente reconstituir el intermedio semideshidroxilado (la energía de activación a 0 K es de 15.2 kcal/mol), sin embargo, se encuentra más favorecido el camino de reacción de la rehidroxilación (espontáneo). Con respecto al mecanismo de rehidroxilación a partir del semiderivado *on-site* mostrado anteriormente, ambos mecanismos son igualmente probables a 0 K, sin embargo, a alta temperatura la variación de la entropía es positiva (ΔS) y hace que se favorezca el mecanismo de la reacción de rehidroxilación asistido por oxígenos apicales.

²⁰ CN4 = coordinación aluminio respecto al grupo OH de la molécula de agua.

²¹ CN5 = coordinación oxígeno de la molécula de agua respecto a todos los hidrógenos de los grupos OH.



a



b

Figura 6.59: Superficie de energía libre FES de la reacción de rehidroxilación empleando dos números de coordinación como variables colectivas a partir de semiderivado deshidroxilado *on-site* a 900 K (a), y a 1500 K (b). Ambos se acompañan de su topología tridimensional a la derecha. Se trata del mismo camino de reacción asistido por oxígenos apicales. La línea blanca a 900 K corresponde al camino de reacción. Se indica el valor de la energía de los dos mínimos y del punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

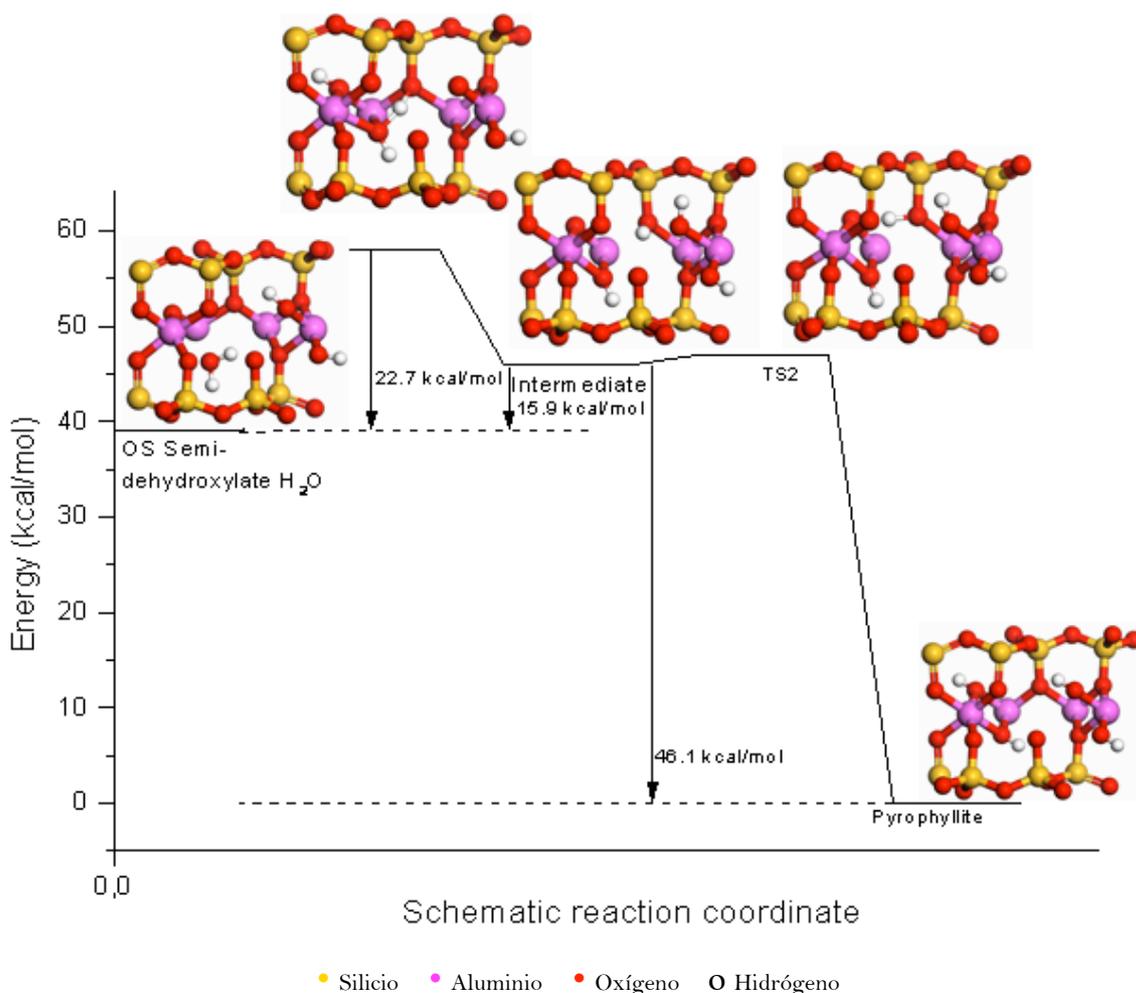
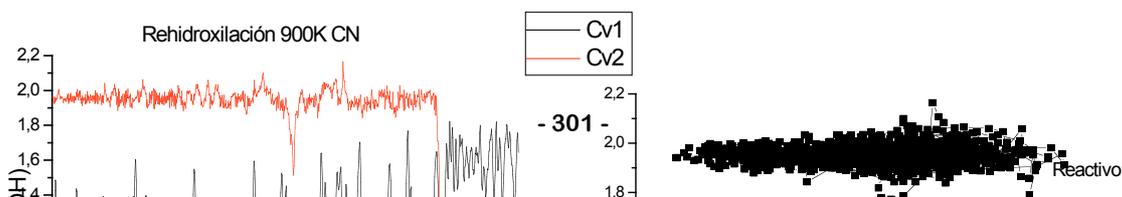


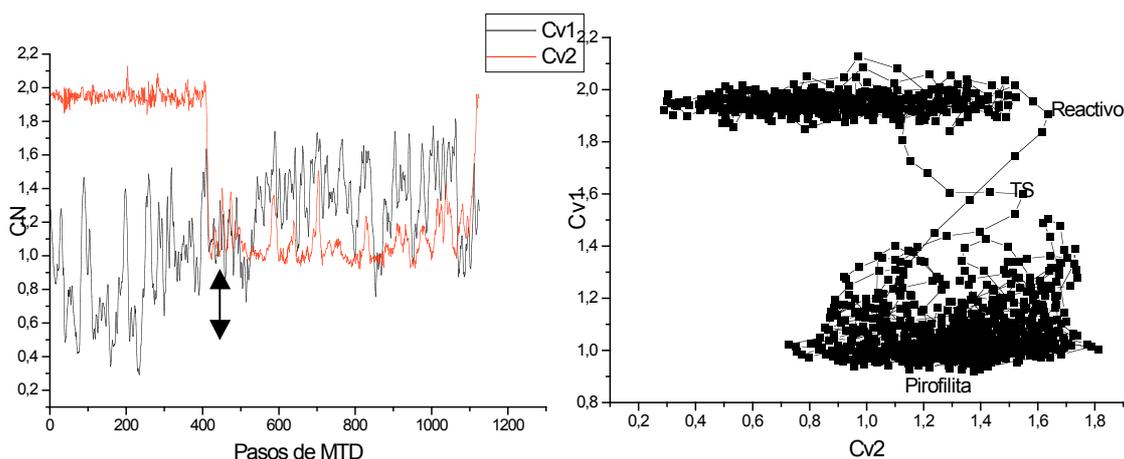
Figura 6.60: Camino de reacción de la rehidroxilación del intermedio semideshidroxilado (en celda unidad) *on-site* mediante asistencia de oxígenos apicales a 0 K. Vista desde el plano (100).

La topología de la superficie de energía libre se caracteriza por dos mínimos unidos por un estado intermedio (mínimo) que corresponde al intermedio de oxígeno apical protonado. Esta superficie de energía libre permitió una estimación muy precisa de la energía libre de activación, como resultado del pequeño tamaño de las ondas gaussianas añadidas. Esto se reseña a través de los gráficos de fluctuación de unas variables colectivas respecto a otras (Figura 6.61 y 6.62). Bajo las mismas condiciones de cálculo empleadas, la reacción tiene lugar tras aproximadamente 1000 pasos de simulación a 900 K, y tras aproximadamente 400 pasos a 1500 K. De la misma forma, en estos puntos se denota el cambio abrupto de una variable colectiva respecto a la otra: CN4 (CV1) pasa de 1 a 2 y CN5 (CV2) pasa de 2 a 1 (ver descripción en capítulo 4).





a **b**
Figura 6.61: Evolución de las variables colectivas de números de coordinación (CN4 y CN5) durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo de rehidroxilación a partir del semiderivado *on-site* a 900 K (a) y de una variable colectiva respecto a la otra (CN4 respecto a CN5) de distancias (b). Se señala con una flecha aproximadamente el punto en que la reacción tiene lugar, y que coincide con la variación de la variable colectiva.



a **b**
Figura 6.62: Evolución de las variables colectivas de números de coordinación (CN4 y CN5) durante la MTD en el mecanismo de rehidroxilación a partir del semiderivado *on-site* a 1500 K (a) y de una variable colectiva respecto a la otra (CN4 respecto a CN5) de distancias (b). Se señala con una flecha aproximadamente el punto en que la reacción tiene lugar, y que coincide con la variación de la variable colectiva.

Debido a la inminente aparición de protonaciones-desprotonaciones de los oxígenos apicales también en la reacción de rehidroxilación, y a la estimación poco precisa y tangible en las superficies de energía libre de este mecanismo de reacción en los diseños anteriores, se hizo necesario ampliar el modelo de diseño de variables colectivas anterior mediante la inclusión de una tercera variable colectiva (CN3²²). Al igual que en la exploración de la reacción de deshidroxilación, esta variable colectiva contempla la participación de los oxígenos apicales en los mecanismos de reacción. Con este diseño de metadinámica de tres números de coordinación

²² CN3 = coordinación de oxígenos apicales respecto a los hidrógenos de los grupos OH.

como variables colectivas, se exploró la reacción de rehidroxilación en los dos estados semideshidroxilados, *on-site* y *cross*, de partida.

Reacción de rehidroxilación a partir del intermedio semideshidroxilado on-site con agua

En la exploración del camino de reacción a 900 K con este diseño de variables colectivas de tres números de coordinación se observaron únicamente sucesivas desprotonaciones de la molécula de agua para protonar el oxígeno apical, y desprotonaciones de éste último hacia la molécula de agua. Tras prolongar la simulación de metadinámica no se consiguió completar la reacción de rehidroxilación, debido a que ninguno de los oxígenos apicales protonados fue idóneo para ceder el protón al oxígeno residual Or. No obstante, se constituye un intermedio de oxígeno apical protonado que avala la existencia de un mecanismo de reacción de rehidroxilación desde el semideshidroxilado *on-site* asistido por oxígenos apicales. Según la superficie de energía libre (FES), la energía libre de activación de estas protonaciones de los oxígenos apicales es de unas 2-3 kcal/mol.

A 1500 K, con el mismo diseño de variables colectivas, se observó la reacción de rehidroxilación *on-site* directa (en un solo paso). La energía libre de activación que se ha estimado sobre la FES (Figura 6.63) de este mecanismo de reacción es de 7.4 kcal/mol. Los dos mínimos de este camino de reacción se encuentran interconectados por un punto de silla.

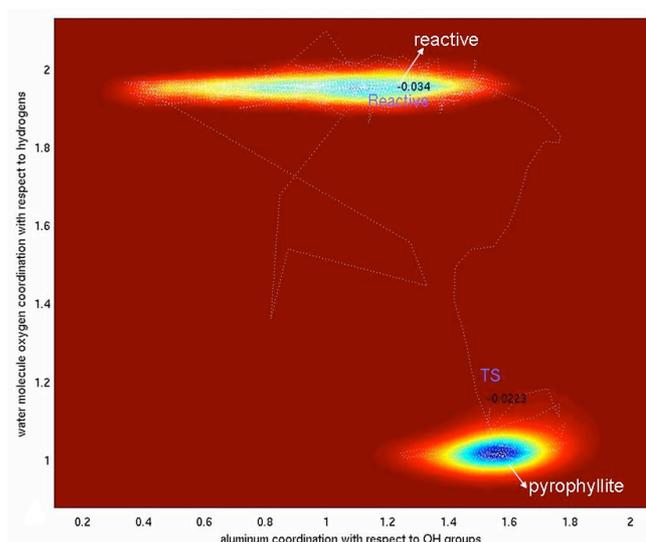


Figura 6.63: Superficie de energía libre FES a 1500 K para el mecanismo *on-site* directo: representación de CN1 frente a CN2. La línea blanca corresponde al camino de reacción. Se indica el valor de la energía de los dos mínimos y del punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).

Nuevamente, a partir de los fragmentos de trayectorias generados en la simulación, se minimizaron los puntos críticos de este camino de reacción a 0 K (Figura 6.64). La energía de activación a 0 K resulta ser de 21.11 kcal/mol. En este diagrama de reacción además se ilustra la barrera energética de la reacción de deshidroxilación por ser directamente inversa a este mecanismo de la reacción de rehidroxilación, y que está de acuerdo con el diagrama encontrado para la reacción de deshidroxilación (ver Figura 6.19a). La reacción de rehidroxilación es, por tanto, energéticamente también más favorable a bajas temperaturas.

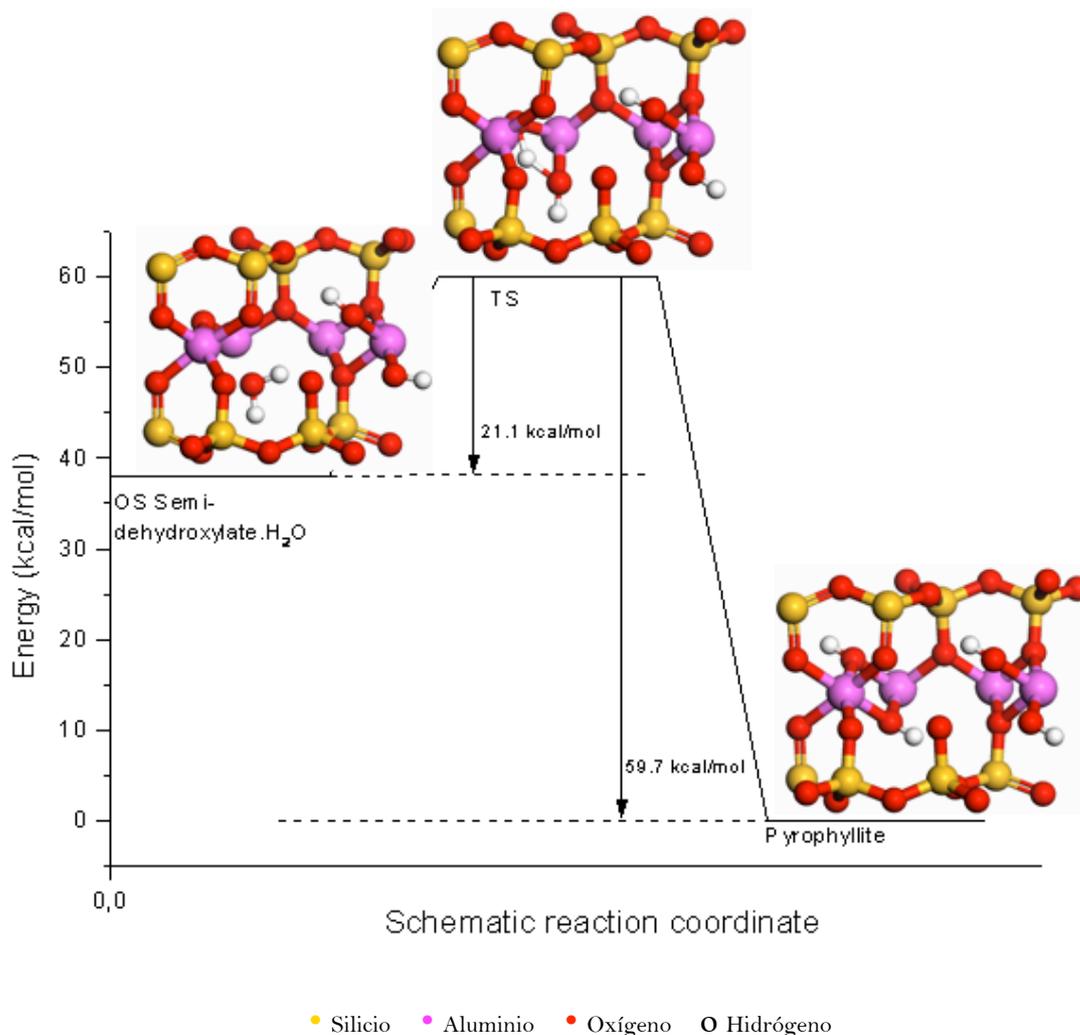


Figura 6.64: Camino de reacción de la rehidroxilación del intermedio semideshidroxilado (en celda unidad *on-site*) a través del mecanismo directo a 0 K. Vista desde el plano (100).

En cuanto a la fluctuación de las variables colectivas en la simulación (Figura 6.65), la reacción se denotó a través de la variación repentina de las dos primeras variables colectivas (CN4 y CN5). Concretamente, esta reacción sucedió tras 2500 pasos de simulación, es decir, se añadieron aproximadamente 2500 ondas gaussianas sobre la superficie de energía libre, lo que ratifica la precisión de la energía libre estimada.

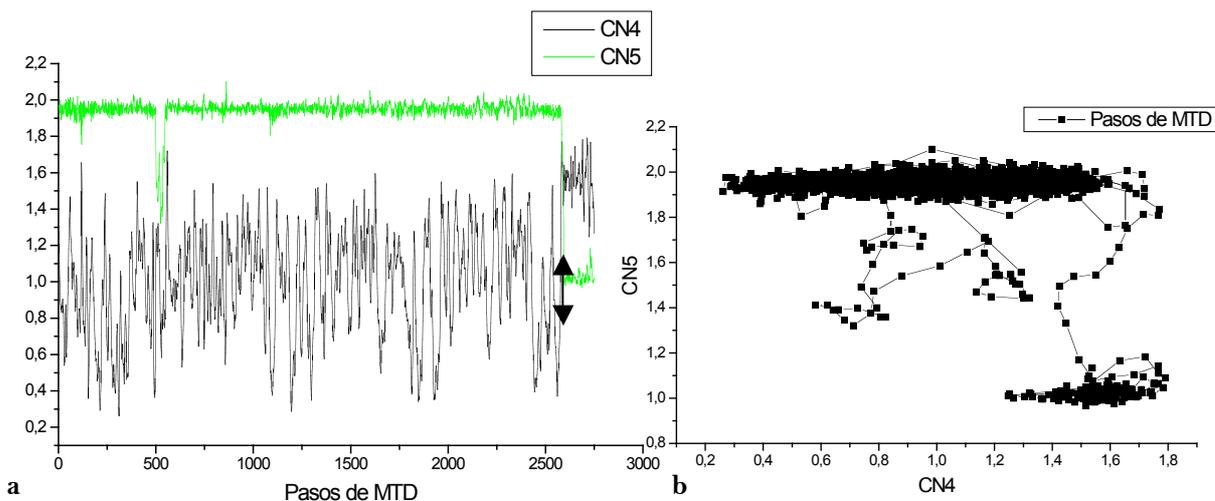


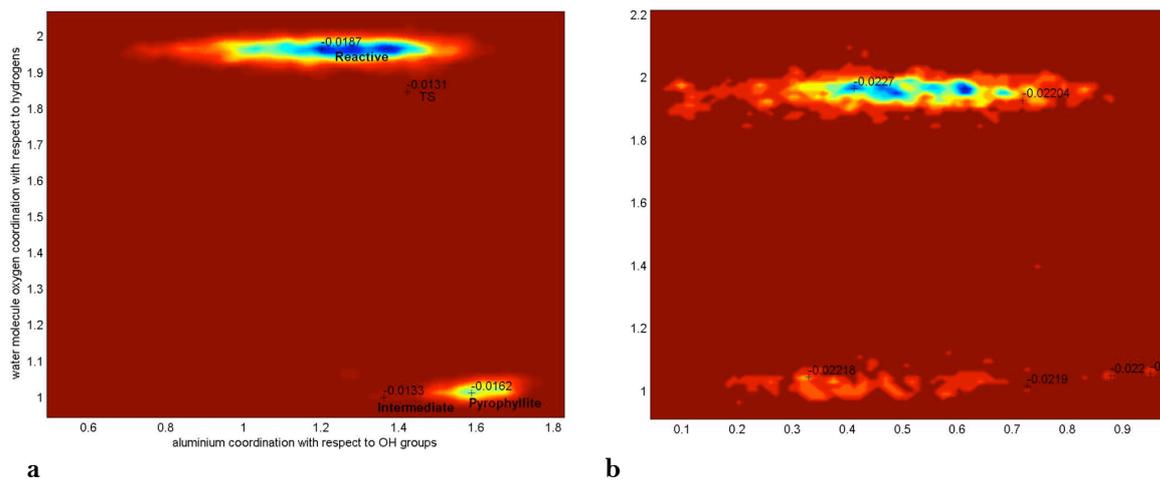
Figura 6.65: Evolución de las variables colectivas de números de coordinación (CN1 y CN2) durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo de rehidroxilación a partir del semiderivado *cross* a 1500 K (a) y de una variable colectiva respecto a la otra (b). Se señala con una flecha aproximadamente el punto en que la reacción tiene lugar, y que coincide con la variación de la variable colectiva.

Tanto el mecanismo de rehidroxilación *on-site* directo, como el mecanismo de rehidroxilación asistido por oxígenos apicales, son igualmente probables y viables a 0 K (aproximadamente 21 - 23 kcal/mol), como a alta temperatura (7.4-10.7 kcal/mol a 1500 K).

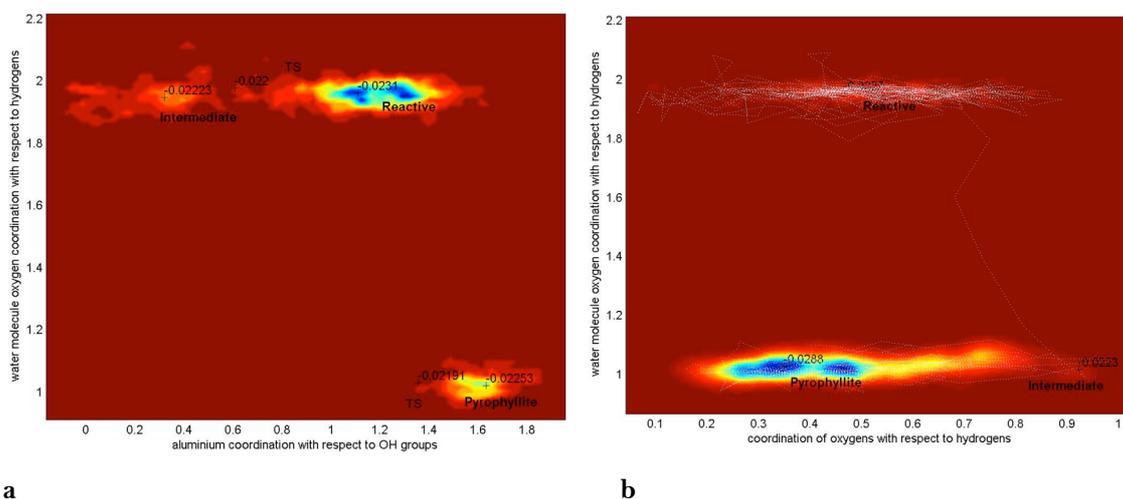
Reacción de rehidroxilación a partir del intermedio semideshidroxilado cross con agua

Mediante el mismo diseño de variables colectivas de tres números de coordinación, se exploró el mecanismo de la reacción de rehidroxilación a partir de este intermedio. En este caso, se ha obtenido a ambas temperaturas (900 K y 1500 K) el mismo mecanismo de la reacción de rehidroxilación asistido por oxígenos apicales. Sobre las superficies de energía libre FES (Figura 6.66 y 6.67) se han localizado los mínimos y el estado de transición de la protonación del intermedio de oxígeno apical protonado, mientras que nuevamente, no ha sido posible localizar el segundo estado de transición de la cesión del protón al grupo O(OH)_r (desprotonación de la molécula de agua y anclaje del grupo -OH de la molécula de agua libre al par de cationes de aluminio que comparten el grupo OH_r) para reconstituir la estructura inicial de la pirofilita. Se ha estimado una energía libre de activación de este camino de reacción de 3.5 kcal/mol a 900 K y de 1.5 kcal/mol a 1500 K. Esta energía libre es considerablemente muy baja, lo que llevó a suponer que a alta temperatura este mecanismo de la reacción de rehidroxilación se encuentra enormemente facilitado. Para asegurar este hallazgo, se analizaron las fluctuaciones de las variables colectivas en la simulación (Figura 6.68 y 6.69), donde se manifestó la aparición de la reacción por medio de la variación notoria de las tres variables colectivas. Al igual que en las superficies de energía libre FES, se ilustran a modo

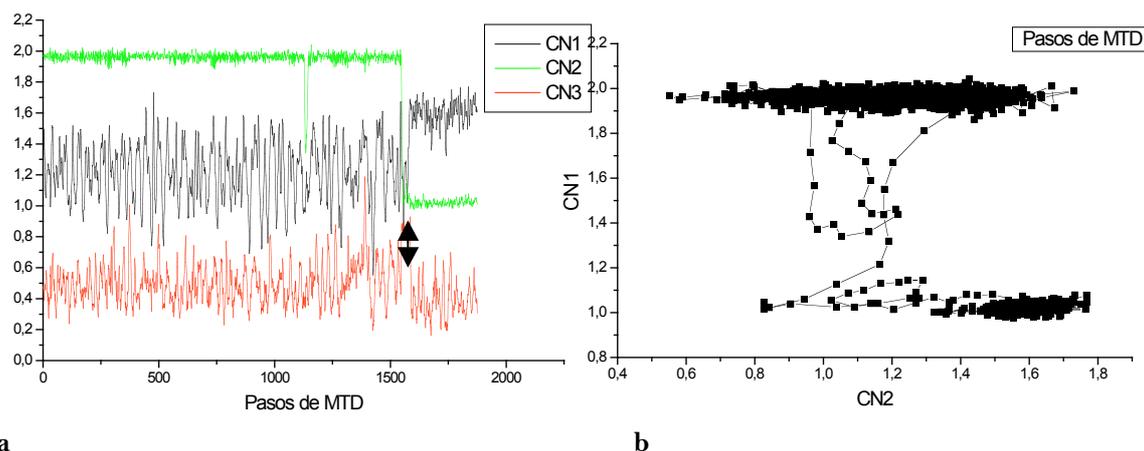
comparativo las fluctuaciones de unas variables colectivas con respecto a otras (CN1, que pasa de 2 a 1, frente a CN2, que pasa de 1 a 2, Figura 6.66a y Figura 6.67a; y CN2 frente a CN3, que pasa de 0 a 0.25 y finalmente de nuevo a 0, Figura 6.66b y Figura 6.67b). A aproximadamente 1500 pasos de simulación a 900 K, y a 700 pasos a 1500 K, se detecta la reacción de rehidroxilación, lo que avala la adición de ondas de pequeño tamaño para explorar la superficie de energía libre de este mecanismo de reacción y por tanto la precisión en la estimación de la energía libre, sobre todo a 900 K.



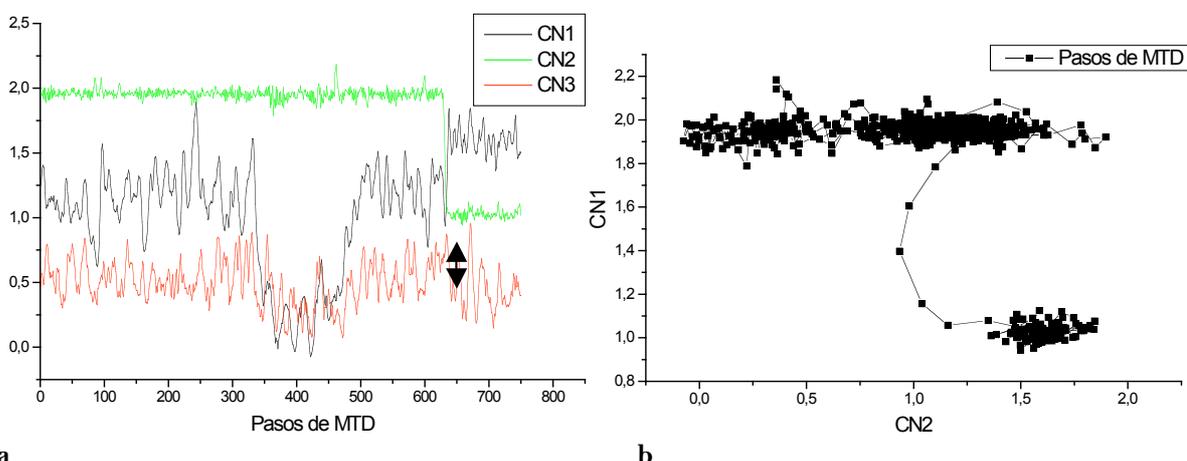
a **b**
Figura 6.66: Representaciones de dos superficies de energía libre FES a 900 K para el mecanismo *cross* asistido por oxígenos apicales (CN1 frente a CN2) (a) y (CN2 frente a CN3) (b). Se indica el valor de la energía de los dos mínimos y del punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).



a **b**
Figura 6.67: Representaciones de dos superficies de energía libre FES a 1500 K para el mecanismo *cross* asistido por oxígenos apicales: CN1 frente a CN2 (a) y CN2 frente a CN3 (b). La línea blanca de puntos corresponde al camino de reacción. Se indica el valor de la energía de los dos mínimos y del punto de silla. Perfil de color de las líneas isoenergéticas de energía libre (u.a.) desde azul (mínima energía) hasta rojo oscuro (máxima energía).



a **b**
Figura 6.68: Evolución de las variables colectivas de números de coordinación durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo de rehidroxilación a partir del semiderivado *cross* a 900 K (a) y de una variable colectiva respecto a la otra CN1 frente a CN2 (b). Se señala con una flecha aproximadamente el punto en que la reacción tiene lugar, y que coincide con la variación de la variable colectiva.



a **b**
Figura 6.69: Evolución de las variables colectivas de números de coordinación (CN1 y CN2) durante la simulación de metadinámica (MTD) en el mecanismo de rehidroxilación a partir del semiderivado *cross* a 1500 K (a) y de una variable colectiva respecto a la otra (b). Se señala con una flecha aproximadamente el punto en que la reacción tiene lugar, y que coincide con la variación de la variable colectiva.

En la minimización de los puntos críticos de este camino de reacción a 0 K (Figura 6.70) no fue posible localizar este estado de transición, que como ya se ha indicado, supone un paso de reacción espontáneo. No obstante, se ha podido evaluar la barrera energética a 0 K correspondiente a la protonación del oxígeno apical a partir de la desprotonación de la molécula de agua, que es de 11.25 kcal/mol. Esta energía de activación es similar a la del mecanismo de reacción de rehidroxilación directo de este intermedio *cross*. Ambos mecanismos de reacción de rehidroxilación *cross*, directo y asistido por oxígenos apicales, son por tanto igualmente probables, aunque a alta temperatura se encuentra más favorecido (ΔS mayor y más positiva) el mecanismo asistido por oxígenos apicales (3.5 kcal/mol a 900 K, frente a 10.9 kcal/mol a 900 K en el mecanismo directo).

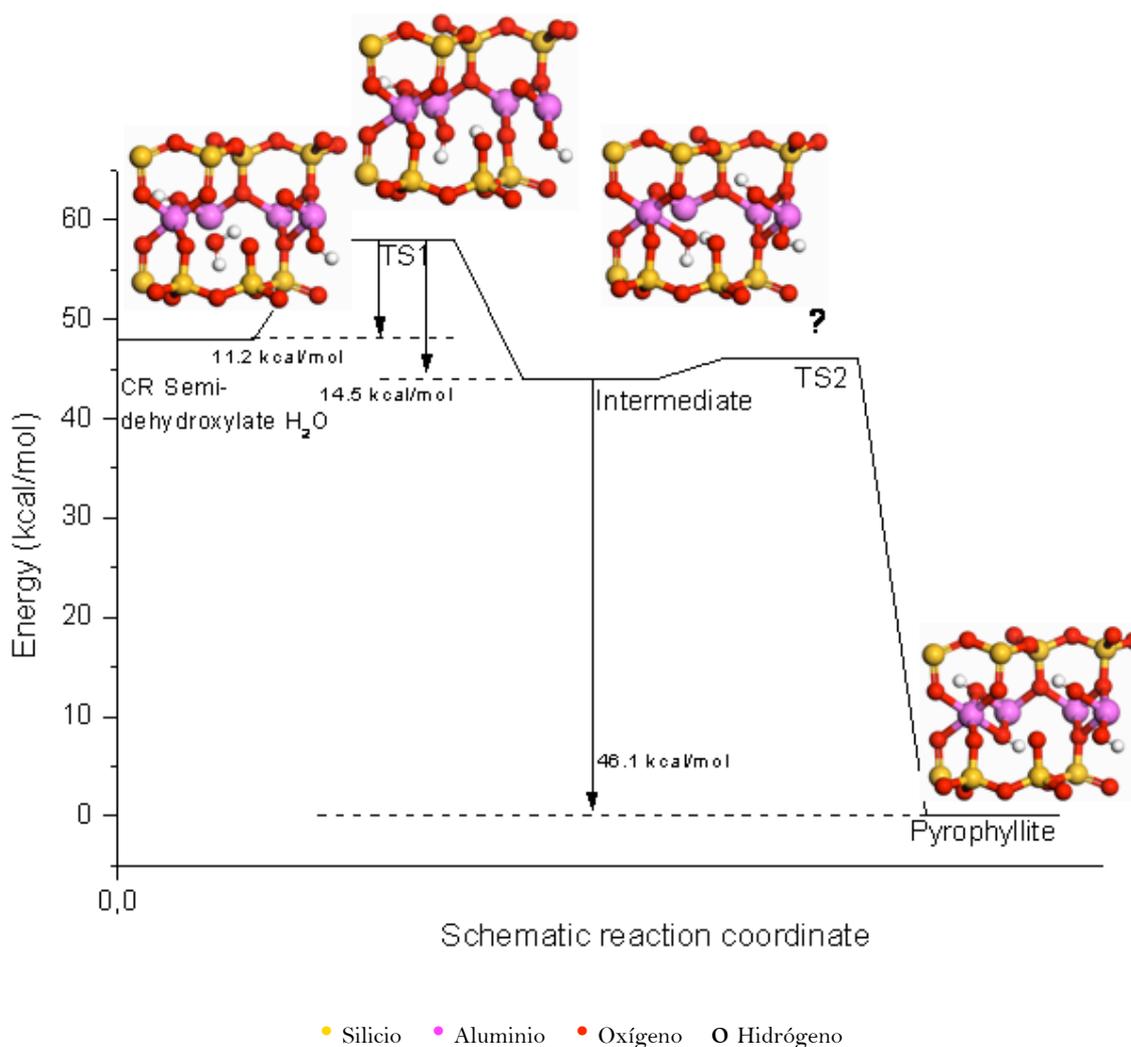


Figura 6.70: Camino de reacción de la rehidroxilación del intermedio semideshidroxilado (en celda unidad) *cross* mediante asistencia de oxígenos apicales a 0 K. Vista desde el plano (100).

Por todo lo expuesto a lo largo de este trabajo, tanto la reacción de rehidroxilación como la interconversión entre los intermedios semideshidroxilados, con procesos que compiten entre sí a alta temperatura con la reacción de deshidroxilación. Como consecuencia, la reacción de deshidroxilación se retarda y necesita mayor temperatura para culminar en el estado deshidroxilado total. En este sentido, la reacción de migración del agua desde el hueco tetraédrico hacia el espacio interlamilar, como etapa final de la reacción, únicamente queda impedida por impedimentos de tipo estérico, que no son suficientes como para establecer que se trata de la etapa limitante de la reacción de deshidroxilación. Como ya se ha comentado, este argumento pone en cuestión lo estipulado por algunos autores (Mazzucato *et al.* 1999, Gaultieri & Ferrari 2006, Bray & Redfern 2000), y reafirma los cálculos teóricos a nivel de DFT de Stackhouse *et al.* (2004). En base a ello, se puede aceptar el supuesto propuesto por algunos autores (Wang *et al.* 2002, Heller-Kallai 1981) de que la reacción de deshidroxilación es en definitiva una combinación de reacciones.

Por último, se resume en la tabla 6.24 las energías libres a 900 K y a 1500 K estimadas para la reacción de rehidroxilación.

Tabla 6.24: Estimación de la energía libre de activación a 900 K y a 1500 K en kcal/mol (a partir de las FES obtenidas mediante metadinámica MTD) para la reacción de rehidroxilación.

| Reactant | 900 K | 1500 K |
|---|---|--------------------------------------|
| Semideshidroxilado <i>on-site</i> | | |
| - <i>prolongación MTD con D1 y D2</i> | 13.1 (asistido por grupo hidroxilo) | - |
| - <i>CN4 y CN5</i> | 19.3 (intervienen oxígenos apicales) | 10.7 (intervienen oxígenos apicales) |
| - <i>CN4, CN5 y CN3</i> | No se completa la reacción. Solo se dan protonaciones de oxígenos apicales de 2-3 kcal/mol. | 7.4 (rehidroxilación directa) |
| Semideshidroxilado <i>cross</i> | | |
| - <i>prolongación MTD con CN1 y CN2</i> | 10.9 (rehidroxilación directa) | - |
| - <i>CN4, CN5 y CN3</i> | 3.5 (intervienen oxígenos apicales) | 1.5 (intervienen oxígenos apicales) |

6.2.5. Caracterización de reactivos, intermedios y estados de transición a lo largo de los caminos de reacción: primera y segunda etapa de la reacción de deshidroxilación

En este apartado se describen las geometrías de los puntos críticos de los caminos de reacción de la reacción de deshidroxilación explorados previamente con metadinámica. Todas las estructuras se optimizaron a volumen constante a partir de los parámetros de celda experimentales de la pirofilita (Wardle & Brindley 1972). El análisis vibracional confirmó en todas las estructuras la obtención del mínimo, y en su caso, del estado de transición (frecuencia imaginaria). Junto a la optimización de la geometría, se equilibró el sistema mediante DM a 300 K durante 360 fs. Asimismo, la obtención del estado de transición se aseguró mediante comprobación de la inestabilidad del mismo en la DM a 300 K.

6.2.5.1. *Reactivos e Intermedios de reacción*

Primera formación de la molécula de agua en la reacción de deshidroxilación

El reactivo de partida es la pirofilita en celda unidad, a partir de los datos experimentales de Wardle & Brindley (1972). La estructura de la pirofilita y la de su deshidroxilado se ha caracterizado experimentalmente a través de técnicas de difracción de rayos-X (Wardle & Brindley 1972, Lee & Guggenheim 1981) y de espectroscopia de infra-rojo (Wang *et al.* 2002). Estos datos han servido de referencia en este trabajo para comparar la estructura de la pirofilita calculada en este trabajo (optimización del método), y para establecer a partir de ella las variaciones estructurales en los intermedios de reacción:

En el derivado semideshidroxilado *on-site* los cationes aluminio que quedan unidos por el oxígeno residual adquieren la pentacoordinación característica de la estructura deshidroxilada que se ha descrito previamente en trabajos experimentales de espectroscopia de infrarrojo (McKenzie *et al.* 1985, Frost and Baron 1984, Drits *et al.* 1995). En este intermedio de reacción la mitad de los grupos Al-(OH)₂-Al groups se deshidroxilan alternativamente quedando los dos cationes de aluminio pentacoordinados unidos por el oxígeno residual Al-Or-Al en el mismo plano (ángulo de 180°), mientras que la otra mitad mantiene la agrupación Al-(OH)₂-Al para la subsiguiente deshidroxilación y formación de la siguiente molécula de agua. Este mecanismo de deshidroxilación local es el propuesto por Guggenheim *et al.* (1987). Por otro lado, en el derivado semideshidroxilado *cross* el par Al-(OH)₂-Al que cede el grupo hidroxilo adopta un grupo funcional Al-OHr-Al, es decir, los dos cationes de aluminio quedan igualmente pentacoordinados y unidos en este caso por un grupo hidroxilo residual, mientras que el otro par Al-(OH)₂-Al que cede el protón, permanece con los cationes de aluminio en hexacoordinación y unidos entre sí por las agrupaciones Al-(OH)r-Al y Al-Or-Al. En este caso, este último grupo hidroxilo residual es el que se cede para la subsiguiente formación de la molécula de agua en la reacción. La principal diferencia entre ambos intermedios de reacción es que en la estructura *on-site* el oxígeno residual que une el par de cationes de aluminio pentacoordinados queda cargado con un exceso de carga negativa (Figura 6.71a), mientras que en la estructura *cross*, este exceso de carga se encuentra localizada sobre el oxígeno desprotonado de la unión Al-Or-Al (Figura 6.71b). En ambos intermedios la molécula de agua adopta diferentes configuraciones estabilizadas por puentes de hidrógeno con los oxígenos circundantes del hueco tetraédrico (Figura 6.74). A partir de algunos de los fragmentos de trayectorias de estas configuraciones se optimizaron dos variantes de estructuras de intermedios *on-site* (Figura 6.73a) y *cross* (Figura 6.73b). Cabe destacar que la molécula de agua expone principalmente dos tipos de puentes de hidrógeno en función de la posición que ocupa

en el hueco tetraédrico: i) puentes de hidrógeno con los oxígenos circundantes (Figura 6.71a y 6.71b), o bien ii) puentes de hidrógeno con el oxígeno residual (Figura 6.73a y 6.73b).

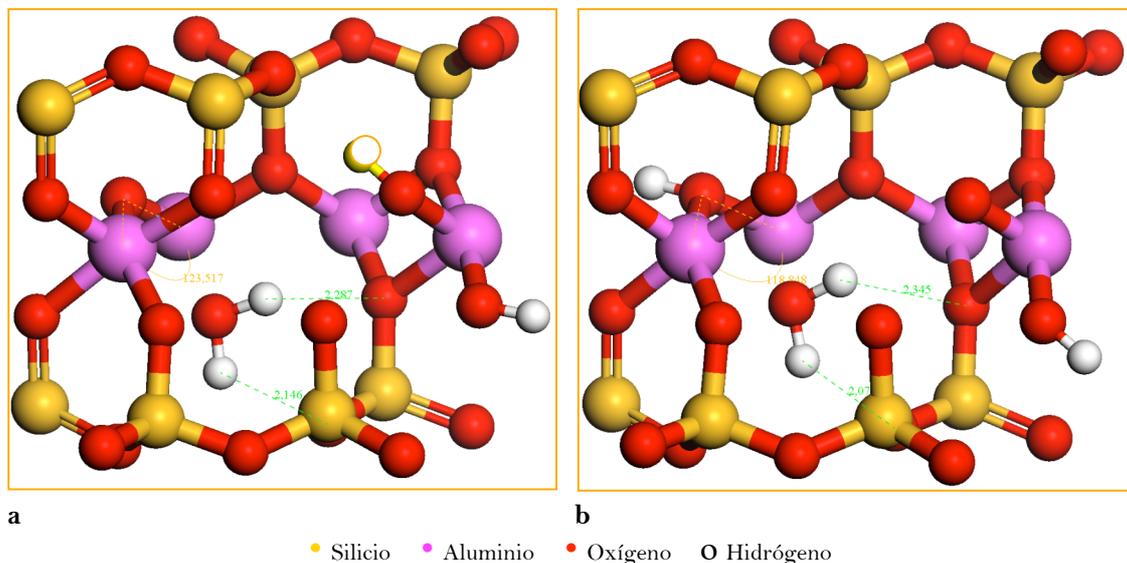


Figura 6.71: Intermedios semideshidroxilados *on-site-1* (a) y *cross-1* (b) con la molécula de agua estabilizada en el hueco a través de hidrógeno con los oxígenos circundantes, en celda unidad. Se indican los principales puentes de hidrógeno formados y los ángulos Al-Or-Al y Al-OHr-Al, respectivamente. Vista desde el plano (100).

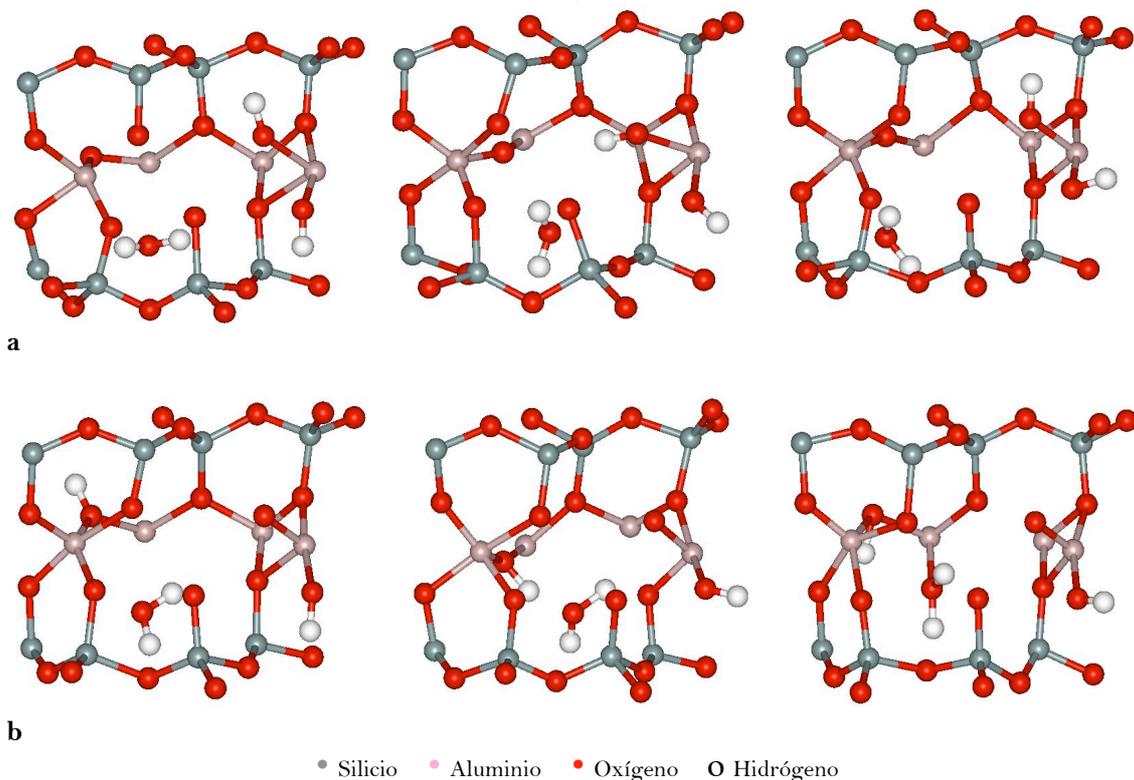


Figura 6.72: Fragmentos de las trayectorias de los cálculos de dinámica molecular con la molécula de agua en el hueco octaédrico adoptando diferentes configuraciones en los derivados semideshidroxilados *on-site* (a) y *cross* (b). Vista desde el plano (100).

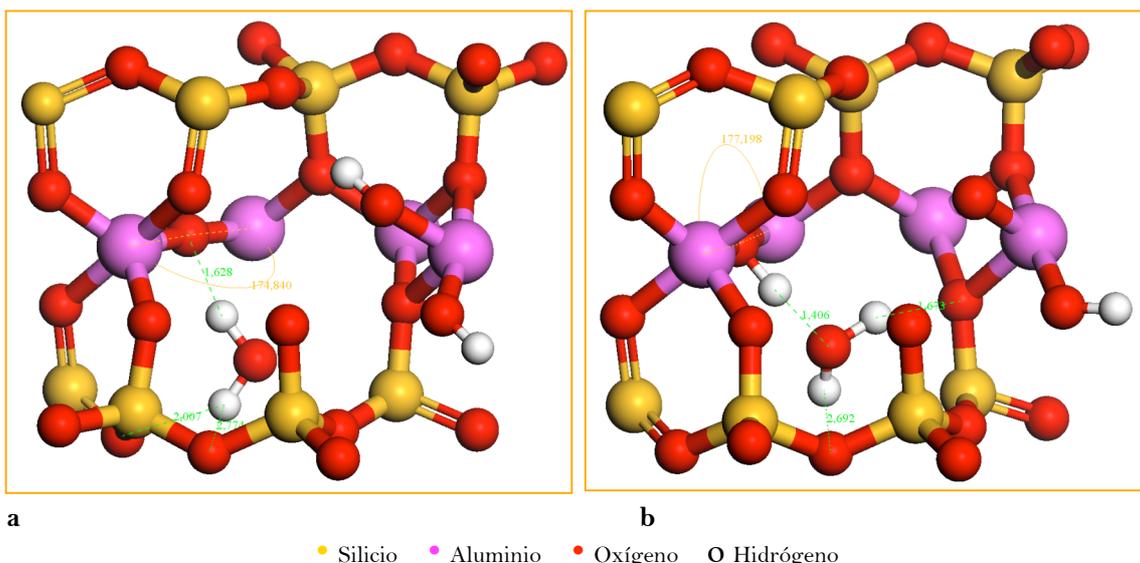


Figura 6.73: Otros intermedios semideshidroxilados (en celda unidad) *on-site-2* (a) y *cross-2* (b) con la molécula de agua estabilizada en el hueco a través de puentes de hidrógeno con el Or y OHr, respectivamente. Se indican los principales puentes de hidrógeno formados y los ángulos Al-Or-Al y Al-OHr-Al. Vista desde el plano (100).

