

Estado de transición de la reacción de síntesis de goetita mediante simulación molecular

MÁRQUEZ. María, CARBAJAL, Guillermo, PACHECO, Juan

Recibido 10 de Febrero, 2016; Aceptado 31 de Mayo, 2016

Resumen

El presente trabajo muestra el cálculo del estado de transición de la reacción de síntesis de la goetita por el método sol-gel, utilizando DMol³ incluido en el programa Materials Studio. Utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) optimizamos geoméricamente las moléculas, y empleamos los métodos de tránsito sincrónico LST/QST/CG para calcular el estado de transición (TS), el cual tiene una energía de equilibrio (E_e) de -3172.065 Ha con una coordenada de reacción de 0.586; como la energía del TS está más próxima a la energía de productos, y estructuralmente se parece más a estos, entonces tenemos un estado de transición tardío. La energía de reacción mayor a cero ($\Delta H > 0$), indica que es endotérmica y de rápida cinética, por lo que proponemos la reducción de la cinética de la reacción incorporando surfactantes, y así poder controlar la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de goetita sintetizadas.

Goetita, simulación molecular, síntesis, TS, DFT.

Abstract

The aim of this work is the calculation of the transition state of goethite obtained by the sol-gel route, using Materials Studio DMol³. DFT calculations were used to the geometry optimization of the molecules and the LST/QST/CG synchronous transit methods were used to obtain the transition state (TS). The energy and the reaction coordinate obtained for the transition state were -3172.065 Ha and 0.586 respectively; as the transition state energy is closer to products energy and structurally is more like these, we conclude that the reaction present a late transition state. A positive energy reaction ($\Delta H > 0$) indicates that the reaction is fast and endothermic, so it is proposed to reduce the reaction kinetic by the addition of surfactants, in order to control the nucleation and growth of synthesized goethite nanoparticles.

Goethite, molecular simulation, synthesis, TS, DFT.

Citación: MÁRQUEZ. María, CARBAJAL, Guillermo, PACHECO, Juan. Estado de transición de la reacción de síntesis de goetita mediante simulación molecular. Revista de Simulación y Laboratorio. 2016, 3-7: 25-32

† Investigador contribuyendo como primer autor

Introducción

El diseño, desarrollo, manufactura y utilización de materiales han abierto un campo de investigación muy amplio y de fuerte crecimiento en los años recientes. Los nanomateriales representan una nueva rama del estudio de materiales, estos poseen propiedades físicas y químicas distintivas que difieren sustancialmente de las propiedades del material en tamaño micrométrico y de gran volumen.

De la multitud de materiales de interés, las nanopartículas de óxido de hierro ofrecen una gran compatibilidad como componentes de construcción de materiales para una gama especialmente amplia de aplicaciones (Camponeschi, 2008), tales como catalizadores (Tang, 2006; Wang, 2008), sensores químicos de gases (Halawy, 1997; Parida, 2010) y materiales para aplicaciones magnéticas (Ziolo, 2007) entre otras. Por lo tanto, el diseño, síntesis y manufactura a gran escala de diferentes tipos de óxido de hierro, con un control estricto de tamaño de partícula, distribución de tamaño, geometría y morfología de partícula, se ha convertido en una de las más importantes líneas de investigación en el área de síntesis de nanomateriales (Camponeschi, 2008).

Existe una gran variedad de métodos para la elaboración de nanopartículas de óxido de hierro, de entre las cuales el método sol gel ofrece ventajas tales como la posibilidad de obtener materiales metaestables, lograr una pureza superior y composición homogénea de los productos a temperaturas moderadas y con equipo de laboratorio sencillo, influencia en la morfología de la partícula durante la transformación química del precursor molecular a la red oxídica final. (Camponeschi, 2008; Mohapatra, 2010; Niederberger, 2007).

