

# MECANISMOS Y DINÁMICA MOLECULAR *AB INITIO* DE LA REACCIÓN DE DESHIDROXILACIÓN A TRAVÉS DEL HUECO OCTAÉDRICO DE LA PIROFILITA

M.E. MOLINA MONTES <sup>(1)</sup>, D. DONADIO <sup>(2)</sup>, A. HERNÁNDEZ LAGUNA <sup>(1)</sup> Y C.I. SAINZ DÍAZ <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Estación Experimental del Zaidín, CSIC. C/ Profesor Albareda 1, 18008 Granada (Spain)

<sup>(2)</sup> Computational Science, Departamento of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zurich, USI Campus. Via Giuseppe Buffi 13, CH-6904 Lugano (Switzerland)

<sup>(3)</sup> Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada, Av. Fuentenueva s/n, 18002-Granada (Spain)  
cisainz@ugr.es

## INTRODUCCIÓN

La pirofilita es un mineral cabeza de serie de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos. Estas estructuras se caracterizan por dos tipos de capas: *tetraédricas* de óxidos de silicio unidas a una *octaédrica* de hidróxidos de aluminio. En los filosilicatos dioctaédricos una de cada tres posiciones de aluminio se encuentra vacante dando origen a un hueco hexagonal donde quedan orientados los grupos hidroxilo. A temperatura entre 350 y 900 °C reaccionan estos grupos hidroxilos condensando una molécula de agua por cada dos OH. La reacción se conoce como de deshidroxilación. Se postula que esta reacción transcurre por dos posibles mecanismos: migración de un protón al hidroxilo contiguo, o bien, migración del protón a través del hueco octaédrico (Guggenheim, 1997). Sin embargo, se conoce poco los detalles de dichos mecanismos. Nos e explican las razones del amplio rango de temperaturas al que lleva a cabo la reacción y se han detectado algunos intermedios sin identificar durante la reacción. Las transformaciones a alta temperatura de estos minerales son de gran interés en aplicaciones tecnológicas, procesado de materiales y cerámicas. Un mayor conocimiento de la reacción de deshidroxilación como proceso de degradación térmica y pérdida de agua estructural es importante para predecir y optimizar su comportamiento en sus aplicaciones industriales.

La Dinámica Molecular *ab initio* de Car & Parrinello (1985) (implementada en el programa CPMD), y concretamente del método «*Metadinámica*» (Laio & Parrinello, 2002), es una herramienta óptima para el estudio de reacciones químicas en estado sólido, como es el caso de la reacción de deshidroxilación. Ésta técnica permite estimar la energía libre de la reacción a una determinada temperatura, permite localizar los mínimos locales y puntos de silla sobre la superficie de energía potencial (SEP), así como los estados de transición.

## OBJETIVO

En este trabajo se pretende analizar el mecanismo de deshidroxilación a través del hueco octaédrico.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Se ha empleado un modelo de una celda unidad de pirofilita experimental (Wardle y Brindley, 1972). El estudio se ha abordado mediante Dinámica Molecular *ab initio* de Car & Parrinello (1985) empleando el programa CPMD (Car-Parrinello-Molecular-Dynamics) a 1500K y

bajo condiciones del colectivo NVE. El funcional de la densidad electrónica empleado ha sido BLYP-GGA, con ondas planas expandidas a 70 Ry de Cutoff. Se han aplicado pseudopotenciales conservadores de la norma de tipo Troullier-Martin.

Se usó un tamaño de paso de 0.12 fs y una masa ficticia de electrones de 800 uma para asegurar la adiabaticidad en el cálculo.

El método de Car-Parrinello se extendió a la metodología de *Metadinámica* (Laio & Parrinello, 2002). Para explorar toda la SEP y permitir la salida de los mínimos locales, el método usa dos estrategias:

- la exploración se ciñe a unas variables colectivas (S) que serán funciones de las coordenadas iónicas en la reacción (R) y que encierran un espacio (s) que será el explorado.
- se introduce en la lagrangiana de Car-Parrinello un potencial histórico-dependiente que consiste en la adición de gaussianas (de peso  $d\delta$ ) a lo largo de una trayectoria en el espacio (s) explorado durante la evolución del sistema.

Las tres variables colectivas empleadas fueron:

CV 1 = coordinación de Al respecto a los O de los grupos -OH,  $d\delta = 0.04$

CV 2 = coordinación de O del -OH respecto al H frontal del octaedro,  $d\delta = 0.02$

CV 3 = coordinación de los O apicales respecto a los H,  $d\delta = 0.01$

En cada paso de metadinámica de 10fs se introdujo una onda esférica ( $V(t,s)$ ), de 1,25 Kcal/mol de altura y 1 Kcal/mol de anchura.

El efecto de la temperatura sobre la predicción de la energía libre de la reacción se ha contrastado con la estimación de la barrera energética a 0K con el algoritmo PRFO (Billeter *et al.*, 2003).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el trabajo se han encontrado dos posibles mecanismos de reacción de deshidroxilación a través del hueco octaédrico: i) un mecanismo simple de migración directa del protón a través del hueco octaédrico hacia el grupo hidroxilo; e ii) un mecanismo de dos pasos, consistente en una protonación de un oxígeno apical y la cesión subsiguiente al grupo hidroxilo.