Se muestra en la tabla 6.25 la geometría de los puentes de hidrógeno establecidos por los hidrógenos de la molécula de agua con los oxígenos colindantes (ver Figuras 6.71 y 6.73), y las distancias del enlace O-H del agua.

Tabla 6.25: Geometría de los puentes de hidrógeno y de la molécula de agua en el hueco tetraédrico en los intermedios de reacción semideshidroxilados *on-site* y *cross* (distancias en Å).

| Grupos OH | Semideshidroxilado | | Semideshidroxilado | |
|-----------|--------------------|------------------|--------------------|----------------|
| | <i>on site-1</i> | <i>on site-2</i> | <i>cross-1</i> | <i>cross-2</i> |
| OH-1 | 2.15 | 1.63 (con Or) | 2.35 | 1.41 (con OHr) |
| OH-2 | 2.29 | 2.01 | 2.07 | 1.67 |
| d(OH-1) | 0.994 | 1.009 | 1.003 | 1.022 |
| d(OH-2) | 0.990 | 0.981 | 0.994 | 1.060 O-Hr |

Estos segundos mínimos obtenidos son energéticamente más inestables que los obtenidos anteriormente, 7.67 y 39 kcal/mol para *on-site* y *cross*, respectivamente (Tabla 6.26).

Tabla 6.26: Energías de optimización y diferencias de energía (ΔE en kcal/mol) entre los puntos críticos de la migración del agua a partir del semiderivado *on-site*.

| Estructuras | Energía (u. a.) | ΔE (kcal/mol) |
|---|-----------------|---------------------------|
| REACTIVOS | | |
| 1) Semideshidroxilado <i>on-site</i> con agua | - 426.85029457 | |
| 2) Semideshidroxilado <i>cross</i> con agua | - 426.83568249 | (1-2) 9.2 |
| 3) Segundo mínimo: Semideshidroxilado <i>on-site</i> con agua | - 426.83807742 | (1-3) 7.67 |
| 4) Segundo mínimo: Semideshidroxilado <i>cross</i> con agua | - 426.77350715 | (3-4) 40.5 (2-4) 39.01 |

Esta mayor inestabilidad de estos intermedios puede tener su origen en el puente de hidrógeno formado con el oxígeno residual que fuerza la reorientación de este oxígeno residual, sobresaturado de carga negativa, hacia los hidrógenos de la molécula de agua. Como consecuencia, se abre el ángulo Al-Or-Al ($175\text{-}178^\circ$, cercano al ángulo llano que se alcanza en la estructura deshidroxilada final) y se genera una mayor repulsión electrostática entre los oxígenos. Estos puentes de hidrógeno son más fuertes (1.63 \AA en *on-site* y 1.41 \AA en *cross*) que los formados con los oxígenos circundantes (2.15 y 2.3 en *on-site*, y 2.07 y 2.3 en *cross*) de los intermedios más estables. Sin embargo, en el intermedio más estable los puentes de hidrógeno formados con los oxígenos circundantes son por los dos hidrógenos del agua. La atracción electrostática del oxígeno del agua hacia los cationes de aluminio y la adopción de estos puentes de hidrógeno confiera mayor estabilidad a este intermedio.

Segunda formación de la molécula de agua en la reacción de deshidroxilación

En la exploración de la segunda etapa de la reacción de deshidroxilación se partió de los dos intermedios semideshidroxilados deshidratados, *on-site* y *cross*, que difieren de los intermedios semideshidroxilados anteriores por la ausencia de la molécula de agua en el hueco tetraédrico. Así pues, los intermedios *on-site* (Figura 6.74a) se caracterizan por la alternancia de grupos Al-(OH)₂-Al (aluminio hexacoordinado, como en el estado inicial) y grupos Al-Or-Al (aluminio pentacoordinado, como en el estado deshidroxilado final), mientras que, en el intermedio *cross* (Figura 6.74b), se alternan grupos Al-O(OH)r-Al (aluminio hexacoordinado) y grupos Al-OHr-Al (aluminio pentacoordinado). Como ya se ha mencionado, en el semideshidroxilado *cross*, se intercambiaron la posición del grupo O(OH)r para poder proceder el diseño de la reacción en la celda unidad (ver Figura 6.34). Se localizaron además dos mínimos de esta estructura que se diferencian entre sí por la orientación del protón del grupo OHr: en uno de ellos el protón del grupo OHr se orienta hacia el hueco al que se orienta el OH del grupo O(OH)r (Figura 6.75a), y en el otro el protón del grupo OHr se orienta en sentido opuesto hacia el hueco contiguo (Figura 6.75b). Este primer intermedio es 4.65 kcal/mol más estable que el primer segundo y se ha podido generar girando 180° el grupo Al-OHr-Al, siguiendo su movimiento vibracional de bending fuera del plano. La ausencia de agua en el hueco permite la apertura del ángulo Al-O-Al en las agrupaciones que contienen el oxígeno residual. Así, el ángulo Al-Or-Al alcanza 168.3° (respecto a 123.5° en el derivado *on-site* deshidroxilado con agua) en el intermedio *on-site* y el ángulo Al-OHr-Al 146.1° en el intermedio *cross* (respecto a 118° en el derivado deshidroxilado *cross* con agua).

En cuanto al producto deshidroxilado con la molécula de agua en el hueco tetraédrico (Figura 6.76), éste coincide en ambos mecanismos de reacción. La característica principal de este intermedio es que los cationes de aluminio están pentacoordinados y unidos por el oxígeno residual adoptando un ángulo de enlace Al-O-Al de $151^\circ\text{-}167^\circ$, más próximo a los 180°

característicos del estado final deshidroxilado (Drits *et al.* 1995). De nuevo la molécula de agua es la responsable del plegamiento de este ángulo debido a la interacción electrostática que ejerce en el hueco sobre los átomos que la engloban. La molécula de agua en este producto adopta una posición similar a la de los intermedios semideshidroxilados, es decir, perpendicular al plano, con un hidrógeno orientado hacia el oxígeno basal (1.95 \AA) y el otro a uno de los oxígenos residuales (3.03 \AA).

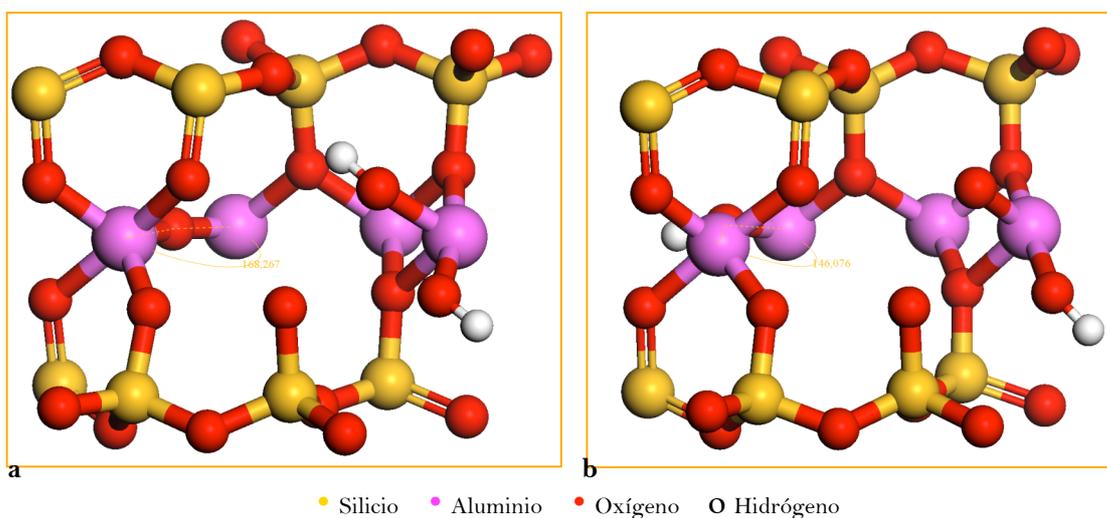


Figura 6.74: Intermedios semideshidroxilados *on-site* (a) y *cross* (b) deshidratados, en celda unidad. Se indican los ángulos Al-Or-Al y Al-OHr-Al, respectivamente. Vista desde el plano (100).

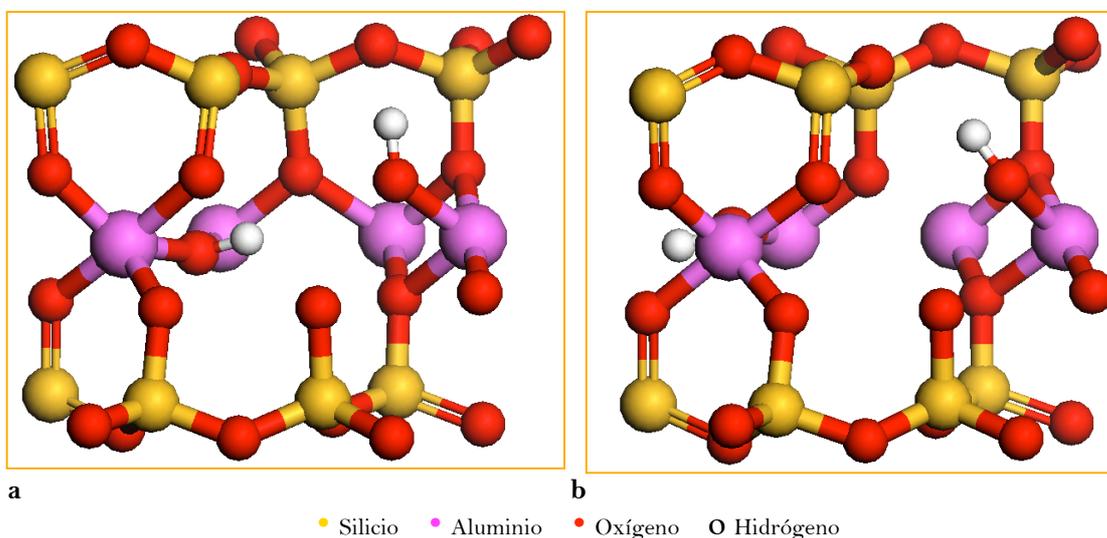


Figura 6.75: Intermedios semideshidroxilados *cross* en dos configuraciones (a y b) del grupo OHr, en celda unidad. Este intermedio fue generado para el estudio de la deshidroxilación de este semiderivado. Vista desde el plano (100).

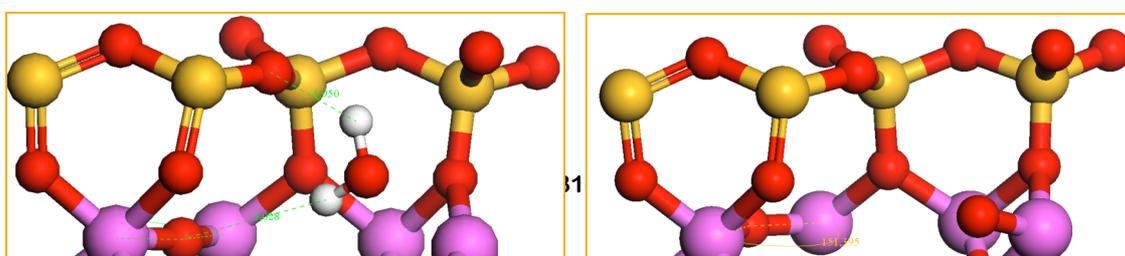


Figura 6.76: Intermedios semideshidroxilados *cross* en dos configuraciones (a y b) del grupo OHr, en celda unidad. Este intermedio fue generado para el estudio de la deshidroxilación de este semiderivado. Vista desde el plano (100).



Figura 6.76: Producto deshidroxilado *con agua* en celda unidad. Se indican los puentes de hidrógeno que establece la molécula de agua (a) y los ángulos Al-Or-Al (b). Vista desde el plano (100).

Las principales características geométricas de todos estos intermedios y de la pirofilita (calculados a volumen constante) se comparan en la tabla 6.27 con datos previos experimentales y teóricos. Se midieron las distancias de enlace O-H, Al-O, Al-OH, Al-O-Al, Al-OH-Al, Si-O-Si y los ángulos Si-O-Si y Al-O-Al. Las distancias y ángulos medios de enlace calculados en la pirofilita son próximos a los datos experimentales (diferencias menores al 2%) y los obtenidos mediante cálculos de DFT previos (Sainz-Díaz *et al.* 2004). La distancia Si-O calculada con CPMD es la más acorde con los datos experimentales, a pesar de optimizarse a volumen constante.

En el intermedio semideshidroxilado *on-site*, las posiciones atómicas de los cationes aluminio se ajustan a la presencia de la molécula de agua en el hueco octaédrico lo que ocasiona un acortamiento de la distancia Al-O (desde 1.943 en la pirofilita hasta 1.93 en el intermedio), al igual que lo observado en el modelo molecular de cluster en el apartado anterior. Este hecho es consistente con lo postulado por Guggenheim *et al.* (1987) según lo cual los cationes de aluminio son más fuertemente atraídos por los oxígenos para compensar el defecto de carga generado en la formación de la molécula de agua. Con referencia a la distancia Al-OH, esta distancia es de 1.89 a 1.91 Å en la pirofilita y en los intermedios semideshidroxilados, mientras que la distancia Al-Or de la unión Al-Or-Al decrece (1.76 Å en el intermedio *cross* y 1.72 Å en el *on-site*). Según lo postulado por Drits *et al.* (1995) en los octaedros de aluminio se acorta la distancia catión-Or a aproximadamente $b/6$ (1.51-1.52 Å). Esta reducción de la distancia de enlace se ha observado en la moscovita deshidroxilada donde esta distancia Al-Or decrece hasta el valor de 1.69 Å (Udagawa *et al.* 1974). Por otro lado, se constató que la geometría de este intermedio era muy similar a la obtenida mediante cálculos mecano-cuánticos previos (Sainz-Díaz *et al.* 2004), lo que acredita la buena aproximación de la optimización de este intermedio.

Tabla 6.27: Características geométricas de los intermedios semideshidroxilados (Semi), producto parcialmente deshidroxilado y del reactivo (pirofilita). Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados.

| <i>Parámetros de geometría</i> | <i>Pirofilita</i> | <i>Semi On-site con agua</i> | <i>Semi Cross con agua</i> | <i>Semi On-site sin agua</i> | <i>Semi Cross sin agua</i> | <i>Deshidroxilado con agua</i> |
|--------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|---|---|--------------------------------|
| Si-O | 1.64 (1.62), 1.67 ^a | 1.643 | 1.650 | 1.646 1.67 ^a | 1.644 | 1.644 |
| Al-O | 1.943, (1.94), 1.94 ^a | 1.930 | 1.950 | 1.927 1.91 ^a | 1.937 | 1.883 |
| Al-OH | 1.891, (1.89), 1.90 ^a | 1.894, 1.72 (AlOr) | 1.91, 1.76 (AlOr), 1.88 (AlOHr) | 1.88, 1.68 (Al-Or) 1.70 ^a | 1.91 (Al-OH) 1.76 (Al-Or) 1.85 (Al-OHr) | 1.689 (AlOr) |
| d(Al...Al) (AlOAl) | 2.96 | 2.92, 2.98 | 2.93, 3.00 | 2.93 3.00 ^a | 2.914 | 3.33, 2.87 |
| d(Al...Al) (AlOHAl) | 3.00, 3.03 ^a | 2.94, 3.04 (AlOrAl) | 2.72 Al(OH)OrAl, 3.24 (AlOHrAl) | 2.94 3.33 (Al-Or-Al) 3.40 ^a | 2.73 3.54 (Al-OHr-Al) | 3.273, 3.24 |
| d(Si...Si) | 2.987, (2.99), 3.13 ^a | 2.93-3.07 | 2.94-3.05 | 2.91,2.99,3.11 3.01,3.14,3.21 ^a | 2.92-3.05 | 2.87, 2.96, 3.1 |
| θ(O-Si-O) | 108.5 | 108.4 | 107.9 | 107.96 | 107.9 | 108.1 |
| θ(AlOHAl) | 103.1 | 102.3 | 90.8 | 102.9 | 91.5 | - |
| θ(AlOrAl) | | 123.5 | 101.2, 118.8 (AlOHrAl) | 168.3 | 101.7 146.1 (Al-OHr-Al) | 151.4, 167 |

Valores experimentales de la pirofilita (Wardle & Brindley 1972) entre paréntesis. ^a Valores teóricos previos de Sainz-Díaz *et al.* 2004.

Por otra parte, la presencia de agua en el hueco tetraédrico en estos intermedios semideshidroxilados, genera interacciones con los oxígenos circundantes que afectan a la distancia Al-O y al ángulo Al-Or-Al y Al-OHr-Al que han de adaptarse a la configuración de la molécula de agua en el hueco (de 123° - 118° en los dos intermedios semideshidroxilados estables, hasta 177° en los intermedios que contienen la molécula de agua en la configuración menos estable). Esta variación estructural del ángulo Al-OH-Al desde 103.1° hasta Al-Or-Al de 180° en la estructura deshidroxilada es característica de la reacción de deshidroxilación y se ha podido interpretar a través de diagramas de difracción de rayos-X (Guggenheim *et al.* 1987). La pérdida del agua disminuye la distancia Al-O en general en todos los intermedios. Como consecuencia de la pérdida de los grupos hidroxilo, el reparto de carga genera una mayor atracción entre los oxígenos apicales y los cationes de aluminio. La pérdida de la molécula contribuye a este efecto por relajar la repulsión electrostática que estaba ejerciendo sobre el hueco. Así, la distancia Al-O disminuye gradualmente desde el estado inicial (pirofilita, 1.943 Å) hasta los intermedios semideshidroxilados con agua (*on-site*, 1.93 Å) y sin agua (*on-site* 1.927 Å), y finalmente hasta el producto deshidroxilado con agua (1.883 Å). La distancia Al-Or disminuye según este razonamiento propuesto por Guggenheim *et al.* (1987), aún más (desde 1.72 Å en el intermedio *on-site* con agua hasta 1.68 Å en el mismo intermedio sin agua; y desde 1.76 Å en el intermedio *cross* con agua y sin agua, hasta 1.689 Å en el producto deshidroxilado con agua). Por ser estructuras más próximas al estado final deshidroxilado y por haberse suprimido la interacción electrostática que ejercía la molécula de agua, los ángulos Al-Or-Al (Al-Or-Al en el intermedio *on-site* de 123.5° con agua a 168.3° sin agua; Al-OHr-Al en el intermedio *cross* de 118.8° a 146.1° , hasta 167° en el deshidroxilado con agua) se aproximan bastante más al valor característico del estado deshidroxilado (180° , Guggenheim *et al.* 1987).

En cuanto a la distancia Al...Al, se puede distinguir entre los pares de cationes de aluminio que intervienen en la reacción (los unidos por los grupos hidroxilo puente AlOHAl), y los restantes cationes de aluminio de la capa octaédrica (AlOAl). En el primer grupo, las distancias Al...Al aumentan desde la estructura de la pirofilita inicial de 3.00 Å hasta 3.04 Å en el intermedio semideshidroxilado *on-site* (AlOrAl) con agua y 3.33 Å en el intermedio sin agua, y 3.24 Å en el intermedio *cross* (AlOHrAl) con agua y 3.54 Å en el mismo intermedio sin agua. La presencia del agua en el hueco tetraédrico en estos intermedios, tiende a disminuir la distancia Al...Al en las agrupaciones (AlOAl) desde 2.96 Å en la pirofilita hasta 2.93 Å - 2.91 Å en los intermedios semideshidroxilados, debido al efecto de interacciones anteriormente descrito. Por ello, bajo la ausencia del agua esta distancia se mantiene en torno a los 2.93-2.91 Å en los intermedios semideshidroxilados.

Respecto a la distancia Si...Si, en algunos trabajos experimentales de espectroscopia de infrarrojo (Wang *et al.* 2002, Frost & Baron 1984) se ha puesto de manifiesto que durante la reacción de deshidroxilación la distancia Si...Si aumenta de 2.98 Å (en la pirofilita) a 3.03 Å (en los intermedios) debido a las distorsiones y ajustes estructurales que experimenta la capa tetraédrica. Esta variación estructural también se detecta en las estructuras calculadas.

En cuanto al intermedio de oxígeno apical protonado, al igual que en los intermedios protonados de la reacción de formación de la primera molécula de agua, el grupo silanol Si-OH origina igualmente variaciones en las distancias de enlace Al-O y Al...Al. La distancia de enlace Si-O del átomo de silicio unido al oxígeno apical protonado es nuevamente más larga (1.68 Å) que la de los restantes (1.63-1.64 Å). Así mismo, la distancia del protón anclado sobre el oxígeno apical hacia el oxígeno residual del que procede es de 1.52 Å, mientras que, en el mismo intermedio con agua esta distancia es de 1.98 Å. Esta distancia H...O más corta contribuye a la estabilidad del intermedio sin agua.

Intermedios de oxígeno apical protonado

Otros intermedios de la reacción de deshidroxilación son aquellos con oxígeno apical protonado, para el mecanismo *on-site* (Figura 6.77a) y *cross* (Figura 6.77b). La aparición del grupo silanol (oxígeno apical protonado) como posible intermedio de reacción fue detectado en espectros de infrarrojo de muestras de minerales de arcilla sometidas a altas temperaturas (Kloprogge *et al.* 1991, Frost & Baron 1984). Ello avala que el intermedio optimizado en este trabajo se puede corresponder con estas observaciones experimentales.

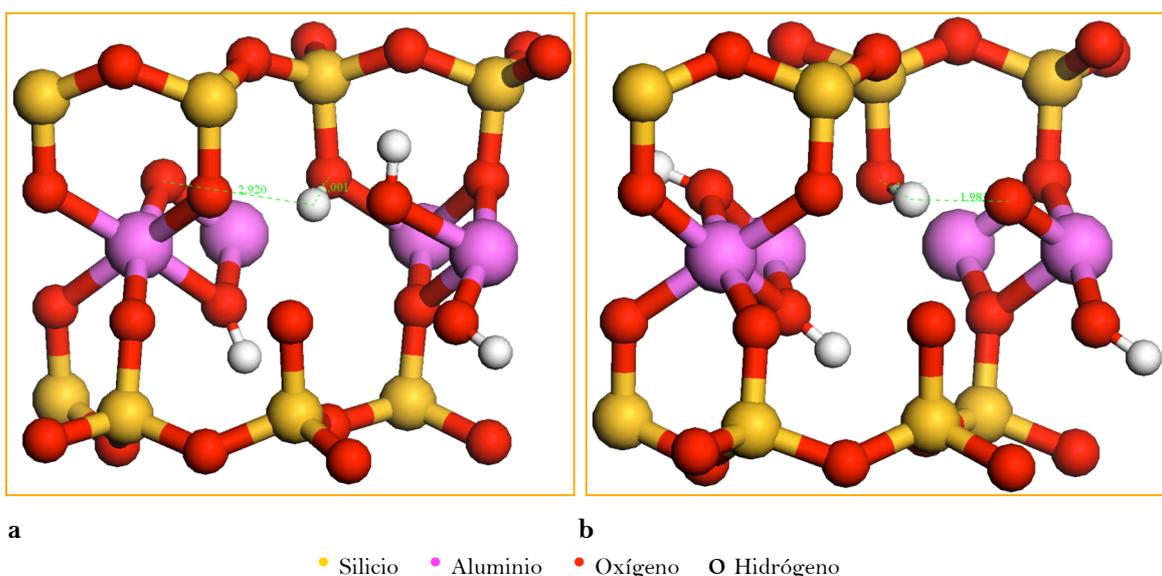


Figura 6.77: Intermedios de oxígeno apical protonado *on-site* (a) y *cross* (b), en celda unidad. Se indican los principales puentes de hidrógeno formados. Vista desde el plano (100).

De la misma manera, en la segunda etapa de la reacción de deshidroxilación, se localizó otro intermedio de oxígeno apical protonado (Figura 6.78).

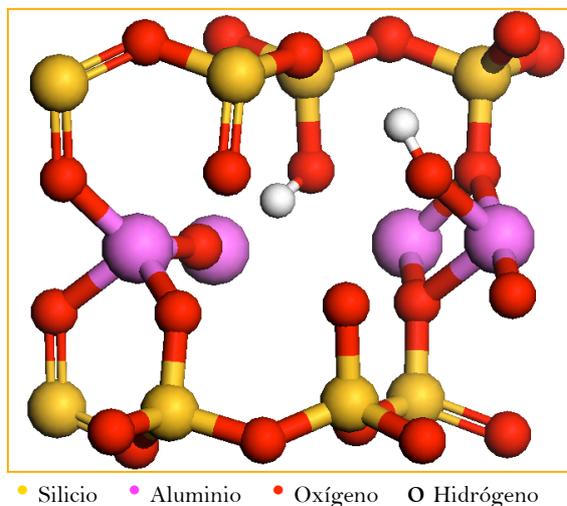


Figura 6.78: Intermedio de oxígeno apical protonado *cross* del derivado semideshidroxilado sin agua, en celda unidad. Vista desde el plano (100).

El grupo silanol Si-OH origina igualmente variaciones en las distancias de enlace Al-O y Al...Al (Tabla 6.28). La distancia de enlace Si-O del átomo de silicio unido al oxígeno apical protonado es más larga (1.72 Å bajo presencia de la molécula de agua en el hueco octaédrico) que la de los restantes (1.63-1.64 Å). Así mismo, la distancia del protón anclado sobre el oxígeno apical hacia el oxígeno residual del que procede es de 2.71 Å en el intermedio *on-site* y de 1.98 Å en el intermedio *cross*. Esta distancia H...O más corta contribuye a la estabilidad de esta geometría, según lo comentado anteriormente. De la misma manera, la carga residual del O obliga al acortamiento de esta distancia H...O en el intermedio semideshidroxilado *cross* sin agua (1.53 Å).

Tabla 6.28: Características geométricas de los intermedios de oxígeno apical protonado comparadas con la pirofilita. Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados.

| Parámetros de geometría | Pirofilita | Intermedio On-site apical con agua | Intermedio Cross apical con agua | Intermedio Cross apical sin agua |
|-------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Si-O | 1.64 (1.62), 1.67 ^a | 1.633, 1.718 (Si-OH) | 1.644, 1.718 (Si-OH) | 1.643, 1.68 (Si-OH) |
| Al-O | 1.943, (1.94), 1.94 ^a | 1.97, 2.00, 2.39 | 1.94, 2.21, 2.25 | 1.80, 1.90, 2.05 |
| Al-OH | 1.891, (1.89), 1.90 ^a | 1.91, 1.77 (AlOr) | 1.89, 1.82 (AlOr) | 1.93, 1.75 (Al-Or) |
| d(Al...Al) (AlOAl) | 2.96 | 3.301, 2.974 | 3.033, 3.192 | 3.34 |
| d(Al...Al) (AlOHAl) | 3.00, 3.03 ^a | 2.951, 2.78 (AlOrAl) | 2.95, 2.73 (AlOrAl) | 2.74 |
| d(Si...Si) | 2.987, (2.99), 3.13 ^a | 2.95, 3.01 | 2.96, 3.01 | 2.95, 3.02 |
| θ (O-Si-O) | 108.5 | 109.3 | 108.2 | 108.3 |
| θ (AlOHAl) | 103.1 | 101.8, 103.1 | 103.3, 93.1 | 102.8, 90.4 |
| θ (AlOrAl) | | 92.4 | 98.7 | 152.2 |

Valores experimentales de la pirofilita (Wardle & Brindley 1972) entre paréntesis.

^a Valores teóricos previos de Sainz-Díaz *et al.* 2004.

Caracterización de los grupos OH en los intermedios de reacción

Puesto que la reacción de deshidroxilación transcurre a través de la deslocalización de los grupos hidroxilo de la capa octaédrica, se analiza en este subapartado la geometría de este grupo funcional en el reactivo (pirofilita) e intermedios de reacción encontrados. Esta geometría se ha descrito mediante los parámetros que se definen en la tabla 6.29 (distancias O...H entre los átomos de hidrógeno con los oxígenos circundantes (oxígeno basal H_b y oxígenos apicales H_a), las distancias de enlace de los grupos O-H y el ángulo de inclinación ρ (OH). Los puentes de hidrógeno establecidos entre el hidrógeno del hidroxilo y el oxígeno basal y oxígenos apicales, se ilustran en la figura 6.79.

Tabla 6.29: Caracterización de la geometría del grupo –OH en la pirofilita y en los intermedios de reacción semideshidroxilados (Semi). Distancias en angstrom (Å) y ángulos en grados.

| Parámetro | Pirofilita | Semi On-site con agua | Semi cross con agua | Oxígeno apical protonado on-site | Oxígeno apical protonado cross | Semi On-site sin agua | Semi Cross sin agua | Oxígeno apical protonado cross sin agua |
|--------------|------------------|---|---|--|--|-----------------------------------|---|---|
| d(OH) | 0.977 (0.977) | 0.978 ^a , 0.979 ^c | 0.976 ^b , 0.983 ^c | 0.977 ^d , 0.986, 0.979 ^d , 1.004 (SiO-H) | 0.978, 0.978, 0.979, 1.035 (SiO-H) | 0.979-0.977 0.977 ^g | 0.979 ^b , 0.987 ^c | 0.978 1.055 (SiO-H) |
| ρ(OH) | 23.8 (33.0) | 40.7 ^a , 9.3 ^c | 36.6 ^b , 10.0 ^c | 61.4 ^{d,f} , -5.0 ^f , 67.3 ^{b,d} | 38.4 ^d , 22.9 | 33.9-33.0 35.0 ^g | 47.5 ^b , 10.8 ^c | 60.6 |
| Hb1 | 2.20 (2.10) | 2.12 ^a , 2.37 ^c | 2.11 ^b , 2.56 ^c | 3.23 ^{d,f} , 3.01 ^f , 3.26 ^{b,d} | 2.06 ^d , 2.29 | 2.15-2.06 2.35 ^g | 1.98 ^b , 3.34 ^c | 2.23 |
| Ha1 | 2.67 (2.76) | 2.76 ^a , 2.65 ^c | 2.80 ^b , 2.60 ^c | 3.04 ^{d,f} , 2.35 ^f , 3.08 ^{b,d} | 2.88 ^d , 2.59 | 2.83-2.85 | 2.98 ^b , 2.82 ^c | 2.96 |
| Ha2 | 2.72 (2.86) | 2.83 ^a , 2.64 ^c | 2.89 ^b , 2.54 ^c | 2.96 ^{d,f} , 2.46 ^f , 3.33 ^{b,d} | 2.85 ^d , 2.69 | 2.84-2.98 | 3.10 ^b , 2.88 ^c | 3.11 |

Se distinguen en los intermedios las siguientes orientaciones del grupo hidroxilos: ^a OH orientado hacia el hueco que contiene la molécula de agua. ^b grupo Al(OH)OrAl. ^c grupo AlOHrAl. ^d OH orientado hacia el hueco tetraédrico que contiene el grupo silanol. ^e OH orientado hacia el hueco que no contiene la molécula de agua. ^f grupo OH de Al(OH)₂Al.

Valores experimentales entre paréntesis de Wardle & Brindley 1972.

^g Valores de cálculos teóricos previos de Sainz-Díaz *et al.* (2004).

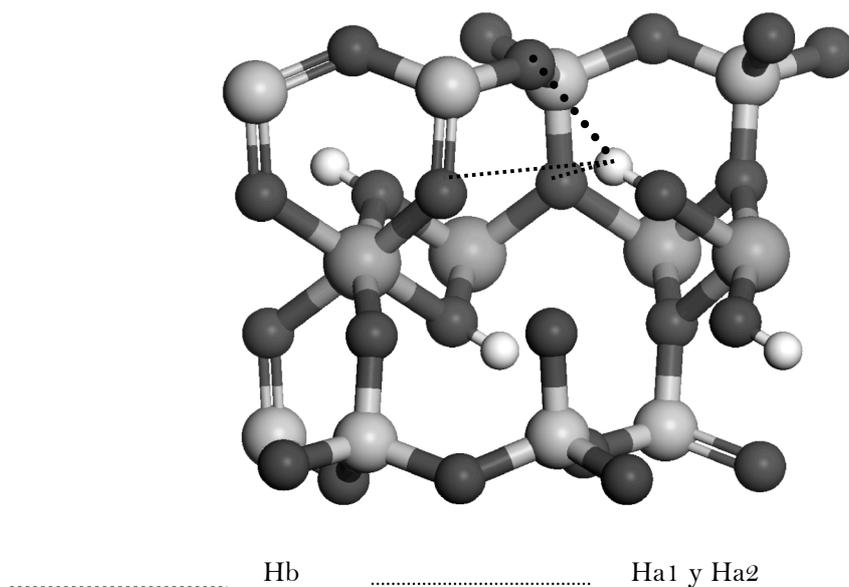


Figura 6.79: Descripción de los puentes de hidrógeno formados con el oxígeno basal (Hb1) y con los oxígenos apicales (Ha1 y Ha2) en el sólido. Vista desde el plano (100).

Cabe destacar que la distancia de enlace $d(\text{OH})$ es notablemente mayor en los semideshidroxilados *on-site* (0.979 Å) y *cross* (0.983 Å), con respecto a la pirofilita (0.977 Å). Esta mayor distancia de uno de los grupos hidroxilo corresponde al grupo OH que subsiguientemente prosigue la reacción de deshidroxilación (segunda etapa de formación de sucesivas moléculas de agua). Además, esta distancia $d(\text{OH})$ es mayor en el intermedio *cross* en coherencia con lo postulado en el apartado anterior de superior viabilidad de este mecanismo de reacción a alta temperatura (la deslocalización del protón se encontrará más favorecida). Según estos resultados, la distancia OH se debilita a lo largo de la reacción de deshidroxilación.

El ángulo de inclinación $\rho(\text{OH})$ en la pirofilita de 23.8° es próximo al valor experimental ($26 - 31.5^\circ$ Giese *et al.* 1979) y al valor obtenido en otros trabajos de cálculos teóricos *ab initio* de 25.4° (Refson *et al.* 2003), 22.23° (Bridgeman *et al.* 1996), 26° (Stackhouse 2001) y 26° (Sainz-Díaz *et al.* 2001). De acuerdo a lo interpretado por Giese *et al.* (1979), este ángulo $\rho(\text{OH})$, descrito por este grupo funcional con respecto al plano (001), viene determinado por las interacciones electrostáticas atractivas entre el grupo $-\text{OH}$ y los oxígenos de la capa tetraédrica. No obstante, se han reportado fluctuaciones de la orientación de este ángulo entre $14^\circ - 43^\circ$ a 300 K (amplitud de vibración *bending* a temperatura ambiente) que justifican las vibraciones observadas en las simulaciones de dinámica molecular a alta temperatura. Por otra parte, en el caso de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos, también influyen sobre esta vibración los cationes interlaminares, ejerciendo una repulsión sobre el grupo OH en el mismo hueco (Esacamilla-Roa 2005).

Entre estos parámetros geométricos medidos, cabe destacar que el ángulo $\rho(\text{OH})$ es ligeramente superior en ambos intermedios semideshidroxilados (36.6 a 40.7°) con respecto a la pirofilita (23.8°). En cuanto al intermedio *on-site* sin agua, una vez perdida la molécula de agua, ambos grupos hidroxilo quedan orientados sobre huecos octaédricos sin agua. El ángulo $\rho(\text{OH})$ adopta en este caso un valor similar al de la pirofilita (33.0°) y al calculado a nivel de DFT previamente por Sainz-Díaz *et al.* (2004). En el intermedio semideshidroxilado *cross*, se mantiene la misma tendencia de los dos ángulos de orientación, independientemente de la presencia o ausencia de la molécula de agua en el hueco (ver Tabla 6.29). Ello indica que la orientación de estos dos grupos hidroxilo viene dada por el carácter diferencial de los mismos (OHr y $(\text{OH})\text{Or}$). Además, puesto que el ángulo establecido por la agrupación AlOrAl es menor en los intermedios con agua que en los intermedios sin agua (más próximo a 180° por estar más cercano al estado final deshidroxilado), las interacciones del Or con los hidrógenos de los grupos OH son más débiles en los intermedios con agua en el hueco. Como consecuencia, el ángulo de inclinación $\rho(\text{OH})$ es menor en estos intermedios, lo que repercute también en los puentes de hidrógeno formados con el oxígeno basal Hb (interacción más débil bajo presencia de agua: $2.12 \text{ \AA} - 2.37 \text{ \AA}$; y más fuerte bajo ausencia de agua: $2.15 \text{ \AA} - 2.06 \text{ \AA}$ en el intermedio *on-site* con y sin agua, respectivamente) y con los oxígenos apicales Ha (interacción más fuerte bajo presencia de agua) (ver Tabla 6.29). Particularmente, en los intermedios *cross* los ángulos de inclinación $\rho(\text{OH})$ también afectan a estas interacciones por puente de hidrógeno aunque las diferencias no son tan notables. Cabe destacar que en estos intermedios una orientación de uno de los grupos hidroxilo, el del grupo AlOHrAl , es próxima al plano del eje z (10°).

Las distancias que establecen los hidrógenos del grupo hidroxilo con el oxígeno basal de la capa tetraédrica y con dos de los oxígenos apicales enfrentados (ver Figura 6.79), es decir, los definidos como Hb1, son más fuertes en los intermedios semideshidroxilados que en la pirofilita. Así, la distancia Hb1 varía de 2.20 \AA en la pirofilita a 2.12 \AA en el intermedio *on-site* y a 2.11 \AA en el intermedio *cross*. Esto es consistente con la mayor frecuencia de vibración $\nu(\text{OH})$ con respecto a la pirofilita, como se mostrará más adelante. El resto de distancias $\text{O}\dots\text{H}$ (Ha1 y Ha2) son más largas en los intermedios semideshidroxilados respecto a la pirofilita, debido al mayor valor del ángulo $\rho(\text{OH})$. En los intermedios de oxígeno apical protonado se observa un comportamiento similar, salvo en el intermedio *on-site* donde la distancia Hb1 basal es considerablemente más larga (3.23 \AA). Por otra parte, la distancia SiO-H es de 1.004 \AA en el intermedio *on-site* y de 1.035 \AA en el intermedio *cross*, facilita la desprotonación de este oxígeno hacia el grupo hidroxilo contiguo para la formación de la molécula de agua.

En el intermedio *cross* de oxígeno apical protonado el enlace SiO-H adopta una posición intermedia entre el Or del que proviene y el grupo $(\text{OH})\text{Or}$ contiguo. La distancia SiO-H es mayor (1.055 \AA) a la del intermedio de oxígeno apical protonado (1.035 \AA) lo que

parece indicar que la desprotonación subsiguiente está más facilitada bajo la ausencia de agua en el hueco. La distancia O-H del grupo (OH)Or (0.978 Å) no es significativamente mayor a la del resto de los intermedios. Este grupo (OH)Or está orientado hacia el oxígeno basal con un ángulo de inclinación $\rho(\text{OH})$ de 60.6°, lo que justifica la fortaleza del puente de hidrógeno Hb formado (2.23 Å). Este alto ángulo de inclinación se debe a la repulsión electrostática del hidrógeno del grupo silanol sobre el grupo (OH)Or, puesto que ambos se encuentran orientados entre sí.

Parámetros cristalográficos

Para una mejor interpretación de las variaciones estructurales que tienen lugar en la deshidroxilación, se llevó a cabo una optimización de las posiciones atómicas y de los parámetros de celda de la pirofilita y de los intermedios semideshidroxilados. Dada la limitación del programa CPMD en las optimizaciones a volumen variable (el programa se desarrolló para cálculos de Dinámica Molecular), se procedió a verificar la fiabilidad de lo obtenido mediante la comparación de la optimización de la pirofilita con el programa CASTEP (Tabla 6.30).

Tabla 6.30: Parámetros de celda optimizados de la pirofilita con CPMD y CASTEP y de los intermedios semideshidroxilados (Semi) con CPMD. Ejes en angstrom (Å) y ángulos en grados).

| Parámetros de celda | Pirofilita | | Semi On-site | Semi Cross | Semi On-site | Semi Cross |
|---------------------|-------------|-------|--------------|------------|--------------|------------|
| | CASTEP/CPMD | | con agua | con agua | sin agua | sin agua |
| <i>a</i> | 5.139 | 5.177 | 5.209 | 5.200 | 5.1987 | 5.1999 |
| <i>b</i> | 8.968 | 9.014 | 9.078 | 9.020 | 9.0810 | 9.0452 |
| <i>c</i> | 9.484 | 9.792 | 9.771 | 9.811 | 9.8234 | 9.8127 |
| α | 91.7 | 90.6 | 90.8 | 90.8 | 90.567 | 90.859 |
| β | 100.5 | 100.2 | 100.1 | 100.1 | 100.25 | 100.10 |
| γ | 89.7 | 89.8 | 89.9 | 90.0 | 89.375 | 89.089 |

Datos experimentales en pirofilita:

(Wardle & Brindley 1972) $a=5.160\text{Å}$, $b=8.966\text{Å}$, $c=9.347\text{Å}$, $\alpha=91.18^\circ$, $\beta=100.46^\circ$, $\gamma=89.64^\circ$

(Lee & Guggenheim 1981) $a=5.161\text{Å}$, $b=8.957\text{Å}$, $c=9.351\text{Å}$, $\alpha=91.03^\circ$, $\beta=100.37^\circ$, $\gamma=89.75^\circ$

En Pirofilita deshidroxilada: (Lee & Guggenheim): $a=5.19$, $b=9.12$, $c=9.5$, $\alpha=91.2^\circ$, $\beta=100.2^\circ$, $\gamma=88.6^\circ$

Datos teóricos en pirofilita:

(Sainz-Díaz *et al.* 2004) $a=5.25\text{Å}$, $b=9.09\text{Å}$, $c=9.32\text{Å}$, $\alpha=90.1^\circ$, $\beta=100.8^\circ$, $\gamma=90.0^\circ$

La transición de la pirofilita al derivado deshidroxilado conlleva a un incremento significativo de los parámetros de celda *a* y *b* (Wardle and Brindley 1972, Lee and Guggenheim 1981, Drits *et al.* 1995, Guggenheim *et al.* 1987) debido a la formación de la bipirámide trigonal de aluminio pentacoordinado que separa los cationes de aluminio. Este efecto se ha logrado reproducir en general también en este trabajo con una variación respecto a los datos experimentales menor al 2%, salvo para el parámetro *c* que se sobreestima en cálculos mecano-cuánticos de DFT con programas de bases de ondas planas (Stackhouse *et al.*

2004, Bickmore *et al.* 2003), debido a limitaciones en la descripción de las interacciones electrostáticas del espacio interlaminar (eje *c*).

En general, todos los intermedios de reacción semideshidroxilados presentan entre sí parámetros de celda similares, excepto en el parámetro de celda *b*, y próximas a los valores experimentales del producto final deshidroxilado (Guggenheim *et al.* 1987), es decir, la presencia/ausencia de la molécula de agua en el hueco octaédrico no afecta a los parámetros de celda. Además se reproducen en estos resultados los ligeros incrementos de los parámetros de celda reportados experimentalmente (Guggenheim *et al.* 1987) a lo largo de la reacción de deshidroxilación. Como ya se ha mencionado, el aumento del parámetro *b* es ligeramente inferior al valor experimental del producto deshidroxilado debido a que el la agrupación Al-Or-Al característica del estado final no alcanza los 180° en los intermedios semideshidroxilados, y por lo tanto las distancias Al...Al responsables del ensanchamiento de este eje no fuerzan esta readaptación de las dimensiones de la celda.

Difracción de Rayos-X de polvo

Los patrones de difracción de Rayos-X se realizaron con el paquete de simulación de difractogramas de Cerius 2, aplicando una longitud de onda de 1.54 Å, rango de 5-50° unidades 2θ. En la comparación de los difractogramas de la pirofilita y de los intermedios semideshidroxilados (Figura 6.80), no se encontraron diferencias significativas, de acuerdo a lo encontrado en el trabajo de Sainz-Díaz *et al.* (2004). Esto puede ser el motivo por el cual no se haya detectado este intermedio experimentalmente a través de Difracción de Rayos-X.

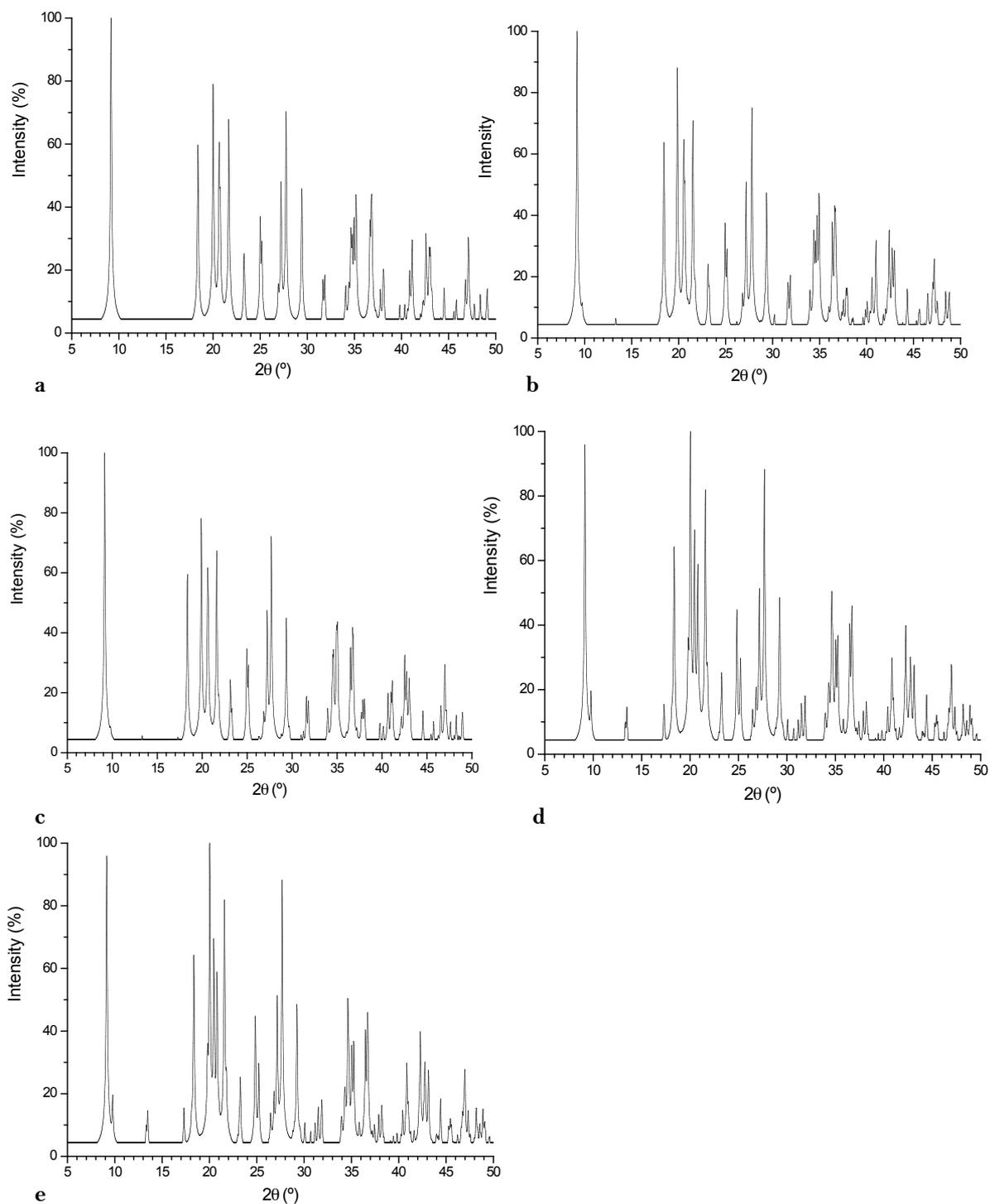


Figura 6.80: Difractogramas simulados de Rayos-X de la pirofilita (a), intermedios semideshidroxilados *on-site* (b) y *cross* (c), e intermedios semideshidroxilados *on-site* (d) y *cross* (e) deshidratados.

Frecuencias vibracionales

En conjunto, todas las reorganizaciones estructurales descritas en los apartados anteriores, generan un nuevo entorno de interacción de los grupos –OH y como resultado, repercuten en las frecuencias vibracionales de estos grupos. Las variaciones en las frecuencias de vibración de los principales grupos funcionales en la pirofilita y en los intermedios semideshidroxilados se muestran en la tabla 6.31. En este análisis vibracional se usaron las estructuras optimizadas con parámetros de celda variable para estimar con mayor precisión la influencia del entorno local sobre estas vibraciones. No obstante, es importante mencionar que las diferencias encontradas con las estructuras optimizadas a celda constante eran prácticamente despreciables.