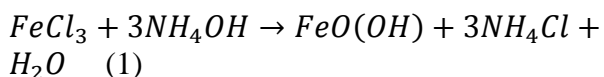
La teoría del estado de transición o del complejo activado, es un intento de identificar los aspectos principales que gobiernan el valor de una constante de velocidad de la reacción en términos de un modelo de eventos que ocurren durante la misma.

El estado de transición en una reacción química elemental es una configuración estructural, a lo largo de la coordenada de reacción, que se define como la estructura molecular que presenta el máximo de energía a lo largo de esta coordenada, es inestable y no se puede aislar. Los estados de transición tienen altas energías porque los enlaces deben comenzar a romperse antes de que comiencen a formarse otros y, por tanto, en un estado de transición los enlaces no están completamente rotos pero tampoco completamente formados (Levine, 2004; Thornton, 1990).

Trabajos anteriores se han enfocado en aplicaciones prácticas: la preparación por métodos químicos y caracterización de la ferrita para su uso como detectores de gases, el uso de películas delgadas de óxido de hierro como sensores de gas propano (Carbajal, 2000, 2004), algunos otros se han dedicado a realizar trabajos de simulación tales como: la aplicación de simulación molecular para el cálculo de miscibilidad en la molécula de asfalto (Vicente, 2006), el estudio preliminar por dinámica molecular del efecto de la presión en la disociación del asfalto (Pacheco, 2004), determinación de la ruta de reacción y localización del estado de transición molecular utilizando método de tránsito sincrónico (Halgren, 1977), la aplicación de un método de tránsito sincrónico generalizado para localizar el estado de transición, mediante el cual los modelos moleculares y periódicos pueden ser tratados dentro de un marco común (Govind 2003).

La obtención del óxido de hierro III (Fe_2O_3) por el método sol gel es de interés por sus propiedades electrónicas que lo hacen candidato a sensor de gases. Siendo la goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) un precursor químico de este, es necesario estudiar su dinámica molecular.

En este caso, es de interés la síntesis del $\text{FeO}(\text{OH})$, que se lleva a cabo por la reacción del cloruro de hierro III y el hidróxido de amonio:



El objetivo del presente trabajo, a diferencia de los citados previamente, fue obtener el estado de transición para la reacción de síntesis de goetita por el método sol-gel (1) mediante la simulación molecular, utilizando Dmol^3 , incluido en el programa Materials Studio. Los resultados obtenidos de esta investigación, son de gran interés para el grupo de trabajo ya que con estos se plantearán nuevos experimentos encaminados a un mejor control en la producción de materiales nanoestructurados de óxido de hierro.

En la metodología se utilizó Dmol^3 , que es un programa basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) utilizado para simular procesos químicos, y predecir propiedades de los materiales en forma rápida y precisa. Una ventaja que se pone de manifiesto es que el método es adecuado tanto para el análisis conformacional de una molécula pequeña como para la catálisis de un modelado en una superficie de metal. El énfasis de este programa está en la velocidad de cómputo, sin comprometer la precisión de la mecánica cuántica, mediante un algoritmo eficiente para optimizar la geometría de mínima energía, lo que permite a su vez predecir las estructuras rápidamente.

La búsqueda del Estado de Transición emplea una combinación de algoritmos LST/QST que facilita la evaluación de las barreras de energía de la reacción química (Deley, 1990; Govind, 2003).

En la sección de resultados se reportan los datos obtenidos de la búsqueda del estado de transición, así como las geometrías optimizadas de los reactivos y productos para la ruta del tránsito sincrónico.

En la sección de conclusiones se hace una recapitulación de los resultados obtenidos en esta investigación.

Metodología

Se utilizó Dmol^3 para la simulación molecular de la reacción de síntesis de la goetita, el cálculo del estado de transición (TS) se hizo empleando los métodos de tránsito sincrónico LST/QST/CG.