La etapa limitante de la reacción simple es la formación de la molécula de agua, mientras que, en el mecanismo de dos pasos, es la cesión del protón desde el intermedio protonado al grupo -OH adyacente para la formación de

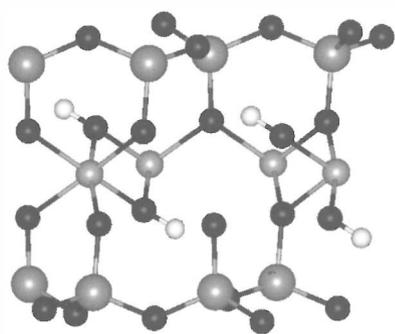


Figura 1: Reactivo, Pirofilita

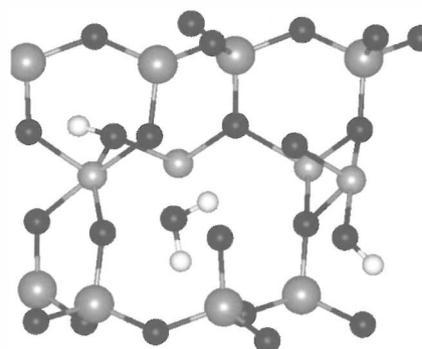
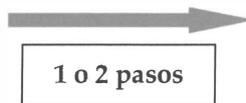


Figura 2: Producto, intermedio semideshidroxilado

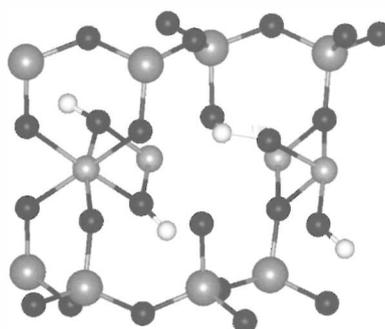


Figura 3: Intermedio de oxígeno apical protonado (silanol)

la molécula de agua. Este mecanismo se llega a ver experimentalmente por la aparición de bandas atribuidas a grupos silanoles (Kloprogge, 2000).

Con objeto de analizar la implicación de estos oxígenos apicales en el mecanismo, se prolongó el estudio a una supercelda  $2 \times 1 \times 1$ , comparando la barrera energética y la energía libre de ambos mecanismos. El cálculo de la superficie de energía libre nos ha permitido caracterizar los estados de transición e intermedios de la reacción, con los cuales se han construido los caminos de reacción.

La energía libre a 1500K para el mecanismo simple es de  $\Delta F = 38,7$  Kcal/mol, mientras que a 0K la barrera energética es de 58.5 Kcal/mol. Existe por lo tanto un prominente efecto de entropía para este mecanismo simple a esta temperatura.

La superficie de energía libre a 1500K en el mecanismo de dos pasos, revela que  $\Delta F = 44$  Kcal/mol. En contraposición, a 0K se requieren 66.9 Kcal/mol para llegar al producto final, siendo la etapa de desprotonación del oxígeno apical que conduce a la formación de la molécula de agua, la que limita este mecanismo de reacción. Sin embargo, a altas temperaturas este segundo paso está aún más afectado por la entropía e incluso se forma espontáneamente la molécula de agua.

Según la barrera energética a 0K ambos mecanismos son posibles aunque es más favorable el mecanismo simple (7 Kcal/mol). Por otra parte, la protonación del oxígeno apical del mecanismo de dos pasos se encuentra favorecida y es totalmente reversible (0.6 Kcal/mol). Este primer paso de protonación-desprotonación (41.7 Kcal/mol) es más propicio que la posterior formación de agua (25 Kcal/mol).

Existe un efecto significativo de la entropía a 1500K sobre los dos mecanismos de la reacción. Ambos mecanis-

mos pueden estar igualmente implicados en la reacción a altas temperaturas.

Se están evaluando de manera separada los dos pasos de la reacción: protonación y desprotonación del oxígeno apical mediante otros diseños de variables colectivas, a fin de concretar el efecto de la entropía.

## CONCLUSIONES

Los dos mecanismos de la reacción de deshidroxilación a través del hueco octaédrico son factibles. El mecanismo simple es más favorable a 0K. Sin embargo, a altas temperaturas (1500K) se observa una notable contribución entrópica sobre ambos mecanismos que hace a ambos viables. En el mecanismo de dos pasos, el paso limitante de la reacción es la desprotonación del oxígeno apical hacia la formación de la molécula de agua, pero a 1500K este segundo paso de la reacción se encuentra enormemente favorecido. Además, los resultados encontrados con la supercelda  $2 \times 1 \times 1$ , avalan la implicación de los oxígenos apicales en la reacción de deshidroxilación.

## REFERENCIAS

- Billeter, S. R., Curioni, A., y Andreoni, W. (2003) *Comp. Material Science* 27, 437-445.
- Car, R., y Parrinello, M., (1985) *Physical Review Letters* 55, 2471-2474.
- Guggenheim, S. (1997) *American Mineralogist* 72, 537-550.
- Kloprogge, J.T. (2000) *Thermochemica Acta*, 345, 145-156.
- Laio, A., y Parrinello, M., (2002) *PNAS* 99, 12562-12566.
- Wardle, R., Brindley, G., (1972). *American Mineralogist* 57, 732-738