En comparación con los datos de espectroscopia de infrarrojo experimentales mostrados en esta tabla, se observó que las frecuencias vibracionales calculadas son del mismo rango. Sin embargo, en estos experimentos de espectroscopia de IR a temperaturas de hasta 600 °C se ha demostrado que se pierde la intensidad de absorción de las bandas de O-H *stretching* $\nu(\text{OH})$ debido a la desaparición de los grupos OH (Olgoza & Malhotra 1989, Wang *et al.* 2002). Wang *et al.* (2002) incluso encuentran una nueva banda de vibración a 3690 cm^{-1} y 3702 cm^{-1} posiblemente relacionada con la aparición de intermedios de reacción. A nivel teórico, se ha logrado caracterizar uno de estos intermedios de reacción (Sainz-Díaz *et al.* 2004), cuya banda de vibración del OH coincide con la encontrada por Wang *et al.* (2002) a 3690 cm^{-1} . En contraposición, los estudios de Mookherjee *et al.* (2001) y Aines & Rossman (1985), en muestras de minerales de arcilla de diferente naturaleza, estas frecuencias disminuyen gradualmente con la temperatura, como ocurre con lo obtenido en este trabajo (ver Tabla 2.2).

Tabla 6.31: Variación de las frecuencias vibracionales (cm^{-1}) en la reacción de deshidroxilación en la pirofilita y en los intermedios semideshidroxilados (Semi).

| Modos vibración | Pirofilita (reactivo) | Semi On-site con agua | Semi Cross con agua | Semi On-site sin agua | Semi Cross sin agua |
|----------------------------------|--|---------------------------------------|------------------------------------|---|---------------------|
| $\nu(\text{OH})$ | 3657as, 3656 3656, 3652 3675 ^a , 3655 ^d | 3655, 3642 | 3652 3606 Al-OH-Al | 3646as, 3643s 3690 ^a , 3702 ^a 3669 ^a , 3662 ^d | 3625 3546 Or |
| $\nu(\text{Si-O})$ | 1080 - 960 1050, 1068, 1120 ^a 1073 - 957 ^d | 1093 - 972 | 1099 - 944 | 1088 - 940 1091 ^d - 948 ^d | 1105-948 |
| $\nu(\text{Al-O})V$ | - | 1026, 891 | 1024 | 1046, 970 1027 ^d | 1034, 970 |
| $\nu(\text{Si-OAl})$ | 911, 951 891, 858, 820 834 ^a 969, 960 ^d 893 - 818 ^d | 963, 951 893 | 919 - 822 | 914-821 1023 ^d , 1016 ^d 891 - 808 ^d | 909-813 |
| $\delta(\text{OH})$ | 909as, 898as 949 ^a 951s, 948as, 921as ^d | 923s, 904, 871as | 992 | 927, 888as 957s, 954as, 933as ^d | 1120 Or 873 |
| $\llcorner(\text{OH})$ | 589s 482, 418 ^a 471as, 449s ^d | 627s, 415as | 841 | 644s, 550 as 517s ^d , 493as ^d | 642, 564 |
| Bend-ing H_2O | - | 1547 1625 ^b | 1528 1625 ^b | - | - |
| Stretch-ing H_2O | - | 3574as, 3500s 3450 ^b | 3495as, 3398s 3450 ^b | - | - |

Valores experimentales: (Wang *et al.* 2002)^a, (Kloprogge *et al.* 1993)^b, (Frost & Vasallo 1996)^c
 Valores calculados a nivel mecano-cuántico DFT: (Sainz-Díaz *et al.* 2004)^d

En los intermedios semideshidroxilados encontrados en este trabajo se encontró que, debido al alargamiento de los enlaces OH, las frecuencias vibracionales del grupo OH decrecen conforme avanza la reacción. Además, se observó una notoria menor frecuencia de vibración de los grupos OH de los derivados semideshidroxilados *cross* respecto a los derivados semideshidroxilados *on-site* y a la pirofilita, siendo esta disminución de la vibración incluso más patente en los grupos Al-O(OH)r-Al (Figura 6.81). En los derivados semideshidroxilados *on-site*, con y sin agua, el grupo funcional Al-(OH)₂-Al presenta una frecuencia vibracional similar. En el semiderivado *cross*, sin embargo, existen dos tipos de vibraciones de los grupos hidroxilo, distantes entre sí: la del grupo Al-OHr-Al y la del grupo Al-O(OH)r-Al. Posiblemente estas diferencias en la vibración de los grupos hidroxilo sea lo que se ha detectado experimentalmente mediante espectroscopia de infra-rojo y atribuido a la existencia de intermedios de reacción, a pesar de que los valores numéricos de las frecuencias de vibración no coinciden con los encontrados experimentalmente (Wang *et al.* 2002, 3690 cm^{-1} y 3702 cm^{-1}). Esto podría ser debido a las limitaciones del método de cálculo de frecuencias vibracionales en el programa CPMD puesto que en el trabajo de Sainz-Díaz *et al.* (2004) sí se logra una

exacta asignación de una frecuencia de vibración a uno de los intermedios y además una mejor aproximación de las frecuencias vibracionales a los valores experimentales (ver Tabla 6.31). En este punto, cabe destacar que el programa CPMD presenta diversas limitaciones en los cálculos vibracionales que se han documentado en la literatura (Schmitz & Tauvan 2004) y que requieren llevar a cabo el análisis vibracional sobre estructuras con alta estabilidad térmica o introducir modos específicos de temperatura en el programa. En este trabajo, a pesar de equilibrar los mínimos a través de Dinámica Molecular, y posteriormente llevar a cabo la optimización a 0 K, posiblemente la estabilidad térmica no se consiguió. También se puede considerar que las optimizaciones fueron llevadas a cabo únicamente con puntos Γ en el espacio de Brillouin. Por estos motivos, las frecuencias calculadas no se aproximen a las expuestas (experimentales y teóricas) a modo comparativo en la tabla anterior, si bien, como ya se ha mencionado, algunos trabajos experimentales (Aines & Rossman 1985) también discrepan entre sí.

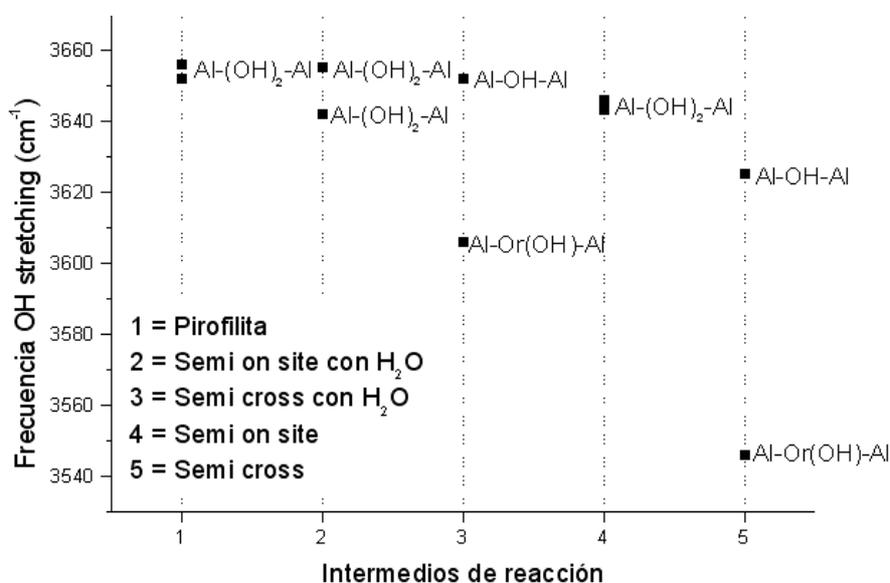


Figura 6.81: Variación de la frecuencia de stretching del grupo $-OH$ a lo largo de la reacción de deshidroxilación.

Adicionalmente se ha observado experimentalmente que durante la deshidroxilación en la pirofilita, la frecuencia $\nu(\text{Si-O})$ de los grupos Si-O disminuye y la banda de mayor frecuencia (1120 cm^{-1}) se divide en dos bandas a 1137 y a 1086 cm^{-1} (Bray 1999). En los intermedios semideshidroxilados encontrados existen igualmente dos bandas de vibración de este grupo funcional. La aparición de la banda a 570 cm^{-1} se ha asociado a la formación de aluminio pentacoordinado (Tilak *et al.* 1986, Malhotra & Ogloza 1989, Ogloza & Malhotra 1989, Drits *et al.* 1995, Bray & Redfern 2000). En el análisis vibracional llevado a cabo en este trabajo, la pentacoordinación del aluminio solamente se localizó en el derivado semideshidroxilado *on-site* donde la frecuencia de 891 cm^{-1} podría ser indicativa de esta

pentacoordinación (ver Tabla 6.31). No obstante, este modo de vibración será analizado con más detalle en el derivado completamente deshidroxilado.

Merece destacar que la banda encontrada a aproximadamente 3730 cm^{-1} (Frost & Vasallo 1996, Kloprogge *et al.* 1993), hipotéticamente debida a la aparición de grupos Si-OH (silanol) a altas temperaturas, no coincide con la banda de vibración del grupo Si-OH encontrada en este trabajo ($2880\text{ cm}^{-1} - 3430\text{ cm}^{-1}$). Esto puede ser debido nuevamente a las limitaciones del programa CPMD en el cálculo vibracional, como ya se ha comentado. A nivel experimental, además, ha habido controversias en la detección de esta banda vibración. Además, en las simulaciones de DM se pudo observar que estos intermedios con grupo silanol se forman y disocian instantáneamente, siendo por ello difícilmente detectables a nivel experimental.

La presencia de modos de vibración (stretching $3450\text{ cm}^{-1} - 3420\text{ cm}^{-1}$ y bending $1625\text{ cm}^{-1} - 1640\text{ cm}^{-1}$) del agua a altas temperaturas sugiere que el agua formada queda atrapada en la cavidad hexagonal (Malhotra & Olgoza 1989, Kloprogge *et al.* 1993). En los intermedios con agua optimizados en este trabajo, es decir, con la molécula de agua en el hueco tetraédrico, se puede comprobar que las frecuencias de stretching y bending coinciden con estos valores (aproximadamente 3500 cm^{-1} *stretching* H₂O, y 1500 cm^{-1} *bending* H₂O). La interacción por puentes de hidrógeno del agua con los oxígenos del hueco disminuye la frecuencia $\nu(\text{OH})$.

6.2.5.2. *Estados de transición*

Se distingue en este apartado entre la reacción de deshidroxilación que tiene lugar en un paso de reacción “directo” (Figura 6.82), y la que tiene lugar mediante la asistencia de los oxígenos apicales en dos pasos (Figura 6.83 y 6.84). En relación al primer caso, se distingue a su vez entre la reacción de la formación de la primera molécula de agua a través del mecanismo *on-site* (Figura 6.82a) o *cross* (Figura 6.82b), y de la formación de la segunda molécula de agua a través del mecanismo *on-site* (Figura 6.82c) o *cross* (Figura 6.82d). Los TS de la reacción formación de la primera molécula de agua asistida por oxígenos apicales se representan en la figura 6.83, donde se distingue entre mecanismo *on-site* (Figura 6.83a y b) y *cross* (Figura 6.83c y d), respectivamente. De la misma manera, se exponen los TS para la reacción de formación de la segunda molécula de agua a través del mecanismo *cross* asistido por oxígenos apicales (Figura 6.84). En todos los TS se confirmó la estructura del mismo a través del vector de transición (Figura 6.85 para la reacción de la formación de la primera molécula de agua) dado por la frecuencia imaginaria, y de una Dinámica Molecular a 300 K durante 120 fs.

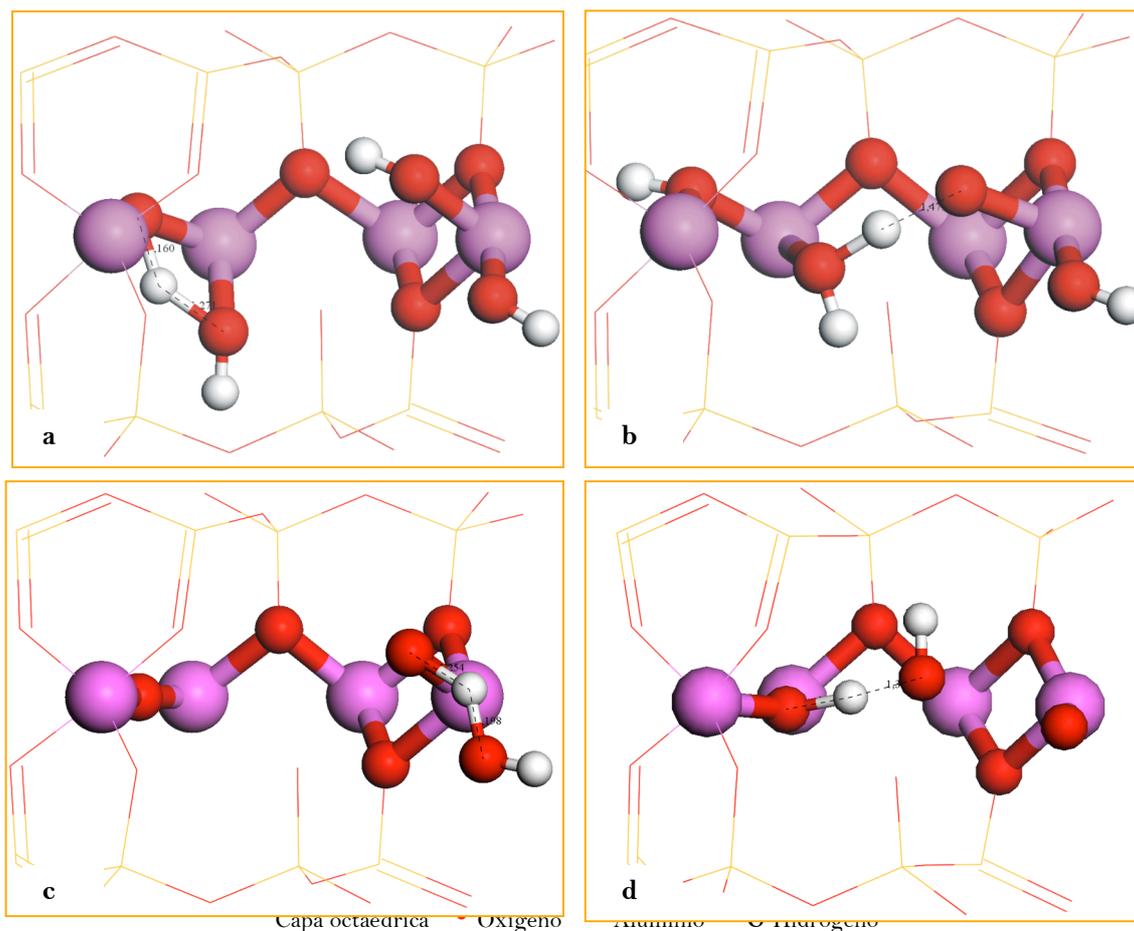


Figura 6.82: TS (en celda unidad) *on-site* (a y c) y *cross* (b y d) en la formación de la primera molécula de agua (a y b) y en la formación de la segunda molécula de agua (c y d). Se indican las principales distancias O...H. Vista desde el plano (100).

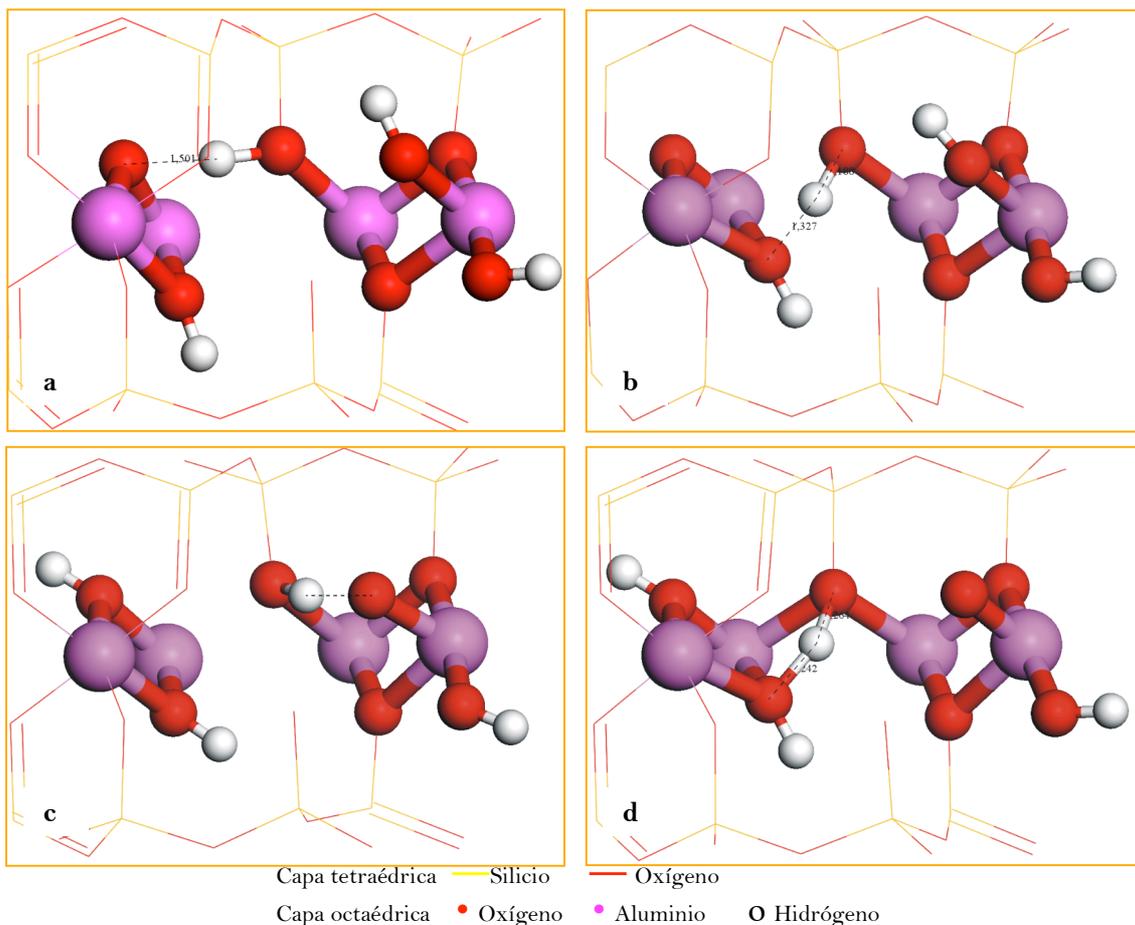


Figura 6.83: TS (en celda unidad) *on-site* (a = protonación y b = formación de agua) y *cross* (b = protonación y d = formación de agua) de los mecanismos de reacción con oxígenos apicales en la reacción de la formación de la primera molécula de agua. Se indican las principales distancias O...H. Vista desde el plano (100).

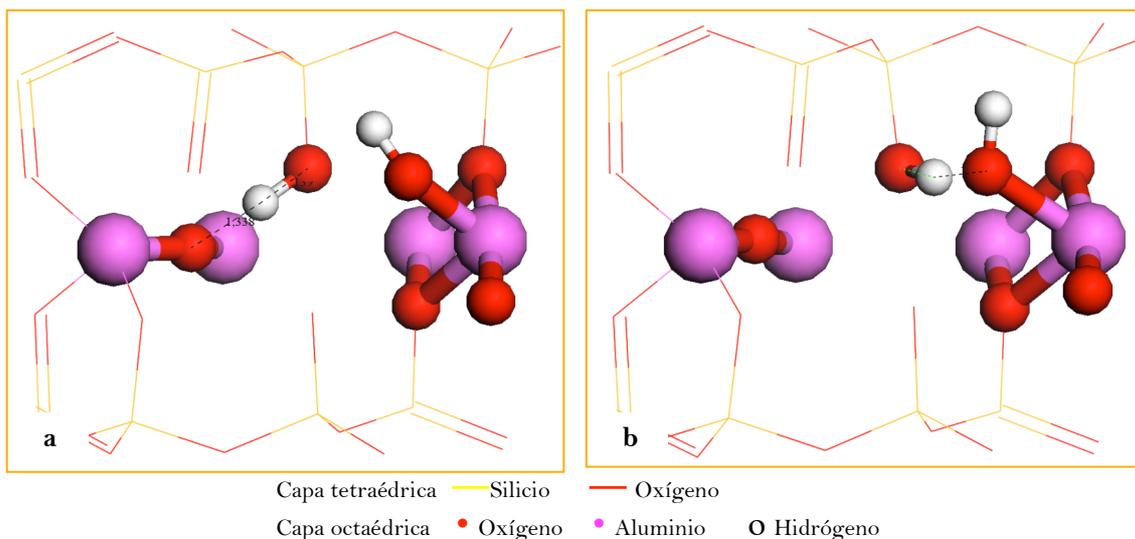


Figura 6.84: TS (en celda unidad) *cross* (a = protonación y b = formación de agua) del mecanismo de reacción con oxígenos apicales en la reacción de la formación de la segunda molécula de agua. Se indican las principales distancias O...H del estado de transición. Vista desde el plano (100).

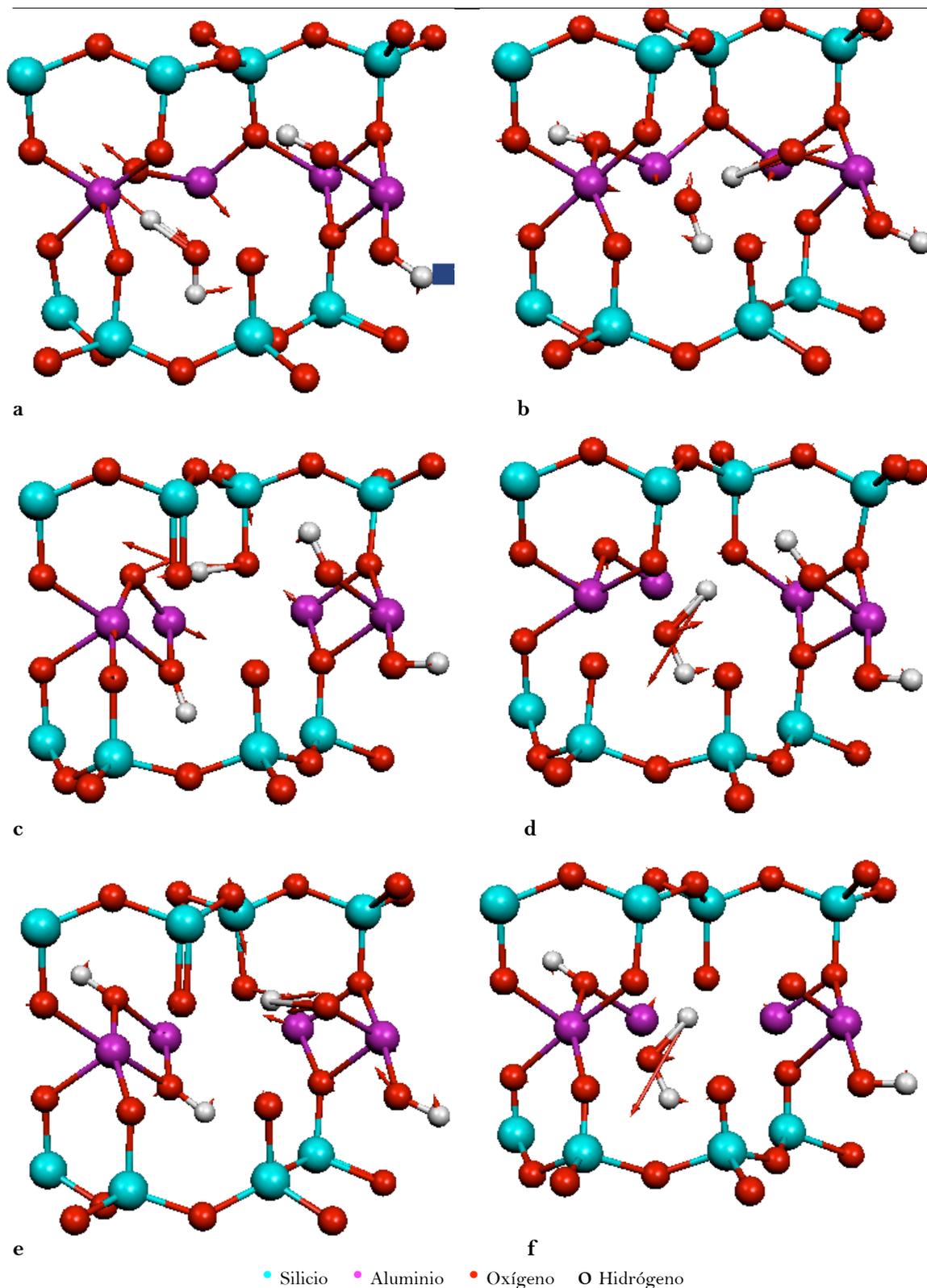


Figura 6.85: Vector del estado de transición (flecha roja) en celda unidad de la reacción de formación de la molécula de agua directa a través de los mecanismos *on-site* (a) o *cross* (b), o mediante la asistencia de los oxígenos apicales a través de los mecanismos *on-site* (c = protonación y d = formación de agua) o *cross* (e = protonación y f = formación de agua). Vista desde el plano (100).

Se resumen las principales características geométricas de estos estados de transición en las tablas 6.32 (reacción de la primera formación de la molécula de agua) y 6.33 (reacción de la segunda formación de la molécula de agua). Adicionalmente, respecto a los análisis geométricos llevados a cabo en las estructuras de reactivos e intermedios, se midieron los parámetros geométricos de distancias H...O_H de donador y H...O_H de aceptor del protón.

Tabla 6.32: Características geométricas de los estados de transición de los mecanismos de la reacción de deshidroxilación *on-site* (OS) y *cross* (CR) de la formación de la primera molécula de agua. Distancias medias en angstrom (Å) y ángulos en grados.

| Parámetros de geometría | ON-SITE TS (TS _{os}) | | | CROSS TS (TS _{cr}) | | |
|----------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|
| | TS _{OS} | TS _{OS1} | TS _{OS2} | TS _{CR} | TS _{CR1} | TS _{CR2} |
| H...O _H aceptor | 1.27 | 1.12 | 1.33 | 1.196 | 1.12 | 1.24 |
| H...O _H donador | 1.16 | 1.50 | 1.19 | 1.471 | 1.60 | 1.26 |
| d(O-H) | 0.98 | 0.98 | 0.979 | 0.976, 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| d(Si-O) | 1.641 | 1.638 | 1.641 | 1.641 | 1.647 | 1.647 |
| d(Al-O) | 1.79, 1.85, 1.94 | 1.84, 1.93, 1.97 | 1.84, 1.89, 2.02 | 1.79, 1.84, 1.99 | 1.92, 1.94, 1.99 | 1.85, 1.90, 1.99 |
| d(Al-OH) | 1.89 | 1.88, 1.94 | 1.88, 1.92 | 1.89 | 1.88 | 1.88, 2.03 |
| d(Al-Or) | 1.77, 1.85 | 1.79 | 1.76 | 1.84 | 1.84 | 1.77 |
| d(Al-OHr) | - | 1.95 | 2.03 | 1.86 | 1.88 | 1.92 |
| d(Al-O-Al) | 2.88, 2.93 | 2.93, 2.97, 3.07 | 2.92, 2.98, 3.00 | 2.97, 3.10, 3.01 | 2.97, 3.02, 3.17 | 2.90, 3.01, 3.11 |
| d(Al...Al) | | | | | | |
| (AlOHAl) | 2.91 | 3.01 | 2.95 | - | - | - |
| (AlOrAl) | 3.41 | 2.85 | 2.88 | - | - | - |
| (AlOHrAl) | - | - | - | 2.79 3.19 | 2.94, 2.78 | 3.13, 2.69 |
| d(Si-OH-Al) | - | 2.03, 2.47 | 1.97, 2.28 | - | 2.21, 2.33 | 2.03, 2.11 |
| d(Si-O-Si) | 2.90, 2.98, 3.10 | 2.94-3.02 | 2.90-3.02 | 2.92, 2.95, 3.15 | 2.93-3.12 | 2.92-3.06 |
| θ (O-Si-O) | 108.5 | 108.4 | 108.4 | 107.9 | 107.9 | 108.3 |
| θ(Al-OH-Al) | 101.3 77.5 Al-OH | 103.5 | 102.0 | 95.3 | | |
| θ(Al-Or-Al) | 140.6 | 106.0 | 109.9 | 98.9 | 103.0, 98.4 | 106.1, 40.2 |
| θ(Al-OHr-Al) | - | 94.2 | 90.4 | 118.2 | 95.1 | 45.5 |

TS = estados de transición *on-site* (OS) y *cross* (CR) de la reacción de deshidroxilación de la formación de la primera molécula de agua "directa".

TS1 y TS2 = estados de transición de la reacción de formación la primera molécula de agua asistida por oxígenos apicales; protonación del oxígeno apical (TS1 y desprotonación (TS2).

Tabla 6.33: Características geométricas de los estados de transición de los mecanismos de la reacción deshidroxilación *on-site* (OS) y *cross* (CR) de la segunda formación de la molécula de agua. Distancias medias en angstrom (Å) y ángulos en grados.

| Parámetros de geometría | ON-SITE TS (TS_{OS}) | CROSS TS (TS_{CR}) | | |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------|------------------|
| | TS_{OS} | TS_{CR} | TS_{CR1} | TS_{CR2} |
| H...O _H aceptor | 1.198 | 1.343 | 1.139 | 1.334 |
| H...O _H donador | 1.254 | 1.191 | 1.338 | 1.239 |
| d(O-H) | 0.982 | 0.980 | 0.977 | 0.968 |
| d(Si-O) | 1.645 | 1.643 | 1.643 | 1.642 |
| d(Al-O) | 1.91 | 1,82, 1.87, 1.97 | 1.79, 1.85, 1.94 | 1.82, 1.90, 2.13 |
| d(Al-OH) | 1.79 | 1.81 | 1.96 | 2.04 |
| d(Al-Or) | 1.67 | 1.80 | 1.74 | 1.66 |
| d(Al-OHr) | - | 1.72 | 1.76 | 1.74 |
| d(Al-O-Al) | 2.81, 2.86 | 2.89, 3.01 | 2.93, 3.19 | 2.90, 3.10 |
| d(Al...Al) (AlOHAl) | 3.24 | - | - | - |
| (AlOrAl) | 3.32 | 3.32 | 3.38 | 3.32 |
| (AlOHrAl) | - | 3.44 | 2.83 | 3.48 |
| d(SiOH-Al) | - | - | 2.17-2.35 | 2.17-2.23 |
| d(Si-O-Si) | 2.91-3.07 | 2.96-3.23 | 2.94-3.08 | 2.93-3.06 |
| θ (O-Si-O) | 108.0 | 107.8 | 108.0 | 107.8 |
| θ (Al-OH-Al) | 127.9 74.7 Al-OH | - | 99.2 | - |
| θ (Al-Or-Al) | 170.0 | 134.5 | 151.3 | 169.6 |
| θ (Al-OHr-Al) | - | 127.2 | 113.0 | 111.1 |

TS = estados de transición *on-site* (OS) y *cross* (CR) de la reacción de la formación de la segunda molécula de agua “directa”.

TS1 y TS2 = estados de transición de la reacción de formación la segunda molécula de agua asistida por oxígenos apicales; protonación del oxígeno apical (TS1 y desprotonación (TS2).

En cuanto a las variaciones estructurales de las distancias Al-OH y Al-O, éstas son similares a las de los intermedios de reacción. Los estados de transición se diferencian entre sí principalmente en la distancia H...O_H del donador y del aceptor del protón. Así, en la formación de la primera molécula de agua en el mecanismo *on-site*, el protón que se deslocaliza queda a 1.27 Å del aceptor y a 1.16 Å del oxígeno donador, mientras que, en el mecanismo *cross* la distancia al donador es de 1.47 Å y de 1.196 Å al aceptor. Si consideramos que la coordenada de reacción es únicamente las distancias del protón a los oxígenos dador y aceptor para formar la molécula de agua, el mecanismo *cross* presenta una geometría más cercana al producto final de acuerdo al postulado de Leffler-Hammond (Leffler 1953, Hammond 1955). Sin embargo, el

mecanismo *on-site*, siendo también endotérmico (8.8 kcal/mol menos que el *cross*), presenta un estado de transición más lejano al producto final, por lo que, podría considerarse como una reacción anti-Leffler-Hammond. No obstante, habría que considerar también la coordenada de reacción que corresponde al *bending* del grupo OH que varía desde 123.9 grados en el reactivo hasta 77.5 grados en el estado de transición.

En la formación de la segunda molécula de agua a través del mecanismo *on-site*, el estado de transición se ha optimizado con los parámetros de celda iniciales de la pirofilita (Wardle & Brindley 1972) y a efectos comparativos, como ya se ha indicado, también con los parámetros de celda experimentales del producto final deshidroxilado (Lee & Guggenheim 1981), ya que esta parte de la reacción es más próxima al producto final deshidroxilado, y que son los que se muestran en la tabla 6.31. Ambas geometrías son prácticamente idénticas. En este estado de transición, la distancia del protón deslocalizado hacia el grupo hidroxilo contiguo (aceptor) para formar la molécula de agua es más corta (1.20 Å con respecto a 1.27 Å en el estado de transición de la formación de la primera molécula de agua), mientras que la distancia del protón a su donador se alarga (1.25 Å con respecto a 1.16 Å en el estado de transición de la formación de la primera molécula de agua). La distancia Al-OH y resto de distancias Al-O también se acortan (Al-OH: 1.79 Å), incluso notablemente más que en el intermedio semideshidroxilado sin agua, del que precede. Este segundo estado de transición por lo tanto está más desplazado hacia la formación de la molécula de agua (producto) que el de la reacción de la formación de la primera molécula de agua. En este estado de transición, el ángulo del grupo OH que corresponde al *bending* es de 74.7 grados, es decir, muy similar al del estado de transición de la primera formación de la molécula de agua. Por tanto, se puede afirmar que ambos estados de transición presentan geometrías similares, puesto que corresponden a la misma reacción producida en condiciones estructurales poco diferentes.

Como ya se ha indicado, en los mecanismos de reacción asistidos por los oxígenos apicales, se localizaron dos estados de transición correspondientes a la protonación del oxígeno apical y subsiguiente desprotonación del mismo hacia el grupo hidroxilo contiguo (formación de la molécula de agua). En este caso, las distancias H...O_H donador-aceptor son similares en ambos mecanismos de reacción (*on-site* y *cross*) (ver vectores de transición Figura 6.85). Así, en la reacción de formación de la primera molécula de agua, la desprotonación de oxígeno apical que lleva a la formación de la primera molécula de agua, es dada por una distancia del aceptor de 1.33 Å en el mecanismo *on-site* y de 1.24 Å en el mecanismo *cross*. No obstante, la principal característica de estos estados de transición es la distancia de enlace SiOH-Al que alcanza un valor de 2.47 Å en el mecanismo *on-site* y de 2.33 Å en el mecanismo *cross*. En el mecanismo *cross* asistido por oxígenos apicales de la segunda formación de la molécula de agua, las distancias de deslocalización del protón con el oxígeno aceptor y donador son de 1.33 Å (al

oxígeno apical) y de 1.23 Å (al grupo hidroxilo para formar agua). Con respecto a los demás parámetros geométricos, no existen cambios significativos con la estructura del estado de transición *cross* directo. Los estados de transición del mecanismo asistido por oxígenos apicales se distinguen por la distancia SiOH-Al que alcanza un valor de hasta 2.23-2.35 Å, ligeramente inferior a la distancia alcanzada en los mecanismos *on-site* y *cross* de la primera formación de la molécula de agua, asistidos por oxígenos apicales (2.47 Å en *on-site* y 2.33 Å en *cross*).

De acuerdo al postulado de Leffler-Hammond (Leffler 1953, Hammond 1955), en los estados de transición de formación de la molécula de agua, asistidos por oxígenos apicales, las distancias H...Oxígenos aceptor/donador en la protonación del oxígeno apical, está desplazada hacia productos, como corresponde a la condición endotérmica de este paso de reacción, y con energía de activación muy baja para la reacción inversa. Por el contrario, en los segundos estados de transición de desprotonación del oxígeno apical para formar agua, se encuentran diferencias en función del mecanismo *on-site* o *cross*. En efecto, en el mecanismo *on-site*, la geometría del estado de transición está desplazada hacia reactivo, ya que nos encontramos ante una reacción claramente exotérmica, teniendo en cuenta como reactivo el intermedio de oxígeno apical protonado (ver Figura 6.26 y 6.27). En el mecanismo *cross*, la geometría del estado de transición es prácticamente simétrica en sus distancias H...Oxígeno aceptor/donador. Esto está en consonancia con una reacción ligeramente endotérmica que nos lleva a un estado de transición con geometría aproximadamente a la mitad de la coordenada de reacción.

6.2.6. Caracterización de reactivos, intermedios y estados de transición a lo largo de los caminos de reacción: migración del agua y reacción de rehidroxilación

Puesto que las estructuras de los intermedios de la reacción de rehidroxilación coinciden con las ya analizadas (semideshidroxilados *on-site* y *cross*, e intermedios de oxígeno apical protonado), centramos este apartado en la estructura del estado de transición de la migración del agua y en el producto final completamente deshidroxilado. En la geometría de los productos de reacción con la molécula de agua en la interlámina únicamente es destacable la disposición de la molécula de agua en la interlámina: centrada en el hueco ditrigonal de la capa tetraédrica o desplazada sobre el borde del anillo hexagonal. Como ya se ha indicado, el producto con la molécula de agua centrada sobre el hueco es más inestable energéticamente. Estas estructuras son además muy similares a la del producto completamente deshidroxilado.

La estructura del estado de transición de la migración de la molécula de agua es muy similar al producto de la molécula en la interlámina. En la figura 6.86 se muestra el vector de transición de dicha estructura donde claramente se denota que el componente de vibración (frecuencia imaginaria) predominante de este estado de transición corresponde al movimiento de entrada/salida de la molécula de agua en el borde de la capa tetraédrica. Estructuralmente merece especial atención la geometría de la molécula de agua, donde los enlaces O-H de la molécula de agua siguen manteniendo la distancia característica de 0.978 Å.

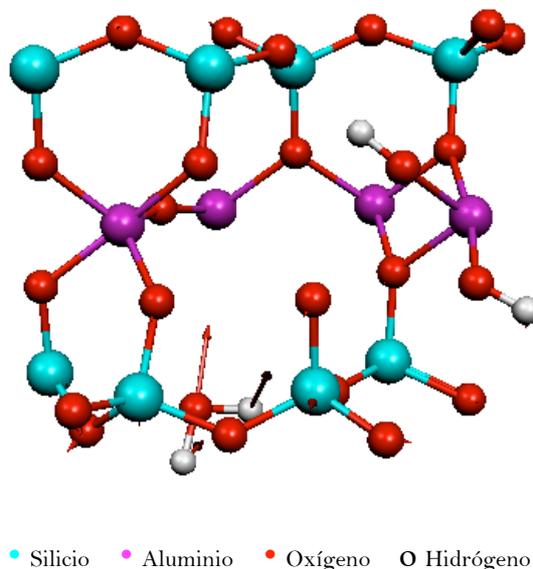


Figura 6.86: Vector del estado de transición (flecha roja) de la migración de la molécula de agua (en el intermedio semideshidroxilado *on-site*) hacia el espacio interlamina (en celda unidad). Vista desde el plano (100).

Finalmente, en cuanto a la estructura del producto totalmente deshidroxilado²³ (Figura 6.87), se puede destacar que de forma característica el ángulo Al-Or-Al alcanza 179.8 °, valor prácticamente igual al experimental de 180° (Lee & Guggenheim 1981, Guggenheim *et al.* 1987) y que la frecuencia del modo de vibración del aluminio pentacoordinado de 658 cm⁻¹ igualmente se asemeja al valor experimental (568 cm⁻¹ Wang *et al.* 2002). Se apreciaron por tanto variaciones considerables en los modos de vibración de este derivado $\nu(\text{Si-O})$, $\nu(\text{Al-O})$ y $\nu(\text{Si-OAl})$ de manera similar a los reportados experimentalmente (Guggenheim *et al.* 1987).

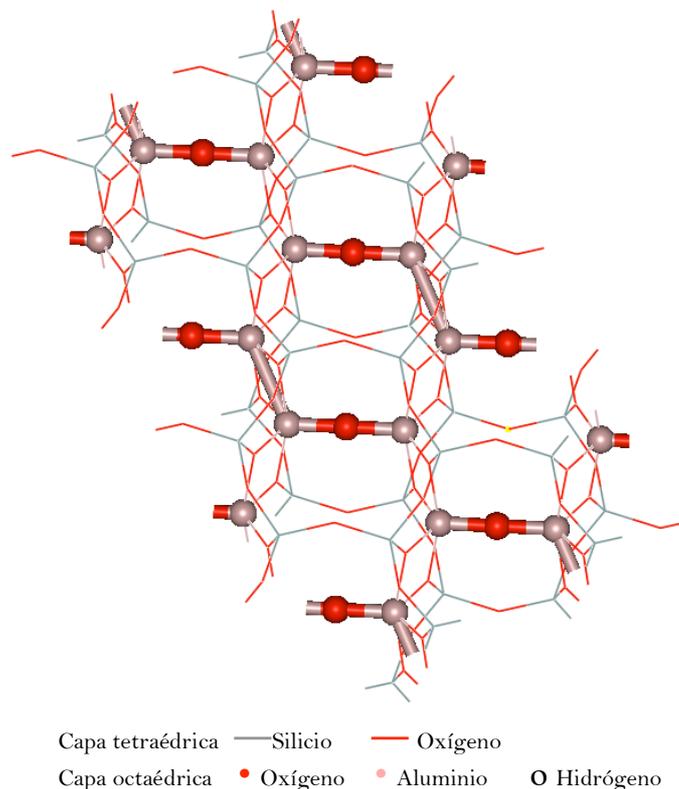


Figura 6.87: Estructura del producto completamente deshidroxilado. Se representa las uniones Al-Or-Al que conforman el ángulo característico de 180° y los cationes de aluminio pentacoordinados (esferas de color rosado). Vista desde el plano (001).

²³ La estructura fue optimizada con los parámetros de celda experimentales de la estructura deshidroxilada (Lee & Guggenheim 1981).

6.2.7. Efecto de la sustitución isomórfica

Se estudió el efecto de la sustitución isomórfica a nivel de la capa octaédrica de Al^{3+} por Fe^{3+} . La monosustitución por Fe^{3+} (con espín polarizado) fue efectuada en dos posiciones de los cationes octaédricos distintos para comprobar si el lugar de la sustitución isomórfica incidía sobre la barrera de energía a franquear para formar la molécula de agua. En este sentido, especialmente el mecanismo *on-site* podía ser susceptible a este efecto puesto que dos de los pares de hidroxilo reaccionan independientemente entre sí. Así, el lugar de la sustitución octaédrica únicamente influirá en la energética de la reacción cuando se localice sobre el par de cationes octaédricos que conforman los grupos Al-OH que intervienen en la reacción. En cambio, en el mecanismo *cross* la monosustitución sobre cualquiera de las posiciones Al-OH no afectaría a esta barrera, puesto que en este mecanismo, los dos extremos de pares de hidroxilo reaccionan. Únicamente hay que tener en cuenta que uno de los pares cede el protón, y el otro el grupo hidroxilo. A efectos de estudiar el efecto de la sustitución isomórfica, se ha considerado un solo lugar de sustitución en el mecanismo *cross*.

Se encontró que en el mecanismo *on-site*, con la sustitución en el par de hidroxilos no reaccionantes, la energía de activación se mantenía prácticamente invariable (61.2 kcal/mol con respecto a 59.7 kcal/mol sin sustitución), o bien, aumentaba hasta 68.29 kcal/mol cuando el lugar de la sustitución se encontraba sobre el par de hidroxilos reaccionantes. En este mecanismo de reacción, por lo tanto, el lugar de la sustitución determina el efecto sobre la energía de activación. Por otro lado, en el mecanismo *cross*, la sustitución isomórfica reduce la energía de activación hasta 53.9 kcal/mol con respecto a 58.5 kcal/mol en el sólido sin sustitución, independientemente del lugar de la sustitución isomórfica.

Estos resultados difieren a lo obtenido en el apartado de sustitución isomórfica en los modelos de cluster, donde en el caso del modelo de composición octaédrica Al-Fe y para el mecanismo de reacción entre hidroxilos contiguos, el modelo molecular está de acuerdo con los hallazgos experimentales de orden de reactividad: Al-OH-Al < Fe-OH-Al (Heller-Kallai & Rozenson 1980, Emmerich *et al.* 1999). Posiblemente la incongruencia encontrada en el modelo de sólido sea debida a la definición del pseudopotencial de Fe^{3+} en el programa CPMD que usa la aproximación de densidad de espín local (local spin density approximation), por lo que este resultado ha de ser tomado con cautela.

Se presentan en las siguientes figuras los estados de transición del modelo de sustitución Al-OH-Fe para ambos mecanismos de reacción (Figura 6.88).

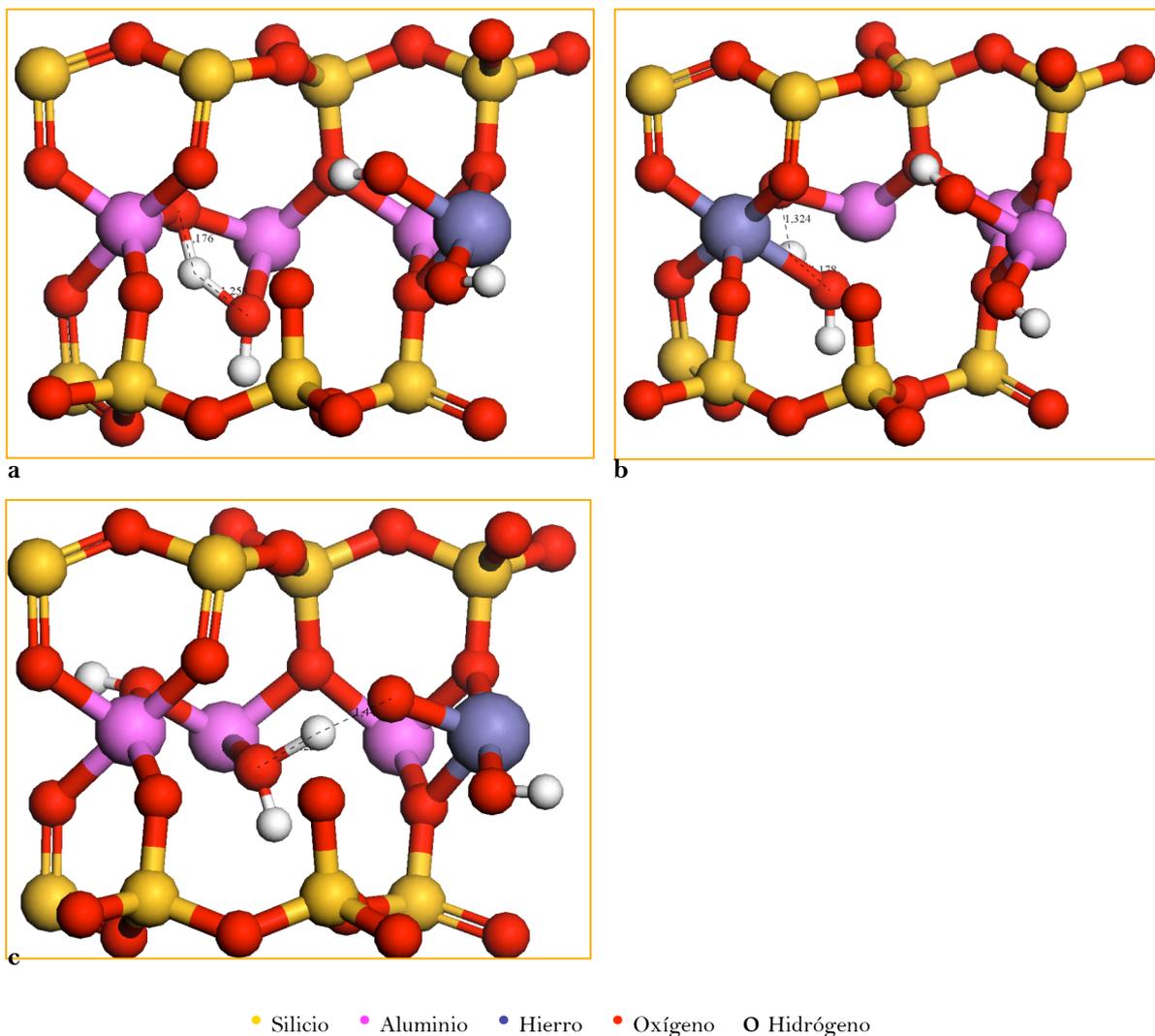


Figura 6.88: Estados de transición (en celda unidad) del sólido de composición Al-OH-Fe en el mecanismo *on-site* para los dos posibles lugares de sustitución (a: sin influencia del catión sustituido y b: con influencia del catión sustituido) y en el mecanismo *cross* (c). Vista desde el plano (100).