El método de tránsito sincrónico se define mediante el uso de geometría molecular. Primeramente construimos un modelo lineal de los reactivos y productos para la ruta de tránsito sincrónico, que luego se refinan mediante la optimización geométrica de una o más estructuras intermedias sujetas a la restricción de que la estructura optimizada conserva la misma posición relativa a lo largo de la trayectoria (optimización ortogonal). El método realiza una serie de estimaciones de energía que una progresivamente la energía del estado de transición desde reactivos hasta productos (Halgren, 1977).

El enfoque LST realiza una serie de cálculos de energía de punto único en el conjunto de estructuras interpoladas linealmente entre los reactivos y productos de la reacción (1).

La estructura de máxima energía a lo largo de esta ruta nos proporciona una primera estimación de la estructura del estado de transición. Entonces se realiza, un refinamiento individual en dirección ortogonal a la trayectoria LST que es usada como intermediario para definir una ruta QST.

El refinamiento del gradiente conjugado de la estructura aproximada del estado de transición obtenida en su implementación original toma una línea única de minimización de energía seguida de una maximización a lo largo de la ruta QST. Sin embargo no nos ofrece garantía de que la estructura resultante será más cercana al punto de silla.

Un enfoque mejorado para la solución de nuestro problema es usar la técnica del gradiente mejorado (CG) para refinar la geometría del punto de silla, haciendo uso de la información del gradiente disponible en cada ciclo del proceso de optimización, una característica importante es que las direcciones conjugadas pueden construirse usando solamente información del gradiente generada durante el curso del proceso de optimización (Govind, 2003). El cálculo se considera convergente si las fuerzas residuales caen por debajo de la tolerancia especificada. En caso contrario, se busca un nuevo máximo a lo largo de la ruta QST, conectando reactivos, productos y la mejor estructura del estado de transición actual, se inicia un nuevo ciclo de optimización CG hasta alcanzar la convergencia.

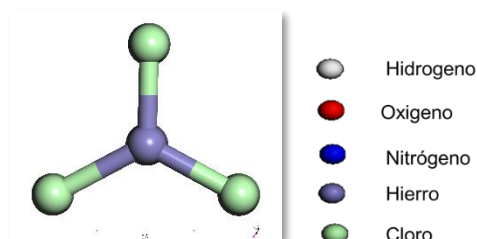
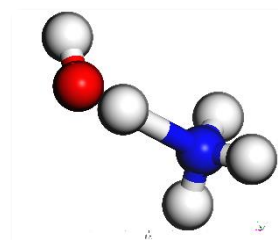
Cuando la convergencia ha sido alcanzada, el espectro vibracional pronosticado debe tener exactamente un modo con frecuencia vibracional negativa ν_{TS} .

Dado que el TS se caracteriza por un punto de silla en la hipersuperficie de energía, el eigenmodo correspondiente a ν_{TS} ilustra las direcciones en las cuales el sistema evoluciona alejado de este punto de silla siguiendo la ruta de la reacción de mínima energía (Douglas 1994).

Resultados

En los modelos optimizados se observó, en el caso del modelo para los reactivos, que las longitudes de enlace, así como la longitud de los puentes de hidrógeno H---O de las moléculas aumentaron considerablemente y el tamaño de la mayoría de los ángulos en todas las moléculas disminuyó (Fig. 1), la energía de equilibrio utilizada para lograr la optimización geométrica fue de $E_r = -3172.117$ Ha.

En el modelo para los productos, las longitudes de enlace, así como la longitud de los puentes de hidrógeno H---O, H---Cl aumentaron considerablemente y el tamaño de la mayoría de los ángulos disminuyó (Fig. 2). Para el caso de las moléculas de agua formadas no hubo variación en la longitud del enlace ni en los ángulos. La energía de equilibrio utilizada para lograr esta optimización geométrica fue de $E_p = -3172.097$ Ha.



