

## Tesis de Posgrado

# Efectos de la solvatación sobre procesos reactivos en medios acuosos no convencionales

Re, Mario

1997

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Re, Mario. (1997). Efectos de la solvatación sobre procesos reactivos en medios acuosos no convencionales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2970\\_Re.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2970_Re.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Re, Mario. "Efectos de la solvatación sobre procesos reactivos en medios acuosos no convencionales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1997. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2970\\_Re.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2970_Re.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

# **Efectos de la solvatación sobre procesos reactivos en medios acuosos no convencionales**

Autor:

**Mario Re**

Director de Tesis:

**Daniel Laria**

Departamento de Química Inorgánica,  
Analítica y Química Física  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.  
Universidad de Buenos Aires

Tesis presentada para optar al título de  
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

- 1997 -

Nº 2970, 1  
52

*A mi familia*

## Resumen

En este trabajo, hemos estudiado aspectos de equilibrio y dinámicos relacionados con procesos reactivos que toman lugar en medios acuosos bajo condiciones bien diferenciadas de las ambientes mediante técnicas de dinámica molecular. En particular, se investigó la respuesta dieléctrica dinámica de estados supercríticos del modelo de carga puntual simple a lo largo de la isoterma correspondiente a  $T=645$  K, cubriendo el intervalo de densidades que va desde  $1 \text{ g cm}^{-3}$  hasta  $0,3 \text{ g cm}^{-3}$ . Hemos encontrado que la respuesta global del agua en condiciones supercríticas y alta densidad es un orden de magnitud más rápida que la hallada a  $T=298$  K, volviéndose gradualmente más lenta a medida que se consideran densidades menores. En todos los casos hemos verificado que la respuesta presenta un carácter bimodal caracterizado a tiempos cortos por un breve régimen inercial, seguido por una segunda etapa difusional mucho más lenta. Asimismo, hemos verificado la validez de teorías lineales para predecir la respuesta de no-equilibrio y hemos realizado un análisis de la solvatación basado en una aproximación armónica para la dinámica. Esto último, nos ha permitido corroborar el marcado carácter rotacional de la respuesta de solvatación. Como primera aproximación para abordar el estudio de procesos reactivos en medios de bajísima densidad y para investigar los efectos de la microsolvatación sobre procesos reactivos, hemos considerado también una reacción modelo de sustitución nucleofílica del tipo  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$  en nanoagregados acuosos líquidos conteniendo 6, 16 y 32 moléculas de agua. También en este caso, hemos analizado aspectos de equilibrio y dinámicos. Los efectos de microsolvatación inducen importantes aumentos en la barrera de energía libre aun en agregados conteniendo sólo 6 moléculas de solvente. Se investigaron correlaciones espaciales y orientacionales que caracterizan a

las estructuras de solvatación. En los estados de reactivos/productos el ion  $\text{Cl}^-$  se presenta totalmente solvatado mientras que el  $\text{ClCH}_3$  permanece en la superficie de los agregados; en el estado de transición, el complejo se encuentra en la superficie y se orienta tangencialmente. Hemos considerado además la relajación de las estructuras de solvatación mientras que el sistema evoluciona desde el estado de transición hacia el estado estable de productos. Nuestras simulaciones muestran que el proceso reactivo evoluciona mediante una serie de movimientos altamente coordinados entre los diferentes componentes del complejo reaccionante. Finalmente, hemos estimado las constantes de velocidad y analizado los mecanismos de relajación energética para agregados de diferentes tamaño.

Palabras claves: solvatación, agua supercrítica, respuesta dieléctrica, nanoagregados, reacciones de sustitución nucleofílica, mecanismos de relajación energética, dinámica molecular.

## Abstract

We present equilibrium and dynamical aspects of reactive processes taking place in different aqueous environments well differentiated from the usual room temperature conditions using Molecular Dynamics techniques. In particular, we have investigated the dielectric response of supercritical states of the SPC model along the  $T=645$  K isotherm, covering the density interval spanning from  $1 \text{ g cm}^{-3}$  down to  $0.3 \text{ g cm}^{-3}$ . Compared to room temperature conditions, the global response at supercritical conditions is one order of magnitude faster and becomes progressively slower as we consider smaller densities. In all cases, we have verified that the solvent response presents a bimodal behavior characterized by an initial brief inertial regime followed by a second diffusional stage much slower that dominates the response at longer times. We have also tested the validity of linear response theories to predict the non-equilibrium response and a recent model based on a harmonic approximation for the dynamics of the solvent. Our results show that in all cases, the solvation response is dominated by rotational motions. To gain additional insight about reactive processes at very low densities and to further investigate the effects of microsolvation upon reactive processes, we have also considered the model reaction  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$  in nanoclusters containing 6, 16 and 32 water molecules. Equilibrium and dynamical aspects of the reactive process were investigated. Solvation effects lead to significant enhancements of the computed free energy barriers even in aggregates containing only six water molecules. The equilibrium spatial and orientational correlations describing the changes in solvation structure along the reaction path are also presented. The reactive/product states are characterized by a fully solvated  $\text{Cl}^-$  embedded within the cluster, while the  $\text{ClCH}_3$  remains on the surface; at the transition state, the complex lies at the cluster surface

adopting a linear geometry tangential to the cluster boundary. We have also monitored the time relaxation of the solvation structure as the system evolves from the transition to the stable product state. Our results show that the reaction proceeds by a series of highly coordinated motions involving the different components of the reagent. Finally, estimates for the rate constants are computed and mechanisms for energy relaxations in cluster of different sizes are investigated.

Key words: solvation, supercritical water, dielectric response, nanoclusters, nucleophilic substitution reactions, energy relaxation mechanisms, Molecular Dynamics.

## Indice

<b>I</b>	<b>Introducción</b>	<b>8</b>
<b>II</b>	<b>Dinámica de solvatación del agua supercrítica</b>	<b>15</b>
	A Modelo . . . . .	15
	B Experimentos de No-Equilibrio . . . . .	18
	C Aproximación de la respuesta lineal	30
	D Modos normales instantáneos . . . . .	36
	1 Breve revisión del formalismo . . . . .	36
	2 Espectros MNI para el agua supercrítica . . . . .	37
	3 Espectros de solvatación . . . . .	45
<b>III</b>	<b>Reacciones en nanoagregados</b>	<b>53</b>
	A ¿Por qué nanoagregados?	53
	B Reacciones de sustitución nucleofílica	58
<b>IV</b>	<b>Efectos de la solvatación sobre una reacción <math>S_N2</math> en agregados acuosos</b>	<b>60</b>
	A Modelo . . . . .	61
	B Propiedades de Equilibrio . . . . .	66
	1 Energía libre de activación	66
	2 Estructura de Solvatación . . . . .	72
	C Cálculos dinámicos . . . . .	78
	1 Relajación de la estructura de solvatación . . . . .	78
	2 Constantes de velocidad y relajación energética . . . . .	89
<b>V</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>96</b>



## I. INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que la evolución temporal de cualquier reacción química que es consecuencia de un proceso ionizante - incluyendo por ejemplo, reacciones de transferencia de carga, de fotoionización o de fotodisociación - depende fuertemente de los mecanismos de transferencia y disipación energética originados en el sitio primario de absorción hacia el medio circundante. Los diferentes entornos de solvatación pueden modificar de manera selectiva los diferentes canales a través de los cuales puede evolucionar el sistema. Por otro lado, en procesos que involucran un sustancial reordenamiento de la densidad electrónica de los complejos reaccionantes y que tienen lugar en medios polares, la respuesta dieléctrica dinámica del solvente juega un papel importantísimo, determinando en muchos casos cambios en las velocidades de reacción de varios órdenes de magnitud. El flujo energético entre el sistema reactivo y su entorno normalmente conlleva cambios en las correlaciones espaciales entre las moléculas de soluto y solvente; en medios de baja densidad y alta susceptibilidad estos cambios se traducen en grandes fluctuaciones en el campo de densidad en los alrededores del sitio reactivo. Es dentro de este contexto donde radica el principal interés de este trabajo, en el cual trataremos de acceder a una comprensión microscópica de los efectos derivados del entorno de solvatación sobre procesos reactivos modelo mediante la realización de experiencias de simulación computacional diseñadas a tal efecto.

El solvente que nos ocupará será exclusivamente el agua. Sería extenso y tedioso proporcionar aquí un detalle minucioso de la importancia que cobra el agua como medio *singular* dentro del espectro de solventes tanto polares como no polares. Preferimos en cambio referir al lector interesado en mayores detalles a la clásica compilación de trabajos realizada por Felix Franks. [1] A pesar de que mucho es lo que se conoce sobre solvatación acuosa en condiciones cercanas a la ambiente, la situación permanece aún no totalmente en clara cuando se examina el problema fuera del usual entorno de su punto triple. Nuestro interés en este trabajo estará pues focalizado en el estudio de procesos reactivos que toman lugar en medios acuosos en condiciones **bien diferenciadas** de las normalmente estudiados, *i.e.*  $T = 298 \text{ K}$

y  $P = 1$  atm. En primer lugar consideraremos aspectos de la respuesta dieléctrica de agua supercrítica, para concluir con un estudio de procesos reactivos en nanagregados acusosos.

En años recientes, el estudio de procesos reactivos en medios supercríticos ha sido el foco de una atención creciente debido a sus importantes aplicaciones tecnológicas. Una gran variedad de procesos tales como la extracción selectiva de fluidos y la oxidación de efluentes químicos y sustancias orgánicas peligrosas, han aprovechado las particulares propiedades exhibidas por la mayoría de los solventes convencionales en condiciones cercanas a sus respectivos puntos críticos. [2]- [4] Estos comportamientos *excepcionales* resultan de la combinación de dos ingredientes claves. El primero de ellos es la alta comprensibilidad, o en otras palabras, la capacidad del sistema de modificar largamente su volumen mediante modestas variaciones en la presión. Esta característica es el origen de las profundas modificaciones observadas sobre los parámetros de solubilidad [5] y las propiedades de transporte las cuales conducen a importantes desplazamientos en los equilibrios químicos [6] y a modificaciones en la cinética de procesos reactivos. [7] Más aún, la gran susceptibilidad de estos medios se manifiesta claramente en la inusual magnitud de los volúmenes molares medidos experimentalmente [8] y también explica las fuertes fluctuaciones en los campos de densidad local de solvente entorno de solutos que presentan un fuerte acoplamiento con el medio circundante. [9] El segundo aspecto importante se encuentra relacionado con cambios en la polaridad, reflejados de manera directa en la magnitud de la constante dieléctrica. A modo de ejemplo, la caída de  $\epsilon$  a un valor cercano a 6, para condiciones próximas al punto crítico, transforma al agua en un medio en el cual solutos no polares se vuelven en algunos casos hasta más solubles que especies iónicas.

Por supuesto que uno puede encontrar el origen de muchos de los aspectos arriba mencionados, en modificaciones estructurales de la arquitectura del fluido a nivel microscópico. Volviendo nuevamente al caso específico del agua, los cambios en el comportamiento dieléctrico son normalmente atribuidos a rupturas importantes en la red tridimensional de enlaces puente hidrógeno. Sin embargo, esta aseveración aunque intuitiva, continúa siendo tema de debate debido a algunas discrepancias encontradas en las medidas de las cor-

relaciones espaciales intermoleculares obtenidas mediante diferentes métodos. Por un lado, recientes experimentos de difracción de neutrones [10] y cálculos de dinámica molecular *ab initio* [11] muestran una drástica reducción del primer pico de la función de distribución radial oxígeno-hidrógeno a 573 K, el cual desaparece completamente a 673 K. Por otro, estudios de simulación computacional realizados mediante la implementación de pseudopotenciales efectivos de campo medio parecerían indicar la persistencia de un cierto grado de unión hidrógeno aún en sistemas bajo condiciones supercríticas con densidades hasta diez veces menores que el valor del punto triple. [12]- [17] Aunque no totalmente conclusivo, un análisis reciente de los datos de difracción de neutrones disponibles [18] arroja ciertas dudas sobre el tratamiento de los datos experimentales al mismo tiempo que sugiere que una explicación razonable que da cuenta de parte de estas discrepancias, debería buscarse en ciertas limitaciones de los Hamiltonianos efectivos utilizados en estos estudios de simulación. [19]

En los párrafos precedentes hemos tratado de dejar en claro la importancia de los efectos de solvatación sobre los aspectos de equilibrio y cinéticos de procesos reactivos que tienen lugar en condiciones supercríticas. Centrándonos ahora en el caso específico de soluciones acuosas, los estudios teóricos de solvatación bajo condiciones extremas han sido dirigidos exclusivamente al cómputo de propiedades de equilibrio, básicamente energías libres de solvatación. Por ejemplo, usando la expresión clásica de Born, un modelo de continuo ha sido desarrollado por Wood *et al.* [20] para incorporar los efectos de la electrostricción en el cálculo de potenciales químicos de soluciones acuosas de electrolitos a altas temperaturas. Siguiendo ideas similares, Luo *et al.* [21] idearon un método para explicar la fuerte dependencia de las energías de activación para la hidrólisis de anisol en agua supercrítica con la presión. Por otra parte, experimentos de simulación han sido conducidos para investigar la naturaleza de los potenciales de fuerza media entre pares iónicos, [22] y para calcular las energías libres de activación de una reacción tipo  $S_N2$ . [23]

Sin embargo, el cómputo de energías libres de equilibrio sólo nos permite comprender parte del problema. En reacciones que involucran una considerable redistribución de la densidad electrónica del soluto, la respuesta dinámica del medio juega un papel crucial sobre

la cinética del proceso. [24] Para que el lector comprenda a qué nos referimos, quizás sea útil que imagine un experimento típico en el cual un soluto en su estado electrónico fundamental es llevado de alguna manera a un estado excitado caracterizado por una densidad electrónica bien diferenciada del estado de partida.

Preguntas básicas que trataremos de contestar en este trabajo son, por ejemplo:

1. ¿Cuál es el tiempo requerido por medio circundante para reacomodar su estructura de solvatación frente a los cambios producidos en el acoplamiento soluto-solvente?
2. ¿Cuáles son los mecanismos mediante los cuales se articula dicha relajación?
3. ¿Cuál es la influencia neta de la solvatación sobre las velocidades que caracterizan a los procesos reactivos?

Todas estas preguntas han encontrado respuestas satisfactorias para el caso en que el solvente se encuentre en las condiciones usuales de laboratorio, *i.e.* no muy alejadas su punto triple. [25] Sin embargo, casi nada se sabe de lo que sucede fuera de este ámbito. La evolución de la respuesta del solvente es usualmente determinada en experimentos que registran la dependencia temporal del corrimiento espectral de Stokes para un cromóforo. [28] A modo de ejemplo, en la figura 1 se muestran los resultados de los espectro de emisión resuelto en el tiempo de la cumarina 153 en formamida a 296 K obtenidos por Maroncelli *et al.* [28] El corrimiento hacia el rojo de la posición del pico principal da cuenta de la evolución temporal de la relajación de la formamida. En la figura 2 se presenta una manera alternativa para describir el mismo proceso: en ella se muestran un par de superficies de Born-Oppenheimer para el estado fundamental y excitado (caracterizados por  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ , respectivamente) en función de una coordenada generalizada relevante del solvente. Resulta claro que la variación de la frecuencia de la desexcitación es indicativa de la dinámica de reacomodamiento del solvente.

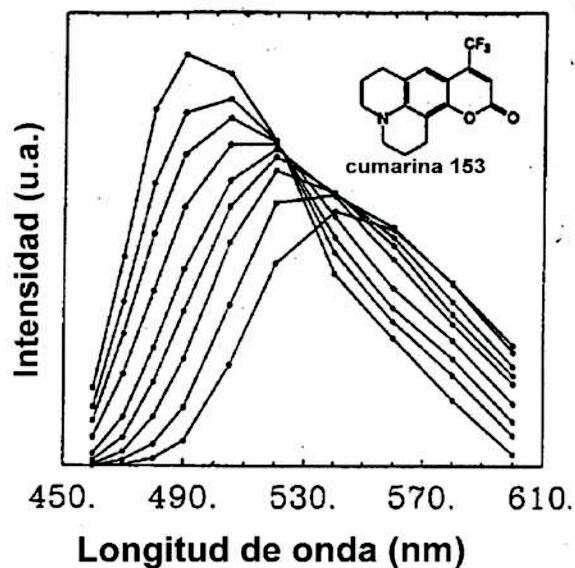


Fig. 1. Espectro de emisión resuelto en el tiempo para la cumarina 153 disuelta en formamida a 296 K. Las diferentes curvas en orden decreciente de intensidad representan tiempos: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1, 2, 5 y 50 ps posteriores a la excitación. Resultados tomados de la Ref. 28

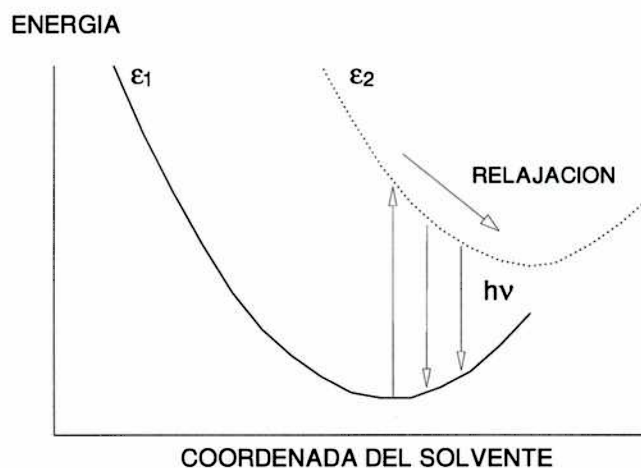


Fig. 2. Esquema del procesos de fluorescencia de relajación descrito a través del corrimiento en la frecuencia de desexcitación  $h\nu$  dependiente del tiempo entre el estado excitado  $\epsilon_1$  y el estado fundamental  $\epsilon_0$ .