La geometría de los estados de transición de composición Al-OH-Fe de ambos mecanismos, *on-site* y *cross*, es muy similar a la encontrada previamente en la pirofilita (Al-OH-Al), tal y como se muestra en los parámetros geométricos de distancias que se indican en la figura anterior y en la tabla 6.34. Existe una mayor variación en las distancias del aceptor y donador del protón en la sustitución del mecanismo *on-site*, lo que posiblemente haya incidido en la alta energía de activación que se ha obtenido.

Tabla 6.34: Comparación de la geometría de los estados de transición (TS) del sólido no sustituido (pirofilita Al-OH-Al) con el sólido sustituido (Al-OH-Fe).

| Parámetros de geometría | TS ON-SITE | | | TS CROSS | |
|----------------------------|------------|--------------|--------------|----------|----------|
| | Al-OH-Al | Fe-OH-Fe (a) | Fe-OH-Fe (b) | Al-OH-Al | Fe-OH-Fe |
| H...O _H aceptor | 1.271 | 1.253 | 1.178 | 1.196 | 1.225 |
| H...O _H donador | 1.164 | 1.176 | 1.324 | 1.471 | 1.447 |

En base a la geometría del reactivo, se puede justificar cómo se ordena la reacción. Al igual que se argumentó en el apartado del modelo molecular de cluster, la distancia catión-OH (M-OH) y la frecuencia de vibración del grupo hidroxilo, determinan la reactividad del mineral a alta temperatura. Dado que el análisis de frecuencias vibracionales con el programa CPMD no mostró una buena aproximación a los datos experimentales, se analiza únicamente en la geometría de los reactivos (Tabla 6.35).

Tabla 6.35: Comparación de la geometría del sólido no sustituido (pirofilita Al-OH-Al) con el sólido sustituido (Al-OH-Fe).

| Parámetros de geometría | Pirofilita | |
|-------------------------|----------------------------------|--|
| | Al-OH-Al | Al-OH-Fe |
| d(M-O) | 1.943, (1.94), 1.94 ^a | 1.936 ^{Al} , 1.984 ^{Fe} |
| d(M-OH) | 1.891, (1.89), 1.90 ^a | 1.902, 1.883 ^{Al} 1.9205 ^{Fe} |
| d(O-H) | 0.948, (0.95) | 0.974 ^{Al} , 0.980 ^{Fe} |
| d(M...M) (M-O-M) | 2.96 | 2.993 |
| d(M...M) (M-OH-M) | 3.00, 3.03 ^a | 2.961 ^{Al} , 2.97 ^{Fe} |
| θ(MOHM) | 103.1 | 102.9 ^{Al} , 101.4 ^{Fe} |

Valores experimentales de la pirofilita (Wardle & Brindley 1972) entre paréntesis. ^a Valores previos de Sainz-Díaz *et al.* 2004: cálculos DFT en conjunto de bases de orbitales atómicos.

Se pudo comprobar que la distancia Fe-OH en el modelo Al-OH-Fe es más larga (1.9205 Å) que la distancia Al-OH en el modelo Al-OH-Al (1.891 Å), e incluso más larga que la distancia Al-OH de los octaedros contiguos en el modelo Al-OH-Fe (1.88 Å), de acuerdo a lo encontrado en el modelo molecular de cluster (1.90 Å Al-OH y 1.96 Å Fe-OH). Esta mayor distancia de enlace podría facilitar la rotura de este enlace en la reacción de formación de la molécula de agua (menor energía de activación) según lo observado experimentalmente (Heller-Kallai & Rozenson 1980, Emmerich *et al.* 1999), y lo calculado en el modelo de cluster.

Bibliografía

- (1) Aines RD, Rossman GR. The high temperature behavior of trace hydrous components in silicate minerals. *Am Mineral* 1985; 70:1169-79.
- (2) Besson G, Drits VA. Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained micaceous minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part II: The main factors affecting OH vibrations and quantitative analysis. *Clays and Clay Minerals* 1997; 45:170-183.
- (3) Bray HJ. Kinetics of high temperature transformations of clay minerals. Phd thesis, Cambridge 1999.
- (4) Bray HJ, Redfern AT. Influence of counterion species on the dehydroxylation of Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and K⁺ -exchanged Wyoming montmorillonite. *Min Mag* 2000; 64(2):337-346.
- (5) Bridgeman CH, Buckingham AD, Skipper NT, Payne MC. Ab initio total energy study of uncharged 2:1 clays and their interaction with water. *Mol Phys* 1996; 89:879-88.
- (6) Brindley GW. Thermal transformations of clays and layer silicates. Proceedings of the international clay conference, Mexico city, Mexico Applied Publishing, Wilmette 1975;119-129.
- (7) Churakov SV, Ianuzzi M, Parrinello M. Ab initio study of dehydroxylation-carbonation reaction on Brucite surface. *J Phys Chem B* 2004; 108:11567-74.
- (8) Catti M, Ferraris G, Hull S, Pavese A. Powder neutron diffraction study of 2M1 muscovite at room pressure and at 2 GPa. *European Journal of Mineralogy* 1994; 6:171-178.
- (9) Drits VA, Besson G, Muller F. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays Clay Miner* 1995; 43:718-731.
- (10) Ensing B, Laio A, Parrinello M, Klein ML. A recipe for the computation of the free energy barrier and the lowest free energy path of concerted reactions. *J Phys Chem B* 2005; 190:6676-6687.
- (11) Emmerich K, Madsen Ft, Kahr G. Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacant montmorillonite. *Clays Clay Min* 1999; 47:591-604.
- (12) Escamilla-Roa E. Investigación mecanocuántica de la estructura cristalina, propiedades espectroscópicas y reactividad de filosilicatos 2:1 dioctaédricos. Tesis, Universidad de Granada 2005.
- (13) Fitzgerald JJ, Dec SF, Hamza AI. Observation of five-coordinated Al in pyrophyllite dehydroxylate by solid-state ²⁷Al NMR spectroscopy at 14 T. *Am Mineral* 1989; 74:1405-8.
- (14) Fitzgerald JJ, Hamza AI, Dez Sf, Bronnimann CE. Solid state ²⁷Al and ²⁹Si NMR and H CRAMPS studies of the thermal transformations of the 2:1 phyllosilicate pyrophyllite. *J Phys Chem* 1996; 100:17351-60.

- (15) Frost RL, Barron PF. Solid-state silicon-29 and aluminum-27 nuclear magnetic resonance investigation of the dehydroxylation of pyrophyllite. *J Phys chem* 1984; 88:6206-9.
- (16) Földvári M. Kaolinite-genetic and thermoanalytical parameters. *J Therm An* 1997; 48:107-119.
- (17) Giese RF. Hydroxyl orientations in 2:1 phyllosilicates. *Clays Clay Min* 1979; 27:213-23.
- (18) Gualtieri AF, Ferrari S. Kinetics of illite dehydroxylation. *Phys Chem Miner* 2006; 33:490-501.
- (19) Guggenheim S, Chang YH, Van Groos AFK. Muscovite dehydroxylation: high temperature studies. *Am Mineral* 1987; 72:537-550.
- (20) Hammond GS. *J Am Chem Soc* 1955, 77:334.
- (21) Heller-Kallai L, Rozenson I. Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. *Clays Clay Min* 1980; 28:355-68.
- (22) Heller L, Farmer VC, Mackenzie RC, Mitchell BD, Taylor HFW. The dehydroxylation and rehydroxylation of trimorphic dioctahedral clay minerals. 18. *Clay Min Bull* 1962; 5:56-72.
- (23) Klopogge JT, Kamarneni S, Yanagirawa K, Fry R, Frost RL. Infrared emission spectroscopy study of the dehydroxylation via surface silanol groups of synthetic and natural beidellite. *J Coll Interface Sci* 1999; 212:562-9.
- (24) Kodama H, Brydon JE. Dehydroxylation of microcrystalline muscovite. *Trans Faraday Soc* 1986; 63:3112-3119.
- (25) Lee JH, Guggenheim S. Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *Am Mineral* 1981; 66:350-7.
- (26) Leffler JE. *Science* 1953; 117:340.
- (27) Malhotra VM, Olgoza AA. FTIR spectra of hydroxyls and dehydroxylation kinetics mechanism in montmorillonite. *Phys Chem Min* 1989; 16:386-93.
- (28) Mazzucato E, Artioli G, Gualtieri A. High temperature dehydroxylation of muscovite-2M1: a kinetic study by in situ XRPD. *Phys Chem Miner* 1999; 26:375-381.
- (29) McKenzie KJD, Brown IWM, Meinhold RH, Browden ME. Thermal reactions of pyrophyllite studied by high resolution solid state ²⁷Al and ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Am Ceram Soc* 1985; 68:266-72.
- (30) Mookherjee M, Redfern SAT, Zhang M. Thermal response of structure and hydroxyl ion of phengite-2M1: an in situ neutron diffraction and FTIR study. *Eur J Mineral* 2001; 13:545-55.
- (31) Muller F, Drits VA, Plancon A, Robert JL. Structural transformation of 2:1 dioctahedral layer silicates during dehydroxylation.rehydroxylation reactions. *Clays Clay Miner* 2000; 48:375-381.
- (32) Muller F, Drits VA, Plancon A, Besson G. Dehydration of Fe³⁺, Mg rich octahedral micas. (I): Structural transformation. *Clay Min* 2000; 35:491-504.

- (33) Muller F, Drits VA, Plancon A, Besson G. Dehydration of Fe³⁺, Mg rich dioctahedral micas. (II): cation migration. *Clay Min* 2000; 35:505-14.
- (34) Olgoza AA, Malhotra VM. Dehydroxylation induced structural transformations in montmorillonite: an isothermal FTIR study. *Phys Chem Min* 1989; 16:378-85.
- (35) Refson K, Park SH, Sposito G. Ab initio computational crystallographic of 2:1 clay minerals: 1. Pyrophyllite-1Tc. *J Phys Chem B* 2003; 107.
- (36) Rodriguez-Navarro C, Cultrone G, Sanchez-Navas A, Sebastian E. TEM study of mullite growth after muscovite break-down. *Am Mineral* 2003; 88:713-724.
- (37) Rouxhet PG. Kinetics of dehydroxylation and of OH-OD exchange in macrocrystalline micas. *Am Mineral* 1970; 55:841-853.
- (38) Saalfeld H, Wedde M. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* 1974; 139:129.
- (39) Sainz-Díaz CI, Escamilla-Roa E, Hernández-Laguna A. Pyrophyllite dehydroxylation process by first-principles calculations. *Am Mineral* 2004; 89:1092-1100.
- (40) Stackhouse S, Coveney PV, Benoit DM. Density functional theory based study of the dehydroxylation behavior of aluminous dioctahedral 2:1 layer type clay minerals. 36. *J Phys Chem B* 2004; 108:9685-94.
- (41) Schmitz M, Tavan P. Vibrational spectra from atomic fluctuations in dynamics simulations. I. Theory, limitations and sample application. *J Chem Phys* 2004; 121-12233-12237.
- (42) Timon V, Sainz-Díaz CI, Botella V, Hernández-Laguna A. Isomorphous cation substitution in dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of ab initio quantum mechanical calculations on clusters. *Am Mineral* 2003; 88:1788-95.
- (43) Udagawa S., Urabe K., Hasu H. The crystal structure of muscovite dehydroxylate. 49. *Japan Assoc Mineral Petrol Econ Geol* 1974; 69:381-9.
- (44) Wang L, Zhang M, Redfern SAT, Zhang Z. Dehydroxylation and transformations of the 2:1 Phyllosilicate pyrophyllite at elevated temperatures: an infrared spectroscopic study. *Clays Clay Miner* 2002; 50(2):272-283.
- (45) Wardle R, Brindley GW. The crystal structures of pyrophyllite, 1Tc, and its dehydroxylate. *Am Mineral* 1972; 57:732-50.

Capítulo 7

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Resumen:

El presente trabajo de tesis doctoral ha consistido en la investigación a nivel mecano-cuántico de la deshidratación y reacción de deshidroxilación de filosilicatos 2:1 dioctaédricos.

Los filosilicatos laminares tipo 2:1 están constituidos por óxidos de aluminio (capa octaédrica) unidos a dos capas de tetróxidos de silicio (capa tetraédrica) a través de oxígenos apicales. En la capa octaédrica una de cada tres posiciones se encuentra vacante dando lugar al denominado hueco octaédrico, sobre el que se orientan los grupos hidroxilo de la hexacoordinación de aluminio. La reacción de deshidroxilación de estos filosilicatos es de gran interés para el procesamiento tecnológico de cerámicas, diseño de materiales y en general, en ciencias geológicas. Esta reacción consiste en la pérdida de agua interlaminar (deshidratación entre 20-300°C), quedando el catión interlaminar adsorbido sobre la superficie laminar, y subsiguientemente tiene lugar la pérdida de agua estructural a través de la condensación de dos grupos hidroxilo octaédricos, que reaccionan entre sí para dar lugar a la formación de la molécula de agua (reacción de deshidroxilación entre 450-900°) y que migra hacia fuera a lo largo del espacio interlaminar. En este punto, cuando el mineral vuelve a ponerse en contacto con agua, tiene lugar la reacción de rehidroxilación que reconstituye la estructura original. Se postulan dos posibles mecanismos de la reacción de deshidroxilación: i) entre hidroxilos contiguos en un mismo par de aluminios (*on-site*); ii) entre hidroxilos enfrentados respecto al hueco octaédrico (*cross*). El filosilicato deshidroxilado se caracteriza por aluminios en pentacoordinación y ángulos de enlace Al-O-Al de 180°. Se desconocen diversos aspectos de esta reacción como por ejemplo el mecanismo de reacción, la energética asociada a las diferentes etapas, y el amplio intervalo de temperatura en que la reacción tiene lugar en los distintos tipos de minerales.

El objetivo que se plantea en esta tesis es estimar la energética asociada a la reacción de deshidroxilación, incluyendo la deshidratación, explorar los mecanismos de reacción y estudiar el efecto de la substitución isomórfica.

El estudio de la deshidratación se ha llevado a cabo con un modelo molecular de *cluster* $\text{Al}_2\text{Si}_6(\text{OH})_2\text{O}_{22}\text{H}_{16}$ y con el programa Gaussian98 a nivel HF/lanl2dz y HF/6-31G**. Se optimizaron las posiciones de los cationes interlaminares deshidratados (monovalentes: Na^+ , K^+ , Li^+ , H^+ , NH_4^+ , H_3O^+ ; y divalentes: Mg^{2+} , Be^{2+} , Ni^{2+} y Ca^{2+}) e hidratados (con cuatro y seis moléculas de agua) sobre la superficie del modelo molecular, y bajo el efecto de la substitución

isomórfica. Respecto a la exploración de la reacción de deshidroxilación, se llevaron a cabo cálculos con dos tipos de modelos: i) modelo molecular de *cluster* a nivel HF/lanl2dz con el programa Gaussian98. Sobre este modelo se realizaron sustituciones isomórficas de Fe³⁺ por Al³⁺ a nivel de la capa octaédrica. Posteriormente se indagó con la técnica ONIOM uno de los mecanismos de reacción con un modelo de *cluster* más amplio Al₆Si₆(OH)₄O₃₂H₂₆; ii) en estado sólido en celda unidad de la pirofilita y a nivel DFT BLYP-GGA, aplicando dinámica molecular *ab initio* de Car-Parrinello y la variante *metadinámica*, con el programa CPMD. Las simulaciones de Dinámica Molecular se realizaron a las temperaturas de 900K y 1500K, bajo el colectivo NVE, tamaño de paso de 0.12 fs y masa ficticia de los electrones de 800 u.a. Los pseudopotenciales empleados fueron del tipo Troullier-Martins. Los caminos de reacción fueron explorados por medio de diseños de variables colectivas de distancias y/o de números de coordinación.

En relación a la deshidratación, se encontró una relación de adsorción del catión laminar deshidratado sobre la superficie laminar linealmente dependiente del tamaño catiónico, y del catión laminar hidratado dependiente de la capacidad de solvatación del mismo. La sustitución isomórfica ocasiona una distribución de la carga laminar que es la que determina que la interacción del catión-superficie se produzca sobre los oxígenos basales (sustitución tetraédrica), o bien más preferentemente sobre el oxígeno del grupo hidroxilo (sustitución octaédrica). La deshidratación se encuentra más facilitada en los filosilicatos con K⁺ como catión interlaminar. Ello justifica además la baja capacidad de hinchamiento que poseen las ilitas por contener este catión en su espacio interlaminar. Los resultados obtenidos fueron similares con las dos bases de cálculo empleadas: lanl2dz y 6-31G**.

Con el modelo molecular de *cluster* se lograron caracterizar los puntos críticos del camino de reacción del mecanismo *on-site* y algunos del mecanismo *cross*. La energía de activación estimada para el mecanismo *on-site* fue de 58 kcal/mol, similar a la hallada experimentalmente. En las sustituciones isomórficas de Fe³⁺ por Al³⁺ en la capa octaédrica, de acuerdo a las observaciones experimentales, se ha encontrado que la barrera de energía aumenta en el siguiente orden: Fe-Fe < Fe-Al < Al-Al. A través de las trayectorias de la Dinámica Molecular *ab initio* de las reacciones de deshidroxilación exploradas con *metadinámica*, se han caracterizado todos los intermedios y productos de reacción de los dos posibles mecanismos propuestos a nivel experimental. Se ha encontrado que a 0K ambos mecanismos son igualmente viables con una energía de activación de 58-59 Kcal/mol, valor que coincide con el obtenido anteriormente a través de la aproximación del modelo de *cluster*. Sin embargo, la energía libre de las reacciones estimadas a 900K y a 1500K reveló un mayor efecto de la entropía sobre la cinética del mecanismo *cross* a alta temperatura ($\Delta F = 38$ Kcal/mol a 900K). Los intermedios semideshidroxilados identificados, provenientes de ambos

mecanismos de reacción, se caracterizan por una molécula de agua ocupando diferentes posiciones en el hueco octaédrico. Los dos intermedios se diferencian entre sí por la posición de los grupos hidroxilo remanentes, siendo además más estable el intermedio del mecanismo *on-site*. Este intermedio se ha propuesto en otros trabajos teóricos y experimentales en base a determinadas bandas en el espectro de infrarrojo (IR). Este intermedio es además el punto de partida de la reacción de deshidroxilación para formar sucesivas moléculas de agua, que según los resultados obtenidos en este trabajo, no requiere mayor demanda de energía para proseguir, de acuerdo a lo propuesto en otros trabajos teóricos. Se encontró además una variedad de los mecanismos de reacción encontrados anteriormente, consistente en primer lugar en una protonación de un oxígeno apical para dar lugar a un intermedio con grupo silanol, y seguidamente la desprotonación de éste y cesión del protón al hidroxilo contiguo (*on-site*) o a través del hueco octaédrico (*cross*) para formar el semiderivado deshidroxilado correspondiente. Este intermedio con grupo silanol ya se había propuesto experimentalmente en base a bandas en el espectro de IR. Este mecanismo de reacción asistido por los oxígenos apicales se ha puesto además de manifiesto en una supercelda $2 \times 1 \times 1$, donde además se pudo comprobar el carácter “no concertado” del mecanismo de reacción *cross*. A través de un diseño de metadinámica específico, se pudo constatar que el mecanismo *on-site* es igualmente “no concertado”. Los oxígenos apicales intervinieron además en las reacciones de formación de sucesivas moléculas de agua, donde igualmente pueden estar implicados en la interconversión de los intermedios, siendo ambos mecanismos competitivos entre sí (20 - 30 kcal/mol a 900 K). Por otra parte, a partir del intermedio semideshidroxilado también puede tener lugar la reacción de rehidroxilación a través de un mecanismo de reacción directo, o mediante la participación de los oxígenos apicales.

Esta reacción se encuentra por tanto también muy facilitada a alta temperatura (alrededor de 15 kcal/mol a 900 K) por lo que podría retrasar la migración de la molécula de agua al espacio interlaminar (30 kcal/mol a 900 K), y por tanto, constituir la etapa limitante de la reacción de deshidroxilación.

Los resultados aportados en este trabajo de investigación, esclarecen aspectos acerca de los cambios estructurales y energéticos producidos en la reacción de deshidroxilación: adsorción del catión interlaminar en el proceso de deshidratación, mecanismos de la reacción de deshidroxilación, energética asociada a estos mecanismos (energía libre y energía de activación) e identificación de los intermedios y productos de reacción. Se demuestra con este trabajo que el estudio de la reactividad química de los filosilicatos en estado sólido es una técnica enormemente ventajosa y exitosa respecto a los métodos convencionales de la Mineralogía Computacional.

Conclusiones:

A la luz de los modelos empleados, de los cálculos mecano-cuánticos, del análisis y discusión de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

De los modelos y metodología de cálculo:

1º) El modelo molecular de *cluster* empleado ha demostrado ser válido para interpretar y aproximar los resultados obtenidos a los reportados experimentalmente. Sin embargo, estos modelos presentan limitaciones estructurales que dificultan la exploración de la deshidratación y deshidroxilación de filosilicatos dioctaédricos.

2º) La aplicación de métodos *ab initio* a sistemas periódicos cristalinos que contemplan las condiciones periódicas de contorno, como es la metodología de Dinámica Molecular de Car-Parrinello en combinación de la técnica de Metadinámica, supone un método ventajoso para explorar reacciones químicas. En particular, esta metodología ha permitido reproducir la reacción de deshidroxilación de la pirofilita, encontrando nuevos intermedios, estableciendo los posibles mecanismos y evaluando la energética de esta reacción.

De los cationes interlaminares en los modelos moleculares de cluster:

3º) La adsorción del catión interlaminar sobre la superficie del modelo del filosilicato depende de una serie de variables relacionadas entre sí: el tipo de sustitución catiónica isomórfica (tetraédrica y/u octaédrica) y el tamaño del catión interlaminar.

4º) Para una misma serie de sustitución existe una relación lineal entre el tamaño iónico del catión y la distancia de adsorción, y una relación lineal con pendiente negativa entre la distancia de adsorción y la energía de adsorción. La energía de adsorción es mayor en el caso de los cationes divalentes que en cationes monovalentes.

5º) El ángulo de inclinación del hidroxilo (ángulo $\rho(\text{OH})$) varía en función del tipo de sustitución (interacciones atractivas con los oxígenos afectados) y el catión interlaminar influye en él por medio de interacciones electrostáticas de tipo repulsivas. En la sustitución octaédrica la inclinación del hidroxilo se produce a ángulos negativos, y como consecuencia el efecto de repulsión sobre el catión interlaminar se hace menor. En este caso, las distancias de adsorción de los cationes son menores.

De la hidratación de los cationes:

6º) La energía de hidratación de los cationes aumenta con el número de moléculas de agua y depende del tamaño iónico en una relación lineal con pendiente negativa. Esta energía de hidratación es función de la configuración del complejo catión-agua..

De la adsorción de los cationes hidratados sobre la superficie del modelo:

7º) La adsorción del potasio hidratado se efectúa mediante una interacción más efectiva con los oxígenos del hueco ditrigonal que con las moléculas de agua que lo hidratan, mientras que en el sodio ocurre lo contrario. Esto podría explicar la baja capacidad de hinchamiento que se observa experimentalmente en las ilitas, cuyo catión interlaminar es el potasio.

8º) La energía de deshidratación en los complejos superficie-catión-agua, es menor en los modelos que contienen potasio como catión interlaminar, frente a los que contienen sodio.

De la reacción de deshidroxilación

9º) Primeramente, se han determinado los dos mecanismos de la reacción de deshidroxilación propuestos previamente en la literatura: mecanismo de hidroxilos contiguos que comparten el mismo par catiónico (*on-site*), y mecanismo de hidroxilos enfrentados al hueco octaédrico (*cross*). Ambos mecanismos son competitivos a bajas temperaturas, con una energía de activación en torno a 59 kcal/mol a 0 K, si bien a altas temperaturas, está favorecido el mecanismo de reacción *cross*. Esta barrera energética reproduce la encontrada experimentalmente en la montmorillonita (60 kcal/mol).

10º) En esta primera etapa de la reacción, de formación de la primera molécula de agua, se genera el intermedio semideshidroxilado *on-site* o *cross*, en función del mecanismo de reacción, y que se caracteriza por albergar la molécula de agua formada en el hueco tetraédrico. El semideshidroxilado *on-site* coincide con el encontrado previamente a nivel teórico, y a su vez, con el detectado experimentalmente.

11º) El mecanismo de reacción *on-site* se ha reproducido con las dos metodologías de cluster y de estado sólido, empleadas en este trabajo.

12°) Las sustituciones isomórficas catiónicas de Fe^{3+} por Al^{3+} a nivel de la capa octaédrica, disminuyen la energía de activación de la reacción en el mecanismo *on-site*: $\text{Fe-Fe} < \text{Al-Fe} < \text{Al-Al}$. Esta serie de reacciones se corresponde con la propuesta experimentalmente.

13°) Se han determinado nuevos mecanismos donde los oxígenos apicales intervienen, a través de protonaciones-desprotonaciones, en los mecanismos de reacción *on-site* y *cross*. Estos mecanismos son factibles a alta temperatura, aunque las protonaciones de estos oxígenos son altamente reversibles a baja temperatura. La formación de estos grupos silanoles en la reacción justifica la aparición de la banda silanol en los experimentos.

14°) Ambos mecanismos de reacción no son concertados, es decir, la reacción tiene lugar en cada hueco de forma independiente y en etapas consecutivas en cada uno de los huecos, lo que está de acuerdo con las proposiciones experimentales.

15°) La pérdida de la primera molécula de agua formada, es necesaria para completar la reacción de deshidroxilación, lo que añade certeza al carácter no concertado y consecutivo de esta reacción. Así, la formación de la segunda molécula de agua tiene lugar a partir de los intermedios semideshidroxilados *on-site* y *cross* deshidratados. Esta segunda reacción transcurre igualmente a través de los mecanismos de reacción *on-site* y *cross*, de forma directa, o bien, asistida por los oxígenos apicales.

16°) La energía de activación a 0 K es aproximadamente similar en las dos etapas de formación de las moléculas de agua a través del mecanismo *on-site* (59.7 - 60.3 kcal/mol), mientras que en el mecanismo *cross* la segunda etapa requiere menor energía (15.5 kcal/mol). En ambos mecanismos, además, a alta temperatura, la energía libre es menor para formar la segunda molécula de agua, con respecto a la formación de la primera. Todo esto concuerda con estimaciones teóricas previas y pone en cuestión las hipótesis postuladas a partir de datos experimentales.

17°) Los intermedios semideshidroxilados deshidratados se pueden interconvertir entre sí a alta temperatura (*on-site* en *cross*, y *cross* en *on-site*).

18°) Los intermedios semideshidroxilados *on-site* y *cross* con la molécula de agua en el hueco tetraédrico se rehidroxilan para reconstituir el estado inicial de la pirofilita. Estos mecanismos coinciden con los mecanismos de la reacción de deshidroxilación *on-site* y *cross* en sentido reversible. La reacción de rehidroxilación se encuentra muy favorecida a alta temperatura con respecto a la reacción de deshidroxilación.

19°) La salida de la molécula de agua desde el hueco tetraédrico hacia el espacio interlaminar es un proceso que requiere baja energía de activación, lo que cuestiona las interpretaciones experimentales de Gualtieri *et al.*

20°) La complejidad y diversidad de los mecanismos de la reacción de deshidroxilación, podría explicar el amplio intervalo de temperatura de esta reacción.

ANEXO I

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

PUBLICACIONES

- Fechas Aceptada en Enero de 2008. (in press)
- Referencia: Autores, título y revista ME. Molina Montes, D. Donadio, Cl. Sainz Díaz, A. Hernández Laguna, M. Parrinello. **DFT research on the dehydroxylation of Pyrophyllite 1. First Principle Molecular Dynamics Simulations.** J of Phys Chem B.

- Fechas Enviado en Enero de 2008
- Referencia: Autores, título y revista ME. Molina Montes, D. Donadio, Cl. Sainz Díaz, A. Hernández Laguna. **DFT research on the dehydroxylation of Pyrophyllite 2. Characterization of reactants, transition states and intermediates along the reaction path.** J of Phys Chem B.

- Fechas Enviado en Septiembre de 2007.
Recepción de correcciones Febrero 2008.
- Referencia: Autores, título y revista ME. Molina Montes, V. Timón, Cl. Sainz Díaz, A. Hernández Laguna. **The Fe³⁺ substitution effect on the dehydroxylation mechanisms in phyllosilicates by quantum mechanical methods.** Geochimica et cosmochimica Acta

ANEXO II

ESTANCIAS EN CENTROS EXTRANJEROS DE INVESTIGACIÓN

**ESTANCIAS EN CENTROS
EXTRANJEROS DE
INVESTIGACIÓN**

- Fechas De 1 de Agosto 2005 a 1 de Noviembre de 2005
 - Nombre y tipo de organización donde se realizó la estancia Computacional Science. Department of Chemistry and Applied Biosciences. ETH Zürich (Eidgenössische Technische Hochschule). SUIZA
 - Principales materias o capacidades ocupacionales tratadas Manejo avanzado de la Dinámica Molecular ab initio, dentro de la metodología de "Metadinámica" aplicada a un estudio pormenorizado de las reacciones de deshidroxilación y rehidroxilación de la pirofilita a distintas temperaturas.
-
- Fechas De 1 de Agosto 2004 a 1 de Noviembre de 2004
 - Nombre y tipo de organización donde se realizó la estancia Computacional Science. Department of Chemistry and Applied Biosciences. ETH Zürich (Eidgenössische Technische Hochschule). SUIZA
 - Principales materias o capacidades ocupacionales tratadas Aprendizaje del programa CPMD (Dinámica Molecular ab initio de Car-Parrinello) y técnica de "Metadinámica".

ANEXO III

PARTICIPACIÓN EN EVENTOS CIENTÍFICOS

EVENTOS CIENTÍFICOS

- Fechas 10-14 de Septiembre de 2007
 - Nombre y tipo de organización que organizó el evento. XXXI Reunión Bial de la Real Sociedad de Física y 17º Encuentro Ibérico para la Enseñanza de la Física. Granada.
 - Tipo de participación Comunicación oral.
 - Autores y título de la comunicación. M.E. Molina Montes, D. Donadio, M. Parrinello, A. Hernández Laguna, C.I. Sainz Díaz. Dinámica Molecular ab initio de las reacciones de deshidroxilación de los minerales de arcilla.
-
- Fechas 22-27 de Julio de 2007
 - Nombre y tipo de organización que organizó el evento. *EUROCLAY 2007*. Aveiro (Portugal).
 - Tipo de participación Comunicación oral (1)
Póster (2)
 - Autores y título de la comunicación. (1) E. Molina-Montes, D. Donadio, A. Hernández-Laguna, C.I. Sainz-Díaz, M. Parrinello. First Principles Molecular Dynamics of the dehydroxylation reaction of pyrophyllite.
(2) E. Molina-Montes, V Timón, C.I. Sainz-Díaz, A. Hernández-Laguna. Ab initio study of the mechanism for the dehydroxylation process in models of 2 :1 dioctahedral phyllosilicates.
-
- Fechas 11-14 de Septiembre de 2006
 - Nombre y tipo de organización que organizó el evento. *XXVI Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía SEM y XX Reunión de la Sociedad Española de Arcillas SEA*. Oviedo.
 - Tipo de participación Comunicación oral.
 - Autores y título de la comunicación. E. Molina Montes, D. Donadio, C.I. Sainz Díaz, A. Hernández Laguna. Mecanismos y dinámica molecular ab-initio de la reacción de deshidroxilación a través del hueco octaédrico de la pirofilita. Nominada al premio de jóvenes investigadores.
-
- Fechas 23-28 de Julio de 2006
 - Nombre y tipo de organización que organizó el evento. *19th General Meeting of the International Mineralogical Association*. Japón.
 - Tipo de participación Comunicación oral
 - Autores y título de la comunicación. C.I. Sainz-Díaz, E. Molina-Montes, A. Hernández-Laguna, D. Donadio, M. Parrinello. Dehydroxylation of Pyrophyllite by means of ab initio Molecular Dynamics and metadynamics.
-
- Fechas 4-7 de Abril de 2006
 - Nombre y tipo de organización que organizó el evento. V Encuentro Franco Español de Química y Física del Estado Sólido. Bilbao
 - Tipo de participación Póster
 - Autores y título de la comunicación. E. Molina-Montes, D. Donadio, C. I. Sainz-Díaz, A. Hernández-Laguna. Investigación teórica de los mecanismos y dinámica molecular ab initio de la reacción de deshidroxilación a través del hueco dioctaédrico de la pirofilita.

- Fechas 17-23 de Septiembre de 2005
 - Nombre y tipo de organización que organizó el evento. XXI Reunión Bienal de la Sociedad de Química Española.
 - Tipo de participación Lugo
Comunicación oral
 - Autores y título de la comunicación. C.I. Sainz-Díaz, E. Molina-Montes, A. Hernández-Laguna, D. Donadio, M. Parrinello. Deshidroxilación y rehidroxilación de pirofilita mediante dinámica molecular ab initio y metadinámica.
-
- Fechas 3-8 de Septiembre de 2005
 - Nombre y tipo de organización que organizó el evento. CPMD 2005 Workshop "Ab-initio Molecular Dynamics Simulations - from Solid State Physics to Chemistry and Biology" and Symposium.
Monte Verita. Ascona (Suiza)
 - Tipo de participación Póster (1)
Póster (2)
 - Autores y título de la comunicación. (1) M.E. Molina-Montes, D. Donadio, A. Hernández-Laguna, C.I. Sainz-Díaz and M. Parrinello. Ab initio Molecular Dynamics of the pyrophyllite dehydroxylation.
(2) M.E. Molina-Montes, D. Donadio, A. Hernández-Laguna, C.I. Sainz-Díaz and M. Parrinello. The rehydroxylation in Pyrophyllite by means of ab initio Molecular Dynamics and metadynamics.
-
- Fechas 16-17 de Noviembre de 2004
 - Nombre y tipo de organización que organizó el evento. XIX Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas SEA
Madrid
 - Tipo de participación Póster
 - Autores y título de la comunicación. M.E. Molina-Montes, A. Hernández-Laguna, C.I. Sainz-Díaz. Estudio teórico mecano-cuántico del mecanismo de la reacción de deshidroxilación de filosilicatos laminares.
-
- Fechas 11-13 de Octubre de 2003
 - Nombre y tipo de organización que organizó el evento. XVIII Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas SEA
Almagro (Ciudad Real)
 - Tipo de participación Póster
 - Autores y título de la comunicación. M.E. Molina-Montes, A. Hernández-Laguna, C.I. Sainz-Díaz. Estudio de la adsorción de cationes en la superficie de silicatos laminares mediante Métodos Computacionales.
-
- Fechas 3-6 Septiembre de 2003
 - Nombre y tipo de organización que organizó el evento. 29 Congreso de Química Teórica de expresión Latina
Marrakech (Marruecos)
 - Tipo de participación Póster
 - Autores y título de la comunicación. M.E. Molina-Montes, A. Hernández-Laguna, C.I. Sainz-Díaz. Estudio mecano-cuántico ab-initio de la interacción de cationes en la superficie de la interlámina de filosilicatos mediante modelos moleculares.

**DFT research on the dehydroxylation reaction of Pyrophyllite 1. First
Principle Molecular
Dynamics Simulations**

| | |
|-------------------------------|--|
| Journal: | <i>The Journal of Physical Chemistry</i> |
| Manuscript ID: | jp-2007-11278s.R1 |
| Manuscript Type: | Article |
| Date Submitted by the Author: | n/a |
| Complete List of Authors: | Molina-Montes, Esther; IACT-CSIC-UGR, Laboratorio de Estudios Cristalográficos Donadio, Davide; ETH Zurich, USI Campus, Laboratory of Physical Chemistry Hernández-Laguna, Alfonso; CSIC, Estación Experimental del Zaidín Sainz-Díaz, Claro; Universidad de Granada, Laboratorio de Estudios Cristalográficos Parrinello, Michele; ETH Zurich, USI Campus, Laboratory of Physical Chemistry |
| | |



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

DFT research on the dehydroxylation reaction of Pyrophyllite 1. First Principle Molecular Dynamics Simulations

ESTHER MOLINA-MONTES¹, DAVIDE DONADIO², ALFONSO HERNÁNDEZ-LAGUNA³, C. IGNACIO SAINZ-DÍAZ^{1*} and MICHELE PARRINELLO².

¹ Laboratorio de Estudios Cristalográficos. Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC)-Universidad de Granada, Av. Fuentenueva s/n, 18002-Granada, Spain.

² Laboratory of Physical Chemistry, ETH Zurich, USI Campus. Via Giuseppe Buffi 13, CH-6904 Lugano, Switzerland.

³ Estación Experimental del Zaidín (CSIC) C/ Profesor Albareda 1, 18008-Granada, Spain.

The dehydroxylation of pyrophyllite involves the reaction of OH groups and elimination of water molecules throughout two possible mechanisms: one involving the bridging hydroxyl groups of an octahedral Al³⁺ pair, in the other two hydroxyl groups react across the dioctahedral vacancy. First principles molecular dynamics simulations at the Density Functional Theory level are used together with the metadynamics algorithm to explore the free energy surface (FES) of the initial step of the dehydroxylation. We observe that the two possible dehydroxylation mechanisms yield similar activation energies at 0K, but at high temperatures the cross mechanism has lower free energy than the on-site one. The dehydroxylation process produces different semidehydroxylated intermediates that should be taken into account. The role of the temperature in favoring a dehydroxylation non-concerted chain mechanism over another is here elucidated and a novel competitive mechanism, which is assisted by the structural apical oxygens in the high temperature regime, is proposed.

Key Words: Quantum mechanics, molecular dynamics, metadynamics, pyrophyllite, dehydroxylation

* corresponding author: cisainz@ugr.es

Introduction

Pyrophyllite is a classical model for dioctahedral 2:1 phyllosilicates that consists of a layered structure, containing an aluminum octahedral sheet sandwiched between two silicon tetrahedral sheets. The octahedral sheet is bonded to the tetrahedral ones by apical structural oxygen atoms, and the six-fold coordination of the aluminum atoms is completed by -OH groups (Figure 1a). In the dioctahedral phyllosilicate only two of the possible octahedral cation sites are filled up and one octahedral hole per unit cell remains.

The high temperature transformations of phyllosilicates play an important role in ceramic technology, in the design of new materials, such as resins, plastics and paints, in chemical and nuclear waste management, as well as in geological processes related to sediment overpressurization and continental margins. Particularly the hydration and dehydration reactions of clays are important in many geological processes and have been linked to phenomena of diverse sediments overpressuring and petroleum diffusion^{1,2} and the smectite to illite transition.¹⁻³ To achieve a better understanding of the thermally induced degradation process of phyllosilicates it is necessary to explore these mechanisms at an atomistic level, so as to discover the underlying processes and design new ones. The study of these phenomena is also functional to several industrial applications which involve thermal treatments that produce big changes in the physical-chemical properties of clay minerals.

Pyrophyllite is a widely studied paradigm within this class of minerals, as it has a relatively simple structure and displays the typical behavior of dioctahedral clays upon heating: namely, dehydroxylation occurs between 500° C and 900° C, while above 900 °C amorphization takes place.⁴ The dehydroxylation of pyrophyllite involves the reaction of the

1
2
3 OH groups which link the aluminum cations in the octahedral sheet, yielding the formation of
4
5 one water molecule per half unit cell (Figure 1b). This process leads to the formation of a
6
7 dehydroxylate phase which has been characterized by Nuclear Magnetic Resonance (NMR),⁵
8
9 powder X-ray diffraction (XRD),⁶ and infrared spectroscopy.⁷ Pyrophyllite dehydroxylate
10
11 (Figura 1b) consists of five-coordinated, distorted, trigonal bipyramidal AlO_5 units in the
12
13 octahedral sheet, sandwiched between distorted but intact tetrahedral SiO_4 sheets, where the
14
15 residual oxygen left behind, sits between the two remaining aluminum cations.⁸⁻¹⁰ The
16
17 dehydroxylation reaction is completed when the water molecule migrates out of the
18
19 octahedral hole and is released throughout the interlaminar space.
20
21
22
23
24
25
26

27 In earlier studies, two possible dehydroxylation mechanisms have been suggested: one
28
29 involves the OH groups oriented toward the same octahedral hole across the octahedral
30
31 vacant,^{11,12} the other involves the two OH situated on edge-sharing pair of aluminum
32
33 octahedrons and oriented toward different holes.⁸ In this work we name these mechanisms as
34
35 cross and on-site mechanisms, respectively. Spectroscopic studies revealed also the
36
37 occurrence of an intermediate partially dehydroxylated phase,^{7,13} the structure of which was
38
39 proposed in a recent theoretical quantum mechanical study as a semidehydroxylate phase.¹⁴ In
40
41 addition, structures containing residual SiOH groups have been revealed by IR
42
43 spectroscopy,¹⁵ suggesting the occurrence of other possible intermediate structures.
44
45
46
47
48
49

50 Recently, the structure of pyrophyllite and of other clay minerals has been investigated
51
52 by first principles calculations that have reproduced the diffraction patterns and the
53
54 vibrational spectra.^{16,17} DFT calculations on periodic models have defined a series of
55
56 intermediates for the dehydroxylation process of pyrophyllite.¹⁴ At this level of theory cis-
57
58 vacant and trans-vacant configurations of pyrophyllite have been examined in order to explain
59
60

1
2
3 different thermal behavior, structural transformations and energetics of the dehydroxylation
4
5 reaction.¹⁸
6
7
8
9

10 In the present work we apply Car-Parrinello molecular dynamics (CPMD)^{19,20} to
11 study the mechanism and the thermodynamics of the dehydroxylation reaction of
12 pyrophyllite. This method, combined with the metadynamics algorithm,^{21,22} allows for an
13 efficient study of complex processes in solid state systems and an estimation of the free
14 energy profiles.^{23,24} The formation of the semi-dehydroxylated structures is also studied in
15 order to identify the intermediates in the actual reaction mechanism among the ones proposed,
16 and to investigate the possible formation of other unpredicted intermediate structures.
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Models and Methods

We perform first principles calculations, using the density functional theory (DFT)²⁵ in the generalized gradient approximation (GGA) with the BLYP parameterization for the exchange-correlation functional.^{26,27} The Kohn-Sham orbitals are expanded in a plane-wave basis set up to an energy cutoff of 70 Ry. In this work, we use norm-conserving Troullier Martin pseudopotentials to describe the interaction between the valence electrons and the core.²⁸ *Ab initio* Car-Parrinello MD simulations¹⁹ are performed with a time-step of 0.12 fs and fictitious electron mass of 800 au in the constant volume and constant energy (NVE) ensemble. The CPMD package (CPMD v.3.9) is used.²⁹

The dehydroxylation of pyrophyllite is a thermally activated reaction with different pathways. Previous static calculations of this reaction^{14,18} and our preliminary MD simulations, indicate that the exploration of this reaction would not be observed within the time of several ps, which is currently accessible to a first principle MD simulation. In order to overcome this problem and to explore the reaction paths of unexpected possible events we exploit metadynamics²¹ in the extended Lagrangean form^{22,30} as implemented in the CPMD (www.cpmid.org) code.²⁹ This method consists of applying a history-dependent potential in the space of few collective variables (CV), which are functions of the atomic coordinates, and are able to describe the activated process of interest. The dynamics in the space of the CVs is coupled to the dynamics of the microscopic system and is biased by the history dependent potential that is made of Gaussians centered on the trajectory of the CVs with a suitable width and height. The biasing potential helps to overcome the local minima of the free energy surface (FES), forcing the system to explore the relevant parts of the coarse grained space

1
2
3 defined by the CVs. The sum of the Gaussians provides an estimate of the FES with an
4 accuracy, which depends on the dimensionality of the CV space, their diffusion coefficient
5 and the parameters of the history dependent potential.³⁰
6
7
8
9

10
11
12 Several simulations have been carried out, employing two types of CV: interatomic
13 distances and coordination numbers. The use of distances as collective variables provides a
14 fast and accurate estimate of the free energy barriers along a predetermined reaction path. The
15 coordination numbers are defined by means of sums of rational functions. The functional
16 form and the details of the use of these CVs are reported in the literature.^{23,22} The use of
17 general collective variables (CV), such as coordination numbers (CN), in metadynamics
18 improves the predictive power of the method allowing for unexpected paths to be found.
19 Nevertheless, higher accuracy can be achieved when interatomic distances are used as CV.²³
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33

34 The width of the Gaussians, placed every 10.0 -12.0 fs, is chosen as 1/5 of the
35 amplitude of the fluctuations in the related CV at the equilibrium, and the height is set to 1.25
36 kcal/mol, which is much smaller than the height of the potential energy barriers estimated in
37 previous works.^{18,31} We define two distances as CV, namely, between H and O across the
38 octahedral hole (D1), to which we associate a Gaussian width of 0.4 Å, and between H and O,
39 which lie on the same Al(OH)₂Al site (D2), associated to a Gaussian width of 0.2 Å (Figure
40 1a). We use different coordination numbers as CV: the CN of the Al cation with respect to the
41 O atoms of the OH groups with a width of 0.03 (CN1), the CN of the H atom with the O
42 atoms which form the water molecule with a width of 0.01 (CN2), and the CN of the apical O
43 atoms with the H atoms with a width of 0.01 (CN3). The parameters of the Gaussians that
44 form the history dependent potential have been chosen so to reproduce the free energy surface
45 with an accuracy of ~2 kcal/mol.
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6 The simulations have been carried out starting from the initial structure of pyrophyllite
7
8 and its cell parameters as determined experimentally by Wardle et al.⁶ Before switching on
9
10 the metadynamics, the system is equilibrated at the temperature of interest for 1.6 ps. During
11
12 the equilibration runs, no chemical reaction was observed. The metadynamics run is
13
14 continued until the reaction is achieved. When the dynamical reaction trajectories are
15
16 identified, we explore the topology of the free energy surface (FES) and analyze the structures
17
18 in the minima and at the saddle points. We perform a full optimization of reactants and
19
20 products, and the transition states (TS) are optimized by the PRFO algorithm at zero
21
22 temperature as implemented in the CPMD code.³² The critical points have been confirmed
23
24 with calculations of harmonic frequencies by means of vibrational analysis through atomic
25
26 finite displacements searching for no imaginary frequency for minimum energy structures and
27
28 one imaginary frequency for TS.
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Results and Discussion

At first we assume that dehydroxylation occurs via the two possible mechanisms previously reported, namely cross and on-site mechanism. We performed simulations at two temperatures: 900 K (intermediate temperature, partial dehydroxylation), and 1500 K (high temperature, complete dehydroxylation) to understand the different behavior in the two temperature ranges and compare to experiments.⁷ We choose this upper limit of the temperature range, higher than the experimental one. The study has initially been performed in one unit cell and later extended to a 2x1x1 supercell both with the application of the periodic boundary conditions. In the last part of this section, we explore the second step of the reaction where the high temperature behavior is assumed to be due to the higher stability of the remaining OH's in the structure after the gradual loss of water.