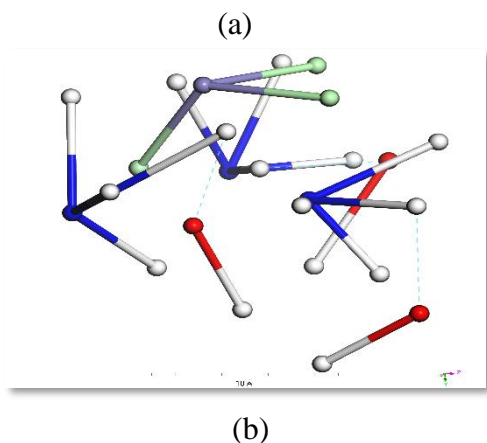


Figura 1 Modelo representativo de reactivos $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH}$. (a) estructura molecular optimizada por compuesto y código de colores, (b) estructura optimizada de la interacción de reactivos.

La estructura de máxima energía que nos proporciona una primera estimación de la estructura del estado de transición se muestra en

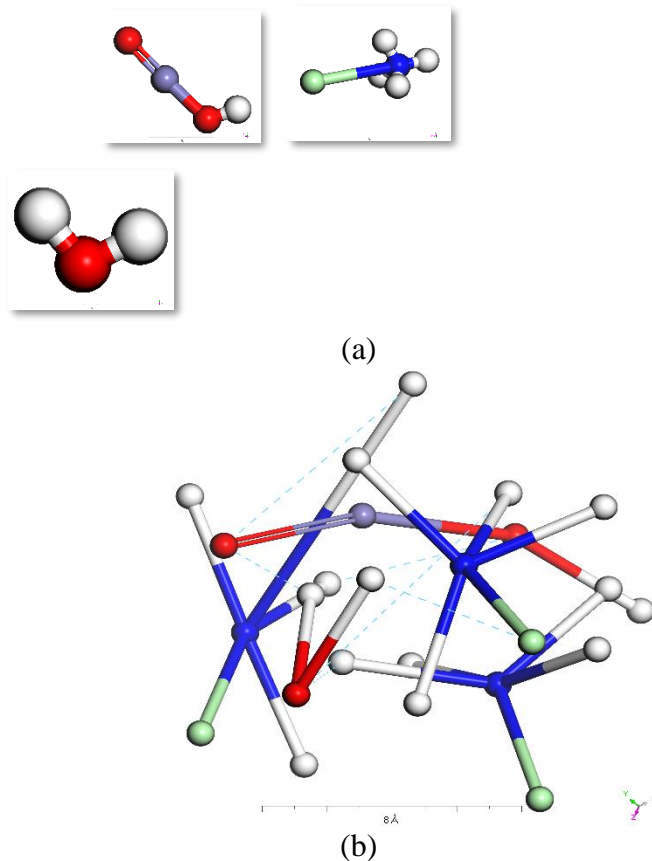


Figura 2 Modelo representativo de productos $\text{FeO.OH} + 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. (a) estructura molecular optimizada por

compuesto, (b) estructura optimizada de la interacción de productos.

la Fig. 3a. El refinamiento del estado de transición da como resultado una estructura optimizada muy similar a la de los productos ya que el estado de transición está más próximo en energía a los productos (Fig. 3b). La energía de equilibrio obtenida del TS fue de $E_e = -3172.065$ Ha con coordenada de reacción de 0.586 (Fig. 4).