Desafortunadamente, las escalas de tiempo involucradas en la relajación de las soluciones acuosas - normalmente estimadas en el orden de algunas decenas de femtosegundos - imponen serias complicaciones a la realización de medidas experimentales directas debido a las limitaciones actualmente existentes en la resolución temporal de los espectrómetros. Bajo estas circunstancias, los experimentos de simulación aparecen tal vez como la única herramienta confiable con poder predictivo. [31]- [44] Tratando de establecer una conexión con experimentos de simulación previos realizados para condiciones ambientes, [32] en la primera parte de este trabajo se examinarán los principales aspectos de la dinámica de solvatación acuosa en medios supercríticos. A fin de poder distinguir los efectos derivados de cambios en la temperatura de los correspondientes a modificaciones de la densidad, han sido considerados tres estados termodinámicos bien diferenciados a lo largo de la isoterma  $T = 645$  K cuyas densidades van desde la correspondiente a condiciones ambiente hasta un valor próximo a la densidad crítica. Modelar un proceso reactivo para un soluto con la complejidad molecular de la cumarina 153, está fuera de las posibilidades actuales de cómputo; sin embargo, mucho es lo que puede comprenderse sobre la respuesta del solvente considerando modelos muchísimo más simples. A tal fin, y como primera aproximación al problema, nos hemos concentrado en la caracterización de la respuesta dinámica de un simple modelo de agua frente un cambio instantáneo de carga sobre un soluto inicialmente neutro. A pesar de su simpleza, creemos que el proceso modelado es capaz de proveernos información físicamente relevante sobre las características de la respuesta del solvente frente a otros procesos más complejos. Siguiendo lo más cerca posible los procedimientos experimentales, hemos realizado simulaciones de no-equilibrio para caracterizar la evolución temporal de la relajación del acoplamiento soluto-solvente. Además, hemos explorado el poder predictivo de teorías de respuesta lineal y de un método recientemente desarrollado basado en una aproximación armónica de la dinámica del solvente.

La densidad crítica del agua - del orden de un tercio del valor normal en condiciones ambientes - provee una idea aproximada del límite inferior de densidades que es posible abordar en experimentos de simulación convencionales. El régimen de vapor diluido, ca-

racterizado por densidades inferiores a  $0.1 \text{ g cm}^{-3}$ , resulta muy difícil de estudiar dada la disparidad existente entre las diferentes longitudes y tiempos que caracterizan al sistema. La necesidad de muestrear todas las fluctuaciones relevantes y el aumento en el volumen del subespacio de las fases térmicamente accesible para el sistema se traducen necesariamente en experiencias de simulación de duración creciente. Sin embargo, veremos más adelante que los resultados obtenidos a densidades similares a la crítica pueden proporcionarnos indicios para predecir cuáles pueden ser las características de muchos procesos reactivos en condiciones de bajísima densidad. Esto nos llevará a considerar otro tipo de escenarios relacionados con procesos reactivos que toman lugar en nanoagregados. Además de representar una primera aproximación a la reactividad química en medios muy diluidos, el estudio nos permitirá descubrir nuevas características de los mecanismos reactivos, ausentes en fases condensadas convencionales, en la mayoría de los casos estrechamente vinculadas con la falta de simetría translacional que estos sistemas presentan. Por otro lado, corroboraremos hallazgos experimentales sobre la enorme influencia de la microsolvatación sobre la cinética de dichos procesos.

La organización de esta tesis doctoral es la siguiente: en el próximo capítulo abordaremos el estudio de la dinámica de solvatación y respuesta dieléctrica de medios acuosos supercríticos. Seguidamente, daremos cuenta de la interrelación que existe entre el estudio de procesos reactivos a muy baja densidad y procesos similares en nanoagregados. El siguiente capítulo estará dedicado a la caracterización de propiedades de equilibrio y dinámicas de una reacción modelo en agregados acuosos conteniendo 6, 16 y 32 moléculas de solvente. Cerraremos este trabajo, presentando las conclusiones más importantes.

## II. DINÁMICA DE SOLVATACIÓN DEL AGUA SUPERCRÍTICA

### A. Modelo

Los sistemas simulados estaban compuestos por un soluto y  $N_w = 124$  moléculas de agua encerrados en una caja cúbica de arista  $L$ . Para las moléculas de solvente, se adoptó el modelo de carga simple puntual (CSP) ( figura 3 ) desarrollado por Berendsen *et al.* [45]. Dicho modelo, considera a la molécula de agua como una conjunto de tres sitios de interacción colocados en las posiciones atómicas, mantenidos a distancias fijas entre sí. A pesar de su simpleza, el modelo CSP reproduce razonablemente bien la mayoría de las propiedades termodinámicas de equilibrio y dinámicas del agua en condiciones cercanas a la ambiente. [45] El potencial de interacción del solvente  $V_s$  fue considerado como suma de contribuciones de a pares del tipo

$$V_s = \sum_{i < j}^{n_s} v(i, j). \quad (1)$$

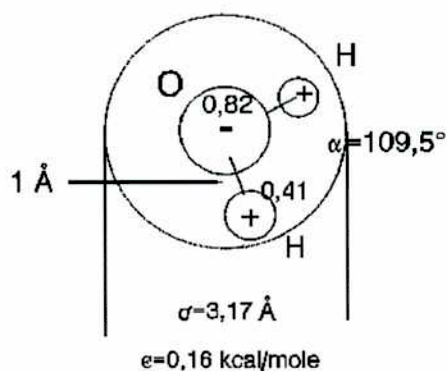


Fig. 3. Modelo de Carga Simple Puntual

La energía potencial  $v(i, j)$  entre dos moléculas  $i$  y  $j$  está compuesta por un término de Lennard-Jones centrado en la posición de los oxígenos y términos coulómicos debidos a la interacción entre cargas parciales ubicadas sobre cada uno de los átomos del agua:



$$v(i, j) = v^{lj}(|\mathbf{r}_i^o - \mathbf{r}_j^o|) + \sum_{\alpha\gamma} v_{\alpha\gamma}^{coul}(|\mathbf{r}_i^\alpha - \mathbf{r}_j^\gamma|), \quad (2)$$

$$v^{lj}(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (3)$$

$$v_{\alpha\gamma}^{coul}(r) = \frac{z_\alpha z_\gamma e^2}{r}; \quad (4)$$

donde  $\mathbf{r}_i^\alpha$  identifica la coordenada del sitio  $\alpha = \text{O, H}$  en la  $i$ -ésima molécula de agua y  $e$  representa la carga del electrón.

Las interacciones soluto-solvente fueron modeladas mediante el siguiente potencial:

$$V_{is} = \sum_{j,\alpha} u_\alpha^{is}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j^\alpha|). \quad (5)$$

donde

$$u_\alpha^{is}(r) = \frac{B_\alpha}{r^{12}} - \frac{C_\alpha}{r^6} + \frac{z_i z_\alpha e^2}{r} \quad (6)$$

En las ecuaciones (5) y (6),  $\mathbf{r}_i$  y  $z_i$  identifican la posición y carga del soluto, respectivamente. Los parámetros de la interacción soluto-solvente fueron tomados del trabajo de Rosky *et al.* [46] y correspondieron al ion  $\text{Cl}^-$ . Para modelar las interacciones en el caso de considerar un soluto neutro - al cual nos referiremos, de aquí en más, como Cl - utilizamos idénticos parámetros de Lennard Jones a los empleados para ion  $\text{Cl}^-$ . En la Tabla I se presentan los detalles de los distintos parámetros de los potenciales utilizados.

Tabla I. Parámetros de diferentes potenciales

(a) Modelo CSP <sup>a</sup>		
	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal/mol)
O-O	3,17	0,156
	O	H
Carga (e)	-0,82	0,41

(b) Interacción soluto-solvente <sup>b</sup>

	$z_i$	$B$ ( $10^3$ kcal $\text{\AA}^{12}/\text{mol}$ )	$C$ ( kcal $\text{\AA}^6/\text{mol}$ )
Cl <sup>-</sup> -O	-1	5765,8	2880,6
Cl <sup>-</sup> -H	-1	13,3	138,2

<sup>a</sup> Ref. [45]. <sup>b</sup> Ref. [46]

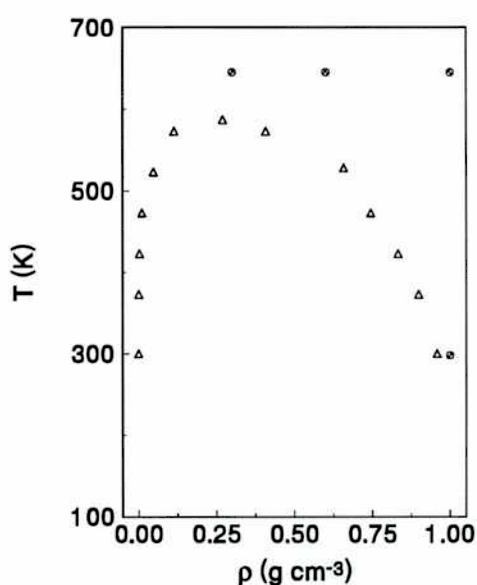


Fig. 4. Diagrama de fases para el agua CSP. Los triángulos representan resultados de experiencias de simulación tomados de la Ref. [48] utilizando el colectivo de Gibbs. Las condiciones simuladas en este trabajo aparecen indicadas con círculos llenos.

Se consideraron dos tipos de experimentos de simulación. En primer lugar, realizamos simulaciones canónicas [47] a lo largo de la isoterma  $T = 645$  K, en las cuales la evolución temporal del sistema fue seguida durante lapsos típicos del orden de 300 ps. La temperatura escogida fue un 10% superior a la temperatura crítica estimada para el agua CSP. [48] El intervalo de densidades explorado se extendió desde el valor usual para condiciones ambiente, *i.e.*  $1 \text{ g cm}^{-3}$ , descendiendo hasta  $0,3 \text{ g cm}^{-3}$ , valor éste también algo superior al correspondiente al punto crítico del modelo,  $\rho_C^{\text{CSP}} \simeq 0,27 \text{ g cm}^{-3}$  (ver figura 4) [48]. Al elegir estas condiciones termodinámicas, excluimos deliberadamente la región del diagrama

de fases cercana al punto crítico del modelo a fin de evitar cualquier singularidad asociada con dicho punto.

También, realizamos experimentos de no equilibrio cuyas configuraciones iniciales fueron generadas a partir de una trayectoria canónica previa y separadas por intervalos de 5 ps; este tiempo se estimó como suficientemente largo como para garantizar la independencia estadística del conjunto de condiciones iniciales. A  $t = 0$ , se eliminó el termostato canónico, se modificó la carga del soluto y se asignaron velocidades a todas las partículas de acuerdo con la distribución de Boltzmann. A partir de este estado inicial de no-equilibrio, se siguió la relajación del solvente por espacios típicos de 2 ps.

En todos los casos, hemos utilizado condiciones periódicas de contorno. El algoritmo de Verlet [49] fue implementado para integrar las ecuaciones de movimiento con pasos de 1 fs. El tratamiento de las fuerzas de vínculo intramoleculares del solvente fue realizado mediante la implementación del algoritmo conocido como SHAKE [50]. Puesto que algunos de los sistemas investigados no fueron eléctricamente neutros, resultó imposible la incorporación explícita de sumas de Ewald [49] para el tratamiento adecuado del largo alcance de los potenciales coulómicos. Como alternativa, todas las interacciones coulómicas fueron llevadas gradualmente a cero en la región definida por el casquete esférico de radios  $\frac{L}{2} - 0,5 \text{ \AA}$  y  $\frac{L}{2}$  mediante un polinomio de cuarto grado, de tal manera que las fuerzas resultantes fueran continuas en todo punto.

## B. Experimentos de No-Equilibrio

Comenzaremos nuestro análisis describiendo la dependencia temporal de la respuesta dieléctrica del agua supercrítica frente a la siguiente reacción de ionización modelo:



Para este proceso, la dinámica de solvatación puede describirse convenientemente en términos de  $S(t)$ , la respuesta normalizada de no equilibrio del solvente,

$$S(t) = \frac{\langle V_c(t) - V_c(\infty) \rangle_{ne}}{\langle V_c(0) - V_c(\infty) \rangle_{ne}} ; \quad (8)$$

donde  $V_c(t)$  es el potencial eléctrico total del solvente generado sobre el soluto a tiempo  $t$  y  $\langle \dots \rangle_{ne}$  representa promedios tomados durante trayectorias de no equilibrio. [51]

Maroncelli *et al.* [32] han estudiado la respuesta  $S(t)$  del agua en condiciones ambientes. De sus experimentos de simulación se desprende una importante conclusión: a pesar de los muchos aspectos estructurales que convierten al agua líquida en condiciones ambientes en un fluido bastante *singular*, su respuesta dinámica no difiere sustancialmente de la que exhiben solventes más *comunes*, carentes de uniones hidrógeno, como por ejemplo, acetonitrilo. [36] En ambos solventes, quizás la característica más relevante de sus respectivas respuestas sea su comportamiento bimodal, puesto de manifiesto en un rápido decaimiento inicial con tiempos característicos del orden unos 100-200 fs, seguido por un régimen mucho más lento, cuya escala de tiempo es del orden de 1-5 ps. Desde un punto de vista cualitativo, las características dinámicas de estos dos regímenes son bien diferenciadas. Durante el período inicial, la dinámica está caracterizada por rotaciones individuales rápidas y de baja amplitud, cuyas velocidades angulares están dictadas por la distribución de velocidades boltzmaniana que las moléculas poseían previamente a la aplicación de la perturbación [39] y con una escasa participación de movimientos traslacionales. Por otro lado, la segunda etapa de la relajación es gobernada por movimientos rotacionales y traslacionales difusivos, los cuales perduran durante lapsos mayores a los requeridos para el decaimiento de las funciones de autocorrelación de velocidades del solvente. Normalmente, esta última parte de la respuesta puede ser razonablemente bien representada por un simple decaimiento exponencial. [32,36]

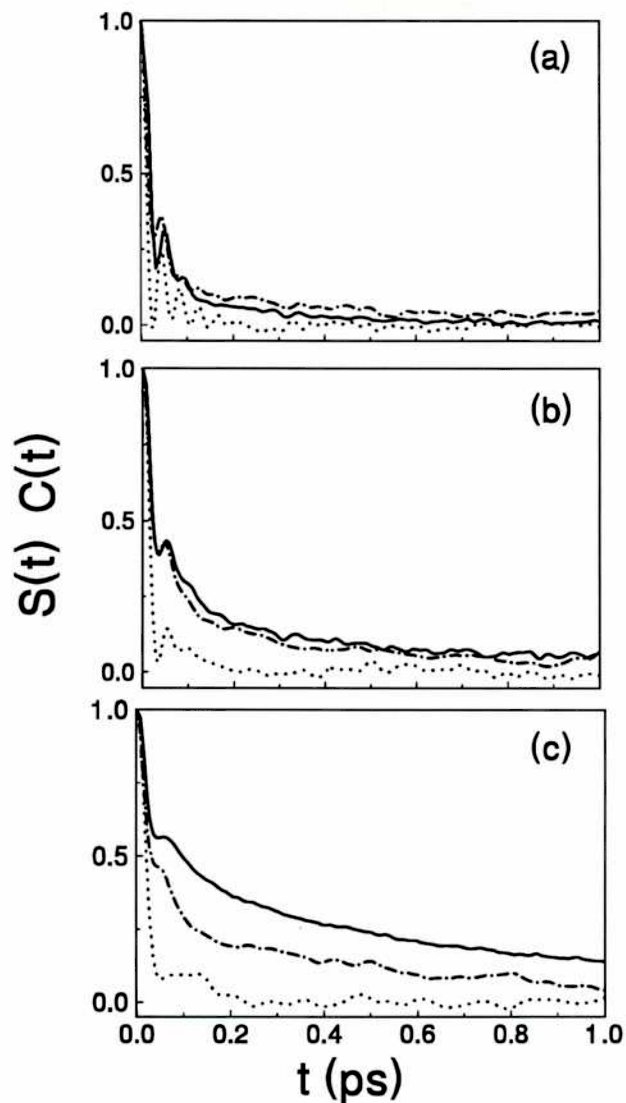


Fig. 5. Respuesta dieléctrica  $S(t)$  (línea continua) para agua CSP supercrítica a  $T = 645$  K a diferentes densidades. Panel superior:  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ; central:  $\rho_w = 0,65 \text{ g cm}^{-3}$  e inferior:  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ . Además, se incluyen las funciones de correlación de equilibrio para el soluto cargado (línea de puntos y segmentos) y neutro (línea de puntos).