Dehydroxylation reaction

The set of simulations presented in this section are carried out in an unit cell, which contains four complete aluminum octahedrons joined in pairs by hydroxyl groups. This number of hydroxyl groups is large enough to allow the reaction to occur via both mechanisms. The four hydroxyl groups that can be involved in the proposed mechanisms are shown in Figure 1a. In the initial structure, the distance between the oxygen atom and the hydrogen atom of the adjacent hydroxyl group (on-site distance) is 3.24 Å, and the one between the H atom of a hydroxyl group and the oxygen atom of the nearest hydroxyl group through the octahedral vacancy (cross distance) is 3.85 Å. Although the cross distance is larger than the on-site one, we observed during MD simulations of 360 fs that both distances can reach similar minimum values at 900K (2.66 Å on-site distance and 2.86 Å de cross

1
2
3 distance), while at 1500 K the minimum on-site (OH...O) distance is much shorter (2.19 Å)
4
5 than the minimum cross distance (about 2.7 Å). This shorter (OH...O) distance could indicate
6
7 an easier protonation via the on-site rather than the cross mechanism at high temperature.
8
9 However, the rearrangement of the oxygen atoms of the hydroxyl groups and the reorientation
10
11 of the hydroxyl bonds are necessary for the protonation, and the protonation of hydroxyl
12
13 groups in the cross mechanism is less sterically hindered.
14
15
16
17
18
19

20 We applied metadynamics at 900 K and 1500 K using as CVs the interatomic
21
22 distances described above (D1 and D2 in Figure 1a) between the H and O atoms that
23
24 participate in the water formation for the cross and on-site mechanisms. Both mechanisms
25
26 were simulated and the free energy surfaces (FES) were reconstructed from the history
27
28 dependent biasing potential. The free energy surfaces in this manner obtained show two
29
30 minima and a saddle point that correspond respectively to the reactants, products and the
31
32 transition state of each mechanism (Figure 2). The product of this initial stage of
33
34 dehydroxylation is a semi-dehydroxylated intermediate, that is, only two OH groups in the
35
36 unit cell have reacted to produce a single water molecule. The fluctuation of the interatomic
37
38 distances D1 and D2 in the minima is broad due to the large thermal mobility of the hydroxyl
39
40 groups. In the cross mechanism one hydrogen atom detaches from the oxygen atom and
41
42 reaches the center of the octahedral hole towards the front OH group to form the transition
43
44 state yielding a water molecule as a product (Figure 2a). During the metadynamics simulation
45
46 this distance H...OH becomes gradually shorter until binding occurs with an abrupt jump of
47
48 D1 (Figure 3a). In the on-site mechanism (Figure 2b) the H atom jumps to the adjacent OH
49
50 group in the same octahedral edge and forms the transition state. Afterwards, the water
51
52 molecule is produced with a decrease of D2 (Figure 3b). The total energy profiles at 0 K
53
54 obtained from the optimization of the critical points of the reaction paths are represented in
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Figure 4. Total energies at 0 K of reactant, transition states, intermediates and products are shown in Table 1. The activation energy at 0 K of the on-site mechanism is only 0.9 kcal/mol higher than that of the cross mechanism (58.8 kcal/mol), which is consistent with the one reported for the protonation of the adjacent hydroxyl group for the on-site mechanism in a previous work¹⁸ and determined experimentally in montmorillonite.³⁴ Therefore, at low temperature both processes are competitive. Raising the temperature to 900 K, the free energy barrier for the cross mechanism (38.3 kcal/mol) becomes much lower than for the on-site process (49.9 kcal/mol), revealing that the cross mechanism is favored at higher temperatures and the height of the free energy barriers is very much affected by the entropic term. At 1500 K the free energy barriers for the cross and on-site mechanisms decrease to 36.6 and 45.8 kcal/mol, respectively (Table 2). The semidehydroxylate intermediate of the cross mechanism is 9.2 kcal/mol less stable than that obtained from the on-site mechanism (Table 1) and it would be more reactive for complete dehydroxylation than that of the on-site mechanism, especially at high temperatures. This difference of stability could be mainly attributed to the remaining $\text{Al}^{3+} - \text{O} - \text{Al}^{3+}$ group coming from the on-site mechanism, with respect to $\text{Al}^{3+} - \text{OH} - \text{Al}^{3+}$ group coming from the cross mechanism. Both semidehydroxylated structures obtained as products of this first step of the reaction display a water molecule located in the octahedral hole. During the simulation the water molecule rotates in the hole and forms H-bonds with the structural oxygen atoms. This intermediate is rather stable and the complete dehydroxylation is not likely to proceed spontaneously because the migration of the water molecule to the interlayer space is hindered by the steric repulsion with the lone pairs of the basal oxygen atoms. While this water molecule is trapped in the octahedral hole the reaction between the other two hydroxyl groups is inhibited.

1
2
3 We have extended the exploration of the reaction mechanisms using coordination
4 numbers as CV: namely, the CN of the Aluminum atoms with respect to the Oxygens of the
5 OH groups involved in the formation of the water molecule (CN1), and the CN of the
6 Hydrogen atoms involved in the cross or on-site mechanism with respective Oxygen
7 counterparts in the water formation (CN2). For the cross mechanism, the topology of the FES
8 with respect to the CVs shows two minima connected by a saddle point at 900 K and 1500 K.
9 The estimated free energy barrier at 1500 K is 38.7 kcal/mol, which is similar to that obtained
10 with interatomic distances as CV.
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24

25 Similar results were observed for the on-site mechanism. The free energy (ΔG)
26 estimation at 900 K for the on-site mechanism (51.5 kcal/mol) is consistent with the one
27 obtained with interatomic distances as CV (49.9 kcal/mol). Similar coincidence is observed at
28 1500 K where the ΔG estimation is 47.8 kcal/mol (Table 2). It is worth noting that we have
29 encountered a significant discrepancy only in the estimate of the free energy barrier for the
30 cross mechanism at 900 K (see Table 2), while for the other reaction paths the values of ΔG
31 correspond within the expected accuracy of the method. However, even in this less favorable
32 case the transition path is qualitatively similar to the one obtained using distances as CVs.
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45

46 **Participation of the tetrahedral apical oxygens**

47 Exploring the above mentioned dehydroxylation mechanisms, we observed
48 unexpected protonations of the surrounding structural apical oxygens. Then we included a
49 third CV accounting for the coordination of these apical oxygens with the H atoms (CN3) in
50 the structure. Our simulations suggest the viability of a dehydroxylation mechanism across
51 the octahedral hole that involves the assistance of the apical oxygen only at high temperature
52 (1500 K). When the protonation of an apical oxygen is involved, the dehydroxylation turns
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 into a two-step process with the protonated apical oxygen as intermediate. Accordingly, the
4
5 FES displays three minima connected by two saddle points of 42.9 and 2.1 kcal/mol with a
6
7 global ΔG of 44 kcal/mol (Table 2). This value is slightly higher than that obtained for the
8
9 direct cross mechanism at 1500 K and comparable to the free energy barrier for the direct on-
10
11 site mechanism. This suggests that the two-step process would be a viable reaction channel at
12
13 high temperature, even though not the main one. The reaction path has been reconstructed at 0
14
15 K (Figure 5) by geometry optimization and transition state search. The first step consists of
16
17 the protonation of one apical oxygen and afterwards the proton is transferred to the adjacent
18
19 OH group. The associated activation energy at 0 K for the apical oxygen atom protonation is
20
21 41.7 kcal/mol, and 25.2 kcal/mol for the subsequent protonation towards the hydroxyl group.
22
23 This means that the transition by this two-step mechanism is energetically disfavored ($\Delta H =$
24
25 66.9 kcal/mol) with respect to the straightforward cross mechanism ($\Delta H = 58.8$ kcal/mol,
26
27 Figure 4) and explains why this mechanism is not likely to occur at low temperatures.
28
29
30
31
32
33
34
35

36
37 At 900 K, the protonation of the apical oxygens is detected, however these protonated
38
39 apical oxygen do not contribute to form a water molecule and they deprotonate to the initial
40
41 state. Nevertheless, even when a CV involving the protonation of the apical oxygens is
42
43 included in the metadynamics scheme, the dehydroxylation follows the direct cross or on-site
44
45 mechanisms without the assistance of the apical oxygens. The values of the free energy
46
47 barrier obtained in these simulations with CN as CV are higher than those obtained when
48
49 interatomic distances are used, although the trajectories and the main features of the FES are
50
51 reproduced at least qualitatively.
52
53
54
55

56
57 The free energy barriers to protonate the apical oxygens are in general low and
58
59 sensitive to the temperature. However, although the protonation of a random apical oxygen is
60

1
2
3 easy, the second step is only viable when the suitable apical oxygen is protonated, which is
4 rarely the case when the reaction involves hydroxyl groups located on the same site. For this
5 reason, many simulations with these CVs (CN1, CN2 and CN3) at 1500 K for the on-site
6 mechanism yielded the direct mechanism and only few of them showed the assistance of the
7 apical oxygens. Here we analyze the MD trajectory of the on-site mechanism with the
8 assistance of apical oxygens. The reaction profile at 0 K (Figure 6) shows a first step of
9 silanol formation with a barrier of 77.8 kcal/mol and a second step of water formation with a
10 barrier of 6.1 kcal/mol. The silanol intermediate has a much higher total energy (69.2
11 kcal/mol with respect to pyrophyllite) than that of the homologous cross mechanism (41.05
12 kcal/mol related to pyrophyllite). This accounts for the low probability of this mechanism.
13 Hence the activation energy for this on-site mechanism with the apical oxygen assistance is
14 higher (77.8 kcal/mol) than that of the homologous cross mechanism (66.9 kcal/mol) and than
15 that of the straightforward on-site mechanism (59.7 kcal/mol).
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35

36 In turn, the protonation of the apical oxygen becomes important at very high
37 temperature and it is the first stage before amorphization or melting occur. To verify this, a
38 standard MD run has been performed with a 2x1x1 supercell heated up to 3500 K to approach
39 the point of mechanical instability. In this run of 0.6 ps, several protonations of the apical
40 oxygens are observed before the system melts, but melting occurs before any water molecule
41 is formed.
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52

53 **The cross “chain” mechanism in a larger supercell**

54
55 One of the characteristics predicted for the cross mechanism is the concerted character
56 of bonds exchange along chains. This chain mechanism cannot be simulated in the unit cell.
57
58 So, in order to elucidate the concerted mechanism and to rule out possible size effects from
59
60

1
2
3 the results reported above, we have replicated the unit cell in the *a* direction. This 2x1x1
4
5 supercell incorporates two complete octahedral holes where the cross mechanism can take
6
7 place and propagate along the chain of hydroxyl groups. We applied the metadynamics with
8
9 the previous CNs as CVs (CN1, CN2, and CN3) for the cross mechanism at 1500 K. No
10
11 concerted chain mechanism was observed and only the formation of one water molecule was
12
13 detected in one octahedral hole. Going further along with the metadynamic simulation no
14
15 additional water molecule is formed. This supports the hypothesis that the water molecule in
16
17 the tetrahedral hole inhibits the chain reaction and the complete release of water is necessary
18
19 to achieve the complete dehydroxylation. This reaction follows the cross mechanism with the
20
21 assistance of apical oxygens with a free energy barrier of 26 kcal/mol. This would indicate
22
23 that the cross mechanism tends to progress more likely with the assistance of apical oxygens,
24
25 whereas the on-site mechanism would follow the direct way.
26
27
28
29
30
31
32
33

34 **Complete dehydroxylation of the semidehydroxylate**

35
36 Previous experimental ^{7,8,13} and theoretical studies ¹⁴ indicate that the dehydroxylation
37
38 reaction happens at least in two steps with the presence of intermediates. The
39
40 semidehydroxylate derivatives found in this work for all mechanisms of the previous steps are
41
42 the intermediates of the dehydroxylation process of pyrophyllite. After simulating the
43
44 formation of the semidehydroxylate intermediates by reaction of the remaining OH groups in
45
46 the unit cell, we now explore the complete dehydroxylation of the intermediate. We argue that
47
48 the release of the previously formed water molecule is required for the further reaction
49
50 process. In fact we observe that while the water molecule remains in the octahedral hole, no
51
52 other attempt to proceed to the complete dehydroxylation yields success. We have computed
53
54 the energy produced by the release of the water molecule as:
55
56
57
58
59
60

$$\Delta E = - (E(\text{dehydrated intermediate}) + E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{dehydroxylated intermediate}))$$

1
2
3 which is defined positive when the reaction is exothermic (Table 1). The ΔE for the
4
5 dehydration of the intermediate from the on-site reaction is 20.6 kcal/mol, which is consistent
6
7 with previous DFT studies.¹⁴ The energy released from the dehydration of the cross
8
9 mechanism intermediate is much smaller (1.65 kcal/mol) due to the high energy of the
10
11 semidehydroxylate intermediate in this mechanism (Table 1) and Stackhouse et al¹⁸ found an
12
13 energy requirement of about 12 kcal/mol for the complete water release in DFT calculations
14
15 on pyrophyllite dehydroxylation. This energy is much lower than those related to the
16
17 dehydroxylation processes discussed above, thus we argue that the release of the water
18
19 molecule is not the rate limiting step of the whole dehydration process of pyrophyllite.
20
21
22
23
24
25
26

27 Hereafter we will investigate the dehydroxylation of the semidehydroxylate derivative
28
29 assuming that the water molecule from the previous dehydroxylation has already been
30
31 released. We perform metadynamics simulations at 900 K and 1500 K with two CVs: the
32
33 distance from the $-OH$ hydrogen to the contiguous $-OH$ group (D2), and the coordination of
34
35 the apical oxygens with the hydrogen atoms (CN3). The FES as a function of the CVs shows
36
37 two basins of stability connected by a single transition state at both temperatures (Figure 7).
38
39 Our simulations indicate that the second step of the dehydroxylation occurs by crossing a free
40
41 energy barrier of 29.0 kcal/mol at 900 K and 30.9 kcal/mol at 1500 K. These critical points
42
43 were fully optimized at 0 K resulting in an enthalpy barrier of 60.3 kcal/mol (Figure 8). In this
44
45 calculation we use the experimental cell parameters for the dehydroxylate derivative, as
46
47 determined elsewhere.³³ This barrier is similar to that of the first step of reaction, 59.7
48
49 kcal/mol (see Figure 4b).
50
51
52
53
54
55
56
57

58 Guggenheim et al⁸ interpreted their experimental results arguing that with the water
59
60 loss from some OH groups in the partially dehydroxylated system, certain domains of the

1
2
3 structure contains five-fold aluminium coordination and the Al-OH bonds of the remaining
4
5 OH groups become stronger and will have different activation energy for the total
6
7 dehydroxylation to that of the original OH species in the pyrophyllite structure and a higher
8
9 temperature is needed for the next water molecule formation. However, we find that the free
10
11 energy barrier of the second step is lower than that of the first step (Table 2) and the
12
13 activation energy at 0 K is similar for both steps of dehydroxylation (59.7 kcal/mol and 60.3
14
15 kcal/mol). A similar result was found by Stackhouse et al ¹⁸ who estimate an activation energy
16
17 for this reaction as 56.2 kcal/mol.
18
19
20
21
22
23

24
25 The release of water in the dehydroxylate product is also exothermic with an energy of
26
27 25 kcal/mol that is consistent with previous DFT calculations for the reaction. ¹⁴
28
29
30

31
32 When the cross semidehydroxylate intermediate without water is used as reactant for
33
34 the second dehydroxylation reaction step, we observe that it evolves to the on-site
35
36 semidehydroxylate intermediate by the assistance of apical oxygens and no water molecules
37
38 are formed. This exchange to the on-site intermediate is certainly strengthened because of its
39
40 higher stability (41.2 kcal/mol) with respect to the cross intermediate (Table 1). Nonetheless,
41
42 this aspect needs further investigations.
43
44
45
46
47

48 **Conclusions**

49
50
51
52

53 The application of ab initio molecular dynamics along with metadynamics allows us to
54
55 reproduce the dehydroxylation of pyrophyllite finding new intermediates, establishing the
56
57 possible mechanisms and evaluating the energetics of this reaction.
58
59
60

1
2
3 The first step of dehydroxylation generates semidehydroxylate intermediates
4 characterized by the presence of a water molecule in the octahedral hole, five-fold
5 coordination for the Al^{3+} pairs implicated in the reaction, a residual oxygen (O)
6 undersaturated with respect to positive charge because of the hydroxyl group loss. The
7 dehydroxylation process produces different intermediate semidehydroxylated structures with
8 different binding energies. Both dehydroxylation mechanisms previously proposed, cross and
9 on-site, are viable and competitive with similar activation energy at low temperature, with the
10 cross mechanism having lower free energy barrier.
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23

24 At high temperature (1500 K) the cross mechanism becomes predominant and the
25 dehydroxylation mechanism may involve the apical structural oxygens in a competitive two-
26 stage cross mechanism. The intermediate for these processes is constituted by the protonated
27 apical oxygen which is the only one able to transfer again the proton to the OH group leading
28 to the formation of water. However, this apical oxygen assistance does not decrease the free
29 energy. The free energy of the cross mechanism with this assistance is similar to that without
30 this assistance.
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42

43 Our simulations in a large supercell also show that the release of the water molecule
44 formed in the first step of the dehydroxylation is necessary for the progress of the complete
45 dehydroxylation, thus ruling out the possibility of a concerted chain effect related to the cross
46 mechanism,. In turn, due to its lower stability the intermediate of the cross mechanism is most
47 likely to transform into the semi-dehydroxylated obtained from the on site process, even
48 though complete cross dehydroxylation mechanism is still under study.
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 The calculated activation energy of the total dehydroxylation (59.7 – 60.3 kcal/mol) is
4
5 consistent with that found experimentally in montmorillonite (59.8 kcal/mol).³⁴ The activation
6
7 energy of the partial dehydroxylation is identical to that of the total dehydroxylation and the
8
9 free energy of the total dehydroxylation is lower than that of the first step of dehydroxylation.
10
11 This behaviour can be extended at least to the rest of dioctahedral 2:1 phyllosilicates.
12
13
14
15
16

17 **Acknowledgement**

18
19 Authors are thankful to the Centro Técnico de Informática of CSIC, centro de Cálculo
20
21 del CIEMAT, Centro de Cálculo de Galicia (CESGA) and the Centro de Supercomputación
22
23 de la Universidad de Granada for allowing the use of its computational facilities. E. Molina-
24
25 Montes is thankful to MEC for financial support within the FPU programme. This work was
26
27 supported by Spanish MCYT and European FEDER grants BTE2002-03838, CGL2005-
28
29 02681 and CTQ2004-04648.
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

References and Notes

- (1) Bruce, C. H. *AAPG Bulletin*. **1984**, *68*, 673.
- (2) Burst, J. F. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **1976**, *4*, 293.
- (3) Velde, B.; Vasseur, G. *Am. Mineral.* **1992**, *77*, 967.
- (4) Grim, R. E.; Bradley, W. F. *J. Am. Ceram. Soc.* **1940**, *23*, 242.
- (5) Fitzgerald, J. J.; Hamza, A. I.; Dec, S. F.; Bronnimann, C. E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17351.
- (6) Wardle, R.; Brindley, G. W. *Am. Mineral.* **1972**, *57*, 732.
- (7) Wang, L.; Zhang, M.; Redfern, S. A. T.; Zhang, Z. *Clays Clay Miner.* **2002**, *50*, 272.
- (8) Guggenheim, S.; Chang, Y. H.; Koster van Gross, A. F. *Am. Mineral.* **1987**, *72*, 537.
- (9) Drits, V. A.; Besson, G.; Muller, F. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 718.
- (10) McKenzie, K. J. D.; Brown, I. W. M.; Meinhold, R. H.; Bowden, M. E. *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, *68*, 266.
- (11) Ogloza, A. A.; Malhotra, V. M. *Phys. Chem. Miner.* **1989**, *16*, 378.
- (12) Malhotra, V.M.; Ogloza, A.A. *Phys. Chem. Miner.* **189**, *16*, 386.
- (13) Heller, L.; Farmer, V.C.; Mackenzie, R.C.; Mitchell, B.D.; Taylor, H.F.W. *Clay Miner. Bull.* **1962**, *5*, 56.
- (14) Sainz-Díaz, C. I.; Escamilla-Roa, E.; Hernández-Laguna, A. *Am. Mineral.* **2004**, *89*, 1092.
- (15) Klopogge, J.T.; Kamarneni, S.; Yanagirawa, K.; Fry, R.; Frost, R.L. *J. Coll. Interface Sci.* **1999**, *212*, 562.
- (16) Boek, E. S.; Sprik, M. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3251.
- (17) Sainz-Díaz, C. I.; Timón, V.; Botella, V.; Artacho, E.; Hernández-Laguna, A. *Am. Mineral.* **2002**, *87*, 958.
- (18) Stackhouse, S.; Coveney, P. V.; Benoit, D. M. *J. Phys. Chem. B*. **2004**, *108*, 9685.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
- (19) Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- (20) Tuckerman, M. E.; Martyna, G. I. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 159.
- (21) Laio, A.; Parrinello, M. *PNAS.* **2002**, 12562.
- (22) Iannuzzi, M.; Laio, A.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 238.
- (23) Churakov, S.V.; Iannuzzi, M.; Parrinello, M. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 11567.
- (24) Donadio, D.; Bernasconi, M. *Phys. Rev. B.* **2005**, *71*, 073307.
- (25) Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
- (26) Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* **1998**, *38*, 3098.
- (27) Lee, C.; Yang, W.; Parr, G.M. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
- (28) Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B.* **1991**, *43*, 1993.
- (29) CPMD, version 3.9.2., IBM Corp., MPI fuer Festkoerperforschung Stuttgart: Stuttgart, **2004**.
- (30) Laio, A.; Rodriguez-Forteza, A.; Gervasio, F.; Ceccarelli, M.; Parrinello, M. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 6676.
- (31) Mazzucato, E.; Artioli, G.; Gualtieri, A. *Phys. Chem. Miner.* **1999**, *26*, 375.
- (32) Billeter, S. R.; Curioni, A.; Andreoni, W. *Comput. Mat. Sci.* **2003**, *27*, 437.
- (33) Lee, J. H.; Guggenheim S. *Am. Mineral.* **1981**, *66*, 350.
- (34) Bray, H. J.; Redfern, S. A. T. *Mineral. Mag.* **2000**, *64*, 337.

Captions of figures

Figure 1: Structure of pyrophyllite (a) and dehydroxylate derivative (b, on the left). D1 and D2 are the (H...O) distances employed as CV. The atoms, that participate directly in the reaction, are represented with balls, Al (clear grey), O (grey), and H (black).

Figure 2: Free energy surface as a function of the collective variables (CV) for the cross (a) and on-site (b) mechanisms of dehydroxylation at 900 K (using interatomic distances as CV). The free energy (Hartrees) is plotted against D1 and D2 by means of isoenergetic curves with a colour profile from blue (lowest energy) until dark red (highest value).

Figure 3: Evolution of the distances as collective variables during the metadynamics (MTD) at 900K for the cross (a) and on-site (b) mechanisms.

Figure 4: Reaction paths for the cross (a) and on-site (b) mechanisms for the dehydroxylation of pyrophyllite. The Al, Si, O and H atoms are represented in dark grey, clear grey, black and white colors, respectively.

Figure 5: Reaction path for the cross mechanism with the assistance of apical O atoms. The Al, Si, O and H atoms are represented in dark grey, clear grey, black and white colors, respectively.

Figure 6: Reaction path for the on-site mechanism with the assistance of apical O atoms. The Al, Si, O and H atoms are represented in dark grey, clear grey, black and white colors, respectively.

Figure 7: Free energy surface of the second step of on-site dehydroxylation (from semidehydroxylate to dehydroxylate pyrophyllite) at 900 K (a) and 1500 K (b). The free

1
2
3 energy (Hartrees) is plotted against the CV by means of isoenergetic curves with a colour
4
5 profile from blue (lowest energy) until dark red (highest value).
6
7
8
9

10 **Figure 8:** Reaction path of the second step on-site dehydroxylation on the semidehydroxylate
11 derivative. The Al, Si, O and H atoms are represented in dark grey, clear grey, black and
12 white colors, respectively.
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

TABLE 1: Energies (at 0° K) of reactant, intermediates and transition states of the dehydroxylation reactions of pyrophyllite optimised with fixed experimental lattice parameters of pyrophyllite.

| Structures | Energy (Hartrees) | ΔE (kcal/mol) ^a |
|---|-------------------|------------------------------------|
| 1) Pyrophyllite | - 426.91185395 | |
| INTERMEDIATES | | |
| 2) On-site semidehydroxylate with water | - 426.85029457 | 38.6 (2 - 1) |
| 3) On-site semidehydroxylate without water | - 409.73975733 | |
| 4) Cross semidehydroxylate with water | - 426.83568249 | 47.8 (4 - 1) |
| | | 9.2 (4 - 2) |
| 5) Cross semidehydroxylate without water | - 409.69489083 | 41.2 (5 - 3) |
| 6) Dehydroxylate with water | - 409.67159260 | 28.1 (6 - 3) |
| | | 14.6 (6 - 5) |
| 7) Dehydroxylate with water ^b | - 409.68878177 | |
| 8) Dehydroxylate without water ^b | - 392.58526724 | |
| 9) First intermediate protonated in apical oxygen for on-site mechanism | - 426.80158106 | 69.2 (9 - 1) |
| | | 30.6 (9 - 2) |
| 10) First intermediate protonated in apical oxygen for cross mechanism | - 426.84643473 | 41.0 (10 - 1) |
| | | 28.1 (9 - 10) |
| | | 6.7 (4 - 10) |
| | | 2.4 (10 - 2) |
| 11) On-site semidehydroxylate without water ^b | - 409.74739102 | 36.8 (7 - 11) |
| 12) water ^b | - 17.14341802 | |
| TRANSITION STATES (TS) | | |
| 13) On-site mechanism | - 426.81665432 | 59.7 (13 - 1) |
| 14) Cross mechanism | - 426.81807349 | 58.8 (14 - 1) |
| 15) Second step of on-site mechanism | - 409.63842827 | 63.6 (15 - 3) |
| 16) Second step of on-site mechanism ^b | - 409.65134004 | 60.3 (16 - 11) |
| 17) On-site with apical oxygen I | - 426.78783380 | 77.8 (17 - 1) |
| 18) On-site with apical oxygen II | - 426.79186241 | 75.3 (18 - 1) |
| 19) Cross with apical oxygen I | - 426.84536236 | 41.7 (19 - 1) |
| 20) Cross with apical oxygen II | - 426.80629564 | 66.2 (20 - 1) |

^a Energy differences between the structures whose numbers are indicated in brackets. ^b With

experimental lattice cell of dehydroxylate

TABLE 2: Free energy (kcal/mol) for the reactions simulated with different metadynamics designs. For the cross (X) and on-site (OS) mechanisms with distances (D) and coordination numbers (CN) as CV.

| Reaction | CV | OS | | X | |
|---|---------------|-------|--------|-------|--------|
| | | 900 K | 1500 K | 900 K | 1500 K |
| Dehydroxylation 1 st step | D1, D2 | 49.9 | 45.8 | 38.3 | 36.6 |
| “ | CN1, CN2 | 51.5 | 47.8 | 48.3 | 38.7 |
| “ | CN1, CN2, CN3 | 58.8 | 52.4 | 49.6 | 42.7 |
| Assistance of apical oxygen | CN1, CN2, CN3 | | | | 44.0 |
| 2 nd step of dehydroxylation | D1, CN3 | 30.9 | 29.0 | | |

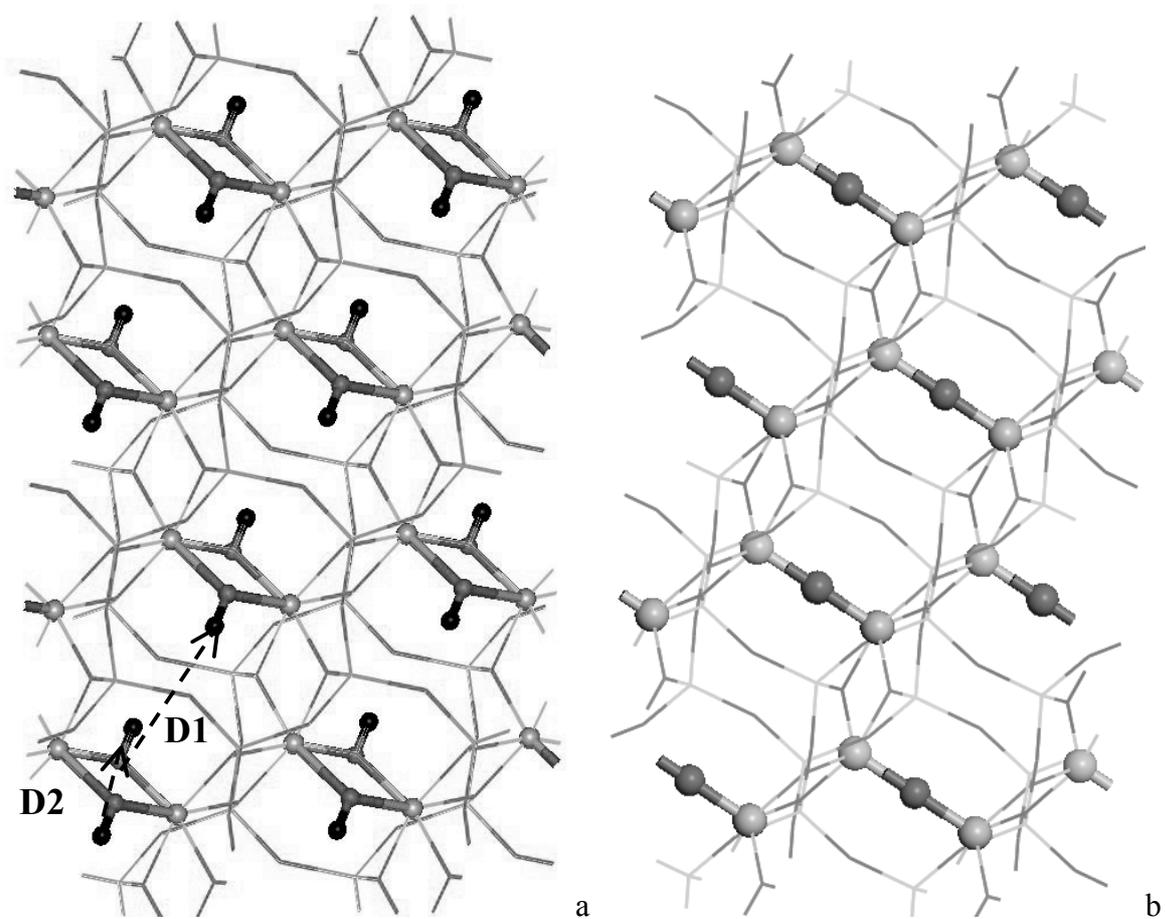
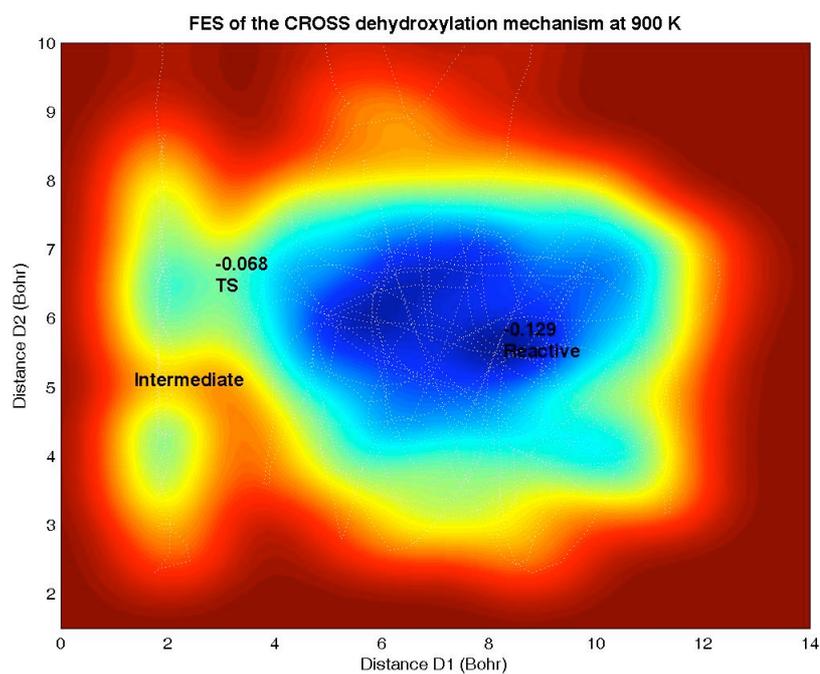
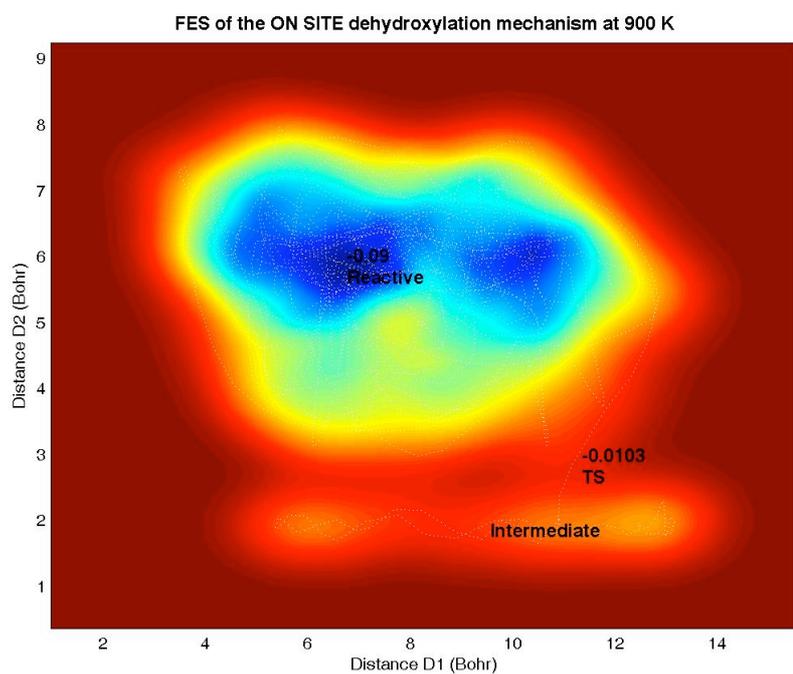


Figure 1



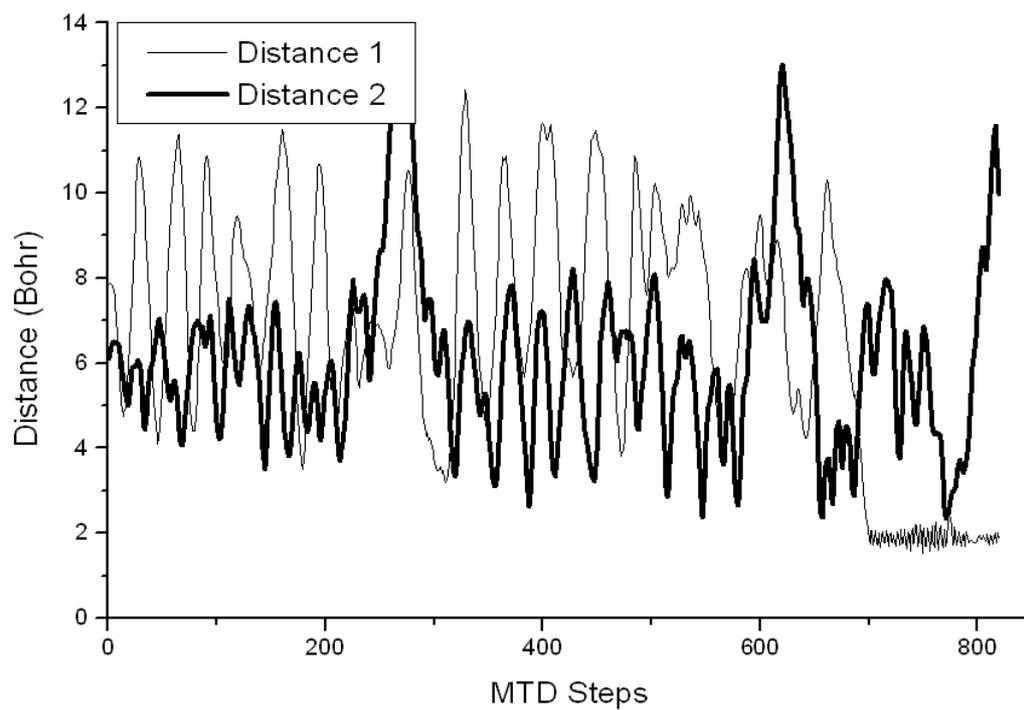
a



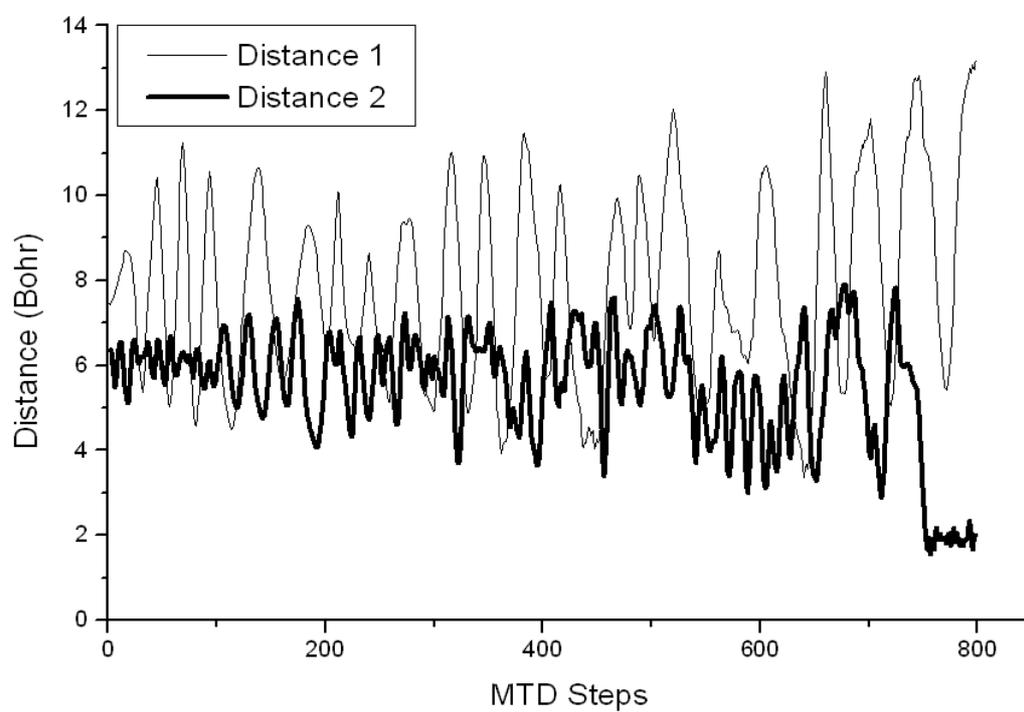
b

53
54
55
56
57
58
59
60

Figure 2

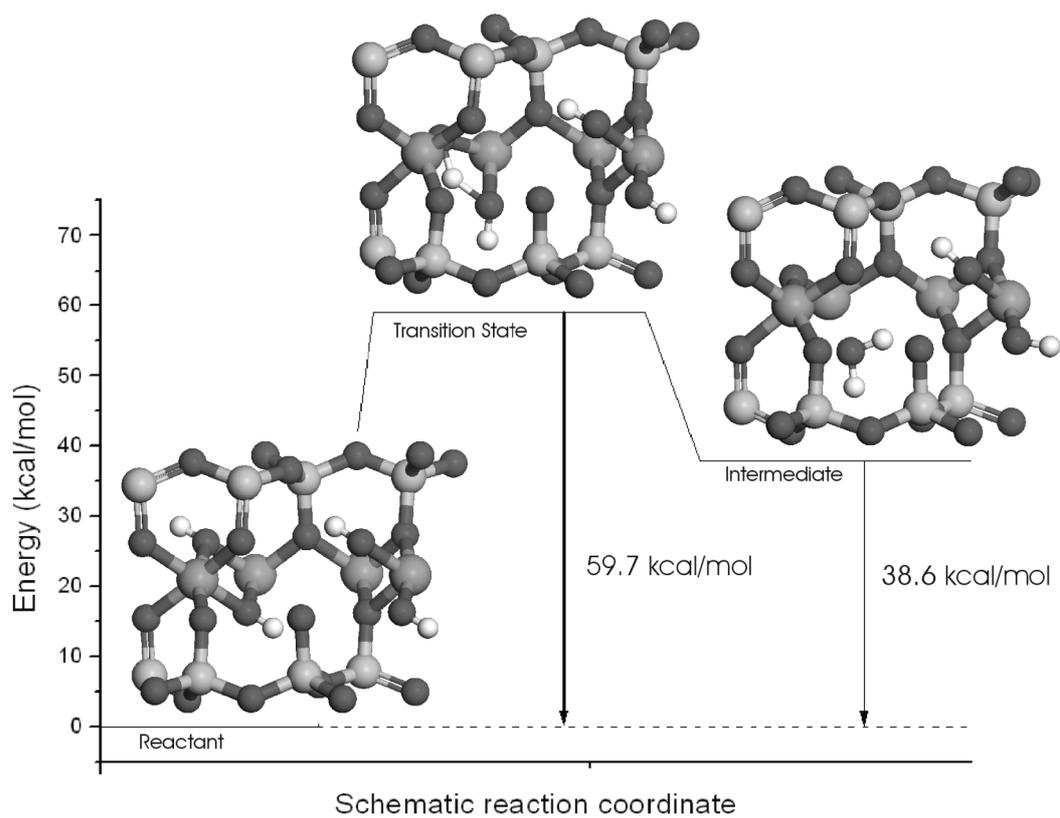


a



b

Figure 3

**Figure 4**

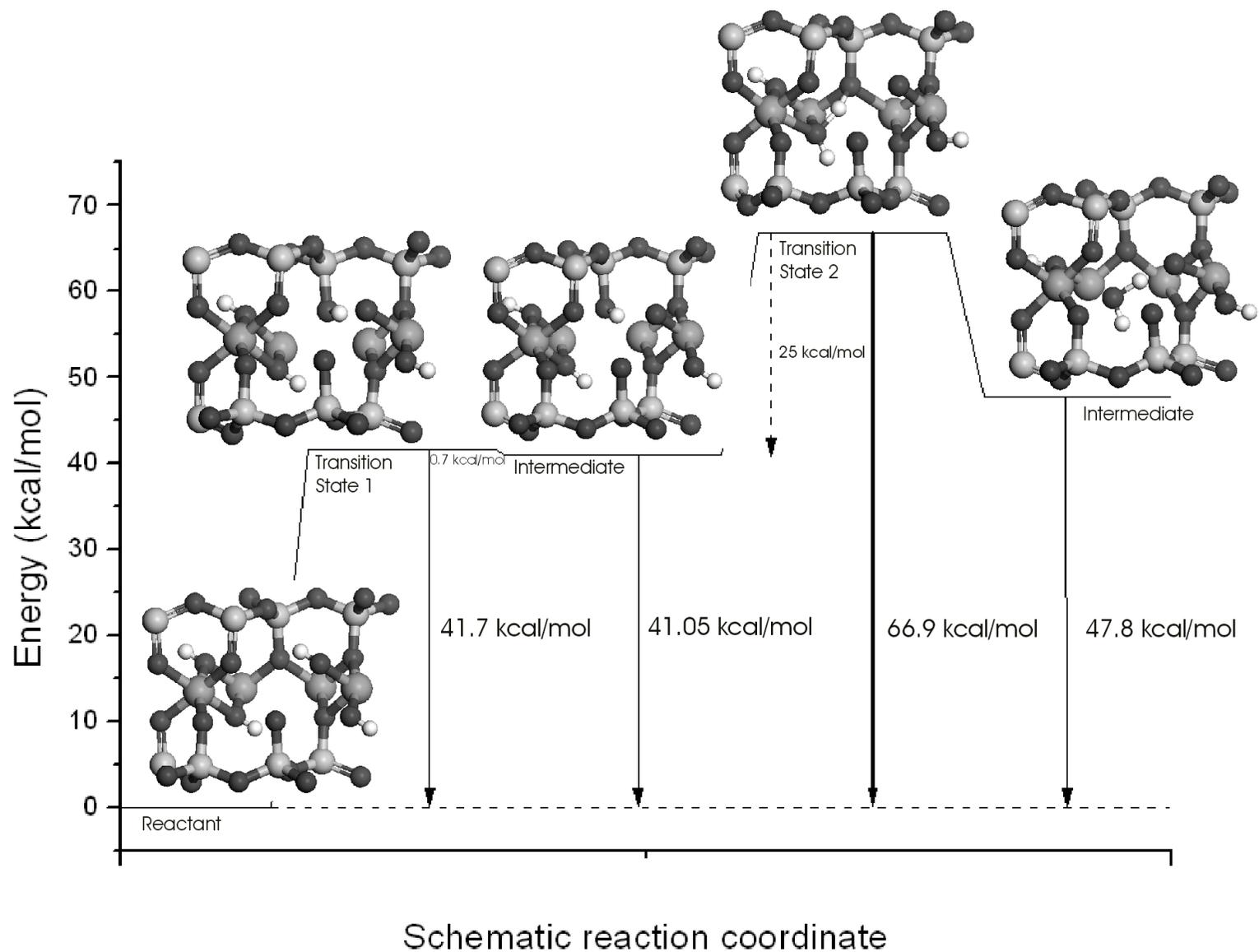


Figure 5

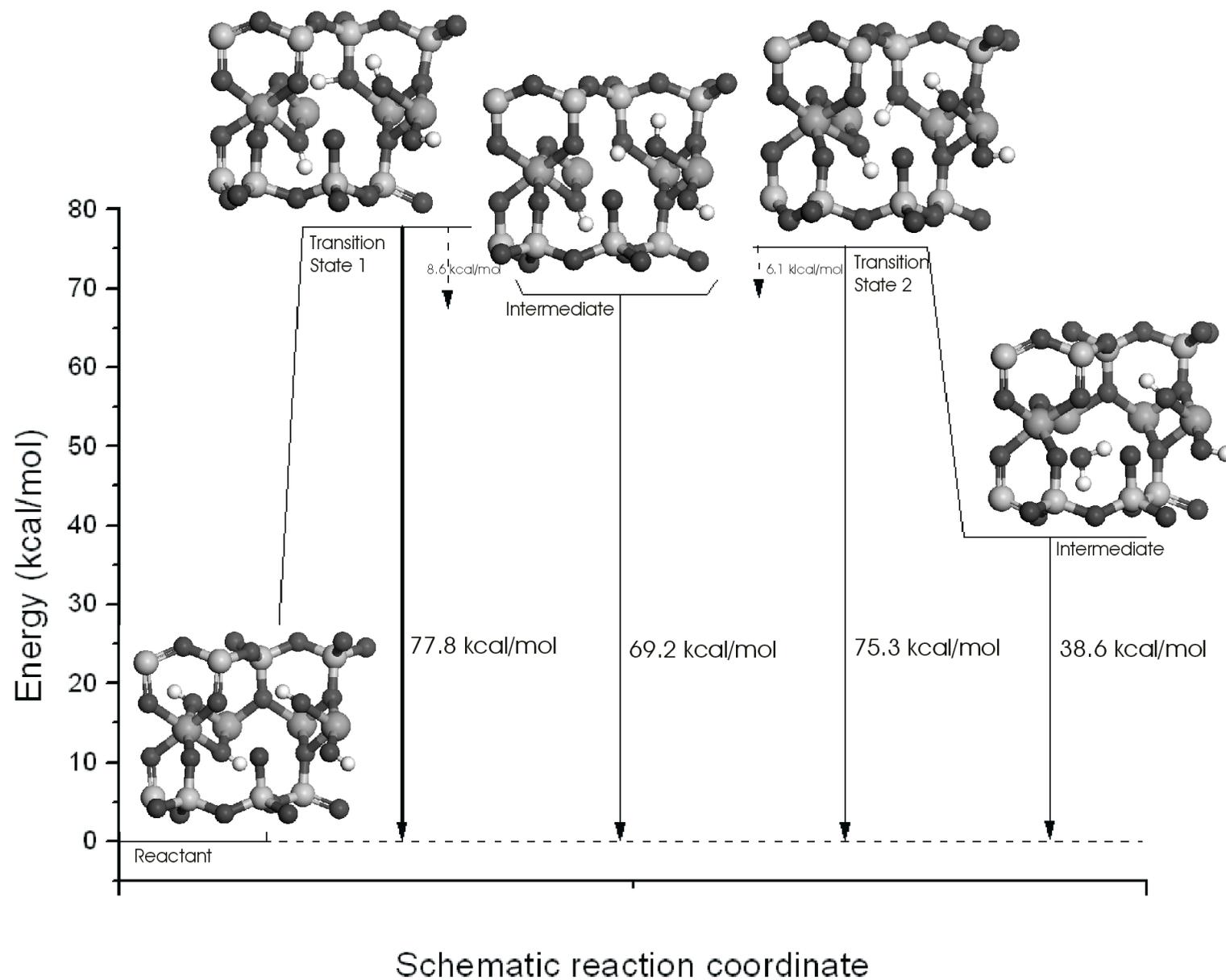
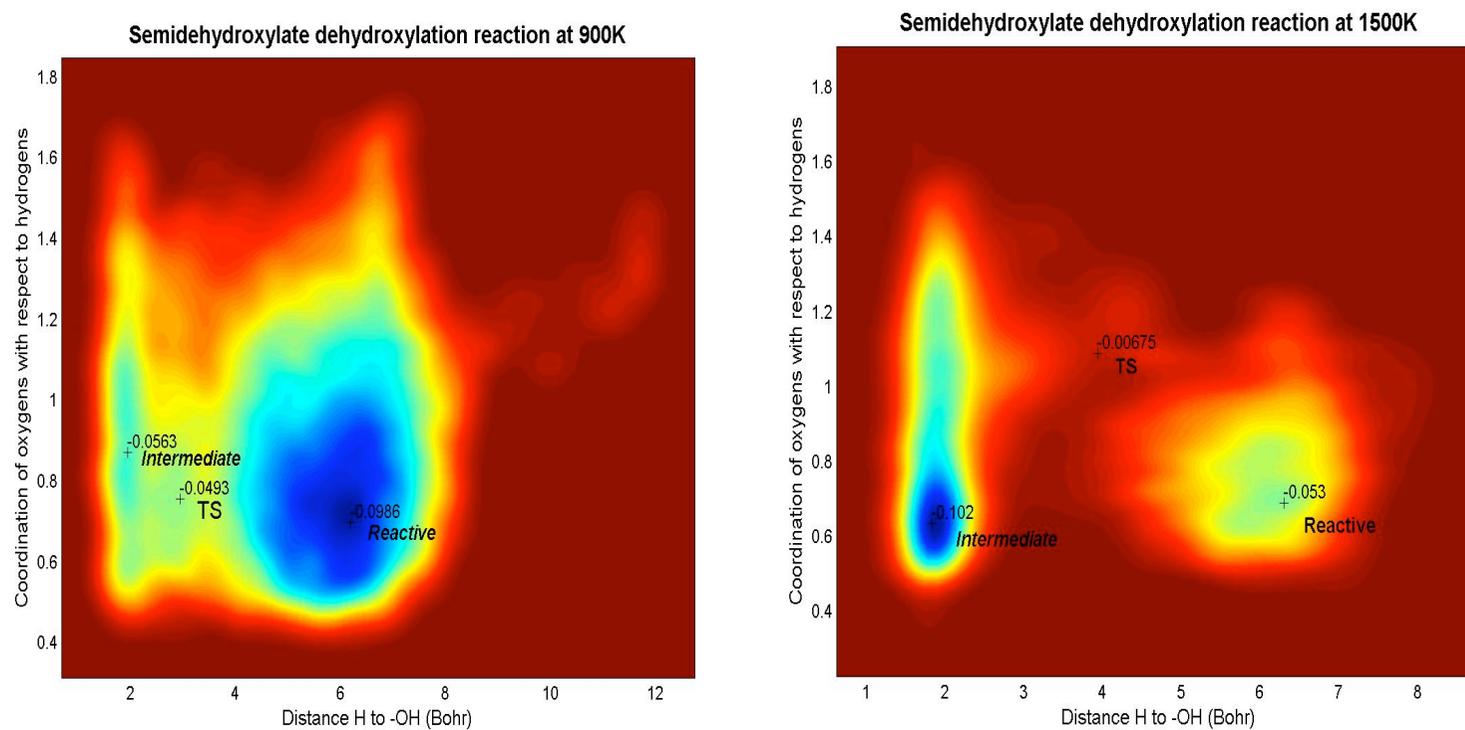
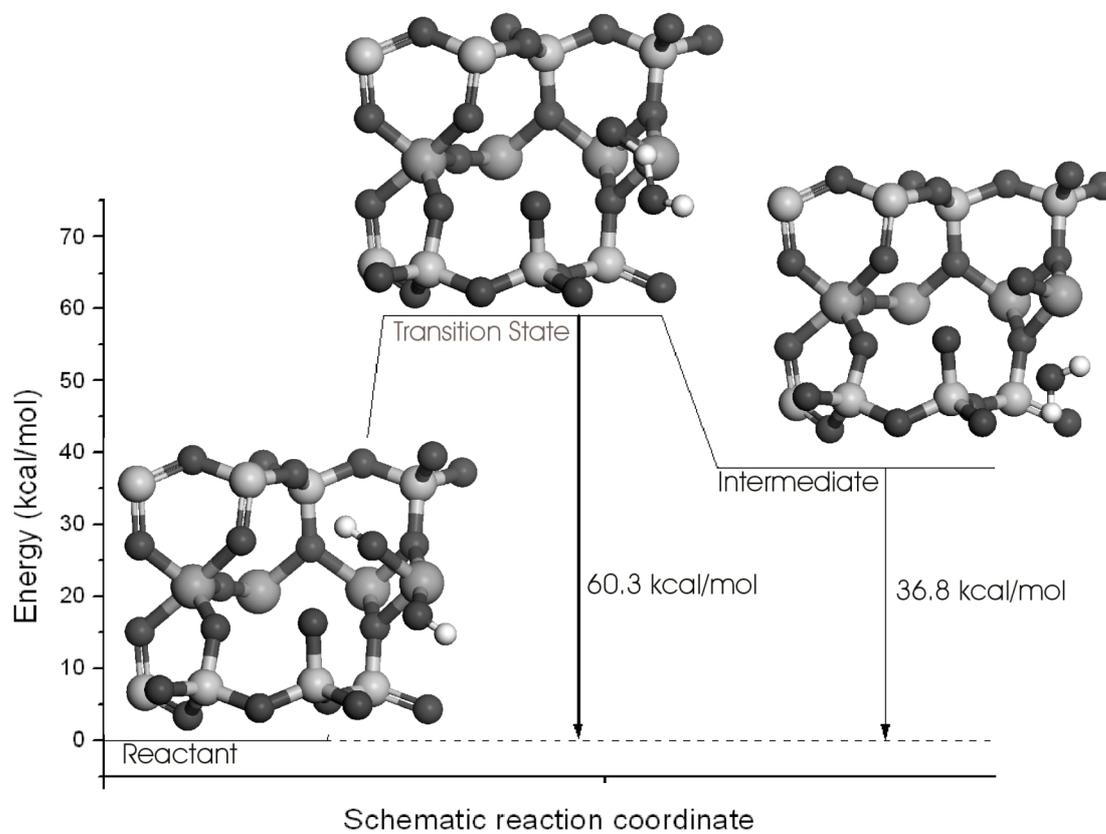


Figure 6

**Figure 7**

**Figure 8**

**DFT research on the dehydroxylation reaction of pyrophyllite II.
Characterization of reactants, intermediates and transition states along
the reaction path.**

| | |
|-------------------------------|---|
| Journal: | <i>The Journal of Physical Chemistry</i> |
| Manuscript ID: | draft |
| Manuscript Type: | Article |
| Date Submitted by the Author: | n/a |
| Complete List of Authors: | Molina-Montes, Esther; CSIC, INSTITUTO ANDALUZ DE CIENCIAS DE LA TIERRA, LEC Donadio, Davide; ETH Zurich, USI Campus Hernández-Laguna, Alfonso; CSIC, Estación Experimental del Zaidín Sainz-Diaz, Claro; Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-UGR, Laboratorio de Estudios Cristalográficos |
| | |



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

DFT research on the dehydroxylation reaction of pyrophyllite II. Characterization of reactants, intermediates and transition states along the reaction path.