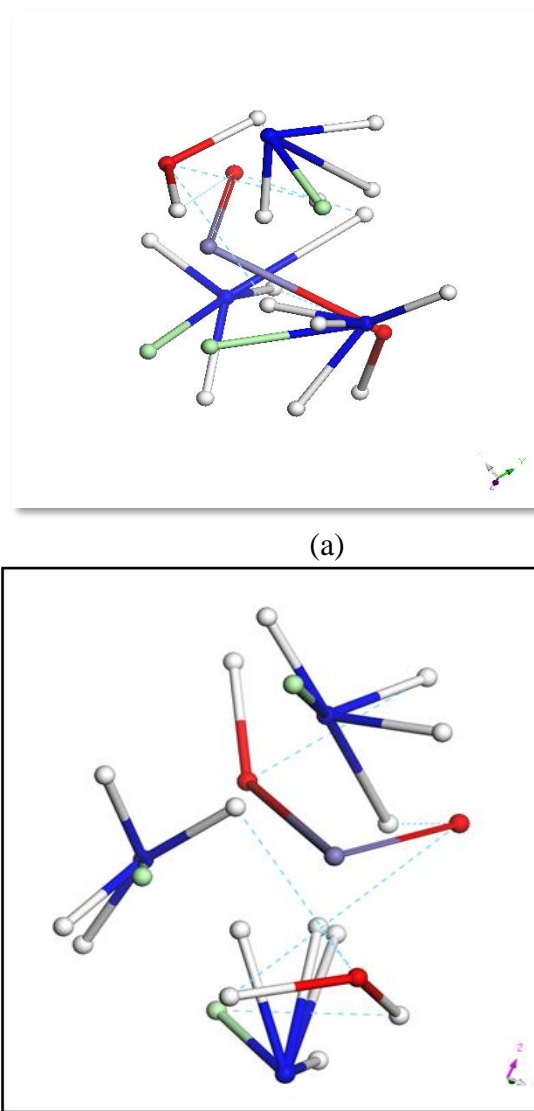


Fig. 3 Estructuras del estado de transición. (a) estructura de máxima energía que proporciona una primera estimación del TS, (b) estructura optimizada (TS refinado).

La diferencia de energía potencial entre el estado de transición y los reactivos constituyen la barrera energética E_b , que para el caso de la reacción para la síntesis de la goetita obtuvimos una $E_b = 0.052$ Ha. La energía de reacción ΔH (diferencia de energía potencial entre reactivos y productos) igual a 0.020 Ha, como se muestra en la Fig. 4.

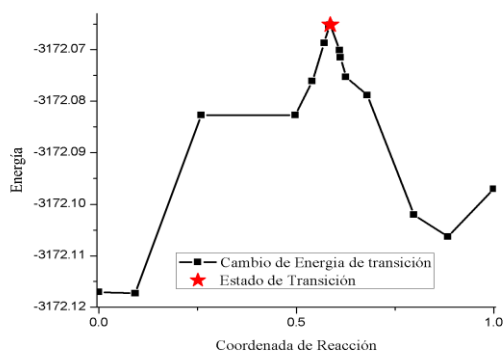


Fig. 4 Gráfica del Estado de transición de la reacción de síntesis de la goetita.

Agradecimientos

Agradecemos al Tecnológico Nacional de México (TecNM) y al Instituto Tecnológico de Toluca por el apoyo brindado.

Conclusiones

La obtención del óxido de hierro III en su fase alfa ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es de interés por sus propiedades electrónicas, que lo hacen candidato idóneo para un sensor de gases. La goetita $\text{FeO}(\text{OH})$ es un precursor químico de este, por lo cual estudiamos su dinámica molecular.

La síntesis del $\text{FeO}(\text{OH})$ se lleva a cabo por la reacción de una sal precursora de cloruro de hierro III y una base como el hidróxido de amonio.

Mediante el estado de transición se pudieron identificar los aspectos principales que gobiernan el valor de una de las posibles constantes de velocidad en términos de un modelo de eventos que ocurren durante la reacción.

Con la optimización de las estructuras tanto de reactivos como de productos mediante DMol^3 , localizamos el mínimo de energía potencial de las moléculas, y de esta manera conseguimos las estructuras de equilibrio de nuestro sistema molecular.