En la figura 5 se presentan resultados de  $S(t)$  correspondientes al proceso descrito por la Ec.(7) para tres condiciones supercríticas,  $\rho_w = 1, 0,65$  y  $0,3 \text{ g cm}^{-3}$ . Para establecer una comparación directa con condiciones ambientes, en la figura 6 se muestran idénticos resultados para  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$  y  $T = 298 \text{ K}$ .

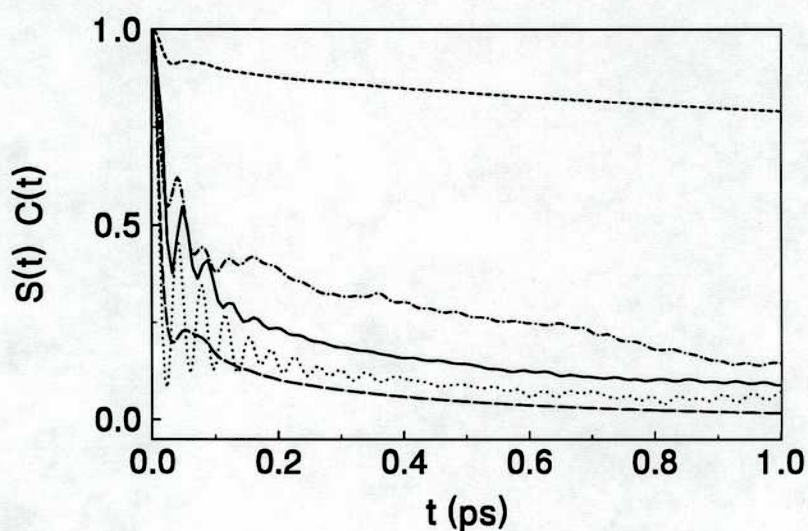


Fig. 6. *Idem* figura 5 para agua CSP para  $T = 298 \text{ K}$  y  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ . También se muestra la función de autocorrelación dipolo-dipolo (línea de segmentos cortos) y las predicciones de  $C(t)$  calculadas a través de la Ec. (18) (línea de segmentos largos).

Las curvas supercríticas de la figura 5 presentan dos aspectos dignos de ser destacados: (i) en todos los casos se mantiene el carácter binodal; (ii) la contribución al régimen inercial de la respuesta del solvente se hace gradualmente menos importante a medida que la densidad disminuye. Consecuentemente, la contribución difusional posterior - prácticamente despreciable a  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$  y  $T = 645 \text{ K}$  - da cuenta de la mayor parte de la relajación del solvente a bajas densidades.

Una primera estimación de las escalas de tiempo que caracterizan la solvatación global puede ser obtenida mediante el cálculo del tiempo de correlación medio,  $\tau_s$ , definido por,

$$\tau_s = \int_0^{\infty} S_v(t) dt \quad . \quad (9)$$



Tabla II. Parámetros de solvatación para el agua

$\rho_w$	T	$\tau_s^a$	$\omega_s^b$	$\omega_i^c$	$(\omega_s/\omega_1)^2$	$\alpha_s^d$	$10^{-2} f_s$	$\omega_s^{MNI}$
$\text{g cm}^{-3}$	K	ps	$\text{ps}^{-1}$	$\text{ps}^{-1}$				$\text{ps}^{-1}$
0,3	645,15	0,57	55,8	$\simeq 34$	2,7	3,06	1,8	54,3
0,65	645,15	0,21	76,8	$\simeq 34$	5,1	5,4	1,5	71,4
1,0	645,15	0,05	100,0	$\simeq 34$	8,7	8,0	1,1	92,4
1,0	298,15	0,41	104,8	$\simeq 23$	20,8	17,4	1,4	111,4

<sup>a</sup> Calculados a partir de la función de correlación  $S(t)$  para  $t < 1.5$  ps; para tiempos mayores se extrapoló asumiendo un decaimiento exponencial. <sup>b</sup> Obtenido a través del ajuste de  $S_v(t)$  mediante una función gaussiana en el intervalo  $t < 50$  fs. <sup>c</sup> Ref. [39]. <sup>d</sup> Calculado mediante la Ec. (17) y valores obtenidos de las referencias [14] y [16] para la constante dieléctrica del agua supercrítica.

Los resultados presentados en la tercera columna de la Tabla II revelan que el proceso de relajación a  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$  y 645 K es al menos un orden de magnitud más rápido que el correspondiente a temperatura ambiente y se hace gradualmente más lento a medida que la densidad disminuye. Para comprender físicamente la razón de las grandes diferencias encontradas en las escalas de tiempo que describen la solvatación, decidimos analizar los detalles microscópicos de la dinámica a lo largo de las distintas etapas del proceso.

Comenzamos por considerar algunos aspectos generales de las correlaciones espaciales de equilibrio entre el soluto - tanto cargado como neutro - y el agua supercrítica.

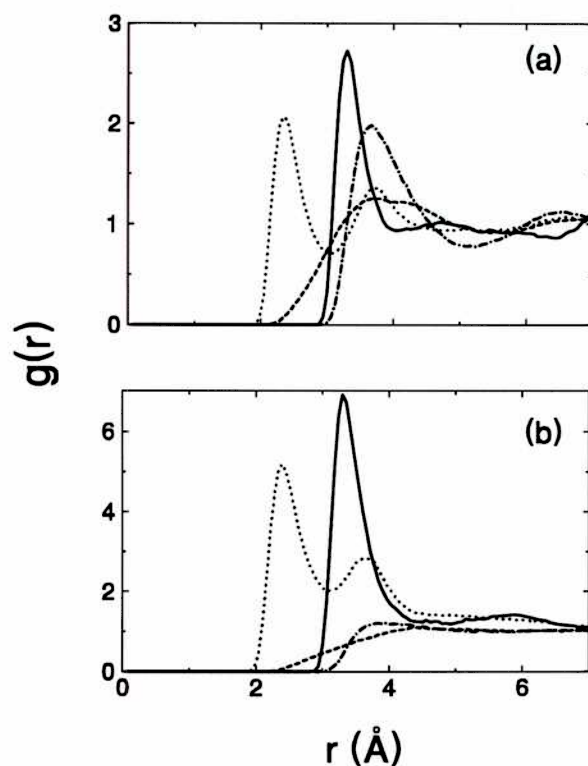


Fig. 7. Funciones de distribución radial soluto-solvente de equilibrio para agua supercrítica a diferentes densidades. Panel superior:  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ; inferior:  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ .  $g_{\text{Cl-O}}$  (línea de segmentos y puntos);  $g_{\text{Cl-H}}$  (línea segmentada);  $g_{\text{Cl-O}}$  (línea continua);  $g_{\text{Cl-H}}$  (línea de puntos).

La figura 7 muestra los resultados para  $g_{\text{Cl-}\gamma}$  ( $\gamma = \text{O}, \text{H}$ ), las funciones de distribución radial soluto-oxígeno y soluto-hidrógeno para la mayor y la menor de las densidades consideradas en este trabajo. Dicha distribución radial tiene la usual definición:

$$\rho_w g_{\text{Cl-}\gamma}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{i=1}^{N_w} \langle \delta(r - |\mathbf{r}_{\text{Cl}} - \mathbf{r}_{\gamma}^i|) \rangle, \quad (10)$$

en donde  $\langle \dots \rangle$  representa promedios estadísticos canónicos y  $\rho_w$ , la densidad macroscópica del solvente. El análisis simultáneo de estos gráficos y de los datos presentados en la Tabla III facilitará la interpretación de los aspectos distintivos de las diferentes estructuras de solvatación.



Tabla III. Parámetros característicos de las funciones de distribución radial soluto-solvente para solutos cargados y neutros

(a)  $g_{\text{Cl}^--\text{O}}, z_i = 0$

$\rho_w$ (g cm <sup>-3</sup> )	$r_{max}$ (Å)	$g_{\text{Cl}^--\text{O}}(r_{max})$	$r_{min}$ (Å)	$N$	$N_1$
0,3	3,85	1,21	5,28	5,0	4,2
0,65	3,84	1,36	5,76	14,0	8,9
1,0	3,66	1,98	5,22	16,6	16,6

(b)  $g_{\text{Cl}^--\text{O}}, z_i = -1$

$\rho_w$ (g cm <sup>-3</sup> )	$r_{max}$ (Å)	$g_{\text{Cl}^--\text{O}}(r_{max})$	$r_{min}$ (Å)	$N$	$N_1$
0,3	3,30	6,92	4,92	9,0	9,5
0,65	3,36	3,82	4,32	8,0	11,3
1,0	3,30	2,73	4,08	7,9	15,4

(c)  $g_{\text{Cl}^--\text{H}}, z_i = 0$

$\rho_w$ (g cm <sup>-3</sup> )	$r_{max}$ (Å)	$g_{\text{Cl}^--\text{H}}(r_{max})$	$N$
0,3	4,40	1,10	<i>a</i>
0,65	4,50	1,14	<i>a</i>
1,0	3,72	1,25	38,6

(d)  $g_{\text{Cl}^--\text{H}}, z_i = -1$

$\rho_w$ (g cm <sup>-3</sup> )	$r_{max}$ (Å)	$g_{\text{Cl}^--\text{H}}(r_{max})$	$N$
0,3	2,40	5,18	5,6
0,65	2,40	2,91	6,5
1,0	2,34	2,06	6,3

<sup>a</sup> Los resultados de las simulaciones presentan demasiado ruido como para poder determinar nítidamente una primera capa de solvatación.

Las correlaciones espaciales solvente-soluto descargado a  $\rho_w = 1$  g cm<sup>-3</sup> y T= 645 K, no

difieren sustancialmente de las computadas para un átomo de gas noble de tamaño similar, por ejemplo Kr, a temperatura ambiente. En particular,  $g_{\text{Cl-O}}(r)$  presenta una primera capa de solvatación localizada en  $r_{\text{max}} = 3,66 \text{ \AA}$  que contiene aproximadamente  $N \simeq 16-17$  moléculas de solvente, extendiéndose hasta la posición del primer mínimo, localizado en  $r_{\text{min}} = 5,22 \text{ \AA}$ . La presencia de un único máximo en  $g_{\text{Cl-H}}(r)$  a una distancia similar a la hallada para el caso de  $g_{\text{Cl-O}}$ , sugiere que las moléculas de agua de la primera capa se orientan de forma tal que sus átomos de hidrógeno se ubican sobre el plano tangente a la esfera de solvatación del soluto con sus respectivos momentos dipolares perpendiculares a la dirección radial Cl-O. La función de distribución radial ion-oxígeno presenta un primer pico algo más elevado y agudo, ligeramente desplazado hacia distancias menores, revelando claramente un aumento en la estructura de solvatación producto de un potencial de interacción soluto-solvente mucho más fuerte. El perfil correspondiente a  $g_{\text{Cl-H}}(r)$  también muestra importantes cambios de los cuales el más notable es el desdoblamiento del primer pico. El primer máximo, ubicado a  $2,3 \text{ \AA}$ , contiene 6,3 átomos y es un nítido reflejo del establecimiento de enlaces puente hidrógeno entre el soluto y el solvente; por otro lado, la posición del segundo pico a  $3,72 \text{ \AA}$  puede justificarse tomando en cuenta la geometría intramolecular del solvente y considerando que el grupo  $\text{Cl}^- - \text{H} - \text{O}$  se encuentra sobre una misma recta.

Los resultados del panel inferior de la figura 7 corresponden a  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ . El fuerte contraste entre las difusas estructuras de  $g_{\text{Cl-O}}$  y  $g_{\text{Cl-H}}$  y la altamente estructurada primera capa de solvatación del ion, es evidente. La considerable magnitud de  $g_{\text{Cl-O}}(r_{\text{max}}) \simeq 6,9$  resulta del marcado incremento de la densidad local de solvente en las proximidades del ion. Este fenómeno de agregación es consecuencia directa de la alta compresibilidad del medio, la cual permite importantes fluctuaciones en la densidad entorno a solutos que interactúen fuertemente con el solvente. [9,13] Es importante señalar que la posición de la primera capa de solvatación,  $r_{\text{max}} = 3,3 \text{ \AA}$  y el número de moléculas contenidas en la misma,  $N = 9,02$ , son comparables a los obtenidos para  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ . La ausencia de cambios significativos sugiere que aún en sistemas supercríticos que exhiben densidades típicas de vapores densos, las interacciones electrostáticas son lo suficientemente fuertes como para llevar a la población

de la primera capa de solvatación a valores cercanos a la saturación, manteniéndose la estructura de enlaces puente hidrógeno soluto-solvente característica de fluidos mucho más densos. Habiendo establecido los principales aspectos de las distribuciones de equilibrio, pasaremos a estudiar la dinámica del proceso.

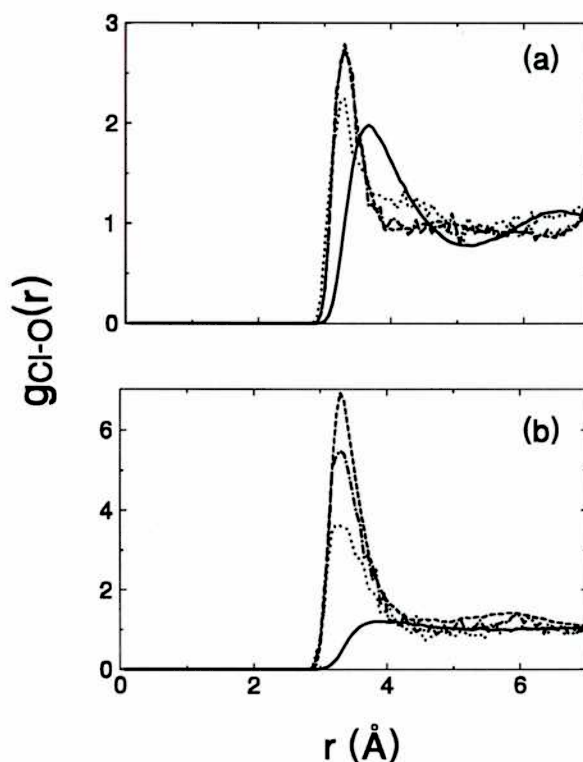


Fig. 8. Transientes de  $g_{Cl-O}$  en agua supercrítica a diferentes densidades. (a)  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $t = 0$  fs (línea continua),  $t = 100$  fs (línea de puntos),  $t = 200$  fs (línea de segmentos y puntos),  $t = \infty$  (línea segmentada). (b)  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $t = 0$  fs (línea continua),  $t = 500$  fs (línea de puntos),  $t = 800$  fs (línea de segmentos y puntos),  $t = \infty$  (línea de segmentos).

En la figura 8 se presentan las relajaciones de las funciones de distribución radial soluto-oxígeno para distintos tiempos posteriores a la perturbación. Los transientes de  $g_{Cl-O}$  correspondientes a  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$  muestran que el completo reacomodamiento de la estructura de solvatación requiere de aproximadamente unos 200 fs, dado que la distribución radial de no-equilibrio calculada a este tiempo es virtualmente idéntica a la obtenida para el ion en

equilibrio. Estos resultados deberían compararse con los mostrados en el panel inferior que corresponden a  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ . Nótese que  $g_{\text{Cl-O}}$  obtenido a  $t = 800 \text{ fs}$  todavía difiere apreciablemente del valor final de equilibrio, *i.e.*  $t \rightarrow \infty$ . Estas observaciones son consistentes con la dependencia encontrada anteriormente entre  $\tau_s$  y la densidad del solvente. Para acceder a una descripción aún más detallada, hemos calculado la relajación de  $N_1(t)$ , la población de solvente contenida en un volumen esférico fijo cuyo límite fue establecido arbitrariamente en la posición del primer mínimo  $r_{\text{min}} = 5,22 \text{ \AA}$  de  $g_{\text{Cl-O}}$  a  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ .

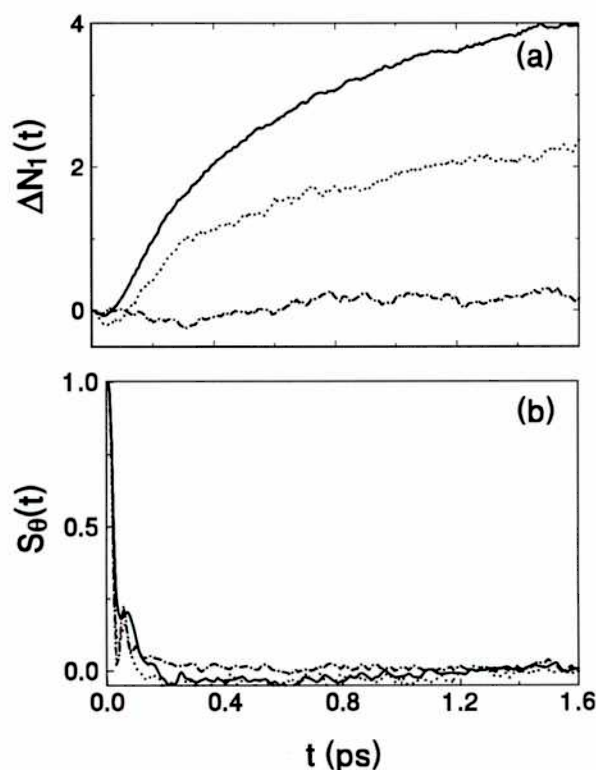


Fig. 9. Variación de la población de no-equilibrio  $\Delta N_1(t)$  (panel superior) y relajación angular,  $S_\theta(t)$ , (panel inferior) para agua supercrítica a diferentes densidades (ver texto).  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$  (línea de puntos y segmentos);  $\rho_w = 0,65 \text{ g cm}^{-3}$  (línea de puntos);  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$  (línea continua).