ESTHER MOLINA-MONTES¹, DAVIDE DONADIO², ALFONSO HERNÁNDEZ-LAGUNA³, and C. IGNACIO SAINZ-DÍAZ¹

¹ Laboratorio de Estudios Cristalográficos, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. (CSIC / Universidad de Granada), Av. Fuentenueva s/n, 18002-Granada, Spain.

² Laboratory of Physical Chemistry, ETH Zurich, USI Campus. Via Giuseppe Buffi 13, CH-6904 Lugano, Switzerland.

³ Estación Experimental del Zaidín. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) C/ Profesor Albareda 1, 18008-Granada, Spain.

ABSTRACT

26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

The thermal dehydroxylation reaction of phyllosilicates has interesting industrial and environmental applications. Dehydroxylation in phyllosilicates involves water loss following the reaction: $2(\text{OH}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Or}$. We delineate this transformation process in detail by localizing the complete reaction path in the free energy surface obtained before by Car Parrinello Molecular Dynamics and the implemented metadynamics algorithm.ⁱ All intermediates have been identified and the transition state search was additionally undertaken with the PRFO algorithm. The characterization of this reaction and the atomic rearrangement in the intermediates and products at quantum mechanical level was performed for all reaction paths found previously: *i*) direct dehydroxylation mechanism throughout the octahedral hole (cross mechanism) or between contiguous hydroxyl groups (on-site mechanism); and *ii*) dehydroxylation mechanism in two steps assisted by apical oxygens for each of both mechanisms. The structural variations found on all intermediates and transition states are in agreement with experimental findings.

Key Words: transition state, quantum mechanics, molecular dynamics, pyrophyllite, dehydroxylation.

INTRODUCTION

Pyrophyllite is a dioctahedral 2:1 phyllosilicate in which a sheet of octahedrally coordinated Al cations is sandwiched between two sheets of linked SiO₄ tetrahedra. Each octahedral aluminum is bonded to the tetrahedral silicon via an apical oxygen and to an adjacent aluminum via two hydroxyl groups. This clay mineral is an important raw material for ceramics, glass, refractory materials and is also involved in phenomenological geology processes as pressure transfer media.

The dehydroxylation of pyrophyllite to pyrophyllite dehydroxylate involves water loss within a hydroxyl group that destabilizes and traps the proton from the adjacent OH group following the reaction: $2(\text{OH}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Or}$. The remaining oxygen, Or, is referred as the “residual” oxygen and remains in a dehydroxylate structure where the Al cations are in five-coordination.ⁱⁱ Solid state NMR investigations of the thermally induced formation of pyrophyllite dehydroxylate and its high temperature transformations were carried out by several experimental studies^{iii,iv} in which the five-fold coordination on Al sites has been detected. Infrared (IR) spectroscopy^{v,vi} and X-ray diffraction^{vii} has also been used to study the structural changes in the clay mineral at high temperatures. In a recent IR spectroscopic work,^{vi} a new OH specie was observed at 3690 and 3702 cm⁻¹ in the temperature range 550-900 °C, suggesting that the dehydroxylation of pyrophyllite may be a complex process with presence of intermediates and a combination with the rehydroxylation reaction. Other IR studies have identified the appearance of silanol groups at 3715-3720 cm⁻¹ at high dehydroxylation temperatures.^{viii} In addition, differential thermal analysis (DTA) of this dehydroxylation revealed a two steps process within the temperature range of 550 - 900

1
2 °C.^{iv} Evidence for a nonhomogeneous loss of H₂O in dioctahedral phyllosilicates, was
3
4 also found by Heller et al. by Mössbauer analysis in Fe-containing muscovite.^{ix}
5
6 Guggenheim et al. used Pauling bond strength rules to explain on the crystallographic
7
8 structure of muscovite, the possible intermediates by considering the loss of H₂O
9
10 groups, changing the interactions on the Al-OH bond justifying the wide range of
11
12 temperature of this reaction.^x All these studies together predict that there is a bimodal
13
14 loss of H₂O involving dehydroxylation and the broad temperature interval. On the
15
16 contrary, Stackhouse et al. concluded that the activation energy for the dehydroxylation
17
18 steps is the same and independent of the dehydroxylation state of neighboring atoms.^{xi}
19
20 Our interest is to clarify these discrepancies on the mechanism of the dehydroxylation
21
22 of pyrophyllite. Besides, several aspects of the process of thermally-induced
23
24 dehydroxylation, such as the mechanism, structural transformations, temperature range
25
26 and reaction rate, remain only partially understood.
27
28
29

30
31 Two possible reaction mechanisms have been proposed for the dehydroxylation
32
33 reaction: *i*) that evolving the hydroxyl groups that are oriented to the same octahedral
34
35 hole, e.g. crossing the octahedral hole^{xii,xiii} and *ii*) that between the hydroxyls oriented to
36
37 different octahedral holes, e.g. on-site to two edge-sharing Al octahedra that share the
38
39 hydroxyl groups implicated in the reaction.^x A study in depth of what happens in
40
41 pyrophyllite at the atomic level at high-temperature environments is important and
42
43 useful for optimizing the industrial applications.
44
45

46
47 A potential problem of such experimental studies is that the dehydroxylation
48
49 process does not appear to occur uniformly within a crystal, and the proton interactions
50
51 are complex. Therefore, quantum mechanical simulations based on density functional
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 theory (DFT) has become a powerful technique used in the early years to predict
3 crystallographic properties of these minerals,^{xiv,xv} and in particular on the
4 dehydroxylation reaction.^{xi,xvi} An exhaustive DFT study on different possible
5 mechanisms of this reaction has been carried out recently in our previous work.ⁱ We
6 found that the on-site and cross mechanisms are possible with similar activation energy
7 although the cross mechanism has a lower free energy than the on-site one. Also we
8 found the assistance of apical oxygens in the reaction mechanism. Besides, we have
9 found that the partial and total dehydroxylation have the same energetic barrier (60
10 kcal/mol) matching the experimental data in muscovite of 59.8 kcal/mol.^{xvii} Stackhouse
11 et al. proposed an approximate energy barrier of 56 kcal/mol for the adjacent edge-
12 sharing hydroxyl group protonation, but no transition state (TS) was localized.^{xi} Sainz-
13 Díaz et al.^{xvi} found a theoretical semidehydroxylate derivative, reproducing the FTIR
14 spectroscopic bands of Wang et al.^{vi} In the present work, our aim is to characterize the
15 structural transformations that take place along the different reaction paths of the
16 dehydroxylation mechanisms. DFT ab initio geometry optimization and transition state
17 search are applied to identify the reactants, transition states and intermediates of the
18 dehydroxylation mechanisms.

38 MODELS AND METHODS

39
40
41
42 All calculations were performed using the CPMD 3.9 version, a DFT code based
43 on plane waves.^{xviii} The energy cutoff for the plane wave basis employed was 70 Ry and
44 we used the BLYP exchange correlation functional^{xix,xx} in the generalized gradient
45 approximation (GGA). Troullier-Martin pseudopotentials in the norm-conserving
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 formalism were used for describing the nuclear core and inner electrons.^{xxi} Brillouin
3
4 zone sampling was restricted to the Γ -point.
5
6
7

8 The procedure for the *ab initio* Car-Parrinello MD simulations^{xxii} was described
9
10 in our previous work.ⁱ We used a time-step of 0.12 fs and fictitious electron mass of 800
11
12 au in the constant volume and constant temperature ensemble. Afterwards, we applied
13
14 metadynamics^{xxiii} in the extended Lagrangean form.^{xxiv,xxv} The sum of the Gaussians
15
16 provides an estimation of the free energy surface (FES) and the resulting ground-state
17
18 electron density distribution as a function of the nuclear coordinates defines a potential
19
20 energy surface (PES), which in turn was used for geometry optimization of the critical
21
22 points of the dehydroxylation reaction. In this way, we locate reactants, intermediates
23
24 and transition states of the reaction path of the different mechanisms. The metadynamic
25
26 run is followed until the reaction is completed. When the dynamical reaction trajectories
27
28 are identified, we explore the topology of the Free Energy Surface (FES) and estimate
29
30 the structure of the critical points with thermodynamic integration.
31
32
33

34 Optimization of the wave function and ionic positions of the intermediates was
35
36 achieved at 0 K using the method of direct inversion in the iterative subspace (DIIS).^{xxvi}
37
38 We used a linear scaling method for TS search (saddle point of first order) based on the
39
40 microiterative scheme using the partitioned rational functional optimizer (PRFO)
41
42 implemented in the CPMD code,^{xxvii} by following eigenmodes of the approximated
43
44 Hessian.^{xxviii} This partial Hessian (finite difference Hessian matrix of the core degrees of
45
46 freedom) obtained from the TS search was also used to calculate harmonic frequencies
47
48 by finite differences of first derivatives. The critical points of the PES involved in all
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 mechanisms of this reaction were confirmed by vibrational analysis implemented in the
3
4 CPMD code.
5
6
7

8 The experimental crystallographic data of pyrophyllite and its dehydroxylate
9
10 derivative were used for the simulations and optimization calculations at constant
11
12 volume.ⁱⁱ
13
14
15

16 **RESULTS AND DISCUSSION**

17
18
19

20 In this section we describe and discuss the optimized structures of reactants,
21
22 transition states, intermediates, and products with details about the geometrical features,
23
24 the lattice parameters, the OH groups and the theoretical X-ray diffraction (XRD)
25
26 patterns.
27

28 Two steps of the dehydroxylation reaction have been investigated, coming from
29
30 our previous work:ⁱ *i*) First step of dehydroxylation reaction in which just one water
31
32 molecule was formed in the octahedral ring; and *ii*) Second step dehydroxylation
33
34 reaction starting from the semidehydroxylate derivative and removing the water
35
36 molecule out.
37
38
39

40 We have characterized several reactants, transition states and intermediates
41
42 along the dehydroxylation mechanism paths. Specifically, we find for the first time
43
44 several semidehydroxylate intermediates for the on-site and cross mechanisms with and
45
46 without water, the dehydroxylate derivative for the on-site and cross mechanisms with
47
48 and without water, and the on-site and cross intermediates with the protonated apical
49
50 oxygen. All these structures were optimized at constant volume with the experimental
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 lattice parameters of pyrophyllite (figure 1).ⁱⁱ Vibrational analysis on all the optimized
3 structures ensures the minima (no imaginary frequency) and transition states.
4
5

6
7
8 With respect to the on-site derivative, the five-fold coordination of the
9 aluminium forms a trigonal bipyramide where one oxygen atom (residual oxygen, Or) is
10 bridging between two penta-coordinated Al atoms (Al-Or-Al). In this intermediate half
11 of the Al-(OH)₂-Al groups are dehydroxylated alternatively and the Al become five fold
12 coordinated. This is characteristic for the local on-site dehydroxylation,^x and it
13 corresponds to the Al-Al pair that has lost one bridging OH group, whereas the
14 contiguous Al pair remains hydroxylated. On the other hand, the cross
15 semidehydroxylate derivative forms also Al pairs in five-fold coordination, but the
16 bridging residual oxygen remains protonated giving rise to a residual hydroxyl group
17 (OHr). The Al-OHr-Al pairs alternate with the contiguous six fold Al pairs joined by an
18 OH group (Al-OH-Al) and a residual oxygen (Al-Or-Al). This residual OH groups
19 takes place in the subsequent deprotonation to the second water molecule formation per
20 unit cell that leads to complete dehydroxylation. Hence, the main structural difference
21 between the semidehydroxylate intermediates of both mechanisms is that in the on-site
22 one the residual oxygen which joins the Al-Al dehydroxylated pair Al-O-Al is
23 undersaturated with respect to positive charge (Figure 2a), whereas in the cross
24 intermediate the bridging residual oxygen is protonated and the undersaturation
25 underlies on the contiguous deprotonated oxygen (Figure 2c).
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45

46 The structure of the completely dehydroxylated derivative is the same for both
47 dehydroxylation mechanisms (on-site and cross) and again the last water molecule can
48 adopt a stable disposition in the octahedral hole, or it can be lost leading to the complete
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 dehydroxylated structure characterized by AlAl five fold coordination pairs which in
3
4 turn form Al-Or-Al angles close to 180°, according to experimental work (Table 1).^x
5
6
7

8
9 Two variations on both intermediates exist: *i*) on-site and cross intermediates
10 with a water molecule in the octahedral hole, which adopts two different configurations
11 stabilized by hydrogen bonds with the surrounding oxygens (Figure 2, a-d); and *ii*) the
12 same intermediates without the water molecule (Figure 3a and 3b). The completely
13 dehydroxylated structure exposes also the derivative with and without the water
14 molecule (Figure 3c and 3d, respectively). The main hydrogen bonds and O-H bond
15 lengths of the water molecule in the octahedral hole are shown in figure 2. It is
16 remarkable that the water molecule forms two types of hydrogen bonds depending on
17 the configuration: *i*) hydrogen bonds with the surrounding oxygens; and *ii*) hydrogen
18 bonds with the residual oxygen or hydroxyl group. The global minima of these
19 conformers are that described in figure 2a for on-site and that of figure 2c for cross
20 intermediates. The secondary minimum of the on-site intermediate is that described in
21 figure 2b and has a higher energy (7.67 kcal/mol) than the global minimum. In spite of
22 the water molecule forms a very strong H bond with the residual oxygen facilitating the
23 formation of large AlOrAl angle, probably electrostatic repulsions of the water oxygen
24 with the surrounding oxygens (fig. 2b) can destabilize the structure of the second
25 conformer justifying its high energy, instead of the electrostatic attractions of the water
26 oxygen with the Al cations in the global minimum (fig. 2a). The second minimum of the
27 cross intermediate is that described in figure 2d and has a much higher energy (39.0
28 kcal/mol) than the global minimum. In this second conformer the OrH group forms a
29 very strong H bond with the water oxygen and one water hydrogen forms a strong H
30 bond with one apical oxygen (fig. 2d), however probably the electrostatic attractions of
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 the water oxygen with the Al cations and the H bonds between both water hydrogens
3
4 with the surrounding oxygens can justify the lower energy of the global minimum (fig.
5
6 2c).
7
8
9

10 *Geometrical features*

11
12
13
14 In table 1 we show the main optimized geometrical features for comparison with
15 the experimental ones. The mean distances and angles measured in pyrophyllite matches
16 the experimental data with differences less than 2%. These results are also consistent
17 with recent DFT calculations of pyrophyllite, although the Si-O bond length calculated
18 with CPMD is closer to the experimental value than previous DFT calculations.^{xvi}
19
20
21
22
23
24
25

26 In general, in the on-site intermediates, the changes in the atomic dispositions
27 (Table 1) caused by the water molecule formation leads to a decrease in the mean value
28 of Al-O distance (from 1.943 Å in pyrophyllite to 1.93 Å in the semidehydroxylate with
29 water and to 1.927 Å in the intermediate without water). This effect is higher with the
30 formation of the second water molecule after the second step of dehydroxylation with
31 the same tendency, being 1.88 and 1.84 Å in the dehydroxylate with and without water,
32 respectively. In the cross semidehydroxylate intermediate this distance is longer than in
33 the on-site one. In all cases the release of water decreases slightly the Al-O distance.
34 The hydrogen bonds of the water molecule with the O atoms compensate slightly the
35 charge defect produced by the water formation. This formation of water and the
36 pentacoordinated Al produces a defect of charge and the Al-O bonds become stronger
37 and hence decreasing the Al-O distance. This is consistent with the conclusions of
38 Guggenheim et al.^x taken from experimental dehydroxylation studies along with Pauling
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 bond-strength calculations that also justifies the formation of intermediates and the non-
3
4 homogeneity of the reaction.
5
6
7

8
9 Considering the Al-OH distance of the bridging Al-OH-Al, this distance is about
10 1.89-1.91 Å in pyrophyllite and all the semidehydroxylate intermediates, whereas the
11 Al-Or distance of the bridging Al-Or-Al decreases progressively (from 1.76 Å in the
12 cross semidehydroxylate, and 1.72 Å in the on-site semidehydroxylate with water to
13 1.68 Å in the last one without water). According to Drits et al.,^{vii} in the Al five-
14 coordinated prisms, the octahedral cation-Or distance will become $b/6$, i.e., 1.51-1.52 Å
15 and this distance is too short for cations with pentagonal coordination. Therefore, the
16 octahedral cations must move away from each other, as observed experimentally in
17 dehydroxylated muscovite where the Al-Or distance is 1.69 Å^{xxix} according to our
18 calculations. In general, the release of water of the tetrahedral hole produces a shorter
19 Al-Or distance because the interactions between O atom and the pentacoordinated Al
20 cation become stronger and the Al-Or-Al angle increases. In the cross intermediate
21 these interactions justifies the following sequence of Al-OH distance: $d(\text{Al-OH}) > d(\text{Al-}$
22 $\text{OHr}) > d(\text{Al-Or})$ where the electron density is different in each case.
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37

38 We have seen that the presence of water in the octahedral hole generates
39 interactions of the water molecule with this bridging O atom affecting the Al-O bond
40 length but it also affect the Al-Or-Al and Al-OHr-Al bond angles that decrease in
41 presence of water (123° - 118° in the semidehydroxylate intermediates with water, about
42 168° - 146° in the semidehydroxylates without water; 150° in the dehydroxylate
43 derivative with water, and 179.4° in the completely dehydroxylated structure). This is an
44 important structural variation reported experimentally,^x namely the changes on the Al-
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Ohr-Al angle that varies from 103.1° in pyrophyllite to values near to 180° when the reaction proceeds.

Another structural change is the progressive increase in the Al...Al distances. We can distinguish two kinds of Al...Al distances: the distances between the Al pair involved in the dehydroxylation reaction and the rest of the Al pairs. Considering the first case, this Al...Al distance is increasing during the dehydroxylation reaction forming the bipyramidal structure with Al pentacoordinated from 3.00 Å in pyrophyllite (Al-OH-Al) to 3.3 Å (AlOrAl) in the on-site semidehydroxylate intermediate and 3.34 Å (AlOrAl) in the dehydroxylate product where the Al-Or-Al angle is close to 180°. Similar effect is observed with the cross-intermediates. The presence of water in the tetrahedral hole affects also this Al...Al distance being lower with water than without water, because this is related with the changes of the Al-Or-Al bond angle discussed above. On the contrary, the rest of Al pairs that are not involved in this dehydroxylation tend to become slightly closer along the dehydroxylation reaction. The Al...Al distance in AlAl pairs without OH groups (AlOAl) decreases from 2.96 Å in pyrophyllite to 2.93-2.91 Å in the semidehydroxylates and 2.87 Å in the dehydroxylate product. This decreasing also happens in the AlOHAl pairs that do not react as in the on-site semidehydroxylate (Table 1).

Some experimental works based on IR investigations^{vi,xxx} detected that during dehydroxylation significant changes happen on the Si-Si interatomic distance that increases from 2.98 to 3.03 Å. As a general rule, the silicate network of the tetrahedral layers is distorted as compared to the initial models. This is also observed in our case in all the intermediate semidehydroxylated structures (Table 1).

1
2
3
4 The intermediate with protonated apical oxygen appears in the two-step cross
5 and on-site dehydroxylation mechanisms (Figure 4). The silanol group (Si-OH) was
6 detected by IR spectroscopy during the dehydroxylation reaction,^{viii} but no intermediate
7 of reaction was proposed. We propose in this work for the first time this intermediate.
8 No significant difference in the main geometrical features was found with respect to the
9 rest of intermediates. However, the presence of the silanol group produces some
10 distortions in the OH groups and in the octahedra and tetrahedra finding different values
11 of the Al-O bond length and Al...Al distance (Table 1). The Si-O bond length of the
12 protonated oxygen is longer (1.72 Å) than the rest of the Si-O bonds (1.63-1.64 Å). The
13 distance of the H atom of the protonated apical oxygen to the residual oxygen is 2.71 Å
14 in the apical on-site intermediate, and 1.98 Å in the apical cross intermediate (Figure 4).
15 So, the shorter O...H distance of this last intermediate shows a higher interaction and
16 contributes to its higher stability, in agreement with our previous work.ⁱ
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31

32 *Characterization of OH groups*

34 Since the dehydroxylation reaction proceeds by the removal of hydroxyl groups
35 from the octahedral sheet, we analyze the geometry of these functional groups in the
36 reactant, and the semidehydroxylate structures. We define some geometrical features
37 such as the OH bond length, the orientation angle (ρ) of the OH bond with respect to the
38 (001) plane, and the main O...H non-bonding distances between the H atoms and the
39 surrounding tetrahedral O atoms, H_b with the basal O atom that is in front of the O-H
40 bond, and H_{a1} and H_{a2} with the apical O atoms of the tetrahedra that are in front of (Fig.
41 1, Table 2). More H...O non-bonding distances exist surrounding the H atom, but they
42 are too long to be considered here.
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 All intermediates show two types of OH groups: *i*) one oriented towards the
3 basal oxygen as the pyrophyllite OH groups; and *ii*) the other oriented towards the
4 apical O atoms.
5
6
7

8
9
10 No significant difference in the O-H bond length is observed between
11 pyrophyllite and the semidehydroxylates (0.976-0.979 Å). The OH from the AlOrHAl
12 of the cross semidehydroxylate shows a long d(OH) (0.983 Å). The calculated $\rho(\text{OH})$
13 angle for pyrophyllite (27.5°) matches the experimental one (26-31.5°)^{xxxi} and is
14 consistent with previous *ab initio* calculations (33.0°)^{xvi}. This angle is similar for both
15 OH groups in the on-site semidehydroxylate (33.0 – 33.9°) and it is slightly larger than
16 in pyrophyllite. The presence of the water molecule in the tetrahedral hole in this
17 intermediate increases the $\rho(\text{OH})$ angle of one OH group (40.7°), that is oriented
18 towards the same tetrahedral hole, due to the repulsion between both H atoms. On the
19 contrary the another OH group that is oriented to hole without water does not maintain
20 the same $\rho(\text{OH})$ angle value to that of the on-site semidehydroxylate (33-34°) but it has
21 a $\rho(\text{OH})$ angle of 9.3°. This OH is oriented towards the AlOrAl group. The AlOrAl
22 angle is lower in the intermediate with water (123.5°) than in that without water (174.8°)
23 and then the interactions of this bridging residual oxygen with the H atom of the OH
24 group will be shorter than in that without water, justifying the low $\rho(\text{OH})$ angle value.
25
26 This angle value makes that the H_b distance is longer and the H_{a1} and H_{a2} distances are
27 shorter than in the another OH group with higher $\rho(\text{OH})$ angle value. In the cross-
28 semidehydroxylate intermediate, the OH groups have a very different $\rho(\text{OH})$ angle
29 value each other because they are completely different, one is a AlOHrAl group and the
30 another one is a Al(O)(OH)rAl group. The AlOHrAl groups has a very low $\rho(\text{OH})$ angle
31 even with a negative value (-10.8°), whereas the another one has a higher value (47.5°).
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

These $\rho(\text{OH})$ angle values change significantly the non-bonding distances H_b , H_{a1} , and H_{a2} . With the presence of water, this cross-intermediate shows similar effect but the differences are softer.

For the intermediates with the apical oxygen protonated, the SiO-H bond is oriented towards a perpendicular direction to the (010) plane. In the on-site derivative the SiO-H bond (1.004 Å) is balanced among the surrounding oxygens, whereas in the cross one this H atom is slightly oriented towards the AlOr(OH)Al residual oxygen and the SiO-H bond length is higher (1.035 Å) than the former one. This long SiO-H bond length in the cross intermediate could explain that the subsequent deprotonation of the apical oxygen to water molecule formation runs more easier through the cross mechanism than by the on-site one. In general the d(OH) bond lengths (0.977-0.979 Å) are similar to previous intermediates except in the OH group that is not oriented towards the silanol group in the on-site derivative and shows a long d(OH) bond length (0.986 Å). This OH is oriented towards the AlOr(OH)Al residual oxygen and the electrostatic interactions between both atoms can justify this OH length and the low value of $\rho(\text{OH})$ angle (-5°), the high value of H_b (3.01 Å), and the low values of H_{a1} (2.35 Å), and H_{a2} (2.46 Å) distances of this OH group. In the cross intermediate this OH group is also oriented towards to silanol group and the repulsion with this group decreases the interaction with the AlOr(OH)Al residual oxygen and the d(OH) is not so long but is similar to the rest of OH groups. In the on-site intermediate the OH groups oriented towards the silanol group have a very high $\rho(\text{OH})$ angle ($61.4^\circ - 67.3^\circ$) due to the electrostatic repulsions between the H atoms of two OH and the silanol groups in the same octahedral hole (figure 4a). These high $\rho(\text{OH})$ values justify the great values of H_b , H_{a1} and H_{a2} of these OH groups. In the cross intermediate the OH group oriented

1
2 towards the silanol group has a lower $\rho(\text{OH})$ angle (38.4°) than in the on-site one,
3
4 because the interaction with the silanol hydrogen is lower and there is only one OH in
5
6 the octahedral hole with silanol group instead of two OH groups in the on-site one. The
7
8 $\rho(\text{OH})$ angle value of the rest of the OH groups in the cross intermediate (23°) is similar
9
10 to the pyrophyllite ones.
11

12 13 14 *Transition states* 15

16
17
18 We analysed the same geometrical features that undertaken above, and mainly
19
20 the $\text{H}\dots\text{O}_\text{H}$ donor and $\text{H}\dots\text{O}_\text{H}$ acceptor distances in order to distinguish the main
21
22 mechanisms (figures 5 and 6, table 3). The structural variations along the reaction paths
23
24 on the Al-OH and Al-O distances are similar to the intermediates. The force analysis of
25
26 all the transition states (TS) shows one imaginary frequency confirming the TS
27
28 character.
29

30
31
32 In the on-site mechanism, we can consider the TS structure of the simple
33
34 mechanism for the formation of the semidehydroxylate intermediate (TS_{OS1}) and for the
35
36 second step of dehydroxylation and formation of the complete dehydroxylate product
37
38 (TS_{OS2}) (Table 3). This last TS was optimised using the experimental cell parameters of
39
40 the pyrophyllite (TS_{OS2}) and also with the dehydroxylate cell parameters observing no
41
42 significant difference on the geometrical features. In the TS_{OS1} the delocalising proton
43
44 is at 1.271 \AA to the acceptor outgoing oxygen atom for the water molecule formation,
45
46 and at 1.160 \AA to the donor oxygen, whereas in the TS_{OS2} the distance of the proton to
47
48 the acceptor oxygen is closer (1.20 \AA) than above. In TS_{OS1} the outgoing OH group is
49
50 oriented towards the interlayer space, perpendicularly to the 001 plane maintaining the
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 initial OH bond length (0.979 Å, being 0.977-0.978 Å for the OH's of the another AlAl
3 pair). This outgoing OH group can be considered completely separated from one of the
4 initial Al, $d(\text{O}\dots\text{Al}) = 2.77$ Å, however still maintains a short distance with the another
5 Al (2.039 Å). Therefore, one Al cation has a five fold coordination with $d(\text{Al-Or}) =$
6 1.770 Å, whereas the another Al cation has still a six-fold coordination with a $d(\text{Al-Or})$
7 of 1.854 Å. Besides, the TS coordinate is based mainly on the migration of the H atom
8 and the breaking of the remaining Al-O bond.
9
10
11
12
13
14
15
16
17

18 For the second step of dehydroxylation by the on-site mechanism, in $\text{TS}_{\text{OS}2}$ the
19 outgoing OH group is equidistant to both Al cations, $d(\text{Al}\dots\text{O}) = 2.326$ Å, that can be
20 considered penta-coordinated Al, $d(\text{Al-Or}) = 1.79$ Å. Therefore, the TS coordinate will
21 be based on mainly the migration of the H atom.
22
23
24
25
26
27

28 Regarding the TS of the cross mechanism ($\text{TS}_{\text{CR}1}$), the donor oxygen-proton
29 ($\text{O}_\text{H}\dots\text{H}$) distance is 1.47 Å, whereas the acceptor-proton distance is 1.196 Å. Hence the
30 water molecule formation by this mechanism is highly more favoured than in the on-
31 site mechanism.
32
33
34
35
36
37

38 For the apical oxygen mechanism case, two transition states are found: *i*) the one
39 that corresponds to the apical oxygen protonation for the on-site ($\text{TS}_{\text{OS}21}$) and cross
40 ($\text{TS}_{\text{CR}21}$) mechanisms; and *ii*) the one that corresponds to the apical oxygen
41 deprotonation towards water formation, also for the on-site ($\text{TS}_{\text{OS}22}$) and cross ($\text{TS}_{\text{CR}22}$)
42 mechanisms. The distances of the delocalising proton with the donor and acceptor
43 oxygens are similar for both mechanisms. So, the deprotonation of the apical oxygen
44 towards water molecule formation is given by an acceptor-H distance of 1.33 Å in the
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 on-site intermediate (TS_{OS2}), and 1.24 Å in the cross intermediate (TS_{CR2}). On the
3
4 other hand, these transition states are characterized by the bond breaking of the silanol-
5
6 aluminum group (Si-OH-Al), which adopts a distance up to 2.47 Å in the on-site
7
8 mechanism (TS_{OS1}), and up to 2.33 Å in the cross mechanism (TS_{CR1}). The distorted
9
10 Al arrangement on this localization remains until the water molecule is formed in the
11
12 subsequently reaction step.
13

14 15 16 *Crystal lattice parameters* 17

18
19
20 We performed also geometry optimization with variable cell parameters. The
21
22 optimized cell parameters are given in table 4 for comparison to the experimental data
23
24 ^{ii,x} in which the transition from pyrophyllite to its dehydroxylate leads to an increase of
25
26 *a*, *b* and *c* lattice parameters. Drits et al.^{vii} noted that the main reason for the increase of
27
28 the *b* parameter for dehydroxylated Al-rich 2:1 layers is a tendency for octahedral
29
30 cations to move away from each other along the *b* axis to increase the Al-Or distance to
31
32 an appropriate equilibrium value, and this is the main reason for the larger *a* and *b*
33
34 parameters compared to original values. Experimentally^x a similar effect was observed
35
36 that, during this thermally induced process, changes in the cell parameters happen
37
38 increasing the *b* parameter.
39
40
41

42
43 The calculated values for pyrophyllite are similar to the experimental ones,
44
45 except the *c* parameter that is slightly higher than the experimental value according to
46
47 that previously reported in other DFT plane-wave calculations.^{xi,xxxii} This fact is due to
48
49 restrictions of DFT plane wave calculations on Van der Waals interactions presented on
50
51 the lattice. Semidehydroxylate intermediates found in our simulations are also optimised
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 with variable cell (with and without H₂O, cross and on-site). All of these
3
4 semidehydroxylates present similar lattice parameters each other and they are close to
5
6 the experimental value of the dehydroxylate derivative, except the *b* and *c* parameters.
7
8
9

10 The *c* parameter is higher than the experimental value of the dehydroxylate
11
12 derivative but closer to experimental data than previous works on pyrophyllite with
13
14 plane-wave DFT calculations.^{xi} The *b* parameter is slightly shorter than the
15
16 experimental value of the dehydroxylate derivative because the Al-O-Al bond angle of
17
18 the pentacoordinated Al is lower than 180° and the Al...Al distance will be shorter in
19
20 the semidehydroxylate derivative with respect to the totally dehydroxylated structure.
21
22 The presence of water in the octahedral hole does not alter the lattice parameters.
23
24
25

26 *X-ray diffraction pattern*

27
28
29

30 The powder x-ray diffraction (XRD) pattern simulations of the calculated
31
32 structures were performed by using diffraction software implemented within Cerius2[®]
33
34 package and Xpowder software^{xxxiii} with an x-ray wavelength of 1.54 Å. The simulated
35
36 powder x-ray diffraction patterns based upon the optimized structure of different
37
38 semidehydroxylate intermediates (with water and without water) of the on-site and cross
39
40 mechanisms are described in Figure 7. The range of 5 - 50° (2θ units) was considered
41
42 for comparison. No significant difference is found between the semidehydroxylate
43
44 derivatives and pyrophyllite. Slight differences can be detected between the
45
46 semidehydroxylate intermediates without the water molecules and pyrophyllite, but
47
48 these differences will not be able to be observed with the experimental resolution. This
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

can explain that these intermediates cannot be detected experimentally by means of DRX technique during the dehydroxylation process.

CONCLUSIONS

Several intermediates of dehydroxylation of pyrophyllite are identified in this work. The semidehydroxylates with water (on-site and cross), the semidehydroxylates without water (on-site and cross) which are at the same time the reactants of the second dehydroxylation step, and the completely dehydroxylate derivatives with and without water. This work reports also for the first time the apical oxygen intermediate that is consistent with the possible silanol group that was detected experimentally and assigned to a possible intermediate.^{viii}

Structural variations observed in our calculated structures are in agreement with experimental findings such as a five-fold Al coordination with a residual oxygen midway between the Al pairs. The simulation of the XRD pattern from our calculated crystal structures shows a good agreement with the known experimental data. Besides the high similarity in the simulated XRD patterns of the intermediates justifies the high experimental difficulty for following the development of the reaction by XRD. This validation of our calculations and models shows that this theoretical methodology is a useful tool to analyse intermediates and TS reactions in minerals that cannot be observed experimentally and can help to increase the understanding of the experimental behaviour.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

According to our previous results,ⁱ it is important to remark that dehydroxylation would proceed with a higher activation energy only to favour the completeness of the dehydroxylation reaction. The conclusion of Guggenheim et al.^x based on the gradual strengthening of the Al-O bonds along the intermediates of reaction are also reproduced in our work, but we believe that these structural rearrangements are not sufficient for the major energetic requirement found experimentally. Our results, in accordance to Stackhouse et al.^{xi}, reveal that the progressing of the dehydroxylation reaction does not require a higher activation energy (58-59 kcal/mol for the first step and 60.3 kcal/mol for the second dehydroxylation step.^{Error! Bookmark not defined.} These conclusions are thought to be valid for other aluminous dioctahedral 2:1 phyllosilicates.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors are thankful to D. Martín-Ramos and A. Martín-Islán for the use of X-Powder software, to the Centro Técnico de Informática of CSIC, centro de Cálculo del CIEMAT, Centro de Cálculo de Galicia (CESGA) and the Centro de Supercomputación de la Universidad de Granada for allowing the use of its computational facilities. E. Molina-Montes is thankful to MEC (FPU programme) and CSIC (I3P programme) for financial support. This work was supported by Spanish MCYT and European FEDER grants CGL2005-02681 and CTQ2004-04648.

1
2 **REFERENCES**
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Captions of Figures

Figure 1.- Pyrophyllite crystal structure and description of the main geometric features related with the OH groups. The Si, Al, O and H atoms are represented in dark grey, grey, black and white colours, respectively.

Figure 2.- Interactions of the water molecule in the octahedral hole in the optimized structures of the intermediates for the on-site (a and b) and cross (c and d) mechanisms. The Si, Al, O and H atoms are represented in dark grey, grey, black and white colours, respectively.

Figure 3.- Semidehydroxylate derivatives without water for the on-site (a) and cross (b) intermediates. Dehydroxylate derivative with water (c) and without water (d). The Si, Al, O and H atoms are represented in dark grey, grey, black and white colours, respectively.

Figure 4.- Apical oxygen intermediates: on-site (a) and cross (b) mechanisms. The Si, Al, O and H atoms are represented in dark grey, grey, black and white colours, respectively.

Figure 5.- Transition states for the dehydroxylation reaction: cross mechanism (a), on-site mechanism (b), and second on-site dehydroxylation step (c). The Si, Al, O and H atoms are represented in dark grey, grey, black and white colours, respectively.

Figure 6.- Transition states for the dehydroxylation reaction with apical oxygen assistance: on-site mechanism (a: apical oxygen protonation, and b: water molecule formation), cross mechanism (c: apical oxygen protonation, and d: water molecule formation). The Si, Al, O and H atoms are represented in dark grey, grey, black and white colours, respectively.

Figure 7.- Simulated XRD patterns of the calculated crystal structures of pyrophyllite (a), semidehydroxylate on-site with water (b), semidehydroxylate cross with water (c),

1
2 semidehydroxylate on-site without water (d) and semidehydroxylate cross without water
3
4 (e).
5
6
7
8
9

10
11

12 ⁱ Molina-Montes E.; Donadio D.; Hernández-Laguna A.; Sainz-Díaz C. I.; Parrinello M.
13 *J. Phys. Chem. B* **2008** (in press).
14

15 ⁱⁱ Wardle, R.; and Brindley, G.W. *Am. Mineral.* **1972**, *57*, 732-750.
16

17 ⁱⁱⁱ Fitzgerald, J.J.; Hamza, A.I.; Dec, S.F.; and Bronnimann, C.E. *J. Phys. Chem.* **1996**,
18 *88*, 6206-6209.
19

20 ^{iv} McKenzie, J. K. D.; Brown, I. W. M.; Meinhold, R. H.; Bowdem, M. E. *J. Am.*
21 *Mineral. Ceram. Soc.* **1985**, *68*, 266-272.
22
23

24 ^v Mazzucato, E.; Artioli, G.; Gualtieri, A. *Phys. Chem. Miner.* **1999**, *26*, 375-385.
25

26 ^{vi} Wang, L.; Zhang, M.; Redfern, S.A.T.; and Zhang, Z. *Clays Clay Miner.* **2002**, *50*,
27 272-283.
28
29

30 ^{vii} Drits, V.A.; Besson, G.; Muller, F. *J. Phys. IV* , **1996**, *C4*, 91-102.
31

32 ^{viii} Klopogge, J.T.; Kamarneni, S.; Yanagirawa, K.; Fry, R.; Frost, R. L. *J. Coll.*
33 *Interface Sci.* **1999**, *212*, 562-569.
34
35

36 ^{ix} Heller, L.; Farmer, V.C.; Mackenzie, R.C.; Mitchell, B.D.; Taylor, H.F.W. *Clay*
37 *Miner. Bull.* **1962**, *5*, 56-72.
38
39

40 ^x Guggenheim, S.; Chang, Y.-H.; Koster van Gross, A.F. *Am. Mineral.* **1987**, *72*, 537-
41 550.
42
43

44 ^{xi} Stackhouse, S.; Coveney, P.V.; Benoit, D.M. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 9685-
45 9694.
46
47

48 ^{xii} Ogloza, A.A.; Malhotra, V.M. *Phys. Chem. Miner.* **1989**, *16*, 378-385.
49

50 ^{xiii} Malhotra, V.M.; Ogloza, A.A. *Phys. Chem. Miner.* **1989**, *16*, 386-393.
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

^{xiv} Sainz-Díaz, C.I.; Timón, V.; Botella, V.; and Hernández-Laguna, A. *Am. Mineral.*

2000, 85, 1038-1045.

^{xv} Sainz-Díaz, C.I.; Timón, V.; Botella, V.; Artacho, E.; and Hernández-Laguna, A. *Am.*

Mineral. **2002**, 87, 958-965.

^{xvi} Sainz-Díaz, C. I.; Escamilla-Roa, E.; Hernández-Laguna, A. *Am. Mineral.* **2004**, 89,

1092-1100.

^{xvii} Bray, H.J.; Redfern, S.A.T. *Mineral. Mag.* **2000**, 64, 337-346.

^{xviii} CPMD, version 3.9.2., IBM Corp., MPI fuer Festkoerperforschung, Stuttgart, 2004.

^{xix} Becke A.D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.

^{xx} Lee, C.; Yang, W.; Parr, G.M. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.

^{xxi} Troullier, N.; Martins, J.L. *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 1993-2006.

^{xxii} Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471-2474.

^{xxiii} Laio, A.; Parrinello, M. *PNAS*, **2002**, 12562-12566.

^{xxiv} Iannuzzi, M.; Laio, A.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 238302.

^{xxv} Laio, A., Rodriguez-Forteza, A., Gervasio, F., Ceccarelli, M., Parrinello, M. *J. Phys.*

Chem. B **2005**, 109, 6676.

^{xxvi} Hamilton, T. P.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1986**, 84, 5728-5734.

^{xxvii} Billeter SR, Curioni A., Andreoni W. *Comput. Mat. Sci.* **2003**, 27, 437-445.

1
2
3 ^{xxxii} Bickmore, B. R.; Rosso, K. M.; Nagy, K. L.; Cygan, R.T.; Tadanier, C. J. *Clays*

4
5 *Clay Miner.* **2003**, *51*, 359-371.

6
7
8 ^{xxxiii} Martín-Ramos, J. D. *XPowder*: <http://www.xpowder.com>, **2005**.

Table 1.- Main geometrical features (distances in Å and angles in degrees) of the reactant and intermediate structures*.

| Features | Pyro | On-site semi.+ H ₂ O | Cross semi. with H ₂ O | On-site semi. | Cross semi. | Dehydroxy with H ₂ O | Dehydroxy | On-site apical | cross apical |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--|--|---|---------------------------------------|----------------------|--------------------|
| Si-O | 1.64 (1.62), 1.67 ^a | 1.64 | 1.65 | 1.65, 1.67 ^a | 1.64 | 1.64 | 1.65 (1.62), 1.67 ^a | 1.63, 1.72 | 1.64, 1.72 |
| Al-O | 1.94, (1.94), 1.94 ^a | 1.93 | 1.95 | 1.927, 1.91 ^a | 1.94 | 1.88 | 1.84, (1.82), 1.85 ^a | 1.97, 2.00, 2.39 | 1.94, 2.21, 2.25 |
| Al-OH | 1.89, (1.89), 1.90 ^a | 1.89, 1.72 (AlOr) | 1.91, 1.76(AlOr), 1.88 (AlOHr) | 1.88, 1.68 (AlOr), 1.70 ^a | 1.91 (AlOH), 1.76 (AlOr), 1.85 (AlOHr) | 1.69 (AlOr) | 1.67 (AlOr) (1.80), 1.71 ^a | 1.91, 1.77 (AlOr) | 1.89, 1.82 (AlOr) |
| d(Al...Al) (AlOAl) | 2.96 | 2.92 ^b , 2.98 ^c | 2.93, 3.00 | 2.93, 3.00 ^a | 2.91 | 3.33, 2.87 | 2.88-2.71 2.95 ^a | 3.30, 2.97 | 3.03, 3.19 |
| d(Al...Al) (AlOHAl) | 3.00, 3.03 ^a | 2.94, 3.04 (AlOrAl) | 2.72 M(OH)OrM, 3.24 (AlOHrAl) | 2.94, 3.33 (AlOrAl), 3.40 ^a | 2.73, 3.54 (AlOHrAl) | 3.27, 3.24 ^c | 3.342 3.41 ^a | 2.951, 2.78 (AlOrAl) | 2.95, 2.73 AlOrAl) |
| d(Si...Si) | 2.99, (2.99), 3.13 ^a | 2.93-3.07 | 2.94-3.05 | 2.91-3.11, 3.01-3.21 ^a | 2.92-3.05 | 2.87, 2.96, 3.1 | 2.95-3.16 3.03-3.23 ^a | 2.95, 3.01 | 2.96, 3.01 |
| θ(O-Si-O) | 108.5 | 108.4 | 107.9 | 108.0 | 107.9 | 108.1 | 106.9 | 109.3 | 108.2 |
| θ(AlOHAl) | 103.1 | 102.3 | 90.8 | 102.9 | 91.5 | | | 101.8, 103.1 | 103.3, 93.1 |
| θ(AlOrAl) | | 123.5 | 101.2, 118.8 (AlOHrAl) | 168.3 | 101.7, 146.1 (AlOHrAl) | 150.0 ^c , 167.0 ^b | 179.4 | 92.4 | 98.7 |

1
2
3 * Mean values. Experimental values for pyrophylliteⁱⁱ and dehydroxylate derivative^x are in brackets. Pyro: pyrophyllite, semi: semidehydroxylate intermediate,
4 dehydroxy: dehydroxylate derivative, apical: intermediate with protonated apical oxygen. ^a Previous values from DFT calculations with basis sets based on
5 atomic orbitals.^{xvi} ^b Tetrahedral hole without water. ^c Tetrahedral hole with water.
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47

Table 2.- Characterization of the OH groups in the reactant and semidehydroxylate intermediates (distances in Å and angles in degrees, values in brackets from previous DFT calculations^{xvi}).

| Feature | Pyrophyllite | On-site Semi-dehydroxylate with H ₂ O | Cross Semi-dehydroxylate with H ₂ O | On-site Semi-dehydroxylate | Cross Semi-Dehydroxylate | Protonated on-site apical oxygen | Protonated cross apical oxygen |
|-----------------------|------------------|--|--|----------------------------|---|--|--|
| D(OH) | 0.978 (0.977) | 0.978, 0.979 | 0.976 ^a , 0.983 | 0.979-0.977 (0.977) | 0.979 ^b , 0.987 ^c | 0.977 ^d , 0.986, 0.979 ^d , 1.004 (SiO-H) | 0.978, 0.978, 0.979, 1.035 (SiO-H) |
| P(OH) | 27.5 (33.0) | 40.7, 9.3 ^e | 36.6 ^b , 10.0 ^c | 33.9-33.0 (35.0) | 47.5 ^b -10.8 ^c | 61.4 ^{d,f} , -5.0 ^f , 67.3 ^{b,d} | 38.4 ^d , 22.9 |
| H_b | 2.19 (2.10) | 2.12, 2.37 ^e | 2.11 ^b , 2.56 ^c | 2.15-2.06 (2.35) | 1.98 ^b , 3.34 ^c | 3.23 ^{d,f} , 3.01 ^f , 3.26 ^{b,d} | 2.06, 2.29 |
| H_{a1} | 2.69 (2.76) | 2.76, 2.65 ^e | 2.80 ^b , 2.60 ^c | 2.83-2.85 | 2.98 ^b , 2.82 ^c | 3.04 ^{d,f} , 2.35 ^f , 3.08 ^{b,d} | 2.88 ^d , 2.59 |
| H_{a2} | 2.73 (2.86) | 2.83, 2.64 ^e | 2.89 ^b , 2.54 ^c | 2.84-2.98 | 3.10 ^b , 2.88 ^c | 2.96 ^{d,f} , 2.46 ^f , 3.33 ^{b,d} | 2.85 ^d , 2.69 |

^a OH oriented towards the layer with the water molecule. ^b Al(OH)OrAl group. ^c AlOHrAl. ^d OH oriented towards the tetrahedral hole with the silanol group. ^e Oriented towards the hole without water. ^f OH group from Al(OH)₂Al.