El estado de transición (TS) de la reacción se determinó empleando los métodos de tránsito sincrónico LST/QST/CG mediante DFT y concluimos que como $E_p = -3172.097$ Ha $>$ $E_r = -3172.117$ Ha, entonces $\Delta H > 0$ por lo que la reacción en estudio es endotérmica. En ésta, el estado de transición está más cercano energéticamente a los productos y estructuralmente se parece más a estos, situación a la que se conoce como TS tardío.

También podemos concluir que la reacción tiene una cinética rápida ya que su barrera energética es muy pequeña, por lo que, se propone, como alternativa para la reducción de la cinética de reacción, la incorporación de surfactantes, y así poder controlar las propiedades de las nanopartículas de goetita sintetizadas.

Referencias

Camponeschi, Walker J., Garmestani H., Tannenbaun R. (2008). Surfactant effects on the particle size of iron (III) oxides formed by sol gel synthesis. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 4063–4069.

Carbajal Franco G. (2004). Preparación por métodos químicos y caracterización de películas de ferrita para su uso como detectores de gases. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Eléctrica, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México.

Carbajal-Franco G., Tiburcio Silver A., Domínguez, J.M., Sánchez-Juárez A. (2000). Thin film tin oxide-based propane gas sensors. *Thin Solid Films*, vol. 373, 141–144.

Delley B. (1990). An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics* 92, 508.

Douglas Bodie E., Alexander John J, McDaniel D.H. (1994): *Conceptos y modelos de química inorgánica*. Editorial Reverté S.A.,

Govind N., Petersen M., Fitzgerald G., King-Smith D., Andzelm J. (2003). A generalized synchronous transit method for transition state location. *Computational materials science* 28, 250–258.

Halawy S.A., Al-Shirhry S.S., Mohamed M.A. (1997). Gas-phase decomposition of formic acid over α -Fe₂O₃ catalyst. *Catalysis Letters* 98, 247–251.

Halgren Thomas A. (1977). The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition state. *Chemical Physics Letters*, vol. 49, 225–232.

Levine Ira N. (2004). *Fisicoquímica vol. 2*. Editorial McGraw Hill, E.U.A.

Mohapatra M., Anand S. (2010). Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—a review. *International Journal of Engineering, Science and Technology* vol.2, no.8, 127–146.

Niederberger M. (2007). Noaqueous sol-gel routes metal oxide nanoparticles. *Accounts of Chemical Research* 40, 793–800.

Pacheco Sanchez J.H., Zaragoza I.P., Martínez Magadan J. (2004). Preliminary study of the effect of pressure on asphaltene disassociation by molecular dynamics. *Petroleum science and technology* vol. 22, 927–942.

Parida K.M., Pradhan G.K. (2010). Sol-Gel, synthesis and characterization of mesoporous iron-titanium mixed oxide for catalytic application. *Materials Chemistry and Physics* 123, 427–433.

Tang H., Yan M., Olver, Zhang H., Li S., Ma X., Wang M., Yang D (2006). A selective NH₃ gas sensor based on Fe₂O₃–ZnO nanocomposites at room temperature. *Sensors and Actuators B114*, 910–915.

Thornton Morrison Robert, Neilson Boyd Robert (1990). *Química Orgánica*. Editorial Addison–Wesley Iberoamericana, E.U.A.

Vicente L., Soto C., Pacheco Sánchez J.H., Hernandez Trujillo J., Martínez Magadan J.M. (2006). Application of molecular simulation to calculate miscibility of a model asphaltene molecule. *Fluid phase equilibria* vol. 239, 100–106.

Wang G., Gou X., Horvat, J. Park J. (2008). Facile synthesis and characterization of iron oxide semiconductor nanowires for gas sensing application. *Journal of Physical Chemistry* 112, 15220–15225.

Ziolo R.F., Giannelis Emmanuel P., Weinstein B.A. O'Hero M. P., Ganguly B. N., Mehrotra V., Russell M. W., Huffman D. R.(2007). Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline γ - Fe_2O_3 . *A new optically transparent magnetic material* vol. 257, 219–223.