En la figura 9(a) se muestran los resultados de  $\Delta N_1(t) = N_1(t) - N_1(0)$  para las tres densidades estudiadas. En todos los casos, el repentino cambio en la interacción soluto-solvente

produce una pequeña, aunque clara, reducción en  $\Delta N_1(t)$ . El intervalo temporal durante el cual esto ocurre es muy breve para las dos densidades más bajas -apenas algunas decenas de fs- y algo mayor para  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ , en donde el alto grado de empaquetamiento impide un rápido reacomodamiento del solvente alrededor del ion. Para la densidad más alta,  $N_1(t)$  permanece virtualmente constante y por consiguiente, es razonable descartar cualquier tipo de contribución relevante a  $S(t)$  atribuible a movimientos traslacionales durante los primeros 150 fs, intervalo durante el cual aproximadamente el 90-95% de la relajación total de  $S(t)$  tiene lugar. El comportamiento de  $\Delta N_1(t)$  a densidades bajas es completamente diferente. Obsérvese que las curvas de relajación son notablemente más lentas, con tiempos característicos del orden de algunos picosegundos. Esto puede interpretarse considerando simplemente los tiempos involucrados en el proceso de formación de la primera capa de solvatación del ion, proporcionándonos al mismo tiempo un medio alternativo para comprender el comportamiento de  $S(t)$  a tiempos largos. Como prueba conclusiva de estos argumentos, la figura 10 muestra las similitudes existentes entre los decaimientos logarítmicos a tiempos largos de  $S(t)$  y  $S_N(t)$  definido como

$$S_N(t) = \frac{\langle N_1(t) - N_1(\infty) \rangle_{ne}}{\langle N_1(0) - N_1(\infty) \rangle_{ne}} \quad (11)$$

para  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ , confirmando el carácter difusivo de la segunda parte de la respuesta de solvatación.



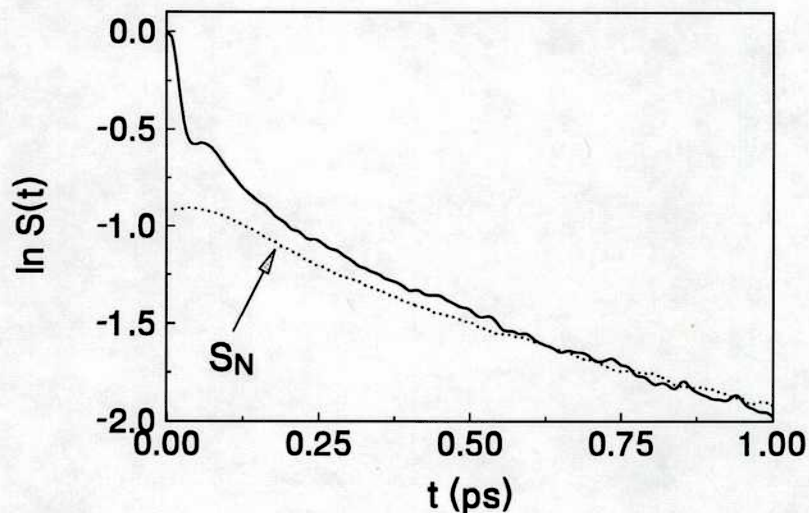


Fig. 10. Logaritmo de la respuesta de solvatación de no-equilibrio para agua supercrítica a  $T = 645$  K y  $\rho_w = 0,3$  g cm $^{-3}$ . También se incluye el logaritmo de la función de correlación normalizada  $S_N(t)$  desplazada en el eje vertical  $-0,92$  para una mejor comparación entre las curvas.

Concluiremos esta sección considerando algunos aspectos de la respuesta rotacional del solvente a través del estudio de  $S_\theta(t)$ , la función de correlación normalizada de no-equilibrio para  $\cos[\theta(t)]$ , definido como:

$$\cos(\theta) = \frac{1}{N_1} \sum_{j=1}^{N_1} \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j^o) \cdot \mu_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j^o| \cdot |\mu_j|}, \quad (12)$$

donde  $\mu_j$  es el momento dipolar de la  $j$ -ésima molécula de agua. Los resultados se muestran en la figura 9. En todos los casos - incluyendo los resultados obtenidos para condiciones ambientes - la relajación de  $\cos[\theta(t)]$  presenta un rápido decaimiento que da cuenta de aproximadamente el 90% de la respuesta total seguido por una serie de oscilaciones de baja amplitud, las cuales son más evidentes cuanto mayor es la densidad considerada. Aunque a primera vista estas curvas son similares, creemos que el mecanismo que determina

la respuesta rotacional no debe ser el mismo en todos los casos. A bajas densidades, el acoplamiento solvente-solvente es bastante débil y por lo tanto la mayor parte del rápido decaimiento inicial podría atribuirse a rotaciones libres, prácticamente independientes entre sí. Por otro lado, a medida que aumenta la densidad del solvente, la dinámica de la respuesta orientacional comienza a ser dominada por libraciones colectivas de muy baja amplitud asociadas con *rotaciones frustradas*. Consecuentemente, la mayor parte de la respuesta rotacional puede alcanzarse en un breve lapso y a un costo energético relativamente bajo, dado que aquélla induce disrupciones mínimas en la estructura original del solvente. Volveremos sobre este punto con otras consideraciones importantes acerca de rotaciones colectivas *versus* individuales en los mecanismos de relajación cuando tratemos el comportamiento de las funciones de correlación de equilibrio que, por razones de claridad en la exposición, preferimos posponer hasta la próxima sección.

### C. Aproximación de la respuesta lineal

El teorema de fluctuación disipación [51] provee una vía alternativa para estudiar la dinámica de relajación del sistema mediante el cálculo de las funciones de correlación de equilibrio. Básicamente, dicho teorema establece que para perturbaciones **suficientemente pequeñas**, la respuesta de no equilibrio  $S(t)$  puede aproximarse como

$$S(t) \simeq C(t) = \frac{\langle \delta V_c(t) \delta V_c(0) \rangle}{\langle (\delta V_c)^2 \rangle}, \quad (13)$$

donde  $\delta V_c(t) = V_c(t) - \langle V_c \rangle$  representa las fluctuaciones de equilibrio del potencial eléctrico sobre el soluto. La fórmula anterior es particularmente importante ya que establece la equivalencia entre el comportamiento temporal de la relajaciones de no-equilibrio y el correspondiente para el decaimiento de la correlaciones entre fluctuaciones espontáneas del sistema. Trabajos previos realizados para agua en condiciones ambientes de presión y temperatura, han mostrado que las predicciones basadas en la teoría de la respuesta lineal describen el comportamiento de  $S(t)$  en forma razonable, aún en aquellos casos en donde el salto en-

ergético del acoplamiento soluto-solvente entre los estados inicial y final, supera largamente el rango de energías accesibles al sistema mediante fluctuaciones térmicas. [32]

Las predicciones de teorías lineales para la solvatación acuosa en condiciones supercríticas se muestran en la figura 5, en donde también hemos incluido resultados correspondientes a  $C(t)$  para solutos cargados y neutros. Las curvas correspondientes a  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$  muestran un razonable acuerdo entre las relajaciones de no equilibrio y las calculadas a partir de la teoría de respuesta lineal, durante todo el proceso. En cuanto a la calidad del ajuste, éste fue similar al encontrado para temperatura ambiente (*c.f.* figura 6), donde  $S(t)$  resultó intermedio entre las dos funciones de correlación de equilibrio. En todos los casos, puede observarse una región intermedia entre los regímenes inercial y difusional caracterizada por rápidas oscilaciones con períodos de aproximadamente 20-25 fs. Estas oscilaciones, las cuales representan un aspecto distintivo de la respuesta dinámica del agua a 298 K, han sido interpretadas como colisiones colectivas con un considerable grado de coordinación entre las diferentes moléculas. [30,32] A medida que nos movemos hacia densidades más bajas, las predicciones basadas en la teoría de la respuesta lineal se vuelven cada vez menos precisas, exceptuando un breve lapso inicial ( ver figuras 5 y 6).

Bajo esta circunstancia, cabe formularse la siguiente pregunta: ¿por qué razón la teoría deja de cumplirse bajo estas condiciones? En principio podría argumentarse que la creación instantánea de una carga  $-e$  en un soluto originalmente neutro representa una perturbación suficientemente importante como para violar la hipótesis básica que sustenta a las teorías lineales. Pero si esto fuese así, uno aún podría preguntarse por qué la teoría funciona razonablemente bien para perturbaciones similares en condiciones de alto empaquetamiento. La consideración de los siguientes argumentos nos ayudará a encontrar una respuesta para este interrogante: siguiendo la línea de razonamiento de Fonseca *et al.*, [34] es de esperar que la teoría de la respuesta lineal sea tanto más adecuada cuanto mayor sea la contribución de la parte inercial a la respuesta total. La razón obedece al hecho de que aquella primera parte depende primordialmente de la distribución de equilibrio que el sistema poseía antes de la perturbación y por lo tanto resulta independiente de su magnitud. Esta es justamente la



situación que se da a densidades altas, en donde el régimen inercial engloba algo más del 80% de la respuesta total; sin embargo, esta contribución disminuye hasta aproximadamente el 60% a  $\rho_w = 0,65 \text{ g cm}^{-3}$ , cayendo al 40% para  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ . En segundo lugar, sería físicamente anti-intuitivo esperar que las fluctuaciones de equilibrio puedan reproducir, aún en forma parcial, las importantes contribuciones de la segunda porción de la respuesta de no equilibrio; mucho más lenta y con un nítido carácter difusivo que refleja la migración del solvente hacia el ion recientemente generado. Esto requeriría fluctuaciones en la densidad del solvente alrededor de solutos descargados similares en magnitud a las halladas en las cercanías de solutos iónicos lo cual resulta, por supuesto, muy poco probable. Consecuentemente, es de esperar que en este rango de densidades, ambas correlaciones de equilibrio presenten un decaimiento mucho más rápido que  $S(t)$  y que las predicciones de las teorías lineales sean válidas durante lapsos progresivamente menores.

En este punto, nos parece importante considerar otro aspecto adicional también conectado con los primeros estadios de la solvatación, períodos durante los cuales los decaimientos de  $C(t)$  y  $S(t)$  son aún comparables. Según hemos mencionado anteriormente, durante los primeros 50-100 fs posteriores a la perturbación del soluto, la dinámica del solvente puede ser descrita como rotaciones libres de las moléculas. Varios experimentos de simulación han mostrado que durante este período la función  $C(t)$  puede ser aproximada razonablemente por una simple expresión gaussiana [28,29] del tipo,

$$C(t) \simeq e^{-\frac{1}{2}\omega_s^2 t^2} \quad , \quad (14)$$

en donde  $\omega_s$ , representa la frecuencia de solvatación y determina el ancho y la curvatura de la respuesta inercial. Mediante argumentos físicos simples, Maroncelli *et al.* [39] han derivado la siguiente relación entre  $\omega_s^2$  y  $\omega_1^2$ , el valor medio del cuadrado de la frecuencia de rotación libre:

$$\omega_s^2 \simeq \alpha_s \omega_1^2 \quad (15)$$

donde

$$\omega_1^2 = \frac{2k_B T}{I_{effect}} \quad (16)$$

En esta ecuación,  $k_B$  es la constante de Boltzmann e  $I_{effect}$  representa el promedio pesado de los momentos de inercia respecto a los diferentes ejes principales de la molécula de solvente. [52] Asumiendo el clásico modelo de Born para la solvatación, Maroncelli *et al.* encontraron que el factor  $\alpha_s$  puede expresarse en término de ciertos parámetros del solvente de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\alpha_s = \frac{4\pi\rho_w\mu^2}{3k_B T} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)^{-1} \quad (17)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del medio. En la sexta columna de la Tabla II se presentan resultados para el cociente  $(\omega_s/\omega_1)^2$ . Los valores de  $\omega_s$  fueron obtenidos ajustando en un intervalo inicial de 50 fs, las curvas correspondientes a  $C(t)$  para el soluto descargado mediante una función gaussiana. Por otro lado, la séptima columna contiene valores de  $\alpha_s$  calculados a partir de la Ec. (17). Tomando en cuenta la simplicidad de las hipótesis que conducen a la Ec. (15) y el amplio rango de temperaturas (incluyendo el caso de temperatura ambiente), densidad y polarización del solvente considerados en este estudio, la calidad del acuerdo entre los dos grupos de resultados es remarcable.

Si los mecanismos de la solvatación presentan un carácter dipolar, uno puede dar aún un paso más y establecer la conexión entre las correlaciones dipolares individuales y la función de correlación de equilibrio  $C(t)$ . Para solventes polares, esta última función puede aproximarse razonablemente bien mediante la siguiente expresión: [39]

$$C(t) \simeq \langle \hat{\mu}(t) \cdot \hat{\mu}(0) \rangle^{\alpha_s}; \quad (18)$$

donde  $\langle \hat{\mu}(t) \cdot \hat{\mu}(0) \rangle$  es la función de autocorrelación de orientaciones dipolares individuales. En este contexto, el exponente  $\alpha_s$  debe interpretarse como una medida de la capacidad del solvente para relajar una parte significativa de su respuesta *via* mecanismos rotacionales individuales. Para solventes polares y altamente estructurados como el agua a 298 K, estos movimientos son normalmente pequeños, dando lugar a un lento decaimiento de  $\langle \hat{\mu}(t) \cdot \hat{\mu}(0) \rangle$ .

La figura 11 presenta resultados de predicciones de  $C(t)$  basados en la expresión dada en la Ec. (18). En primer lugar, queremos resaltar la disparidad encontrada en los perfiles de relajación de  $\langle \hat{\mu}(t) \cdot \hat{\mu}(0) \rangle$  entre los estados supercríticos y el correspondiente a temperatura ambiente, que también se muestra en la figura 6. El rápido decaimiento de las curvas supercríticas revela la pérdida de las fuertes correlaciones orientacionales que caracterizan al agua en condiciones ambiente. Sin embargo, y a pesar de las nítidas diferencias entre las correlaciones orientacionales mostradas en las figuras, las predicciones obtenidas a través de la Ec. (18) mantienen un excelente acuerdo con los resultados de  $C(t)$  obtenidos directamente por nuestras simulaciones, confirmando que los mecanismos de solvatación, aún en condiciones supercríticas, pueden interpretarse sobre la base de rotaciones individuales de moléculas de solvente.

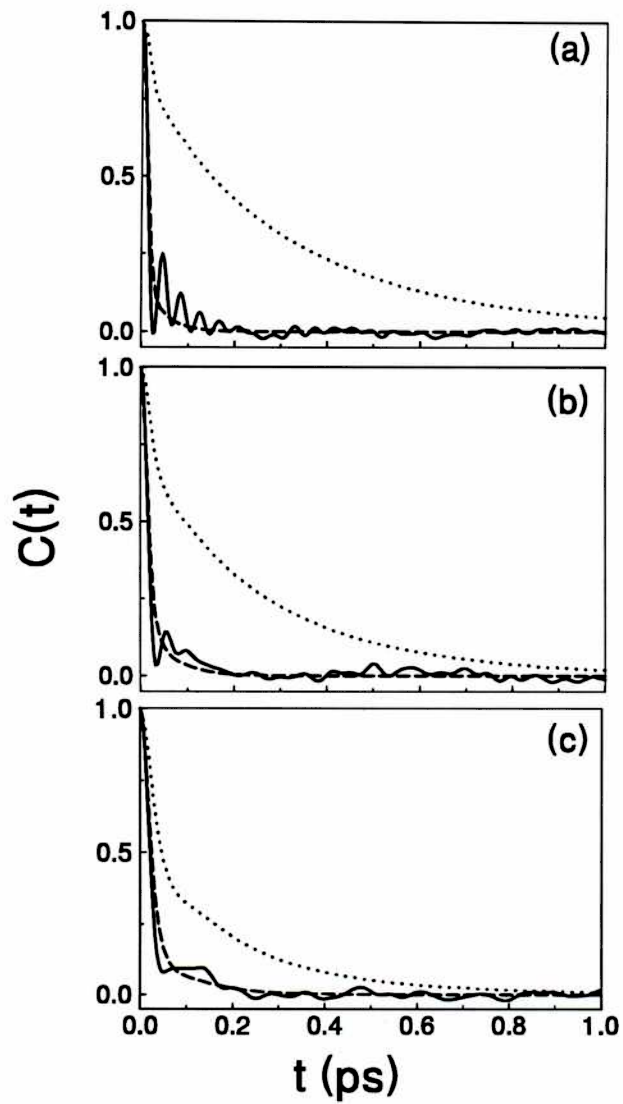


Fig. 11. Funciones de correlación de equilibrio  $C(t)$  para el soluto descargado a diferentes condiciones supercríticas. (a)  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ; (b)  $\rho_w = 0,65 \text{ g cm}^{-3}$ ; (c)  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ . Resultados de la simulación (línea continua); predicciones basadas en la Ec. (18) (línea de segmentos). Se incluyen además las funciones de autocorrelación dipolo-dipolo para el agua pura (línea de puntos)

## D. Modos normales instantáneos

### 1. Breve revisión del formalismo

Recientemente, Stratt y colaboradores [53] han desarrollado un formalismo alternativo para investigar la dinámica de solvatación a tiempos cortos basado en el análisis de los modos normales instantáneos del solvente (MNI). Tomando en cuenta que la respuesta de solvatación es un proceso complejo que envuelve un alto grado de cooperativismo entre distintos grados de libertad del solvente, la idea de concebirlo como suma de contribuciones de modos armónicos desacoplados facilita considerablemente la interpretación física de las características de la dinámica de solvatación. Para mantener la claridad en la exposición, presentaremos aquí una breve descripción de los principales resultados del formalismo. Referencias [53]- [60] proveen una presentación más acabada.