Table 3.- Geometrical features of the transition states (TS) of the dehydroxylation mechanisms (distances in Å and angles in degrees)*.

| Geometrical Features | ON-SITE TS (TS _{OS}) | | | | CROSS TS (TS _{CR}) | | |
|-----------------------------|---|-----------------------------------|---|---|---|---|---|
| | TS _{OS1} | TS _{OS2} | TS _{OS21} | TS _{OS22} | TS _{CR1} | TS _{CR21} | TS _{CR22} |
| H...O _H acceptor | 1.271 | 1.198 | 1.123 | 1.33 | 1.196 | 1.12 | 1.24 |
| H...O _H donor | 1.160 | 1.254 | 1.501 | 1.19 | 1.471 | 1.60 | 1.26 |
| Mean O-H | 0.977, 0.978, 0.979 | 0.982 | 0.978 | 0.979 | 0.976, 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| Mean Si-O | 1.641 | 1.645 | 1.638 | 1.641 | 1.641 | 1.647 | 1.647 |
| Mean Al-O | 1.86 | 1.91 | 1.84, 1.93, 1.97 | 1.84, 1.89, 2.02 | 1.79, 1.84, 1.99 | 1.92, 1.94, 1.99 | 1.85, 1.90, 1.99 |
| Mean Al-OH | 1.88 (Al-OH), 1.770, 1.854 (Al-Or), 2.039 | 1.79 (Al-OH), 1.67 (Al-Or), 2.326 | 1.88, 1.94 (Al-OH) 1.79 (Al-Or) 1.95 (Al-OHr) | 1.88, 1.92 (Al-OH) 1.76 (Al-Or) 2.03 (Al-OHr) | 1.89 (Al-OH) 1.84 (Al-Or) 1.86 (Al-OHr) | 1.88 (Al-OH) 1.84 (Al-Or) 1.88 (Al-OHr) | 1.88, 2.03 (Al-OH), 1.77 (AlOr), 1.92 (AlOHr) |
| d(Al-O-Al) | 2.88, 2.93 | 2.81, 2.86 | 2.93, 2.97, 3.07 | 2.92, 2.98, 3.00 | 2.97, 3.10, 3.01 | 2.97, 3.02, 3.17 | 2.90, 3.01, 3.11 |
| d(Al...Al) (AlOHAl) | 2.91, 3.41 (AlOrAl) | 3.24, 3.32 (AlOrAl) | 3.01, 2.85 (AlOrAl) | 2.95, 2.88 (AlOrAl) | 2.79, 3.19 (AlOHrAl) | 2.94, 2.78 (AlOHrAl) | 3.13, 2.69 (AlOHrAl) |
| d(Si-(O-H)-Al) | - | - | 2.03, 2.47 | 1.97, 2.28 | - | 2.21, 2.33 | 2.03, 2.11 |
| d(Si-O-Si) | 2.90-3.10 | 2.91-3.07 | 2.94-3.02 | 2.90-3.02 | 2.92-3.15 | 2.93-3.12 | 2.92-3.06 |
| θ (O-Si-O) | 108.5 | 108.0 | 108.4 | 108.4 | 107.9 | 107.9 | 108.3 |
| θ(Al-OH-Al) | 101.3, 140.6 (AlOrAl) | 127.9, 170.0 (AlOrAl) | 103.5, 106.0 (AlOrAl) 94.2 (AlOHrAl) | 102.0, 109.9 (AlOrAl) 90.4 (AlOHrAl) | 95.3, 98.9 (AlOrAl) 118.2 (AlOHrAl) | 103.0, 98.4 (AlOrAl) 95.1 (AlOHrAl) | 106.1, 40.2 (AlOrAl) 45.5 (AlOHrAl) |

* OS = on-site mechanism, CR = cross mechanism, TS_{OS1} and TS_{OS2} mean TS of the first step of dehydroxylation and the complete dehydroxylation respectively; TS_{OS2} and TS_{CR2} mean the different TS's found for the on-site and cross mechanisms with apical oxygen assistance respectively.

Table 4.- Lattice cell parameters of the optimised structures for the reactant and intermediate structures (distances in Å and angles in degrees).

| Cell parameter | Pyro | Semidehydroxylate On-site with H ₂ O | Semidehydroxylate Cross with H ₂ O | Semidehydroxylate On-site | Semidehydroxylate cross |
|----------------|-------|--|--|------------------------------|----------------------------|
| <i>a</i> | 5.18 | 5.21 | 5.20 | 5.20 | 5.20 |
| <i>b</i> | 9.01 | 9.08 | 9.02 | 9.08 | 9.04 |
| <i>c</i> | 9.79 | 9.77 | 9.81 | 9.82 | 9.81 |
| α | 90.6 | 90.8 | 90.79 | 90.6 | 90.9 |
| β | 100.2 | 100.1 | 100.1 | 100.2 | 100.1 |
| γ | 89.8 | 89.9 | 90.0 | 89.4 | 89.1 |

Experimental data:

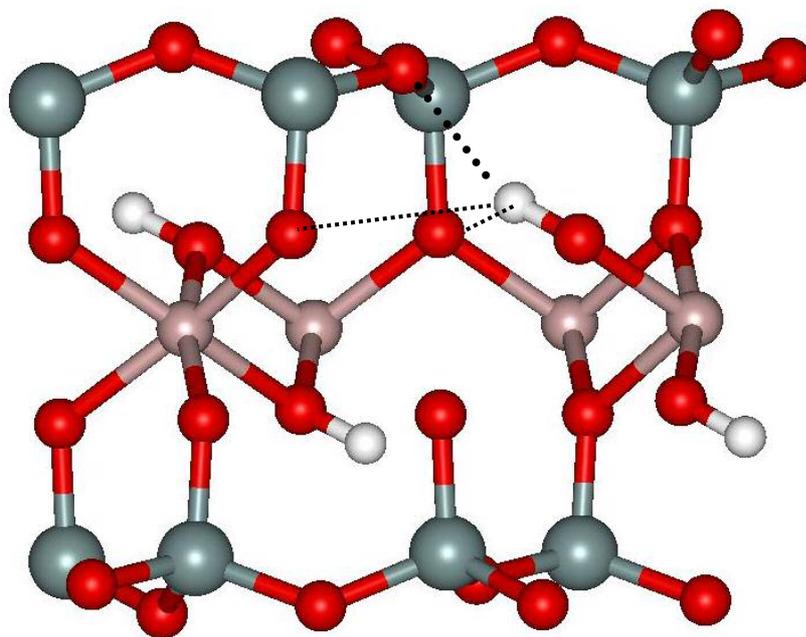
Pyrophyllite:ⁱⁱ $a = 5.16 \text{ \AA}$, $b = 8.97 \text{ \AA}$, $c = 9.35 \text{ \AA}$, $\alpha = 91.2^\circ$, $\beta = 100.5^\circ$, $\gamma = 89.6^\circ$

Pyrophyllite dehydroxylate:^x $a = 5.19$, $b = 9.12$, $c = 9.50$, $\alpha = 91.2^\circ$, $\beta = 100.2^\circ$, $\gamma = 88.6^\circ$

Comment [UD1]:

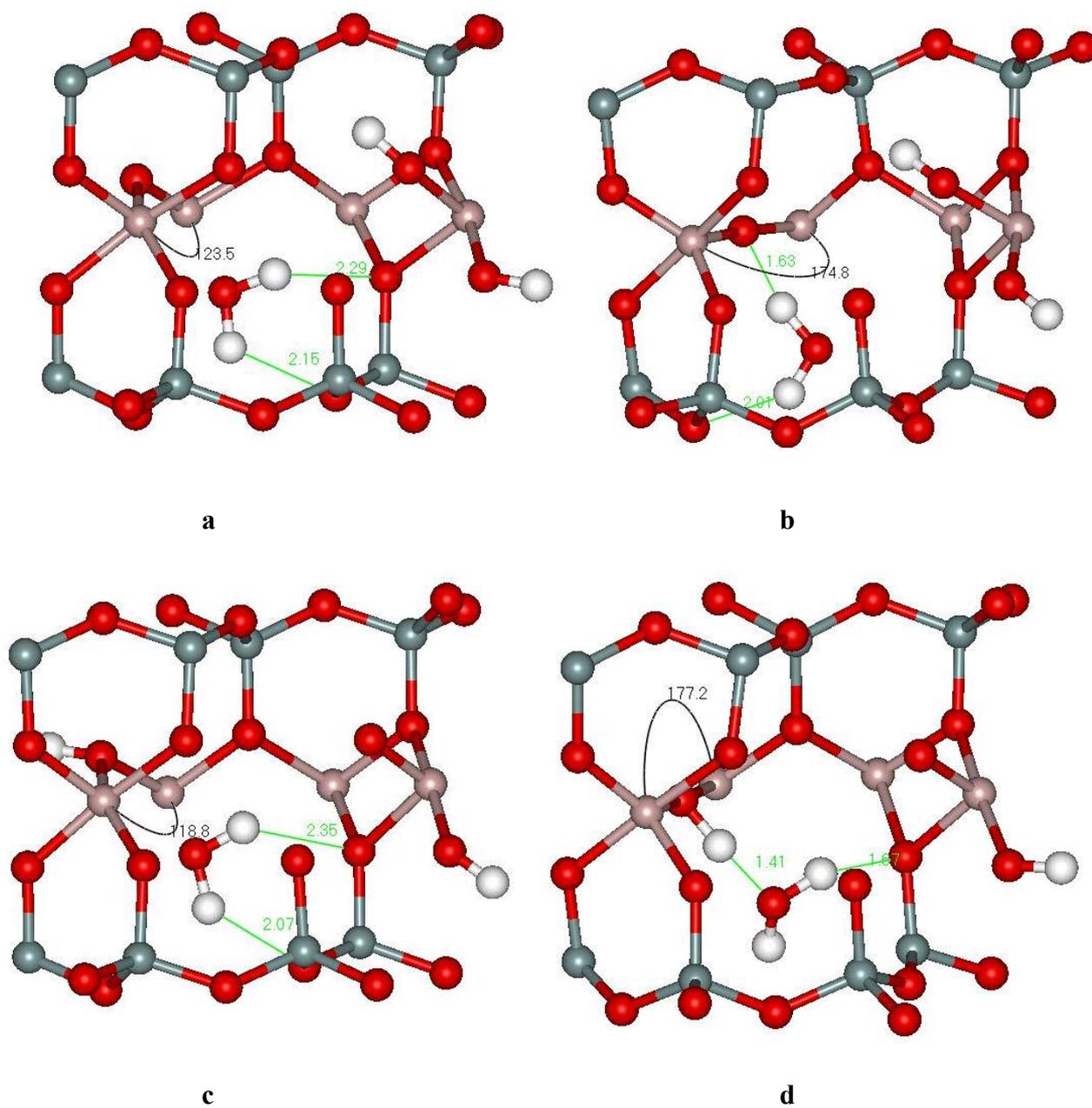
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

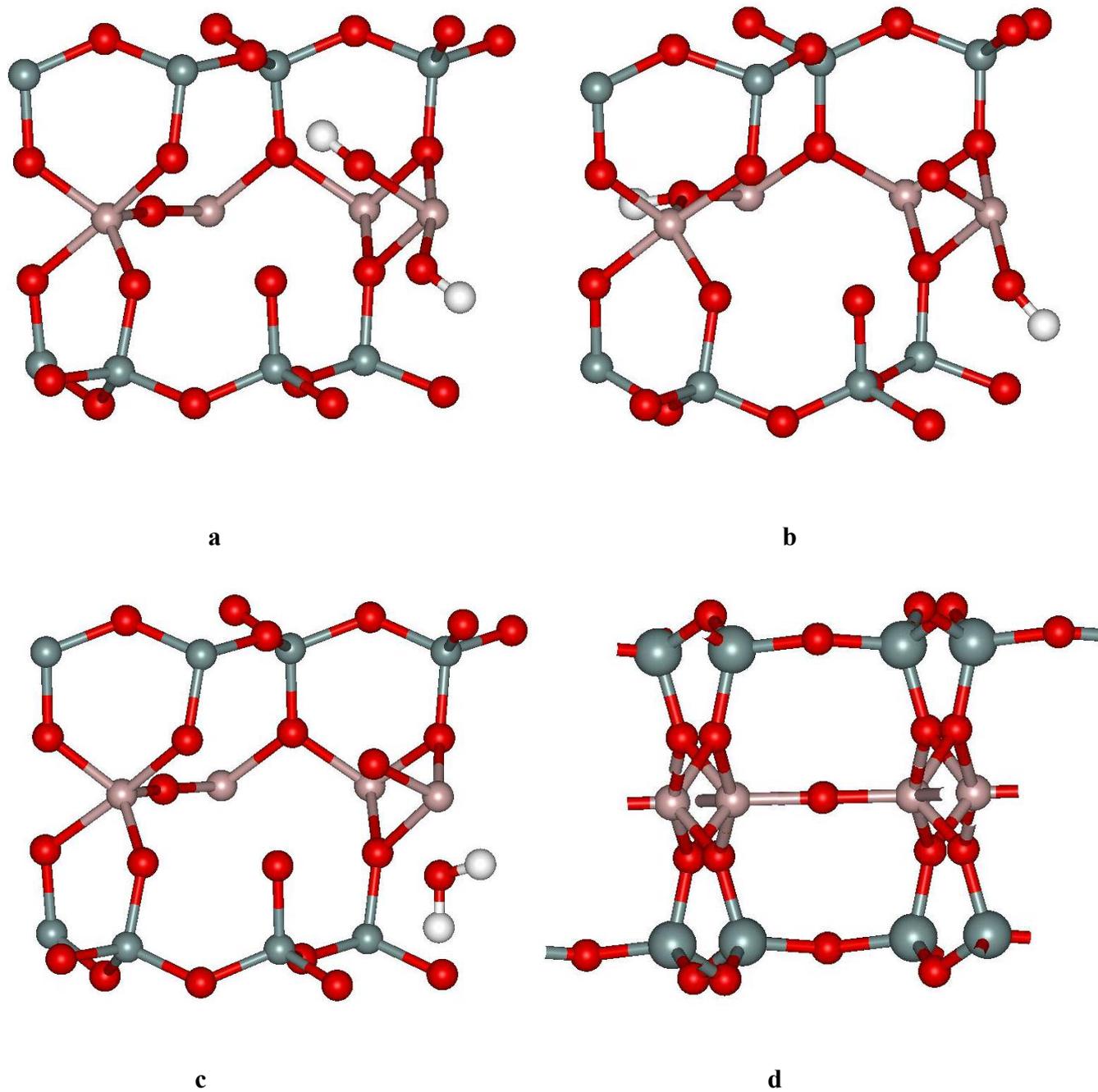
Captions of figures:



..... Hb
..... Ha1 and Ha2

Figure 1

**Figure 2**

**Figure 3**

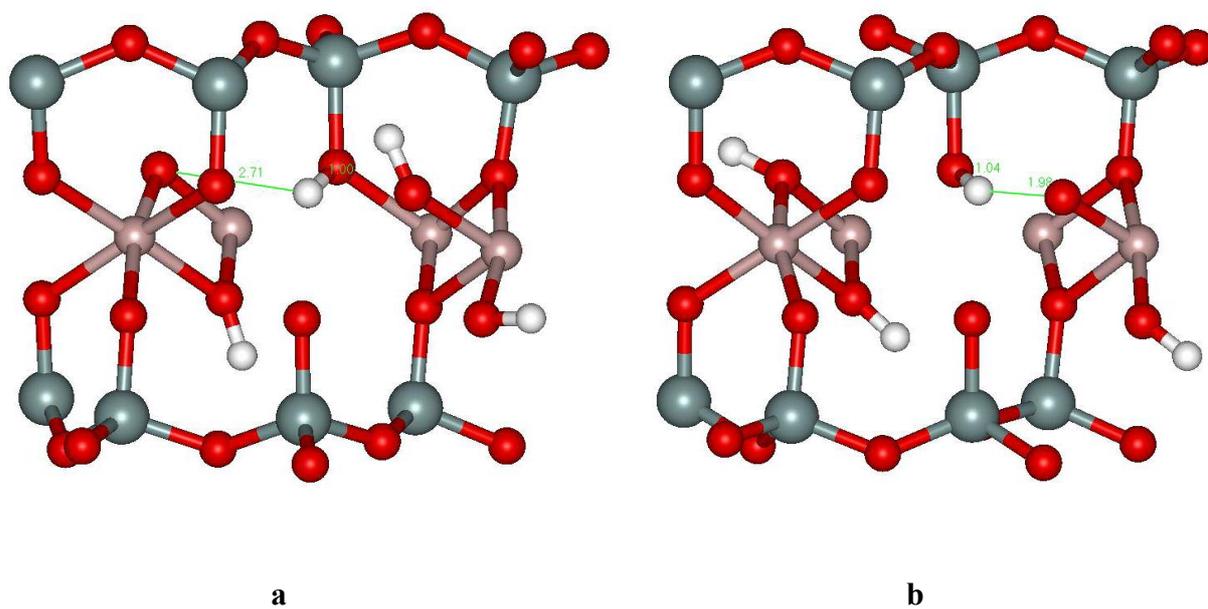
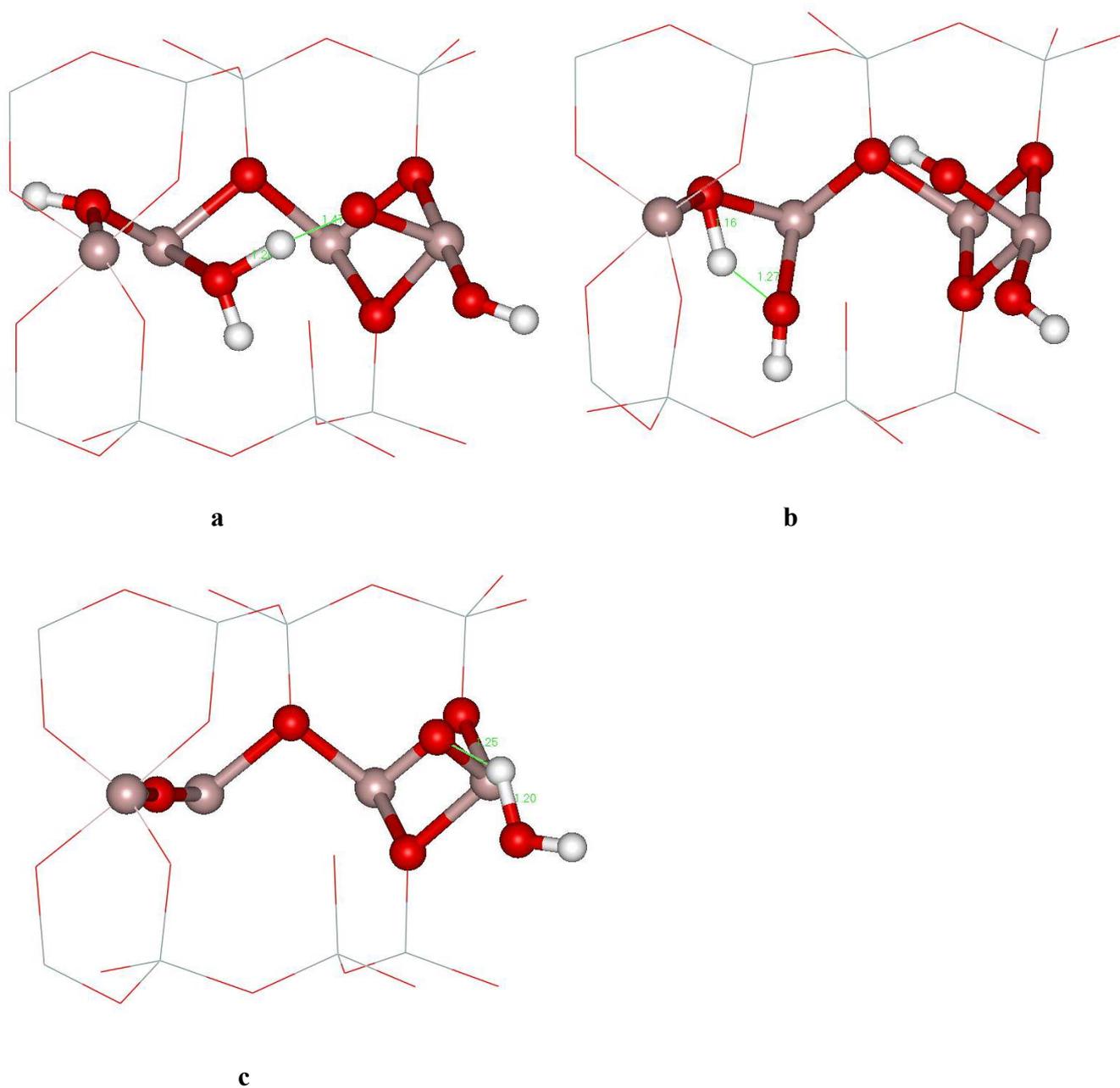
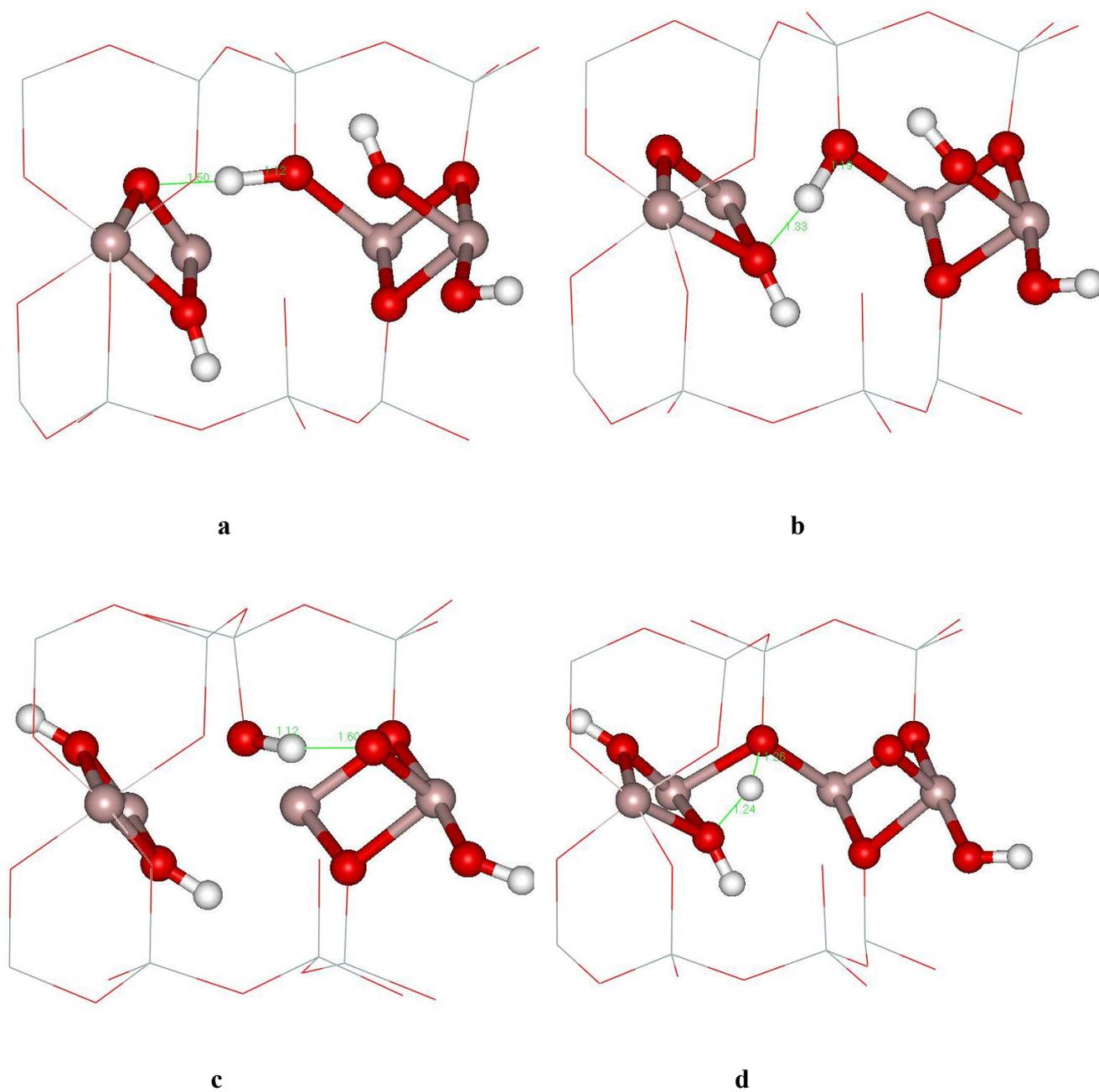
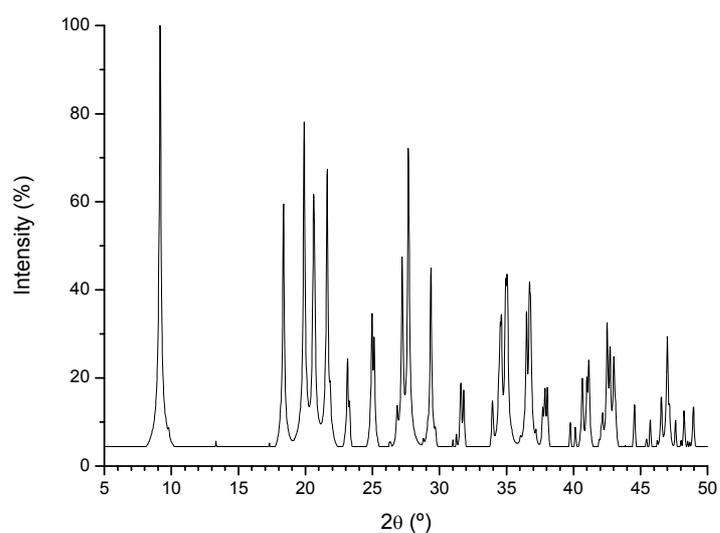
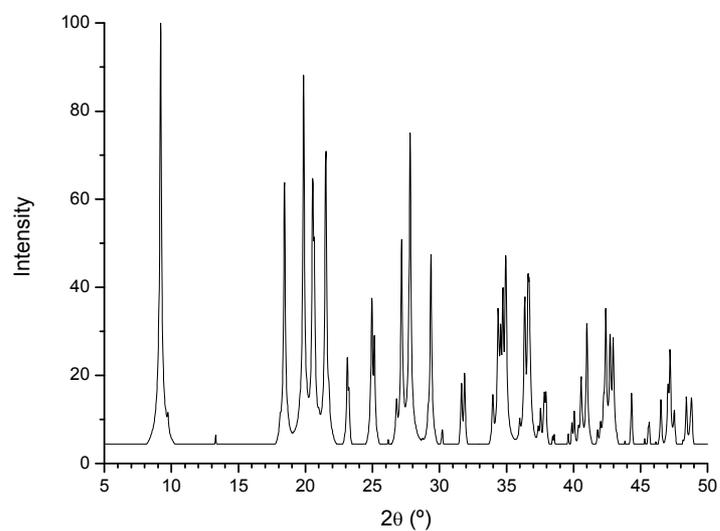
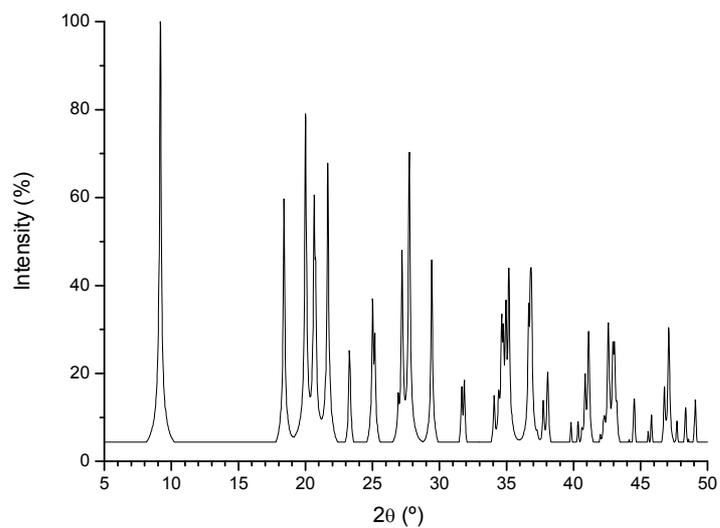
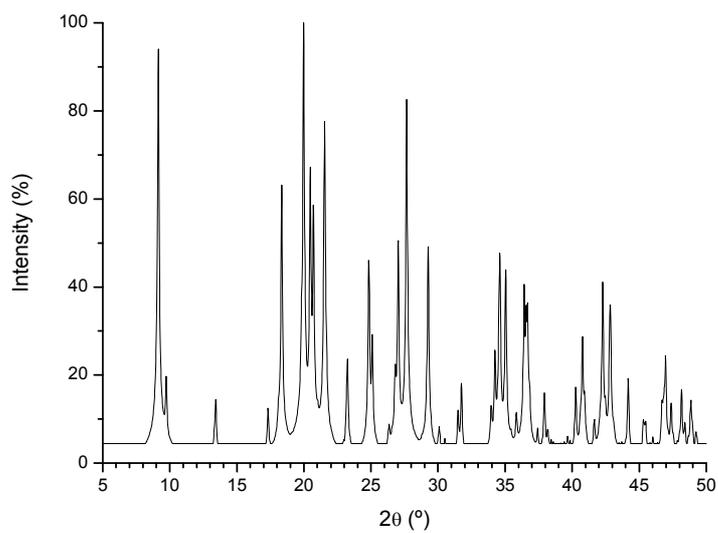


Figure 4

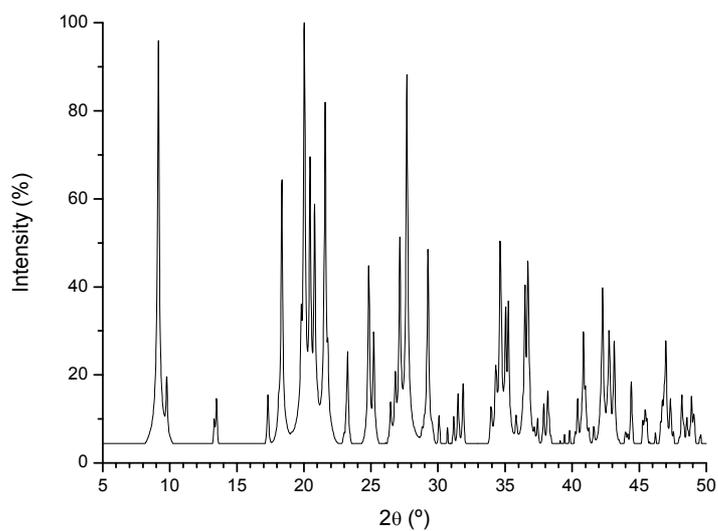
**Figure 5**

**Figure 6**

**Figure 7**



d



e

Figure 7

**The Fe³⁺ substitution effect on the dehydroxylation mechanisms in phyllosilicates by
quantum mechanical methods**

ESTHER MOLINA-MONTES¹, VICENTE TIMÓN², ALFONSO HERNÁNDEZ-LAGUNA²,
and C. IGNACIO SAINZ-DÍAZ¹.

¹ Laboratorio de Estudios Cristalográficos, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC/
Universidad de Granada, Av. Fuentenueva s/n, 18002-Granada, Spain.

² Estación Experimental del Zaidín. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) C/
Profesor Albareda 1, 18008-Granada, Spain.

ABSTRACT

The dehydroxylation process of dioctahedral 2:1 phyllosilicates has been carried out theoretically at quantum mechanical level. The geometrical features and electronic structure of a molecular cluster model of two edge-sharing octahedrally coordinated cations coupled to a ring of six silica tetrahedral layer was studied by means of ab initio molecular orbital calculations with Hartree-Fock approximation. The dehydroxylation mechanism between the contiguous hydroxyl that joins to a pair of octahedral cations, has been tackled with this cluster model. The substitution effect of Al³⁺ by Fe³⁺ in the octahedral sheet on the activation energy and structural transformations is compared by minimization of the critical points of the Potential Energy Surface (reactant, transition state and product) along the reaction path of the dehydroxylation process. Energy differences are justified according to the thermodynamics of the experimental process and in terms of vibrational frequencies. In order to explore the critical points of another possible dehydroxylation mechanism across the octahedral hole, we extended the cluster model to a complete tetrahedral and octahedral layer using the ONIOM approach, showing that this mechanism is endothermic.

Key Words: Quantum-mechanics, molecular clusters, phyllosilicates, dehydroxylation.

INTRODUCTION

The dehydroxylation of dioctahedral 2:1 phyllosilicates to the dehydroxylate derivative occurs over a broad range of temperature from 350 °C to 800 °C (Drits et al. 1995, Guggenheim and Koster van Groos 1992, Heller-Kallai et al. 1962). Dehydroxylation involves the reaction of the hydroxyl groups, yielding the formation and elimination of one water molecule per half unit cell. Two possible dehydroxylation mechanisms have been proposed, either the one that takes place between two adjacent hydroxyls groups that joins a pair of octahedral cations (Guggenheim et al. 1987), or either the one that happens across the octahedral hole between the hydroxyl groups that are oriented to the hole (Malhotra and Ogloza 1989). Previous works of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) (Fitzgerald et al. 1996), powder X-ray diffraction (XRD) (Wardle and Brindley 1972), and infrared spectroscopy (Wang et al. 2002) of pyrophyllite and its dehydroxylate showed that pyrophyllite dehydroxylate consists of five-coordinate, distorted, trigonal bipyramidal AlO_5 units in the octahedral sheet, sandwiched between two distorted but intact tetrahedral SiO_4 sheets. After water molecule formation, an residual oxygen, midway between the reacted hydroxyl groups, is left joining the two penta-coordinated Al atoms. Thermogravimetric studies of this process detected that the release of water happens in a two-steps process (Guggenheim et al. 1987). Recent infrared spectroscopic studies of this process between 200 and 1500 °C revealed the formation of an intermediate during the dehydroxylation of pyrophyllite (new OH species were observed at 3690 cm^{-1} and 3702 cm^{-1}), but no structure was proposed for this intermediate (Wang et al. 2002). Previous rehydroxylation studies reported that an intermediate should be formed during the rehydroxylation of the dehydroxylate pyrophyllite, but its structure was also unknown (Heller et al. 1962). Recently, we found a semi-dehydroxylate derivative as an intermediate of this process by means of quantum mechanical

calculations (Sainz-Díaz et al. 2004) with a good agreement with the spectroscopic studies of Wang et al. (2002). One of the aims of this work is to study the mechanism and reaction path of the dehydroxylation process of 2:1 dioctahedral trans-vacant phyllosilicates at nano-scale.

On dehydroxylation of dioctahedral trans-vacant phyllosilicates, the main factor affecting the thermal stability of the octahedral sheet is the Al-OH bond strength (Guggenheim et al. 1987, Koster van Groos and Guggenheim 1989). After the formation and release of the first water molecule, the remaining hydroxyl group will be bound more strongly to the cations, due to the effect of the residual oxygen that is undersaturated with respect to positive charge. Therefore, higher temperature would be needed for the further water release until complete dehydroxylation. On the other hand, the composition of the octahedral sheet has also an effect on the high-temperature stability of the clay mineral. In fact, infrared spectroscopy applied to dioctahedral trans-vacant phyllosilicates has shown that the OH release is favoured when Mg and Fe octahedral cations are present with respect to Al cations (Bray and Redfern 2000, Heller-Kallai and Rozenson 1980) following the thermal stability sequence: Al-OH-Al > Al-OH-Mg > Fe-OH-Al > Fe-OH-Mg > Fe-OH-Fe.

In the last years, First Principles calculations have reproduced crystallographic properties of illites and smectites (Sainz-Díaz et al 2002). Density-Functional-Theory (DFT) based studies have been applied recently to the dehydroxylation process (Sainz-Díaz et al. 2004, Stackhouse et al. 2004) by using periodic crystal models but only partial aspects of this process were focussed. Many approximations with quantum mechanical studies on clusters or molecular models were reported with interesting results in silicates (Lasaga 1995, Sauer 1994, Kubicki and Aplitz 1998, Sainz-Díaz et al 2000, Chatterjee et al 2000). This approach can be considered useful to study properties and reactions in which local environment is enough to describe the experimental

phenomenon. Dehydroxylation of phyllosilicates involves the reactivity of the hydroxyl groups in the octahedral sheet of clays and can be considered as a phenomenon depending on a local environment and the choice of a right cluster model can be a good approximation for its study. The theoretical approximation at quantum mechanical level with cluster models has probed the correspondence between the IR experimental data and the calculated for the OH vibrations in clays (Sainz-Díaz et al. 2000, Timón et al 2003) and allows to search critical points of the potential energy surface (PES) for the reaction, such as, the transition states, in order to calculate the reaction energy barrier. We present in this work the application of this methodology to the study of the dehydroxylation mechanism of dioctahedral phyllosilicates finding an activation energy close to experimental one and reproducing the experimental cation substitution effect on the reactivity. This paper has been structured in three parts corresponding to a description of the structural transformation along the dehydroxylation reaction, a comparison of the energetics of the reaction depending on the octahedral cation composition, and a theoretical vibrational analysis of the structures.

MODELS AND METHODS

The cluster model used in this work was selected in order to obtain the smallest local meaningful structures, including two octahedral cations with the oxygen atoms where there are two OH groups joining them (figure 1). This cluster was generated from crystallographic data of pyrophyllite [unit cell: $\text{Si}_8 \text{Al}_4 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$] (Wardle and Brindley 1972) by cutting a cluster of two complete octahedra, $[\text{Al}_2 \text{O}_8 (\text{OH})_2]^{12-}$, in an edge-sharing disposition, where both hydroxyl O atoms are bridging both octahedra as in the crystal structure. A ring of six tetrahedra of SiO_4 was added neutralizing the dangling bonds with hydrogen atoms ($\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{H}_{18}$) (figure 1a). Then, four terminals OH groups are formed in the same plane (M-OH-M') and four terminals OH_2 groups are formed in the rest of the octahedral co-ordination positions. This model contains

the most relevant and closest features for studying the mechanism of the dehydroxylation in these minerals. This cluster was generated and optimized in previous studies (Timón et al 2003), and it is more realistic for clay mineral description, though require more computational effort, than other simpler clusters reported elsewhere simulating clays (Sainz-Díaz et al 2000, Chatterjee et al 2000). To study the reaction mechanisms and isomorphic substitution effect on the octahedral cations, only the octahedral sheet has been optimized meanwhile the tetrahedral sheet has been kept fixed because of its supposedly negligible contribution to energy variation on the potential energy surface (Wardle and Brindley 1972). The octahedral aluminium pair of this cluster model is substituted by one Fe^{3+} or by two Fe^{3+} , for exploring the Fe^{3+} substitution effect.

We use the Hartree-Fock (HF) approximation implemented in the Gaussian-98 (Frisch et al. 1998) program package. Dunning-Huzinaga full double zeta basis set (D95) including pseudopotentials and polarization functions (LANL2DZ) was used (Wadt and Hay 1985). This approximation yielded good results previously in similar clusters (Sainz-Díaz et al 2000). All clusters were fully optimised by the Berny method (Schlegel 1982). The critical points of the potential energy surface (PES) along the reaction path were searched up to reach the default minimal forces threshold. For each critical point of the PES, the vibrational frequencies and Hessian eigenvalues were calculated; and the transition states were characterized up to reach imaginary frequency. The zero-point energy (ZPE) was taken into account in all cases.

We also studied different spin states for the Fe^{3+} models. Thus, we fixed several values of the spin multiplicity comparing the relative energies of the optimized structures. For the $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}$ cluster, the triplet state was more stable than singlet one and it was considered for our reactivity calculations.

Frequencies of the vibration modes were scaled by the standard factor 0.89 to account for anharmonic effects, the neglect of electron correlation, and limitations of the basis set (Pople et al 1981, Gordon and Truhlar 1986, Lasaga 1995, Sauer 1994, Sainz-Díaz et al 2000, Kubicki and Apitz 1998) before comparison with experimental values.

The dehydroxylation mechanism that takes place throughout the octahedral hole cannot be explored with this cluster model. Therefore, an extended cluster model has been generated comprising a complete tetrahedral and octahedral sheet, being the dangling bonds saturated with hydrogen atoms, as in the previous cluster model (figure 1b). For calculating this large model the ONIOM (Maseras and Morokuma 1995) approach implemented in Gaussian-98 was also used. Two ONIOM layers, the octahedral and the tetrahedral sheet, has been defined and treated at ab initio (HF/lanl2dz) and semiempirical (PM3) quantum mechanical levels, respectively. The linking atoms between both sheets (the apical oxygens) have been included into the ab initio layer, whereas its shared electrons have been included to the semiempirical layer. The external OH bonds have been maintained by redundant coordinates.

RESULTS

Reaction energy profile

Critical points of the reaction path for the on-site dehydroxylation mechanism (involving the two OH groups bridging the same octahedral cation pair) are studied from pyrophyllite to the dehydroxylate derivative that contains a water molecule in the tetrahedral hole. These critical points have been optimized (Figure 2). Our calculated energy barrier in the two Al^{3+} model is 55.04 kcal/mol for the water molecule formation, that is consistent with previous theoretical

estimation of 56 kcal/mol in pyrophyllite (Stackhouse et al. 2004) and the experimental value about 60 kcal/mol in smectite (Bray and Redfern 2000). We propose in this work for the first time an energy barrier of the dehydroxylation reaction for the isolated reaction path of the mechanism through contiguous hydroxyl groups. Stackhouse et al (2004) established that the activation energy of this reaction is independent of the dehydroxylation state of neighbouring pairs. Therefore, this reaction path can represent any step of the actual dehydroxylation process, the first step for the semidehydroxylate formation or the second step for the dehydroxylate product formation.

Starting from this outcome, we analyzed the substitution effect of the Al^{3+} octahedral cation by Fe^{3+} and two Fe^{3+} cations, on the reaction energy. In the case of the simultaneous $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}$ substitution, we take into account the most stable spin state between singlet or triplet states, being the high spin state (triplet) the most stable one, as was previously established by Timón et al. (2003) in a smaller silicate cluster model. In the rest of the substitutions the spin multiplicity was singlet ($\text{Al}^{3+}\text{Al}^{3+}$) and doublet ($\text{Al}^{3+}\text{Fe}^{3+}$). We observe that the isomorphic substitution on the octahedral sheet changes the activation energy (Table 1) and hence the reaction rate, following the sequence: $\text{Fe}^{3+}\text{-OH-Fe}^{3+} > \text{Fe}^{3+}\text{-OH-Al}^{3+} > \text{Al}^{3+}\text{-OH-Al}^{3+}$, being the FeFe pairs the most favoured for dehydroxylation and the AlAl pair the less favoured one. This is consistent with the reaction order postulated previously by several authors (Heller Kallai and Rozenon 1980, Bray and Redfern 2000, Muller et al. 2002) based on infra-red spectroscopy applied to different clay minerals samples at high temperature. The structures of the critical points along the reaction coordinate are similar each other (figure 2) in all cases. Nevertheless, we observe some differences in the disposition of the water molecule trapped in the octahedral hole in the products between the substituted cluster models.

In pyrophyllite the product is 41.9 kcal/mol less stable than the reactant, that is consistent with previous DFT calculations on pyrophyllite dehydroxylation [42.3 kcal/mol between pyrophyllite and product (dehydroxylate.H₂O + H₂O), Sainz-Díaz et al 2004]. On the contrary in samples with Fe³⁺ substitutions the product is more stable (about 16 kcal/mol) than the reactant.

Spectroscopic studies

Previous infrared spectroscopic studies of the dehydroxylation reaction in different clay minerals have allowed estimate the thermal stability of the M-OH bond and the rate of water release (Heller Kallai and Rozenson 1980, Bray and Redfern 2000, Muller et al. 2002, Emmerich et al. 1999). In this sense, the frequency of the vibrations modes of the OH groups showed notable differences with the cation substitution. In order to verify this possible relationship, we performed a vibrational analysis of the main vibration modes in reactants of the substituted clusters, and compared it to the experimental values. The scaled calculated frequencies of the stretching, $\nu(\text{OH})$, and bending in-plane, $\delta(\text{OH})$, and out-plane, $\gamma(\text{OH})$, vibrations of the bridging OH groups in the reactive are shown along with experimental data in table 2. The $\nu(\text{OH})$ modes correspond only to the vibrational movements of these bridging OH groups without any participation of the displacement of other atoms in the cluster. The $\delta(\text{OH})$ modes of the bridging OH groups can be distinguished easily but a small contribution of atomic displacements of the external O and H atoms are detected. However, the $\gamma(\text{OH})$ modes of these OH groups is difficult to be distinguished very clearly due to the participation of the external O and H atomic displacements.

An significant influence of the tetrahedral sheet on the $\nu(\text{OH})$ frequency was observed in our calculations, due to the hydrogen bond interactions between the hydrogen atom of the bridging OH group and the oxygen atoms of the tetrahedral sheet in the crystal structure (Robert

and Kodama 1988, Sainz-Díaz et al 2000). The $\nu(\text{OH})$ frequency calculated for $\text{O}_{14}\text{H}_{26}$, that is oriented towards the tetrahedral ring, is slightly higher (3699 cm^{-1}) than the experimental value (3675 cm^{-1} , Wang et al. 2002). This fact is due to the lack of the other tetrahedral sheet and the whole octahedral sheet in this model, namely the hydroxyl groups of the front part in the octahedral hole. In clays, the bridging hydroxyls groups are oriented to the tetrahedral hole and surrounded by the structural oxygens of the sheets. This chemical environment determines the local interaction of the hydroxyl groups. The $\nu(\text{OH})$ frequency of the OH group that is oriented towards the zone without tetrahedral layer, $\text{O}_{12}\text{H}_{29}$, is higher (3725 cm^{-1}) than that of the former one, $\text{O}_{14}\text{H}_{26}$, due to the lack of the hydrogen bond interactions with the tetrahedral layer. This fact was not observed for the $\delta(\text{OH})$ showing that this mode is less sensitive to the hydrogen bond interactions with the tetrahedral layer. Nevertheless, the calculated $\nu(\text{OH})$ frequency is close to that found experimentally in gibbsite (3740 cm^{-1} , Saalfeld and Wedde 1974), where there is no silicate tetrahedral sheet at all, supporting our conclusion. In general, we find a good approximation to the experimental values, indicating the local-environment of the studied phenomena.