La idea es conceptualmente simple: imagínese una configuración instantánea de un fluido compuesto por  $N_w$  moléculas rígidas, no-lineales y de masa  $M$ . La misma queda totalmente definida a través de las coordenadas  $\{\mathbf{R}_N\}$ ,  $\mathbf{R}_i = x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i$  y  $\psi_i$ , donde  $x_i, y_i$  y  $z_i$  representan las coordenadas cartesianas de los centros de masa mientras que  $\theta_i, \phi_i$  y  $\psi_i$  son los ángulos de Euler medidos en el sistema de referencia del laboratorio para la molécula  $i$ . Para una dada configuración, considérese la expansión de Taylor del potencial total,  $V[\mathbf{R}_N(t)]$ , alrededor del valor correspondiente a  $t = 0$ ,  $V[\mathbf{R}_N(0)]$ . Para tiempos suficientemente cortos pueden descartarse los términos de orden superior al cuadrático; dentro de esta aproximación, la evolución temporal del sistema puede ser descripta mediante un nuevo conjunto de coordenadas generalizadas  $q_\alpha(t; \mathbf{R}_N(t))$ ,  $\alpha = 1, \dots, 6N_w$ , cada una de las cuales representa un modo colectivo del sistema cuya dinámica responde a la de un oscilador armónico de frecuencia  $\omega_\alpha$ . Las frecuencias de los modos normales instantáneos,  $\{\omega_\alpha\}$ , pueden obtenerse como de costumbre, a través de la diagonalización de la matriz hessiana  $\mathbf{D}$  de dimensión  $6N_w \times 6N_w$  cuyos elementos están dados por

$$D_{i\mu, j\nu} = \frac{\partial^2 V}{\partial r_{i\mu} \partial r_{j\nu}}, \quad (19)$$

En esta ecuación, resultó conveniente introducir un nuevo sistema de coordenadas pesadas por sus respectivas masas efectivas  $\{\mathbf{r}_{i\mu}\}$ ,  $\mu = 1, 2, \dots, 6$ , definido por,

$$r_{i\mu} = \{\sqrt{M}x_i, \sqrt{M}y_i, \sqrt{M}z_i, \sqrt{I_x}\xi_{ix}, \sqrt{I_y}\xi_{iy}, \sqrt{I_z}\xi_{iz}\} \quad (20)$$

en donde  $I_j$  representa el momento de inercia a lo largo del eje  $j$ ,  $j = x, y, z$ . La transformación realizada sobre los grados de libertad rotacionales queda expresada por la siguiente ecuación matricial,

$$\begin{pmatrix} \xi_{ix} \\ \xi_{iy} \\ \xi_{iz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \psi_i^0 & \sin \theta_i^0 \sin \psi_i^0 & 0 \\ -\sin \psi_i^0 & \sin \theta_i^0 \cos \psi_i^0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_i^0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \theta_i \\ \phi_i \\ \psi_i \end{pmatrix}. \quad (21)$$

donde  $\theta_i^0$  y  $\psi_i^0$  son los ángulos de Euler de la molécula  $i$  en el instante  $t = 0$  y por ende se consideran como constantes.

## 2. Espectros MNI para el agua supercrítica

Antes de pasar a describir la dinámica de solvatación acuosa a través del análisis de los modos normales instantáneos del sistema, consideraremos brevemente las principales características de los espectros de frecuencias [63] correspondientes para el agua supercrítica,  $D(\omega)$ , definido como

$$D(\omega) = \left\langle \frac{1}{6N_w} \sum_{\alpha=1}^{6N_w} \delta(\omega - \omega_\alpha) \right\rangle. \quad (22)$$

En el caso de sistemas moleculares, es posible descomponer este espectro en contribuciones asociadas con los distintos tipos de movimientos colectivos. Las coordenadas generalizadas introducidas en la Ec. (20) son particularmente apropiadas para construir proyectores traslacionales y rotacionales que, expresados en término de los autovectores de la matriz  $\mathbf{W}$ , resultan: [55]

$$P_\alpha^T = \sum_{j=1}^{N_w} \sum_{\mu=1}^3 (W_{\alpha,j\mu})^2 \quad (23)$$

$$P_\alpha^R = \sum_{j=1}^{N_w} \sum_{\mu=4}^6 (W_{\alpha,j\mu})^2;$$

donde

$$(\mathbf{WUW}^{Tr})_{\alpha\alpha'} = \omega_{\alpha}^2 \delta_{\alpha\alpha'} . \quad (24)$$

Mediante estos proyectores, el espectro total puede ser descompuesto en suma directa de contribuciones traslacionales y rotacionales que pueden calcularse de acuerdo a

$$\begin{aligned} D^T(\omega) &= \left\langle \frac{1}{6N_w} \sum_{\alpha=1}^{6N_w} P_{\alpha}^T \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle \\ D^R(\omega) &= \left\langle \frac{1}{6N_w} \sum_{\alpha=1}^{6N_w} P_{\alpha}^R \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle; \end{aligned} \quad (25)$$

con

$$D(\omega) = D^T(\omega) + D^R(\omega) \quad (26)$$

Las figuras 12 y 13 presentan los gráficos de  $D(\omega)$ ,  $D^T(\omega)$  y  $D^R(\omega)$  para las diferentes condiciones estudiadas. Estos espectros son el resultado de promediar las distribuciones de frecuencias correspondientes a 100 configuraciones generadas a partir de una trayectoria canónica y espaciadas por intervalos de 2 ps. Como es usual, las frecuencias imaginarias se presentan en la porción de frecuencias negativas del espectro.

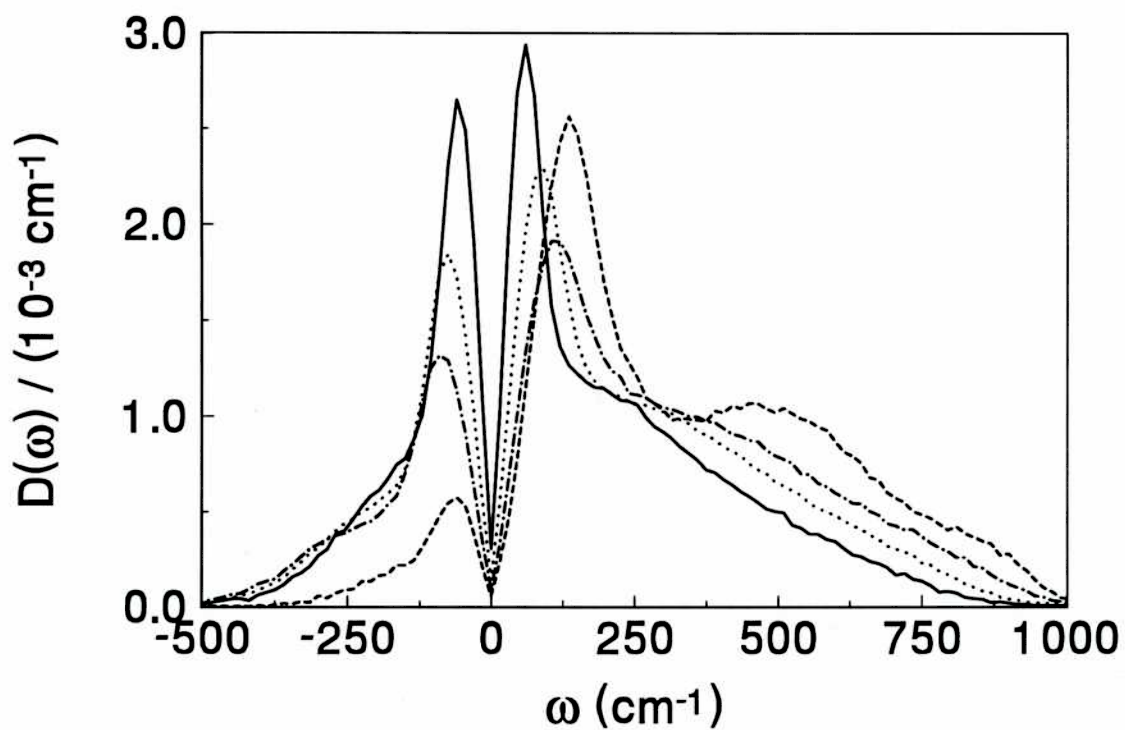


Fig. 12. Espectro de frecuencias de modos normales instantáneos para agua CSP a  $T = 645$  K y diferentes densidades:  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$  (línea de segmentos y puntos),  $\rho_w = 0,6 \text{ g cm}^{-3}$  (línea de puntos) y  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$  (línea continua). También se presenta el espectro para agua CSP a temperatura ambiente (línea de segmentos). En todos los casos, las contribuciones de los modos traslacionales de frecuencia cero han sido sustraídas.



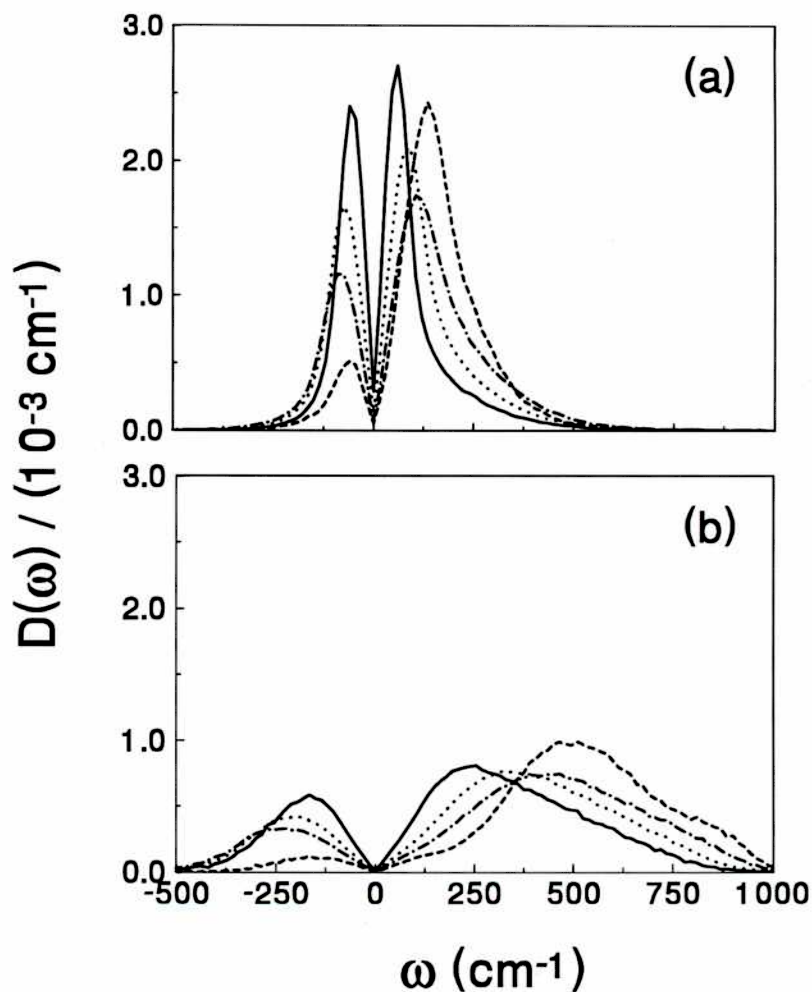


Fig. 13. Contribuciones traslacional (panel superior) y rotacional (panel inferior) al espectro de frecuencias de MNI. Idéntica nomenclatura a la utilizada en la Fig. 12

Para altas densidades, los modos traslacionales prevalecen a frecuencias bajas, es decir  $\omega \leq 250 \text{ cm}^{-1}$ , y en la parte imaginaria del espectro mientras que los modos rotacionales predominan en la región de alta frecuencia. Por otro lado, el aumento en la temperatura a densidad constante produce una reducción en la parte real de los espectros traslacional y rotacional con cambios menores en la posición de los respectivos máximos. Por supuesto, y dado que todos los espectros están normalizados, esto es compensado por cambios en

sentido opuesto en la porción correspondiente a los modos inestables. Por otro lado, una reducción de la densidad a temperatura constante produce una significativa contracción en ambas ramas del espectro: para las frecuencias reales, la contribución de los modos rotacionales de alta frecuencia es cada vez menos importante mientras que el pico traslacional crece considerablemente y se desplaza hacia frecuencias menores. Concomitantemente, el lóbulo imaginario se torna más alto y agudo. La fracción de modos imaginarios muestra un moderado crecimiento desde 0,22 para  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$  hasta 0,33 para  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ .

En este contexto, el modelo dinámico propuesto por Zwanzig [61] puede ser de utilidad para poder interpretar parte de los cambios descriptos. Este modelo, considera al fluido como un conjunto de celdas dentro de las cuales las moléculas oscilan armónicamente alrededor de diferentes mínimos locales. [62] La difusión tiene lugar a través de saltos sobre las diversas barreras de activación del sistema que interrumpen la coherencia de la dinámica armónica. Con esta frecuencia de salto,  $\omega_v$ , uno normalmente puede asociar una constante de velocidad que presenta una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius. [64]. Por otro lado, resulta obvio que una reducción en la densidad del solvente conducirá necesariamente a mayores distancias medias entre partículas y por lo tanto, a curvaturas menos pronunciadas en la superficie de potencial. A medida que la altura de las barreras que separan los distintos pliegues de la superficie decrece, las fluctuaciones térmicas promueven un mayor número de saltos entre los diferentes mínimos locales y por consiguiente, la probabilidad de hallar una molécula en una zona de curvatura negativa aumenta. De esta manera, la conexión entre la fracción de modos inestables y la difusión surge como un resultado bastante intuitivo. Sin embargo, esta misma línea de razonamiento también hace evidente una importante restricción del modelo: aún si uno aceptase como válido a este mecanismo activado para la difusión, la aplicabilidad del modelo para describir cualquier proceso dinámico debería ser cada vez menos justificable a medida que uno considerase densidades menores. En otras palabras, resulta evidente que esta visión armónica de la dinámica seguirá siendo válida sólo para tiempos  $t \ll \omega_v^{-1}$ ; aunque existen formas para estimar  $\omega_v^{-1}$ , será suficiente aquí con notar que estos tiempos característicos deben necesariamente decrecer a medida que la

densidad del sistema disminuye. Puesto en estos términos, el problema consiste entonces en determinar cómo se compara el tiempo característico del proceso que intentamos describir con la dinámica que rige los cambios en las curvaturas instantáneas de la superficie de potencial. Ya hemos visto en la sección anterior que la mayor parte de la respuesta de solvatación para solventes polares se completa luego de un breve período que no supera unas pocas centenas de femtosegundos; por ende, es razonable esperar que el formalismo de MNI mantenga su validez para el estudio de este tipo de procesos extremadamente rápidos.

Aunque los espectros supercríticos de las figuras 12 y 13 muestran claras dependencias con la densidad, también es evidente que las estructuras de baja frecuencia presentan un cierto grado de similitud con la correspondiente a  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$  o, hasta incluso, con resultados de temperatura ambiente. Dadas las obvias diferencias a nivel estructural que presentan estos sistemas, la persistencia de un cierto grado de semejanza en la topografía de las superficies de energía es algo que llama la atención. A fin de poner en relieve este último punto, será útil considerar un caso similar para un fluido mucho menos estructurado que el agua como, por ejemplo, el análisis de los resultados de un reciente estudio de Kalbfleisch *et al.* [65] sobre respuesta de solvatación de argón supercrítico como consecuencia de una transición electrónica del  $\text{CH}_3\text{I}$  a 298 K, es particularmente adecuado. Dejando de lado las diferencias en las temperaturas reducidas que impiden efectuar una comparación directa entre el trabajo de Kalbfleisch y el presente, puede verse que el espectro de MNI del argón muestra dramáticos cambios con la densidad (véase figura 14): mientras que el espectro obtenido para una densidad típica de un líquido,  $\rho\sigma^3 = 0,8$ , exhibe un espectro de frecuencias reales que se extiende hasta aproximadamente  $100\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$ , para  $\rho\sigma^3 = 0,3$  - que corresponde a una fracción de empaquetamiento comparable con la correspondiente a la menor densidad considerada en este trabajo - este colapsa en dos picos extremadamente agudos alrededor de la región de frecuencia zero, no encontrándose estructura alguna más allá de los  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

[65]

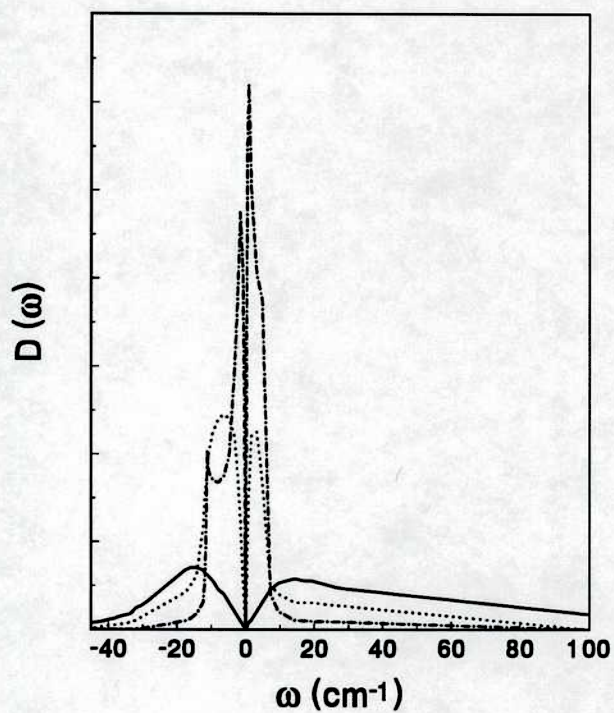


Fig. 14. Espectro de MNI para argon supercrítico a  $T=295$  K.  $\rho\sigma^3 = 0,08$ : línea continua;  $\rho\sigma^3 = 0,3$ : línea de puntos;  $\rho\sigma^3 = 0,8$ : línea de segmentos. Los datos fueron tomados de la Ref. [65]

Basándonos en esta observación, podríamos concluir que el agua supercrítica parece mantener prácticamente intacta la “esencia” de la superficie de potencial correspondiente a condiciones ambientes.