Taking into account the relationship between the reactivity of the bridging OH groups with cation substitution, we find that the $\delta(\text{OH})$ frequency (symmetric and antisymmetric modes) decreases when the activation energy decrease (figure 3) with a linear relationship ($R = 0.9848$ and 0.9330 for symmetric and antisymmetric $\delta(\text{OH})$ frequency, respectively) for the samples substituted by Fe^{3+} . In effect, as it was supposed from experimental observations, the octahedral composition determines the energy barrier of the reaction in such a manner that clay minerals, which contains lower $\delta(\text{OH})$ frequency, will dehydroxylate earlier. However, the relationship between activation energy and $\nu(\text{OH})$ frequency, related with the O-H bond strength, is not as

linear as with $\delta(\text{OH})$ frequency. Therefore, the reactivity of clays in this reaction is related with the strength of the M-OH bond.

Geometrical features

The main geometrical features of the calculated substituted samples are close to the experimental values (table 3). Taking as reference the Al^{3+} - Al^{3+} cluster model, we observed that the OH bond length of the hydroxyl group presents a similar value (0.948 Å) that in previous cluster models of gibbsite (Kubicki and Apitz 1998, Sainz-Díaz et al 2000). However, the bridging OH group which is appointed towards the tetrahedral sheet tends to have a slightly longer bond length than the other bridging OH group (0.947 Å), due to the hydrogen bond interactions between the H atom and the tetrahedral oxygen atoms that enlarge this O-H bond length. Thus, the strongest H bond interaction is with the basal oxygen O_9 that is in front of the O-H bond with a distance (H...O) of 2.457 Å and angle (O-H...O = 142.8°). The hydrogen bond interactions between the OH group and the apical O atoms (O_{18} and O_{41}) are much weaker with longer H...O distances and smaller O-H...O angle. The interactions between the OH group and the other basal O atoms are very weak and they can be considered as weak electrostatic interactions. Since thermal stability of clay minerals is also attributed to the M-OH distance in relation with the vibrational frequency of the hydroxyl groups (Heller-Kallai and Rozenon 1980), we also relate the average calculated M-OH bond length with the activation energy (figure 4). The activation energy decreases with the increase of M-OH bond length following a linear relationship for isoelectric cation substitutions (Al^{3+} by Fe^{3+}). This confirms that the M-OH bond length is also a determining factor of the energy barrier height. Longer bond distances facilitate the release of the OH group and subsequent water molecule formation. In this way, clay minerals with octahedral sheets containing Fe^{3+} - Fe^{3+} pairs show lower activation energy to be dehydroxylated than the Al^{3+} - Al^{3+} pair.

The dehydroxylation product maintains the geometry of the crystal lattice of the dehydroxylate derivative of pyrophyllite (Wardle and Brindley 1972, Lee and Guggenheim 1981), especially the pentacoordinated Al cations. The five-fold coordination of Al (^VAl) in the dehydroxylate derivative forms a trigonal bipyramid (Fitzgerald et al. 1996), where one oxygen is bridging between two ^VAl atoms, with one Al – O bond length of 1.76 Å, that is close to that reported experimentally (1.80 Å) (Wardle and Brindley 1972). This is drastically shorter than the Al – OH bond length of pyrophyllite of 1.90 Å (1.89 Å, Lee and Guggenheim 1989). The Al-O-Al angle in the trigonal bipyramid is 140.3° that is higher than in pyrophyllite but still different to the ideal value of 180°. In this product, the presence of the water molecule in the hexagonal cavity forces a repulsive interaction between O atoms avoiding this Al-O-Al angle to reach the 180° value that will have in a completely dehydroxylated and dehydrated derivative. Similar five-coordinate Al cation can also be found in andalusite, where the Al-O-Al angle is bent to 160° (Wardle and Brindley 1972). This trigonal bipyramid produces also a significant enlargement of the M...M distance with respect to the reactants in all cases.

The trapping of the water molecule in the hexagonal cavity is controlled by hydrogen bond interactions of the H atoms with tetrahedral O atoms. One H atom is in the centre of the tetrahedral cavity and oriented in a completely perpendicular direction with respect to the tetrahedral plane. This H atom (H_{26}) has a H bonding with the basal tetrahedral oxygen atom, O_9 , and weaker interactions with the rest of surrounding O atoms.

The transition state shows a structure close to the product. From the frequency analysis, this structure showed to be a saddle point in the PES of this reaction. In all cases, the frequencies of the transition vectors are similar for all TS's [(-1117) - (-1190) cm^{-1}]. Analysing the

eigenvalues of the Hessian, this structure proved to be a transition state of a reaction coordinate where the transition vector (ϕ) is defined mainly by the non-bonding (OrH...OH) distance where the H atom of the OrH group tends to jump joining to the another OH group and forming the water molecule remaining the residual O atom (Or); along with the participation of the rest of geometrical features (O-Al bond length, HO...OrH distance, bond angles and dihedral angles) involved in the dehydroxylation and water formation [$\phi = 0.74 d(\text{OrH}\dots\text{OH}) - 0.27 d(\text{HO}\dots\text{OrH}) + 0.17 d(\text{Al-OH}) + 0.29 \theta(\text{HO-Al-Si}) - 0.29 \theta(\text{Al-Or-OH}) + 0.23 \theta(\text{Or-Si-Al-Al}) - 0.22 \theta(\text{Or-Al-Si-O}) - 0.19 \theta(\text{H-O-Or-Al})$]. The participation of these geometrical parameters is similar for the TS's of all cases. One OH group swings following the out-of-plane bending vibration mode until to be oriented towards the other bridging O atom with a H...O distance of 1.54 Å. This situation forces to the other OH group to go away from the AlOHAl group towards the center of the hexagonal cavity. Then, the H atom will join to the out-going OH group along the reaction path in order to generate a water molecule. The octahedral cation substitutions do not change the transition vector configuration in TS and only slight geometrical variations are found especially in the H...OH distance of the bridging OH groups. Larger H...O distances are associated with lower activation energies for the isoelectric cation substitutions (Al³⁺ by Fe³⁺) and once more the reaction sequence order can be reproduced:



Charge

The lost of the OH group and H atom provoke an excess of positive charge that is distributed through the apical oxygens, shortening the M-OH bond distance on the remnant hydroxyl groups. Therefore, a higher energy is required for the reaction progress following the postulated one by Guggenheim et al. 1987. Mulliken population analysis on the reactant and intermediate structures of the cluster let us examine this assumption with a deeper insight (Table

4). Firstly, we can affirm that charge distribution of the apical oxygens and remnant oxygens change along the reaction path, e.g. the residual oxygen O_{12} yield undersaturation of positive charge (-1.15 in the reactant of Al-OH-Al to -1.42 in the intermediate of Al-Or-Al) and the apical oxygens oversaturated (-1.28 to -1.30 in the reactant, -1.29 to -1.33 in the intermediate of Al^{3+} - Al^{3+}). On the other hand, we found that in the reactants, the oxygen (O_{14}) that would form water presents a charge distribution of the following order: Al-OH-Al (-1.24) > Al-OH-Fe (-1.16) > Fe-OH-Fe (-1.08), meanwhile the oxygen that would remain as residual oxygen (Or = O_{12}) exhibit the same behaviour. The charge distribution of both oxygens shows both linear relationships with the activation energy (Figure 5), depending also on the octahedral cation composition. Definitely, the octahedral composition and moreover the isomorphic cation substitution on this sheet determines the energetic of the dehydroxylation reaction.

Dehydroxylation mechanism across the octahedral hole

In order to investigate the other possible dehydroxylation reaction mechanism through the octahedral hole (cross) in pyrophyllite, that takes place between the hydroxyl groups that are oriented to the same octahedral hole, we extend our cluster model to a complete octahedral ring including the hydroxyl groups of both parts of the octahedral hole. Hence our new model includes two coupled rings, one tetrahedral and one octahedral. Within the ONIOM approach we optimize the reactant and product structures of this mechanism that we call cross mechanism (Figure 6). The reactant is 59.77 kcal/mol more stable than the product, whereas this energy difference is only 41.9 kcal/mol in the previous reaction mechanism of contiguous hydroxyls. This means that the activation energy of this new cross mechanism will be at least higher than in the former mechanism of contiguous hydroxyls where is 55 kcal/mol. Besides, the product of this cross mechanism is a semidehydroxylate intermediate of the reaction. Taking into account previous results (Sainz-Díaz et al 2004), the intermediate should have a lower energy than the

final dehydroxylate product. Therefore, in our models this cross mechanism is thermodynamically less favoured than the former mechanism of contiguous hydroxyls.

In the product, the water molecule is stabilized by hydrogen bonds (1.557 Å and 2.128 Å) with the apical oxygens and by electrostatic interactions with the five-coordinated Al cations that have an additional positive charge due to the loss of one OH in the water formation. In this case, the hydroxyl groups, which have reacted for forming the water molecule, leave a pair of five-coordinated aluminium joined together with a remnant hydroxyl group OHr (Al-OHr-Al), meanwhile the remaining six-fold aluminiums are joined by a residual oxygen (Al-Or-Al) and a hydroxyl group (Al-OH-Al). This intermediate structure is the starting point for a chain reaction mechanism on both edges. Further research will come out related with this mechanism.

CONCLUSION

Our results confirm the usefulness of these cluster models and the quantum-mechanical methodology used in this work for the study of phyllosilicate properties. The existence of a transition state along the on-site reaction path of dehydroxylation between the reactive and the product (dehydroxylate.H₂O) confirms that this path can be one possible mechanism for the phyllosilicate dehydroxylation. The nature of this transition state indicates that the mechanism involves the breaking of two Al-O bonds forming a free OH group and the swing of the other H atom towards this free OH group. Then, this H atom joins to the free OH breaking the other O-H bond. This mechanism is the same to that proposed by Guggenheim et al. (1987). The energy difference between reactive and product in our clusters is similar than that found in real crystal lattice models (Sainz-Díaz et al 2004). The reaction barrier found in this work (55.04 kcal/mol) is in the same range that the activation barrier found experimentally for the dehydroxylation of

smectites (59.8 kcal/mol)) (Bray and Redfern 2000). The small difference between experimental and theoretical values of activation energy can be due to these values are taken at different temperatures.

The dehydroxylation mechanism defended by Malhotra and Ogloza (1989), where the H atom travels through the octahedral vacant site to join to the vicinal OH group (cross mechanism), is also reproduced in this work within the ONIOM model cluster approach. However, with our models we conclude that this cross mechanism is thermodynamically less favoured than the former mechanism with the contiguous hydroxyl groups, although the energy difference is not high enough and both mechanisms can exist.

The substitution of the octahedral Fe^{3+} cation causes variations on the M-OH bond lengths and vibration frequencies of the OH groups that are linearly related with the activation energy. This Fe^{3+} substitution increases significantly the reactivity of the OH groups for the dehydroxylation reaction that follows the sequence: Fe-Fe > Al-Fe > Al-Al, according to experimental observations (Heller-Kallai and Rozenson 1980, Bray and Redfern 2000, Muller et al. 2002, Emmerich et al. 1999).

Acknowledgements

Authors are thankful to the “Centro Técnico de Informática” of CSIC, Centro de Cálculo del CIEMAT, CESGA, and the “Centro de Supercomputación de la Universidad de Granada” for allowing the use of his computational facilities. E. Molina-Montes is thankful to MEC (FPU programme) and CSIC (I3P programme) for financial support. This work was supported by Spanish MCYT and European FEDER grants BTE2002-03838, CGL2005-02681/BTE and CTQ2004-04648.

REFERENCES CITED

- Bray H.J. and Redfern S.A.T. (2000) Influence of counterion species on the dehydroxylation of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ -exchanged Wyoming montmorillonite. *Mineral. Mag.* **64**, 337-346.
- Chatterjee A., Iwasaki T. and Ebina T. (2000) A novel method to correlate layer charge and the catalytic activity of 2:1 dioctahedral smectite clays in terms of binding the interlayer cation surrounded by monohydrate. *J. Phys. Chem.* **104**, 8216-8223.
- Drits V.A., Besson G. and Muller F. (1995) An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays Clay Miner.* **43**, 718-731.
- Emmerich K., Madsen F.T. and Kahr G. (1999) Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Clays Clay Miner.* **47**, 591-604.
- Fitzgerald J.J., Hamza A.I., Dec S.F. and Bronnimann C.E. (1996) Solid-state silicon-29 and aluminium-27 nuclear magnetic resonance investigation of the dehydroxylation of pyrophyllite. *J. Phys. Chem.* **88**, 6206-6209.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Chesseman, J.R., Zarzewki, V.G., Montgomery, J.A., Stratmann, R.E., Burant, J.C., Dapprich, S., Millam, J.M., Daniels, A.D., Kudin, K.N., Strain, M.C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G.A., Ayala, P.Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Ortiz, J.V., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T.A., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B.G., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Head-Gordon, M., Replogle, E.S., and Pople, J.A., Gaussian 98, Rev A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1998).

Gordon M.S. and Truhlar, D.G. (1986) Scaling All Correlation Energy in Perturbation Theory Calculations, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5412 -5419.

Guggenheim S., Chang Y.-H., Koster van Groos A.F. (1987) Muscovite dehydroxylation: high-temperature studies. *Am. Mineral.* **72**, 537-550.

Heller L., Farmer V.C., Mackenzie R.C., Mitchell B.D. and Taylor H.F.W. (1962) The dehydroxylation and rehydroxylation of triphormic dioctahedral clay minerals. *Clay Miner. Bull.* **5**, 56-72.

Heller-Kallai L. and Rozenson I. (1980) Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. *Clays Clay Miner.* **28**, 355-368.

Koster van Groos A.F. and Guggenheim S. (1987) High-pressure differential thermal analysis (HP-DTA) of the dehydroxylation of Na-rich montmorillonites and K-exchanged montmorillonite. *Am. Mineral.* **72**, 1170-1175.

Kubicki J.D. and Apitz S.E. (1998) Molecular cluster models of aluminium oxide and aluminium hydroxide surfaces. *Am. Mineral.* **83**, 1054-1066.

Lasaga, A.C. (1995) Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In A.F. White & S.L. Brantley, Eds., *Chemical Weathering rates of silicate minerals. Reviews in Mineralogy*, **31**, 23-86. Mineralogical Society of America, Washington DC.

Lee J.H. and Guggenheim S. (1981) Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *Am. Mineral.* **66**, 350-357.

Malhotra V.M., and Ogloza, A.A. (1989) FTIR spectra of hydroxyls and dehydroxylation kinetics mechanism in montmorillonite. *Phys. Chem. Miner.* **16**, 386-393.

Maseras, F. and Morokuma, K. (1995) IMOMM: A new integrated ab initio + molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium structures and transition states. *J. Comput. Chem.* **16**, 1170-1179.

Muller F., Drits V.A., Plancon A. and Robert J.L. (2000) Structural transformation of 2:1 dioctahedral layer silicates during dehydroxylation-rehydroxylation reactions. *Clays Clay Miner.* **48**, 375-381.

Pople, J.A., Schlegel, H.B., Krishnan, R., DeFrees, D.J., Binkley, J.S., Frisch, M.J., Whiteside, R.A., Hout, R.J., and Hehre, W.J. (1981) Molecular Orbital Studies of Vibrational Frequencies, *Int. J. Quant. Chem., Quantum Chemistry Symposium* **15**, 269-280.

Saalfeld H. and Wedde M. (1974) *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristall- geometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **139**, 129

Sainz-Díaz C.I., Timón V., Botella V. and Hernández-Laguna, A. (2000) Isomorphous substitution effect on the vibration frequencies of hydroxyl groups in molecular cluster models of the clay octahedral sheet. *Am. Mineral.* **85**, 1038-1045.

Sainz-Díaz C.I., Timón V., Botella V., Artacho E. and Hernández-Laguna, A. (2002) Quantum mechanical calculations of dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Effect of octahedral cation distribution in pyrophyllite, illite, and smectite. *Am. Mineral.* **87**, 958-965.

Sainz-Díaz, C.I., Escamilla-Roa, E., Hernández-Laguna, A. (2004). Pyrophyllite dehydroxylation process by First-Principles calculations. *Am. Mineral.* **89**, 1092-1100.

Sauer J., Ugliengo P., Garrone E. and Saunders V.R. (1994) Theoretical study of van der Waals complexes at surface sites in comparison with the experiment. *Chem. Rev.* **94**, 2095-2160.

Schlegel H. B. (1982) Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *J. Comput. Chem.* **3**, 214-218.

Stackhouse S., Coveney P.V., Benoit D.M. (2004) Density-Functional-Theory based study of the dehydroxylation behaviour of aluminous dioctahedral 2:1 layer-type clay minerals. *J. Phys. Chem.* **B108**, 9685-9694.

Timón, V., Sainz-Díaz, C.I., Botella, V., and Hernández-Laguna, A. (2003) Isomorphous cation substitution in dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of ab initio quantum mechanical calculations on clusters. *Am. Mineral.* **88**, 1788-1795.

Vantelon D., Pelletier M., Michot L.J., Barres O. and Thomas F. (2001) Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Miner.* **36**, 369–379.

Wang L., Zhang M., Redfern S.A.T. and Zhang, Z. (2002) Dehydroxylation and transformation of the 2:1 phyllosilicate pyrophyllite at elevated temperatures: an infrared spectroscopic study. *Clays Clay Miner.* **50**, 272-283.

Wardle R. and Brindley G.W. (1972) The crystal structures of pyrophyllite, 1Tc, and its dehydroxylate. *Am. Mineral.* **57**, 732-750.

Wadt WR, and Hay J. (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations. *J. Chem. Phys.* **82**, 284-298.

Captions of Figures

Figure 1.- Molecular cluster models used in this work $\text{Si}_6\text{Al}_2\text{H}_{16}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (a) and $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{H}_{20}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ (b). Si, Al, O, H atoms are represented by grey, dark grey, black and white colours, respectively.

Figure 2.- Reaction path of the dehydroxylation reaction mechanism that takes place between two contiguous hydroxyl groups in $\text{Si}_6\text{Al}_2\text{H}_{16}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ model of pyrophyllite (AlAl, a), with one Fe^{3+} substitution (AlFe, b) and with two Fe^{3+} substitutions (FeFe, c). Si, Al, O, H atoms are represented by grey, dark grey, black and white colours, respectively. The H atoms from bridging OH groups are represented by small grey balls.

Figure 3: Relationship between activation energy and $\delta(\text{OH})$ frequency for the Fe^{3+} cation substitution effect.

Figure 4: Activation energy versus M-OH bond length (average values) for the Fe^{3+} cation substitution effect.

Figure 5: Relationship between activation energy and Mulliken net atomic charge of the oxygens from OH groups for the Fe^{3+} cation substitution effect. Solid line is related to the O atom that forms water and dashed line is related to the residual O atom (Or).

Figure 6: Optimized structures of the reactant (a) and intermediate (b) in the dehydroxylation cross mechanism. Si, Al, O, H atoms are represented by grey, dark grey, black and white colours, respectively. The H atoms from bridging OH groups are represented by small grey balls.

Table 1: Total energy of the calculated structures corrected with ZPE (in brackets) and comparison of energies ($\Delta E = E_{\text{product}} - E_{\text{reactant}}$ in kcal/mol) between critical points, and activation energy ($E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{reactant}}$ in kcal/mol) on the basis of octahedral composition.

| Substitution | Reactant | Transition state | E_a (kcal/mol) | product |
|--------------|---------------------------|---------------------------|------------------|--|
| Al-OH-Al | -1834.5807002 (0.3275) | -1834.4929846 (0.3270) | 55.04 | -1834.5138864 (0.3292) $\Delta E = 41.9$ |
| Al-OH-Fe | -1955.0204297 (0.3238) | -1954.9695449 (0.3256) | 31.93 | -1955.04669253 (0.3221) $\Delta E = -16.5$ |
| Fe-OH-Fe | -2075.5051207 (0.3209) | -2075.4663882 (0.3239) | 24.31 | -2075.5321323 (0.3204) $\Delta E = -17.0$ |

Table 2: Scaled theoretical vibration frequencies (in cm^{-1}) of clay models compared to experimental values (in brackets). s = symmetric, as = antisymmetric.

| Vibration mode | AlOHAl | AlOHFe | FeOHFe |
|---------------------|---|--|--|
| $\nu(\text{OH})$ | 3725 ^a , 3699 (3740) ^b , (3675) ^c | 3701 ^a , 3684 (3573-3652) ^d | 3703 ^a , 3695 (3535-3631) ^d |
| $\delta(\text{OH})$ | 947s, 968as (949) ^c | 903s, 938as (890) ^{d,e} | 873s, 898as (820) ^f |
| $\gamma(\text{OH})$ | 418s, 431as (418, 482) ^c | 441s, 452 as | 430s, 478as |
| $\nu(\text{Si-O})$ | 1166 (1122) ^c | 1160 | 1161 |
| $\nu(\text{Al-O})$ | 630 (622) ^g | 533 | 625 |

^a Bridging OH group without tetrahedral ring. ^b In gibbsite (Saalfeld and Wedde 1974). ^c In pyrophyllite (Wang et al. 2002). ^d In dioctahedral micas (Besson and Drits 1997). ^e In smectite, illite and pyrophyllite (Bray and Redfern 2000). ^f In montmorillonite (Vantelon et al 2001). ^g In montmorillonite (Emmerich et al. 1999).

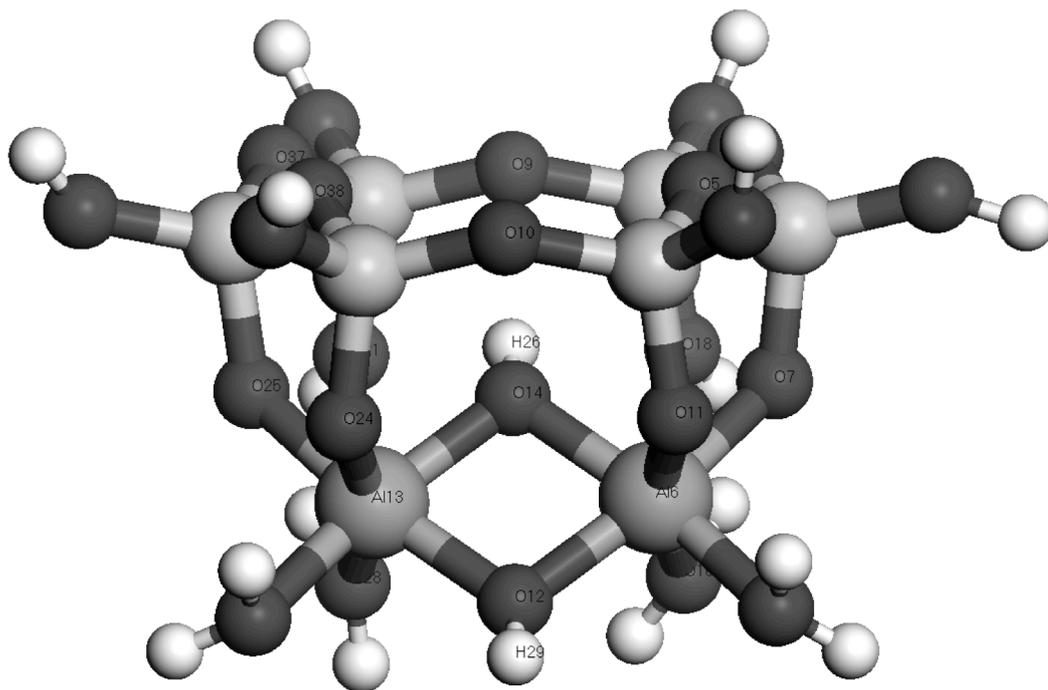
Table 3: Main geometrical features related with the bridging OH groups of the calculated clusters (distances in Å and angles in degrees). Experimental values in brackets.

| Parameter | Reactant | | | Transition State | | | Product | | |
|---|--|--|-----------------------------|---|--|--|--|--|--|
| | Al-Al | Al-Fe | Fe-Fe | Al-Al | Al-Fe | Fe-Fe | AlAl | Al-Fe | Fe-Fe |
| d (M – M) | 2.986 (2.97) ^a | 3.005 | 3.028 | 3.499 | 3.315 | 3.343 | 3.315 | 3.805 | 3.589 |
| d (M–OH) | 1.904 ^c (1.89) ^a | 1.903 _{Al} ^b , 1.876 _{Al} ^b , 1.949 _{Fe₂} ^b , 1.968 _{Fe} ^b | 1.941 ^c | 2.01 ^c , 1.81 ^{b,c} | 1.92 _{Al} ^b , 2.22 _{Al} ^b , 2.07 _{Fe₂} ^b , 2.18 _{Fe} ^b | 2.02 ^c , 2.20 ^{b,c} | 1.761 ^b , 2.75 _{H₂O} | 1.90 _{Al} ^b , 2.27 _{Fe} ^b | 2.075 ^{b,c} , 2.750 _{H₂O} ^c |
| d (O – H) | 0.948, 0.947 ^b (0.95) ^d | 0.949 0.948 ^b | 0.953 0.952 ^b | 0.95, 1.06 ^b , 1.33 _{H...O} | 0.95, 0.941 ^b , 1.61 _{H...O} | 0.95, 0.943 ^b , 1.65 _{H...O} | 0.952 _{H₂O} | 0.956 _{H₂O} | 0.955 _{H₂O} |
| MOM Γ | 103.2 (100) ^e | 102.6 | 100.3 | 87.6, 150.8 ^b | 112.2, 97.8 ^b | 110.8, 98.7 ^b | 140.3 ^b | 131.7 ^b | 119.9 ^b |
| OMO | 76.75 (80) ^e | | | | | | | | |
| d(H ₂₆ ...O ₉) | 2.457 | 2.462 | 2.598 | 2.261 | 2.297 | 2.296 | 2.205 | 2.249 | 2.352 |
| d(H ₂₆ ...O ₄₁) | 3.135 | 3.145 | 3.433 | 2.997 | 3.055 | 3.092 | 3.560 | 3.269 | 3.465 |
| d(H ₂₆ ...O ₁₈) | 3.208 | 3.231 | 3.321 | 3.108 | 3.086 | 3.134 | 3.626 | 3.442 | 3.592 |
| O ₁₄ H ₂₆ O ₉ | 142.8 | 141.1 | 128.0 | 114.9 | 177.9 | 178.3 | 108.7 | 122.6 | 107.8 |
| O ₁₄ H ₂₆ O ₁₈ | 94.5 | 94.1 | 85.0 | 77.2 | 121.3 | 122.3 | | | |
| O ₁₄ H ₂₆ O ₄₁ | 96.4 | 94.2 | 86.9 | 77.0 | 124.5 | 121.9 | | | |
| ν_i ^e | | | | -1117 | -1190 | -1151 | | | |

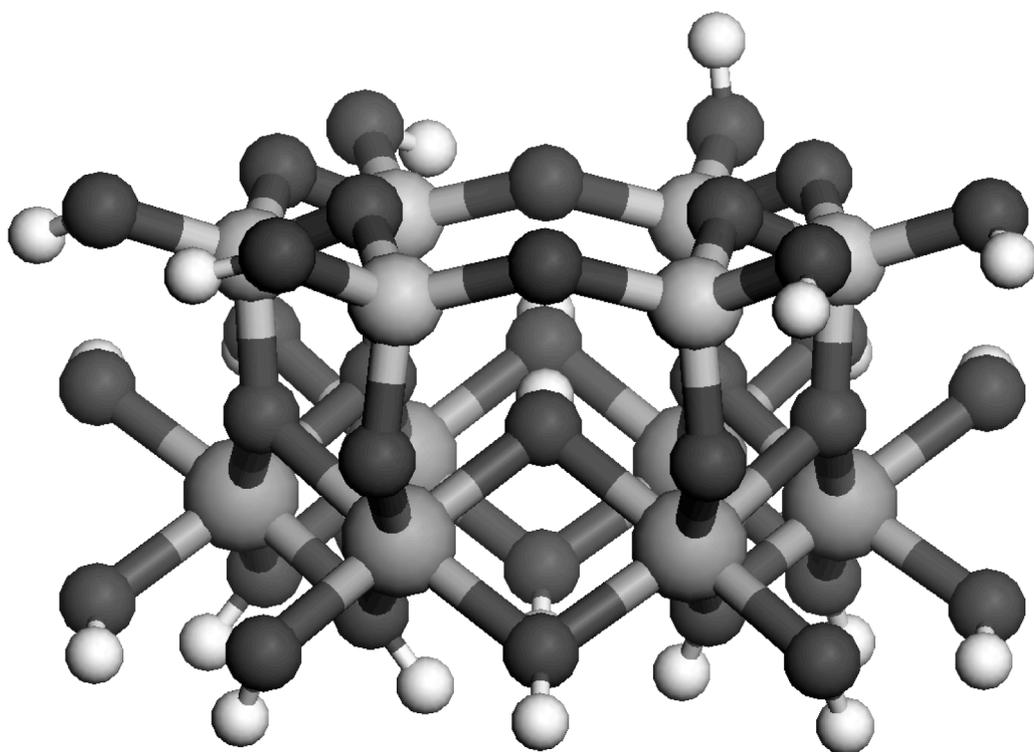
^a From pyrophyllite and its dehydroxylate derivative (Lee and Guggenheim 1981). ^b Bridging OH located in the zone without tetrahedral ring that remains as residual bridging Oxygen after dehydroxylation. ^c Averaged value. ^d Averaged value in muscovite (Catti et al. 1994). ^e In gibbsite (Saalfeld and Wedde 1974). ^e Imaginary frequency of the transition vector in cm⁻¹.

Table 4: Mulliken atomic net charges of the calculated clusters.

| atom | Reactant | | | product | | |
|-----------------|--|--|--|--|--|--|
| | AlAl | AlFe | FeFe | AlAl | AlFe | FeFe |
| M-M | 2.021 ^{Al} , 2.027 ^{Al} | 2.072 ^{Al} , 1.419 ^{Fe} | 1.465 ^{Fe} , 1.483 ^{Fe} | 2.087 ^{Al} , 2.093 ^{Al} | 2.092 ^{Al} , 1.285 ^{Fe} | 1.237 ^{Fe} , 1.270 ^{Fe} |
| Si | 2.26 - 2.33 | 2.26 - 2.33 | 2.28 - 2.34 | 2.28 - 2.34 | 2.27-2.34 | 2.29-2.35 |
| O ₁₄ | -1.241 | -1.156 | -1.078 | -0.930 | -0.944 | -0.930 |
| H ₂₆ | 0.501 | 0.494 | 0.486 | 0.510 | 0.493 | 0.502 |
| O ₁₂ | -1.154 | -1.079 | -0.994 | -1.415 | -0.693 | -0.624 |
| H ₂₉ | 0.474 | 0.469 | 0.456 | 0.463 | 0.496 | 0.477 |
| O ₉ | -1.229 | -1.230 | -1.230 | -1.272 | -1.262 | -1.258 |
| O ₂ | -1.180 | -1.181 | -1.182 | -1.208 | -1.203 | -1.203 |
| O ₃₇ | -1.187 | -1.192 | -1.192 | -1.218 | -1.213 | -1.205 |
| O ₄₁ | -1.069 | -1.070 | -1.081 | -1.010 | -1.051 | -1.086 |
| O ₁₈ | -1.063 | -1.069 | -1.069 | -1.006 | -0.999 | -1.032 |
| O ₇ | -1.276 | -1.149 | -1.151 | -1.330 | -1.292 | -1.275 |
| O ₁₁ | -1.268 | -1.149 | -1.149 | -1.302 | -1.266 | -1.259 |
| O ₂₄ | -1.297 | -1.293 | -1.161 | -1.290 | -1.282 | -0.579 |
| O ₂₅ | -1.285 | -1.284 | -1.169 | -1.333 | -1.321 | -1.226 |

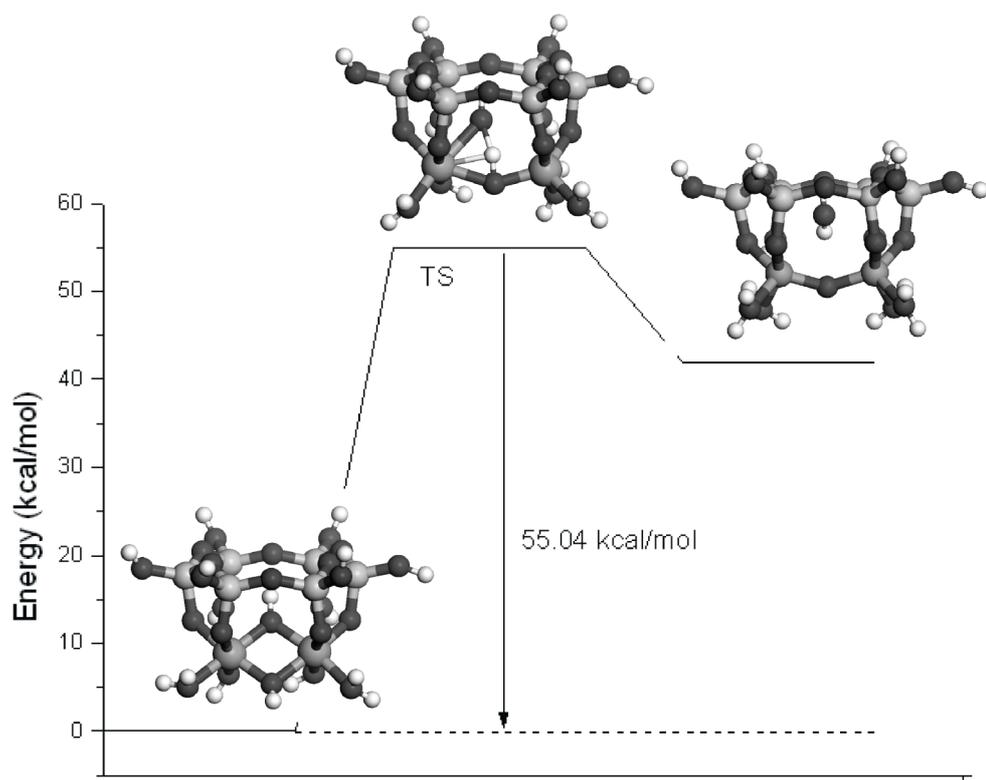


a

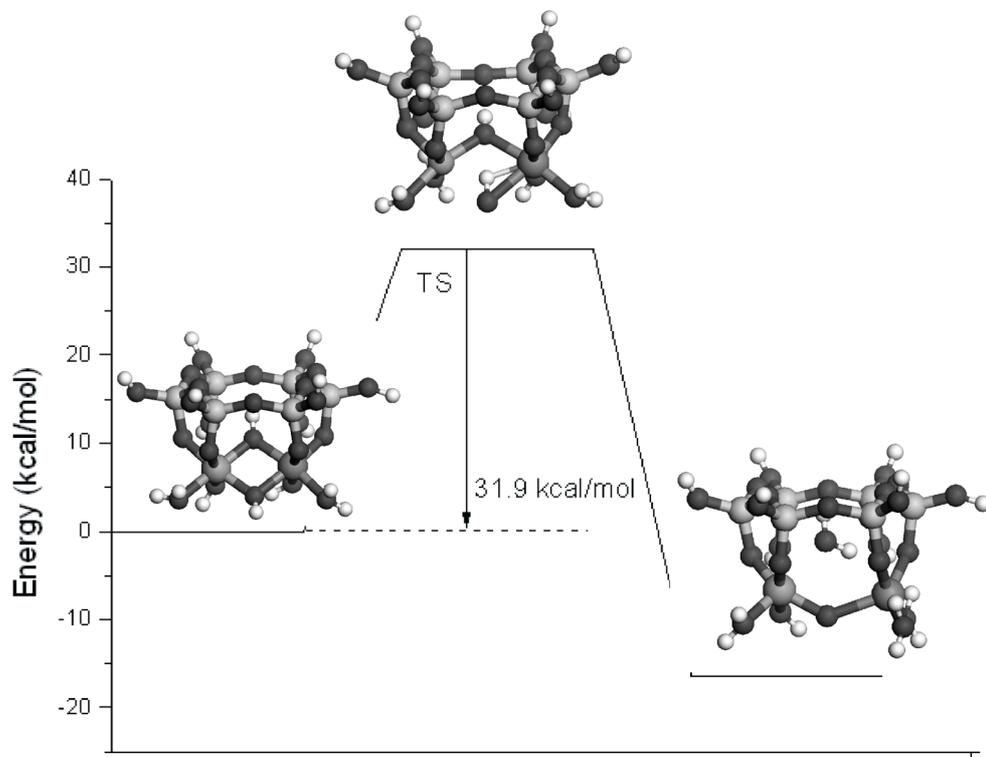


b

Figure 1

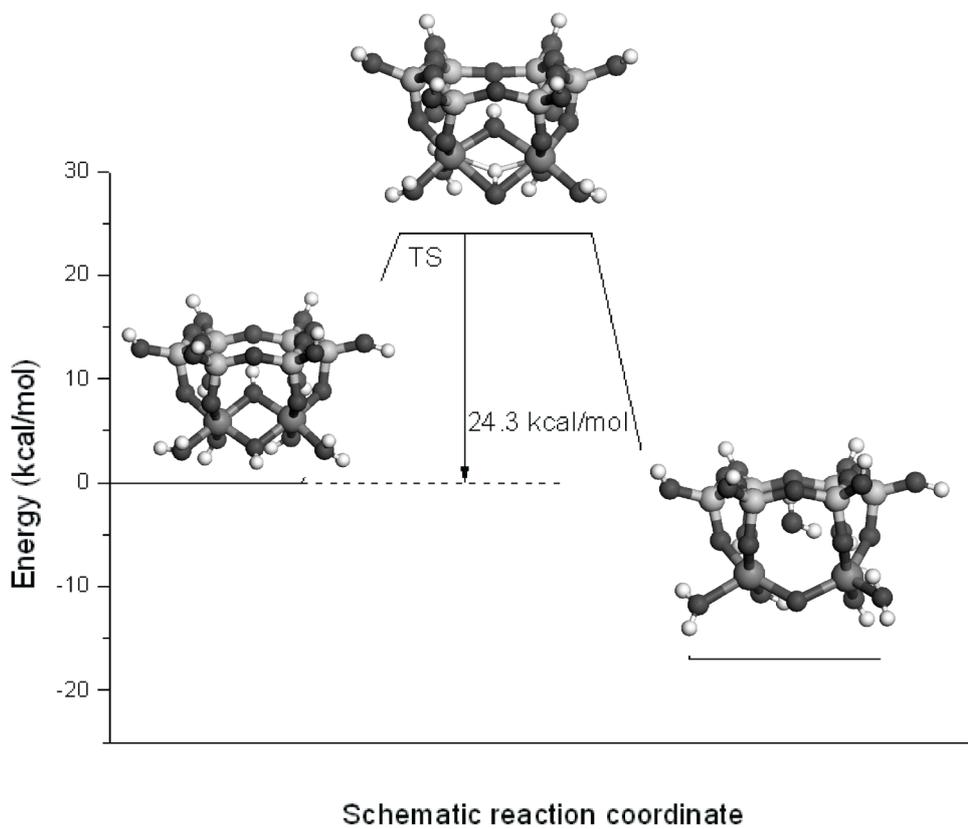


a



b

Fig 2



c

Figure 2

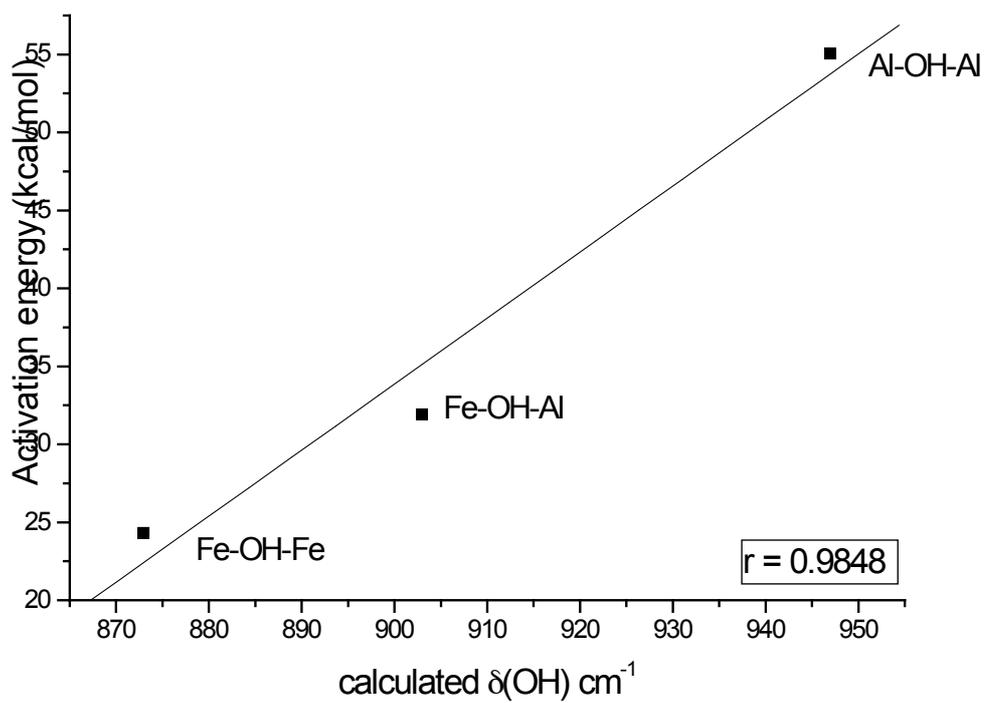


Figure 3

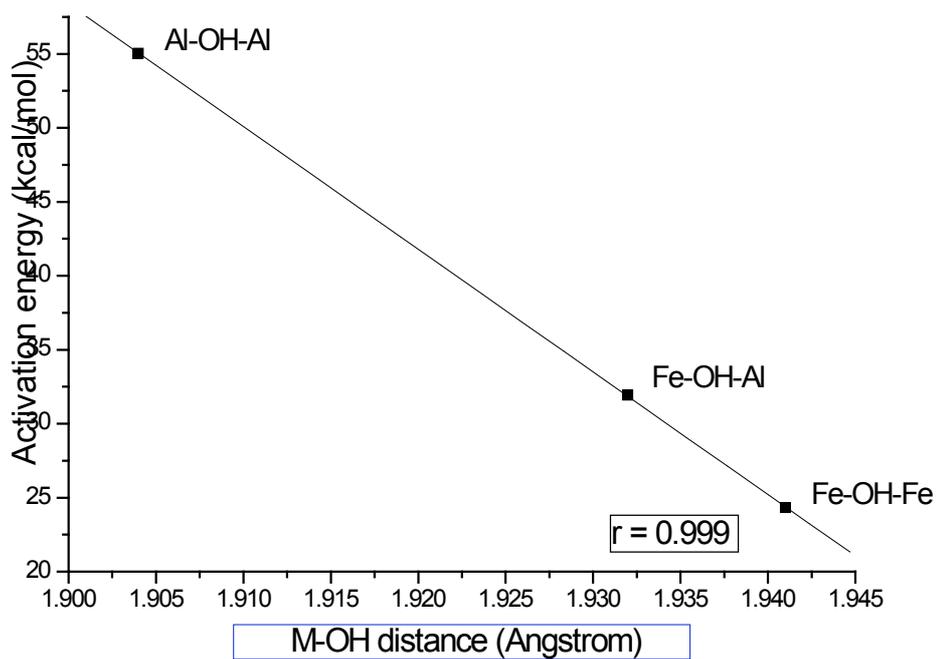


Figure 4.

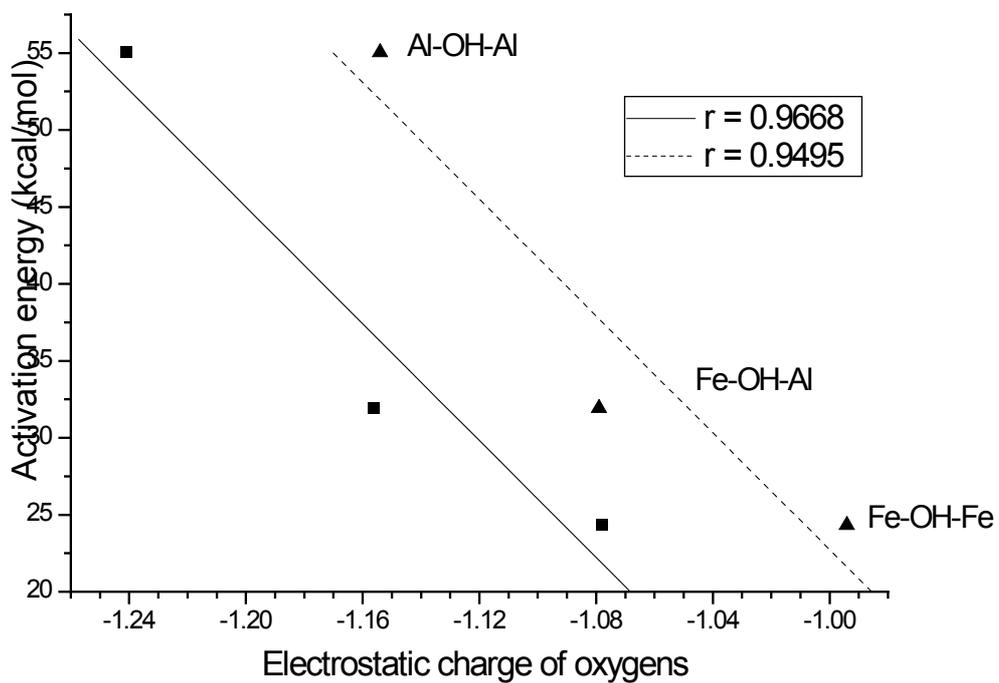
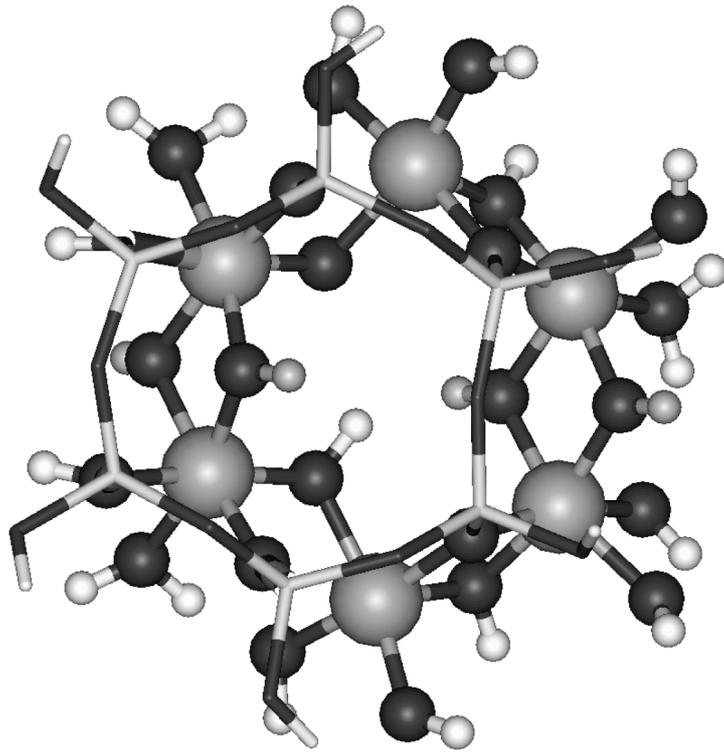
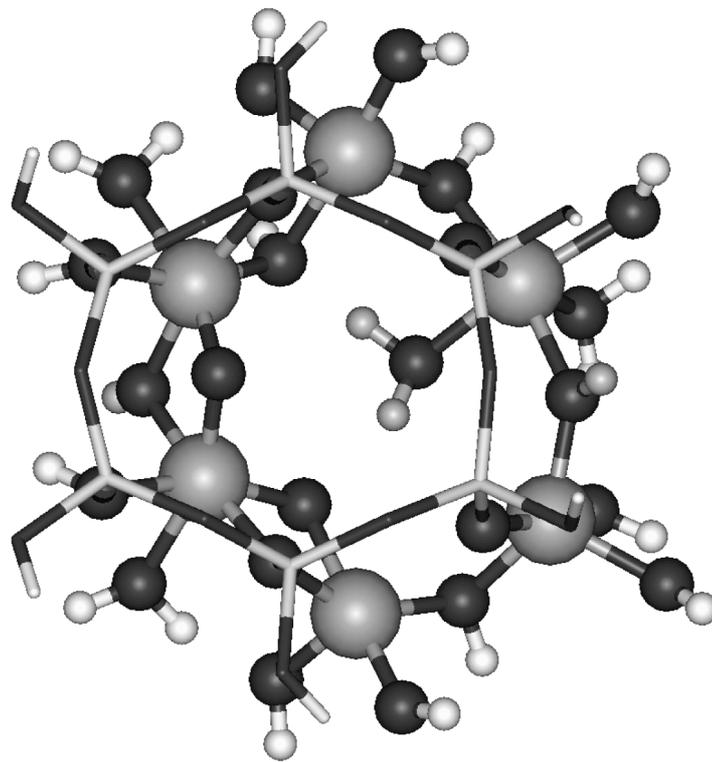


Figure 5



a



b

Figure 6