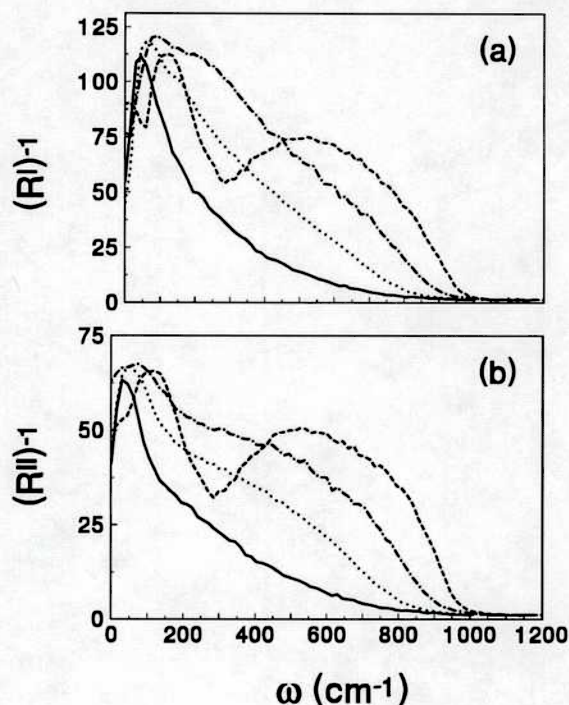


Fig. 15. Inversas de las grado de participación para agua supercrítica. Sólo se consideraron los modos estables.  $(R^I)^{-1}$  (panel superior) y  $(R^{II})^{-1}$  (panel inferior). La nomenclatura es idéntica a la empleada en la Fig. 12

El análisis de los grados de participación, [57]  $R_\alpha^I$  y  $R_\alpha^{II}$ , reafirmará las conclusiones. En particular, hemos calculado

$$R_\alpha^I = \sum_{j\mu} (W_{\alpha,j\mu})^4 \quad (27)$$

$$R_\alpha^{II} = \sum_j \left[ \sum_\mu (W_{\alpha,j\mu})^2 \right]^2 \quad (28)$$

Las inversas de  $R_\alpha^I$  y  $R_\alpha^{II}$  son indicativas del número de grados de libertad y del número de moléculas que contribuyen al  $\alpha$ -ésimo modo, respectivamente. Para entender esto último y como ejemplo, bastará con notar que un modo totalmente deslocalizado (tal el caso del correspondiente a la frecuencia nula) está caracterizado por un autovector de la forma

$$W_\alpha = \frac{1}{(6N_w)^{1/2}} (1, 1, 1, \dots, 1, 1) \quad (29)$$

dando lugar a valores de  $(R_\alpha^I)^{-1}$  y  $(R_\alpha^{II})^{-1}$  iguales a  $6N_w$  y  $N_w$ , respectivamente. Por otro lado, un modo localizado en los tres grados de libertad traslacionales de la primera molécula, está descrito mediante un autovector de la forma

$$W_\alpha = \frac{1}{3^{1/2}} (1, 1, 1, 0, 0, 0, \dots, 0), \quad (30)$$

lo cual lleva a valores de  $(R_\alpha^I)^{-1}$  y  $(R_\alpha^{II})^{-1}$  iguales a 3 y 1, respectivamente.

Los grados de participación para la porción de modos estables del espectro se muestran en la Fig. 15; debe tenerse en cuenta que estos resultados, aunque normalizados por sus correspondientes densidades de estados, son sin embargo, dependientes del tamaño del sistema. Las curvas para  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$  y  $T = 645 \text{ K}$  muestran un alto grado de colectividad en la mayor parte de los desplazamientos armónicos, a excepción de la rama de altas frecuencias. Para obtener una idea aproximada del grado de deslocalización de la dinámica, hemos calculado la fracción de modos en los que participan a lo sumo un cuarto del número total de moléculas. Integrando  $D(\omega)$  entre la frecuencia umbral para la cual  $(R^{II})^{-1} < 30 \simeq N_w/4$  ( $\omega_u > 720 \text{ cm}^{-1}$ ) e infinito encontramos que sólo el 4% de los modos satisfacen esta condición. Este resultado se acerca bastante al obtenido para temperatura ambiente, donde el porcentaje es algo menor al 2% y la frecuencia umbral se desplazada a  $\omega_u = 850 \text{ cm}^{-1}$ . La pérdida gradual de correlación en los movimientos colectivos armónicos a medida que disminuye la densidad queda claramente reflejada en un cálculo similar efectuado esta vez para  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ ; en este caso, el porcentaje de modos que incluye menos de 30 moléculas asciende al 25%.

### 3. Espectros de solvatación

La descripción dinámica del sistema a través de sus modos normales instantáneos puede extenderse en forma natural al estudio del comportamiento dinámico de cualquier observable físico que pueda ser expresado como función analítica de las coordenadas [56]. Para establecer un punto de contacto con los resultados de secciones anteriores, nos concentraremos

en describir el comportamiento de  $C(t)$  para el caso del soluto descargado. Comenzaremos pues por realizar un desarrollo de Taylor de  $V_c$  hasta primer orden en las coordenadas generalizadas  $\{q_\alpha\}$ ,

$$V_c(t) = V_c(0) + \sum_{\alpha} \frac{\partial V_c}{\partial q_{\alpha}} q_{\alpha}(t) + \dots \quad (31)$$

En este punto, será conveniente definir la función de correlación de velocidades de solvatación  $G(t)$ , de acuerdo con la siguiente expresión:

$$G(t) = \langle \dot{V}_c(t) \dot{V}_c(0) \rangle = - \langle (\delta V_c)^2 \rangle d^2 C(t) / dt^2 \quad ; \quad (32)$$

a partir de  $G(t)$ , puede obtenerse  $C(t)$  mediante la siguiente integración directa:

$$C(t) = 1 - \langle (\delta V_c)^2 \rangle^{-1} \int_0^t (t - \tau) G(\tau) d\tau. \quad (33)$$

De idéntica manera a lo hecho en la Ec. (31), uno puede obtener el desarrollo de Taylor de  $\dot{V}_c(t)$  a partir de:

$$\dot{V}_c(t) = \sum_{\alpha} \frac{\partial V_c}{\partial q_{\alpha}} v_{\alpha}(t) + \dots \quad (34)$$

donde

$$v_{\alpha}(t) = \dot{q}_{\alpha}(t) = v_{\alpha}(0) \cos \omega_{\alpha} t + (f_{\alpha} / \omega_{\alpha}) \sin \omega_{\alpha} t \quad ; \quad (35)$$

en la ecuación anterior,  $f_{\alpha}$  representa la fuerza asociada con el modo  $\alpha$  definida por:

$$f_{\alpha} = (\mathbf{W}(\mathbf{R}_0) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{R}_0))_{\alpha} = - \sum_{j\mu} W_{\alpha,j\mu}(\mathbf{R}_0) \frac{\partial V_c}{\partial r_{j\mu}} \quad . \quad (36)$$

En particular,

$$\dot{V}_c(0) = \sum_{\alpha} \frac{\partial V_c}{\partial q_{\alpha}} v_{\alpha}(0) + \dots \quad (37)$$

Tomando en cuenta la independencia estadística de las velocidades generalizadas en el equilibrio:

$$\langle v_{\alpha}(0) v_{\beta}(0) \rangle = k_B T \delta_{\alpha\beta} \quad , \quad (38)$$

resulta directo que

$$G(t) = G^{(1)}(t) + G^{(2)}(t) + \dots \quad (39)$$

donde

$$G^{(1)} = k_B T \left\langle \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial V_c}{\partial q_{\alpha}} \right)^2 \cos \omega_{\alpha} t \right\rangle \quad (40)$$

constituye la aproximación lineal de  $G(t)$ . Reemplazando la Ec. (39) en la Ec. (33), resulta que

$$C(t) = C^{(1)}(t) + C^{(2)}(t) + \dots \quad (41)$$

en donde

$$\begin{aligned} C^{(1)}(t) &= 1 - \frac{k_B T}{\langle (\delta V_c)^2 \rangle_{z_i=0}} \left\langle \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial V_c}{\partial q_{\alpha}} \right)^2 (1 - \cos \omega_{\alpha} t) / \omega_{\alpha}^2 \right\rangle \\ &= 1 - \frac{k_B T}{\langle (\delta V_c)^2 \rangle_{z_i=0}} \int D_s(\omega) \frac{1 - \cos(\omega t)}{\omega^2} d\omega . \end{aligned} \quad (42)$$

En la última expresión hemos introducido el espectro de solvatación  $D_s(\omega)$  definido por,

$$D_s(\omega) = \left\langle \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial V_c}{\partial q_{\alpha}} \right)^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle_{z_i=0} \quad (43)$$

y en las ecuaciones (42) y (43),  $\langle \dots \rangle_{z_i=0}$  representa promedios calculados para el soluto neutro. Operando en forma similar a como hicimos con el espectro total de frecuencias, resulta posible descomponer  $D_s(\omega)$  en contribuciones traslacional, rotacional y rotacional-traslacional, de acuerdo con las siguientes ecuaciones [58,59]

$$D_s(\omega) = D_s^T(\omega) + D_s^R(\omega) + D_s^C(\omega) \quad (44)$$

donde

$$D_s^T(\omega) = \left\langle \sum_{\alpha=1}^{6N_w} (S_{\alpha}^T)^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle_{z_i=0} \quad (45)$$

$$D_s^R(\omega) = \left\langle \sum_{\alpha=1}^{6N_w} (S_{\alpha}^R)^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle_{z_i=0} \quad (46)$$

$$D_s^C(\omega) = 2 \left\langle \sum_{\alpha=1}^{6N_w} S_{\alpha}^T S_{\alpha}^R \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \right\rangle_{z_i=0} \quad (47)$$



y

$$S_{\alpha}^T = \sum_j \sum_{\mu=1,3} \frac{\partial V_c}{\partial r_{j\mu}} \frac{\partial r_{j\mu}}{\partial q_{\alpha}} \quad (48)$$

$$S_{\alpha}^R = \sum_j \sum_{\mu=4,6} \frac{\partial V_c}{\partial r_{j\mu}} \frac{\partial r_{j\mu}}{\partial q_{\alpha}} \quad (49)$$

Los espectros de solvatación correspondientes a dos de las condiciones supercríticas se presentan en la Fig. 16.

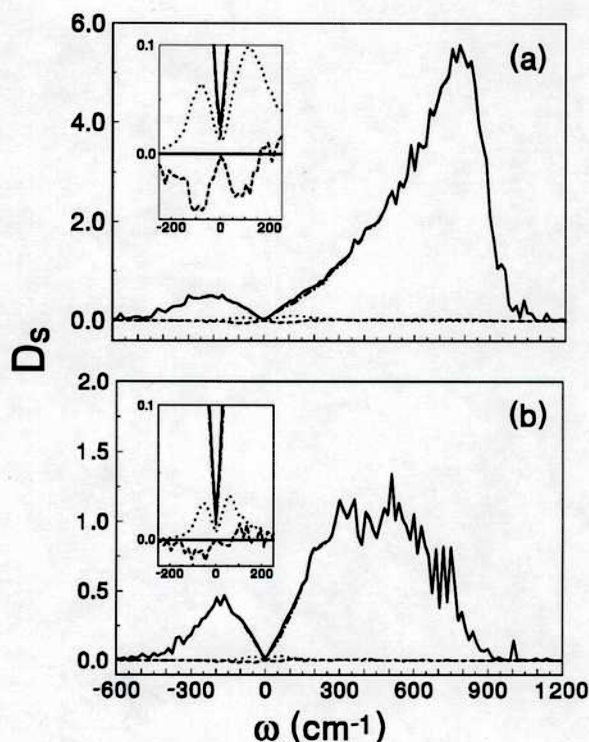


Fig. 16. Contribuciones al espectro total de solvatación para dos condiciones supercríticas: (a)  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ; (b)  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ .  $D_s$  (línea sólida);  $D_s^T$  (línea de puntos);  $D_s^R$  (línea de segmentos y puntos);  $D_s^C$  (línea de segmentos).

El primer aspecto saliente de estos resultados es que las diferencias entre  $D_s(\omega)$  y  $D_s^R(\omega)$  son prácticamente imperceptibles dentro de la escala de las figuras, lo que indicaría que casi la totalidad de los modos de solvatación presentan un marcado carácter rotacional. Sin embargo, la distribución de los modos no es idéntica: a densidades típicas de líquidos,

la respuesta de solvatación se encuentra claramente concentrada en la porción de altas frecuencias del espectro ( $\omega > 600 \text{ cm}^{-1}$ ), mientras que a bajas densidades se observa un perfil mucho más extendido.

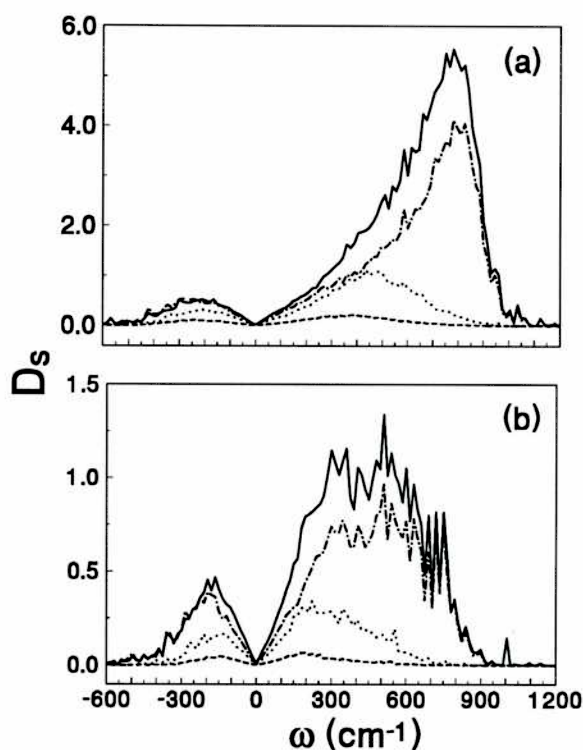


Fig. 17. Contribuciones a  $D_s^R$  correspondientes a rotaciones alrededor de los diferentes ejes principales del agua (ver texto).  $D_s^R$  (línea continua); eje  $x$  (línea de puntos); eje  $y$  (línea de segmentos); eje  $z$  (línea de segmentos y puntos). Por razones de claridad, los términos cruzados no son mostrados.

Por otro lado, la subsecuente descomposición de  $D_s^R(\omega)$  en las respectivas contribuciones correspondientes a rotaciones alrededor de los tres ejes principales del agua presentada en la Fig. 17, nos muestra que el mayor aporte a  $D_s^R(\omega)$  proviene de rotaciones alrededor del eje  $y$  (el cual es paralelo al eje H-H), mientras que la proyección de la componente correspondiente al eje  $z$ , coincidente con el momento dipolar de la molécula, es virtualmente nula. La simple consideración de la magnitud del momento de inercia  $I_y$ , que para el agua es de 2 a 3 veces

menor que los otros dos, provee una explicación razonable de la predominancia de este modo rotacional. Por otra parte, la ausencia de contribuciones debidas a rotaciones alrededor del eje  $z$  aparece como un resultado bastante esperable dado que, dentro de la aproximación dipolar, estas rotaciones no tienen efecto alguno sobre el acoplamiento coulombico soluto-solvente.

La comparación de las áreas de los espectros nos brinda una idea cuantitativa sobre la eficiencia relativa de los mecanismos de solvatación rotacionales respecto de los traslacionales. En la Tabla II se muestran los valores correspondientes a  $f_s$  definido según la siguiente expresión,

$$f_s = \frac{\int D_s^R(\omega) d\omega}{\int D_s^T(\omega) d\omega} \quad (50)$$

Las áreas de los espectros rotacionales supercríticos son 100 a 200 veces más grandes que las traslacionales; la magnitud de estos cocientes debe compararse con el resultado encontrado para la solvatación de un soluto diatómico en acetonitrilo [58], el cual es dos órdenes de magnitud menor,  $f_s \simeq 3$ . El hecho de que la respuesta de solvatación del agua sea gobernada casi exclusivamente por rotaciones surge como consecuencia de un resultado mucho más general que es consecuencia de las características del acoplamiento soluto-solvente  $V_c$ . Valiéndose de argumentos de simetría y análisis dimensional simple, Ladanyi y Stratt [59] han demostrado que para el caso de solvatación dipolar se cumple la siguiente relación para  $f_s$ ,

$$f_s \propto \frac{M \langle r \rangle^2}{I} \quad (51)$$

donde  $I$  representa el momento de inercia efectivo de la molécula y  $\langle r \rangle$  es la longitud característica de la interacción intermolecular, normalmente aproximada por  $\langle r \rangle \simeq \rho_w^{-1/3}$ . Utilizando la Ec. (51), para la solvatación acuosa se obtiene  $f_s \simeq 200-600$ . Como aspecto saliente, obsérvese que las contribuciones relativas a la respuesta de solvatación obtenidas a través de los  $f_s$ , no sólo satisfacen la dependencia predicha con la densidad sino que además son comparables en orden de magnitud a los estimados mediante la Ec. (51).

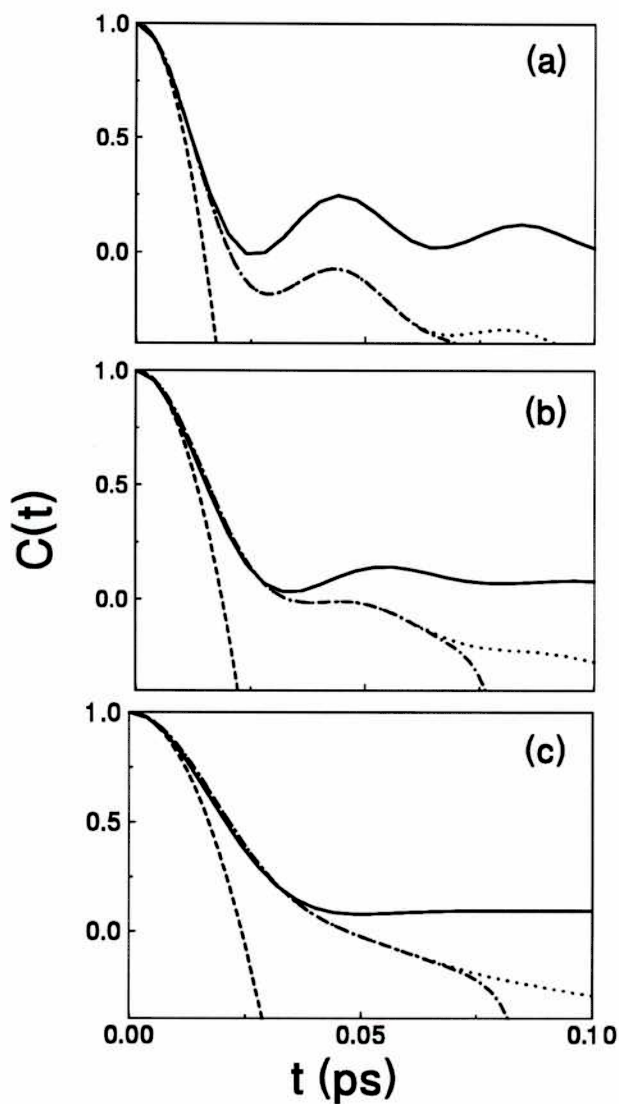


Fig. 18. Funciones de correlación de equilibrio para la contribución culómbica del acoplamiento soluto-solvente para tres condiciones supercríticas diferentes: (a)  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ; (b)  $\rho_w = 0,65 \text{ g cm}^{-3}$  y (c)  $\rho_w = 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ . Resultados de la simulación (línea continua); calculadas a partir los modos normales instantáneos del sistema (línea de segmentos y puntos); calculadas dentro de la aproximación de MNI sin tomar en cuenta las frecuencias imaginarias (línea de puntos); aproximación gaussiana, se emplearon  $\omega_s$  de la Tabla II (línea de segmentos).

Para concluir, en la figura 18, se presentan los  $C(t)$  obtenidos mediante la ecuación (42). La inclusión del espectro total en los cálculos de las funciones de correlación conduce a una

divergencia exponencial a los 60 fs debido a la presencia de contribuciones correspondientes a las frecuencias imaginarias. De todas formas, esta divergencia no representa un problema serio, puesto que las predicciones de  $C(t)$  derivadas de MNI muestran buen acuerdo con los resultados de la dinámica molecular durante los primeros 25-40 fs. Aunque en principio este intervalo puede parecer extremadamente breve, obsérvese que en todos los casos, es suficiente para dar cuenta de más del 85% de la relajación total de  $C(t)$ .

Como prueba final de la consistencia de nuestros resultados, en la última columna de la Tabla II presentamos valores para la frecuencia de solvatación calculados tomando el límite  $t \rightarrow 0$  de la segunda derivada de la ecuación (42),

$$\omega_s^{MNI} = \frac{k_B T}{\langle (\delta V_s)^2 \rangle_{z_i=0}} \int D_s(\omega) d\omega . \quad (52)$$

Dado que el formalismo de MNI conduce a un desarrollo en serie de  $C(t)$  que es exacto hasta el término de orden  $t^4$ , [56] el acuerdo entre  $\omega_s^{MNI}$  y los valores obtenidos mediante el ajuste gaussiano del resultado de nuestras simulaciones de  $C(t)$ , representa una clara confirmación de la calidad de nuestros cálculos.

### III. REACCIONES EN NANOAGREGADOS

#### A. ¿Por qué nanoagregados?

Como hemos visto, la reducción de la densidad de un solvente polar con las características del agua, conduce a cambios sustanciales en el comportamiento dinámico de su respuesta dieléctrica. En primera instancia, uno estaría tentado a proseguir el estudio presentado en el capítulo anterior ampliando el rango de densidades e incursionar así en el régimen normalmente conocido como de vapor diluido; estamos hablando de densidades menores que  $\frac{1}{10}\rho_t$ , donde  $\rho_t$  es la densidad del punto triple del agua. Sin embargo, son bien sabidas las limitaciones que presentan los métodos de simulación convencionales para el correcto muestreo de todas las fluctuaciones relevantes bajo estas condiciones debido sobre todo, al amplio espectro de tiempos y longitudes características que presentan estos sistemas. Esto se traduce en experiencias de simulación de duración prohibitiva para los medios de cómputo actuales. Recientemente, han aparecido algunos métodos alternativos aproximados para tratar este tipo de sistemas aunque su implementación dentro del presente contexto resulta todavía no completamente justificada. [66]

No obstante, los resultados anteriores pueden proporcionarnos algunas claves útiles para poder construir una imagen física realista de cuál podría ser el comportamiento del solvente en condiciones de bajísima densidad. Comenzaremos por considerar el espectro de fluctuaciones de densidad del solvente alrededor de un soluto iónico: hemos visto que, a medida que la densidad **global** disminuye, la densidad **local** media del solvente dada por la función  $\rho_w g_{Cl-O}(r)$  para  $r \simeq \sigma$ , puede diferir considerablemente de su valor límite a largas distancias, *i.e.*  $\langle \rho_w(\mathbf{r}) \rangle = \rho_w$ . Nuevamente, teorías lineales predicen que:

$$\rho_w g_{Cl-O}(r) \simeq \rho_w - \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (53)$$

en donde  $\phi(r)$  representa al acoplamiento soluto solvente en unidades de  $k_B T$ ;\*  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

---

\*La ecuación (53) puede ser extendida al régimen dinámico de manera directa; así, uno podría



representa la susceptibilidad de solvente puro, definida a partir de la siguiente derivada funcional:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\delta \langle \rho_w(\mathbf{r}) \rangle}{\delta \phi(\mathbf{r}')} = \langle \delta \rho_w(\mathbf{r}) \delta \rho_w(\mathbf{r}') \rangle \quad (54)$$

y  $\rho_w(\mathbf{r})$  representa la densidad local del solvente en el punto  $\mathbf{r}$ , definida usualmente como

$$\rho_w(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (55)$$

La ecuación 53 muestra claramente la relación que existe entre la densidad local del solvente alrededor del soluto y su susceptibilidad; cuánto mayor sea ésta, mayores serán las fluctuaciones locales de la densidad que puedan tomar lugar. Consecuentemente, es razonable pensar que la presencia de solutos cargados en vapores inducirá fuertes inhomogeneidades en el campo de densidades, involucrando a un cierto número de moléculas de solvente que se **agregarán** a su alrededor. Por supuesto que el número de moléculas involucradas fluctuará con el tiempo y existirá un equilibrio dinámico mediante el cual algunas moléculas abandonarán los agregados para ser reemplazadas por otras que se irán incorporando. Sin embargo es razonable pensar que existirá una población promedio cuyo valor dependerá de la naturaleza del acoplamiento soluto-solvente, la temperatura y la densidad total.

El escenario previamente descrito nos lleva naturalmente a pensar que, en medios de bajísima densidad, uno podría retener la esencia de los efectos del medio, considerando sólo aquéllos generados por las primeras capas de solvatación, descartando así las contribuciones de las moléculas no comprometidas de manera especial con el soluto.

---

estimar la evolución temporal de  $\rho_w(\mathbf{r}, t)$  frente a un acoplamiento dependiente del tiempo  $\phi(\mathbf{r}, t)$  como método alternativo para estudiar el salto de carga estudiado en secciones previas; en este caso  $\phi(\mathbf{r}, t)$  debería ser modelada como una función escalón en el tiempo. La respuesta dinámica en este caso está determinada por la función de van Hove definida por  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t' - t) = \langle \delta \rho_w(\mathbf{r}, t) \delta \rho_w(\mathbf{r}', t') \rangle$ .

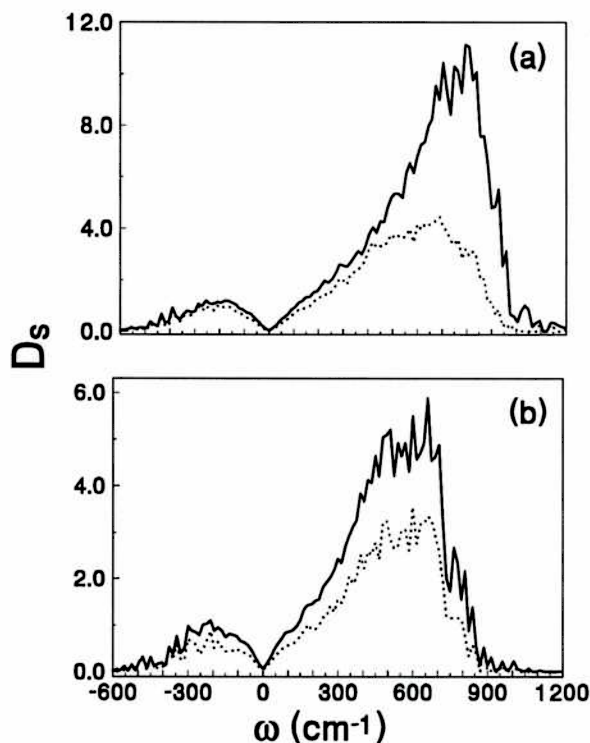


Fig. 19. Contribuciones a  $D_s$  correspondientes a la primera capa de solvatación para dos densidades supercríticas. Panel superior  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ , inferior  $\rho_w = 0.3 \text{ g cm}^{-3}$ . Resultados para la primera capa (línea de puntos), total (línea continua).

Para fundamentar aún más estos argumentos, en la figura 19 presentamos resultados para la contribución de la primera capa de solvatación al espectro total  $D_s(\omega)$ , para las dos densidades supercríticas extremas consideradas en el capítulo anterior. Es evidente que a medida que la densidad disminuye, la contribución de la primera capa representa el aporte mayoritario a la respuesta de solvatación total. Lo dicho nos conduce a establecer una relación entre procesos reactivos que ocurren en vapores muy diluïdos y procesos similares que toman lugar en **nano-agregados** generados, por ejemplo, en un aparato de haces moleculares, como una posible vía de acercamiento para abordar el estudio de reactividad química en medios polares de muy baja densidad.

Establecer una relación de este tipo no es un proceso directo ya que ambos sistemas



tienen diferencias evidentes. En primer lugar, la temperatura es un factor importantísimo a tener en cuenta. Normalmente, los experimentos de haces moleculares, generan agregados moleculares con temperaturas cercanas a los 100-200 K. Sin embargo aún a  $T = 200$  K, los agregados acuosos conteniendo menos de 100 partículas son líquidos, es decir, exhiben una considerable intra-difusión. Por otro lado, la agregación alrededor de solutos iónicos en vapores muy diluidos es un proceso dinámico que involucra intercambio de solvente de manera casi continua con el resto del fluido; con todo, es de esperar que dicho intercambio se torne cada vez menos frecuente a medida que la densidad global del medio disminuya. Es entonces que, manteniendo estas consideraciones en mente, hemos decidido abordar en la segunda parte de este trabajo un nuevo tipo de experimentos de simulación tratando de modelar procesos reactivos en agregados acuosos líquidos conteniendo un puñado de moléculas en todos los casos inferior a la centena, como método alternativo para conocer a grandes rasgos que sucedería en regímenes de muy baja densidad.

Mucho es lo que conoce actualmente sobre procesos reactivos en nano-agregados; [67]- [69] se trata de sistemas conformados por un número pequeño de moléculas - en el orden de unas pocas decenas - con dimensiones lineales típicas del orden de los nanómetros. Por poseer una fracción apreciable de sus constituyentes en la superficie se trata de sistemas inhomogéneos; esta característica es una de las diferencias esenciales que los distinguen de las fases condensadas convencionales. En realidad podría decirse que estos agregados constituyen verdaderos estados *intermedios* y que de su estudio, es posible acceder a información sobre la transición gradual que existe entre lo que se conoce comúnmente como sistemas de moléculas aisladas y estados correspondientes a fases condensadas. Estrictamente hablando y desde el punto de vista termodinámico, estos agregados representan estructuras **metaestables**. Resulta evidente que un agregado formado por unas pocas moléculas dentro de un volumen macroscópico necesariamente minimizará su energía libre mediante la evaporación de todos sus constituyentes. Sin embargo resulta posible, mediante distintas técnicas experimentales, generar agregados que mantengan su integridad durante un tiempo lo suficientemente largo como para poder considerarlos verdaderos estados de *equilibrio*, a partir de los cuales es

posible extraer información termodinámica con significado físico relevante.

El estudio de procesos reactivos en agregados ha recibido últimamente un considerable interés tanto desde el punto de vista experimental como teórico. El caso específico de reacciones que se desarrollan en agregados acuosos es particularmente importante dentro de la química ambiental. [70]- [72] Dentro de un contexto más general, el tema presenta muchos puntos en común con una gran variedad de procesos reactivos que ocurren en microentornos líquidos tales como poros, canales, micelas y membranas biológicas; donde la pérdida de simetría traslacional y la presencia de fuerzas superficiales no despreciables inducen modificaciones sobre los mecanismos reactivos normalmente observados en fase condensada. La mayor parte de la investigación teórica en esta área consiste en experimentos de Dinámica Molecular, los cuales han demostrado ser un excelente medio para revelar los detalles microscópicos de los mecanismos de reacción en sistemas confinados. La lista de trabajos realizados en este campo comprende el estudio de una extensa variedad de procesos reactivos tales como, efectos dinámicos de la *jaula* de solvente sobre reacciones de fotodisociación, [73] procesos de transferencia de protones, [74] disociación de ácidos en agregados apróticos, [75] dinámica de estados excitados en clusters de gases noble, [76] estados electrónicos en agregados iónicos, [77] desplazamientos espectrales de cromóforos, [78] etc.

Para dar una continuidad a los resultados presentados en el capítulo anterior, nuestro primer objetivo fue estudiar procesos ionizantes tales como el mostrado en la Ec. (7) en nanoagregados acuosos. Desgraciadamente, hemos verificado que **no** es posible solvatar solutos neutros, tales como el Cl previamente descrito, en este tipo de agregados. En todos los casos, luego de unos pocos picosegundos, las fluctuaciones térmicas son suficientes como para promover la evaporación del soluto dentro del ámbito de temperaturas en el cual agregados acuosos conteniendo hasta cien moléculas son líquidos. Frente a esta limitación, decidimos estudiar un proceso reactivo alternativo en el cual el soluto permaneciera solvatado por tiempos suficientemente largos como para obtener información físicamente representativa.

## B. Reacciones de sustitución nucleofílica

Fue así entonces que optamos por estudiar el siguiente proceso reactivo modelo:



en agregados acuosos de diferente tamaño. Los motivos de nuestra elección fueron múltiples: (i) en primer lugar, se trata de una reacción cuya superficie de energía potencial se encuentra suficientemente bien caracterizada mediante pseudopotenciales que fueron ajustados a partir de cálculos cuánticos *ab initio*. De esta manera, tratamos de soslayar los inconvenientes asociados con la incorporación explícita de fluctuaciones cuánticas en el complejo reaccionante, manteniendo nuestros cálculos dentro de un límite de complejidad razonable; (ii) como en el caso anterior, el proceso reactivo involucra cambios considerables de la estructura electrónica del complejo a lo largo del proceso reactivo. De allí entonces el interés de estudiarlo en micro-entornos polares para entender el papel jugado por dichos entornos sobre los mecanismos reactivos; (iii) otro factor importante lo constituye el hecho de que existen una serie de trabajos previos que han estudiado procesos similares en vacío y medios acuosos a temperaturas ambiente y supercrítica; (iv) por último y muy especialmente, hemos tomado en cuenta el hecho de que las constantes de velocidad medidas en fase gaseosa y condensada para reacciones  $\text{S}_{\text{N}}2$  que involucran un intercambio de halógenos del tipo



difieren típicamente en veinte órdenes de magnitud; esto tal vez sea uno de los ejemplos más claros de la notable influencia del solvente sobre la cinética de procesos reactivos en fases condensadas. Sin embargo, este espectacular cambio no se restringe únicamente a transiciones entre los límites mencionados anteriormente, Bohme y colaboradores [79] han encontrado diferencias cercanas a tres órdenes de magnitud en constantes de velocidad para este tipo de reacciones en presencia de no más de tres moléculas de agua. Estos remarcables efectos producidos por sólo un puñado de moléculas de solvente fue determinante para que

decidiésemos estudiar aspectos de equilibrio y dinámicos de esta reacción en nanoagregados acuosos cuyos resultados presentaremos en lo que resta del presente trabajo.

#### IV. EFECTOS DE LA SOLVATACIÓN SOBRE UNA REACCIÓN $S_N2$ EN AGREGADOS ACUOSOS

En los últimos veinte años, una gran cantidad de trabajos de investigación fueron dedicados al estudio de la reacción dada por la Ec. (56) lo cual revela el interés que aún persiste en acceder al entendimiento de los mecanismos por los cuales estas reacciones básicas proceden en una amplia variedad de entornos. [80] Los cálculos *ab initio* han sido particularmente útiles en la caracterización de las superficies de potencial de fase gaseosa como así también en la determinación de las estructuras de los mínimos energéticos y del estado de transición. [81]- [88] Aunque algunos estudios han incorporado explícitamente unas pocas moléculas de solvente [84,85] en la determinación de las constantes de velocidad, [83]- [85] el costo computacional de este tipo de cálculos es considerable, aún para pequeños agregados. El enfoque usual de los estudios efectuados en fase condensada es totalmente diferente; en éstos, el mayor énfasis es puesto en comprender el rol del solvente. [23], [89]- [93] Nuestro enfoque en este trabajo seguirá un espíritu similar, puesto que la principal atención será puesta en el estudio del efecto de las fluctuaciones térmicas espontáneas de microentornos acuosos de distintos tamaños sobre los aspectos de equilibrio y dinámicos del proceso.

Actualmente, las principales características que describen la reacción mostrada en la ecuación (56) están bien establecidas. La elección natural de la coordenada de reacción  $\xi$  que describe el pasaje desde reactivos hasta productos es el modo asimétrico definido por:

$$\xi = r_1 - r_2 \quad (58)$$

donde  $r_1$  y  $r_2$  son las distancias entre el carbono y los dos átomos de cloro del complejo  $[\text{Cl}-\text{CH}_3-\text{Cl}]^-$ . La superficie de potencial correspondiente a fase gaseosa presenta dos pozos de potencial simétricos separados por una barrera localizada en el estado de transición  $\xi^\ddagger$  correspondiente a  $\xi = 0$ ; los dos mínimos laterales corresponden a las configuraciones ion-dipolo. La solvatación en medios polares introduce importantes modificaciones en el perfil de energías libres observado en vacío. Estos pueden ser interpretados a través de

argumentos físicos bastante simples. Primeramente, desaparecen los dos mínimos laterales, lo cual puede entenderse si se considera que la energía de estabilización del complejo ion-dipolo es largamente excedida por el costo energético de la desolvatación del ion  $\text{Cl}^-$ . Por otro lado, la barrera de activación presenta un notable incremento, lo que refleja una solvatación menos eficiente del soluto en el estado de transición, el cual presenta una distribución de cargas simétrica y mucho más deslocalizada que en los estados de reactivo/producto. En este trabajo se considerarán las principales características del procesos reactivos cuando éste toma lugar en agregados que contienen no más de 50 moléculas de agua. Creemos que es en este rango de tamaños, en donde se manifestarán de forma más evidente los efectos del confinamiento espacial, dado que las dimensiones de los agregados son comparables a las distancias características involucradas en el proceso reactivo.

### A. Modelo

Los experimentos de simulación en esta segunda etapa del trabajo fueron realizados en sistemas conformados por agregados acuosos conteniendo  $n_w = 6, 16$  y  $32$  moléculas de solvente y el complejo  $[\text{Cl}-\text{CH}_3-\text{Cl}]^-$ . Para el agua, se utilizó el modelo de carga puntual simple, idéntico al empleado en la primera parte [*c.f.* Ecs. (2)-(4)]. Las interacciones intramoleculares del soluto fueron modeladas mediante una superficie de potencial del tipo London-Earing-Polanyi-Sato (LEPS) diseñada por Bergsma *et al.* [90] En este modelo, el grupo metilo es considerado como un único sitio de interacción; por consiguiente, el complejo  $[\text{Cl}-\text{CH}_3-\text{Cl}]^-$  es representado por tres sitios de interacción que interactúan mediante el siguiente potencial,

$$\Theta^{LEPS}(r_1, r_2, r_3) = Q_1 + Q_2 + Q_3 - (J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 - J_1J_2 - J_2J_3 - J_3J_1)^{1/2}, \quad (59)$$

donde  $r_1$  y  $r_2$  son las distancias entre el grupo metilo y cada uno de los átomos de cloro y  $r_3$  representa la distancia entre cloros. Las funciones  $Q_i$  y  $J_i$  son combinaciones lineales de potenciales de tipo "Morse" y "anti-Morse",

$$Q_i(r_i) = \frac{{}^1E_i + {}^3E_i}{2} \quad (60)$$

$$J_i(r_i) = \frac{{}^1E_i - {}^3E_i}{2}, \quad (61)$$

donde

$${}^1E_i(r_i) = {}^1D_i \left[ 1 - e^{-\beta_i(r_i - r_i^0)} \right]^2 - {}^1D_i \quad (62)$$

y

$${}^3E_i(r_i) = {}^3D_i \left[ 1 + e^{-\beta_i(r_i - r_i^0)} \right]^2 - {}^3D_i. \quad (63)$$

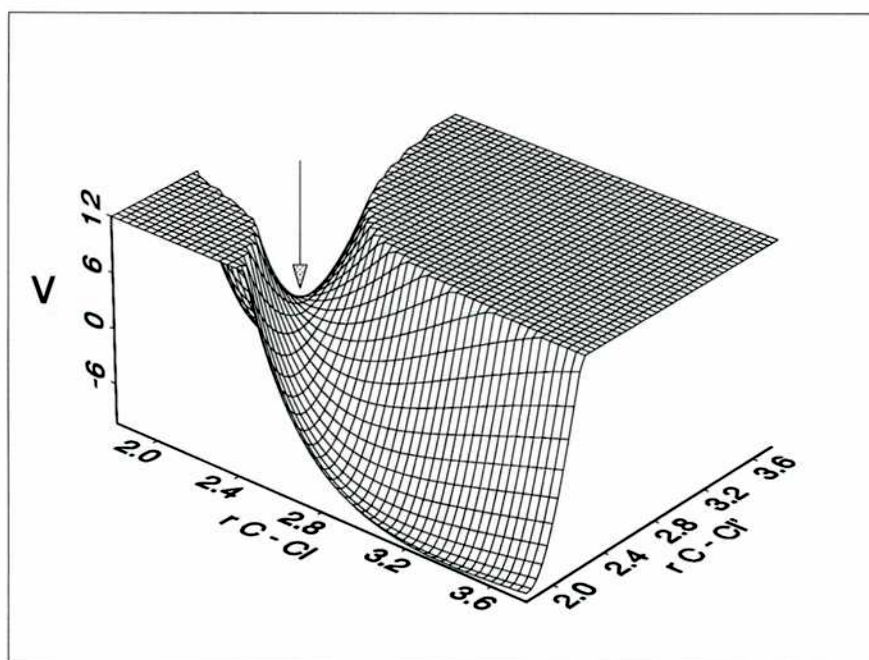


Fig. 20. Superficie de potencial LEPS para el complejo  $[\text{Cl}-\text{CH}_3-\text{Cl}]^-$  restringido a la geometría lineal. La línea continúa indica el camino de mínima energía y la flecha señala la posición del estado de transición. Las distancias se expresan en Å y las energías en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ; energías mayores a  $12 \text{ kcal mol}^{-1}$  no se presentan.

Los parámetros del potencial de LEPS fueron ajustados para reproducir la frecuencia vibracional del modo normal asimétrico del complejo  $\omega_a^{\text{CH}_3\text{Cl}} = 21,97 \text{ ps}^{-1}$ . La barrera de activación resultante para el camino de mínima energía entre productos y reactivos medida desde el estado ion-dipolo es  $\Delta E^{\text{LEPS}} = 13,9 \text{ kcal/mol}$ , mientras que la curvatura en el estado de transición es igual a  $\omega^{\text{LEPS}} = 13,82 \text{ ps}^{-1}$ .

La figura 20 presenta una imagen tridimensional del potencial de LEPS para estados restringidos a geometrías lineales. Tomando en cuenta nuestra definición para la coordenada de reacción, el estado de transición se encuentra caracterizado por  $r_1 = r_2$ , *i.e.*  $\xi = 0$ . La trayectoria de mínima energía sobre la superficie de LEPS se encuentra conformada por los mínimos de las múltiples curvas definidas por la condición  $\xi = \alpha$ , donde  $\alpha$  es arbitrario. Dos estados son particularmente importantes: el de transición localizado en  $r_1 = r_2 = 2,38 \text{ \AA}$ , y el correspondiente al complejo ion-dipolo caracterizado por una longitud de enlace CH<sub>3</sub>-Cl de  $1,83 \text{ \AA}$  y una distancia CH<sub>3</sub>-Cl<sup>-</sup> de  $3,27 \text{ \AA}$ , lo cual corresponde a  $\xi = 1,44 \text{ \AA}$ . Estos dos puntos representan a su vez el máximo y mínimo, respectivamente, del camino de mínima energía que une reactivos con productos.

Las interacciones soluto-solvente también fueron modeladas siguiendo la aproximación propuesta por Bergsma *et al.*. La energía potencial se consideró como suma de interacciones de a pares compuestas por un término (6-12) Lennard-Jones más otro coulombico:

$$V_{ss} = \sum_{i,\alpha} \sum_{\gamma} u_{\alpha\gamma}^{ss}(|\mathbf{r}_i^\alpha - \mathbf{r}^\gamma|), \quad (64)$$

con

$$u_{\alpha\gamma}^{ss}(r) = \frac{A_{\alpha\gamma}}{r^{12}} - \frac{B_{\alpha\gamma}}{r^6} + \frac{z_\alpha z_\gamma e^2}{r}. \quad (65)$$

En las ecuaciones (64) y (65),  $\mathbf{r}^\gamma$  y  $z_\gamma$  identifican la posición y carga del sitio del soluto  $\gamma = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{Cl}'$ , respectivamente. Un aspecto importante del modelo de Bergsma es el hecho de que incorpora explícitamente cambios en la densidad electrónica de los reactivos a medida que la reacción procede, ya que las cargas parciales del soluto  $z_\gamma$  dependen del valor instantáneo de la coordenada de reacción  $\xi$ . En esta etapa del trabajo no se han considerado efectos de



polarización sobre el solvente cuyas cargas parciales permanecieron constantes. Aunque esta caricatura del reacondicionamiento electrónico parecería algo simplificada, creemos que es suficiente para retener la esencia de los factores que determinan la dinámica que intentaremos describir.

Tabla IV. Parámetros de diferentes potenciales

(a) Potencial LEPS [Cl-CH <sub>3</sub> -Cl] <sup>a</sup>			
<sup>1</sup> r <sub>1,2</sub> <sup>0</sup> (Å)	<sup>1</sup> r <sub>3</sub> <sup>0</sup> (Å)	<sup>3</sup> r <sub>1,2</sub> <sup>0</sup> (Å)	<sup>3</sup> r <sub>3</sub> <sup>0</sup> (Å)
1,776382	2,094857	1,785014	2,186060
<sup>1</sup> β <sub>1,2</sub> (Å <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> β <sub>3</sub> (Å <sup>-1</sup> )	<sup>3</sup> β <sub>1,2</sub> (Å <sup>-1</sup> )	<sup>3</sup> β <sub>3</sub> (Å <sup>-1</sup> )
0,929968	0,432955	4,822681	1,016811
<sup>1</sup> D <sub>1,2</sub> (kcal/mol)	<sup>1</sup> D <sub>3</sub> (kcal/mol)	<sup>3</sup> D <sub>1,2</sub> (kcal/mol)	<sup>3</sup> D <sub>3</sub> (kcal/mol)
234,524674	64,925971	220,244820	284,999867
(b) Soluto-solvente <sup>b</sup>			
	A (10 <sup>6</sup> kcal Å <sup>12</sup> /mol)		B (10 <sup>3</sup> kcal Å <sup>6</sup> /mol)
Cl-O	4,7665		1,5662
CH <sub>3</sub> -O	2,0809		1,1802

<sup>a</sup> Ref. [45]. <sup>b</sup> Ref. [90]

En la Tabla IV se presenta información sobre los parámetros del potencial intramolecular en el soluto y los correspondientes para la interacción soluto-solvente. La dependencia de las cargas parciales del soluto con la coordenada de reacción responde a las siguientes expresiones: [90].

$$q_i(x) = \alpha_i f_1(x) + \beta_i f_2(x) + \gamma_i \quad (66)$$

en donde

$$x = r_{ab}^2 - r_{bc}^2 \quad (67)$$

$$f_1(x) = \tan^{-1}(\delta_1 x) \quad (68)$$

$$f_2(x) = \frac{1}{\delta_2 x^2 + 1} \quad (69)$$

La Tabla V muestra los parámetros involucrados en las ecuaciones que determinan la evolución de las cargas parciales del soluto. Las constantes  $\delta_1$  y  $\delta_2$  fueron fijadas en  $0,75 \text{ \AA}^{-2}$  y  $0,25 \text{ \AA}^{-4}$ , respectivamente.

Tabla V. Parámetros que determinan la evolución de las cargas parciales del complejo

	$\alpha_i$	$\beta_i$ (kcal $\text{\AA}/\text{mol})^{1/2}$	$\gamma_i$
Cl	-4,368	1,125	-11,364
CH <sub>3</sub>	0,000	-2,251	4,502
Cl	4,368	1,125	-11,364

Los experimentos de dinámica molecular consistieron en corridas microcanónicas de 2-5 ns precedidas por un período de termalización de alrededor de 100 ps realizado mediante dinámica canónica. [47] A través de este procedimiento la temperatura media de los agregados pudo ajustarse a 175 K con fluctuaciones del orden de  $\pm 20$  K dependiendo de

sus tamaños. A esta temperatura, estos sistemas presentan características estructurales y dinámicas típicas de un líquido y no se verifica evaporación. La longitud del paso de simulación se ajustó a 0,5 fs. Cuando fue necesario comparar resultados de nanoagregados con los correspondientes a fases condensadas, se efectuaron experimentos canónicos [47] utilizando sistemas compuestos por  $n_w = 125$  una densidad de  $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$  y  $T = 298 \text{ K}$ .

## B. Propiedades de Equilibrio

### 1. Energía libre de activación

El cálculo de barreras de energías libres cuyas magnitudes exceden largamente el tamaño de las fluctuaciones térmicas espontáneas mediante simulación computacional usualmente requiere la implementación de algún procedimiento de muestreo sesgado utilizando un colectivo *no-boltzmanniano*. En nuestro caso, hemos recurrido a una combinación de técnicas de Dinámica Molecular y el método conocido como *Umbrella Sampling* desarrollado por Valleau y Torrie. [94] En pocas palabras, el método consiste en utilizar un Hamiltoniano modificado que favorece la visita del sistema a regiones del espacio de las fases que serían *raramente exploradas* en el curso de una trayectoria *térmica* normal; los promedios estadísticos obtenidos son posteriormente corregidos para eliminar el sesgo impuesto por el Hamiltoniano modificado. Se realizaron seis series de experimentos; en la  $i$ -ésima serie, el Hamiltoniano modificado fue diseñado de manera tal que los estados visitados por el sistema se correspondiesen con valores de la coordenada de reacción cercanos a un dado valor prefijado  $\xi_0^i$ . En principio, la elección del sesgo es arbitraria; en nuestro caso, el Hamiltoniano modificado incluyó, además de los términos descritos en la sección previa, una contribución adicional consistente de un potencial armónico  $V_i^{ses}$  del tipo.

$$V_i^{ses} = \frac{k_i}{2}(\xi - \xi_0^i)^2, \quad (70)$$

donde los valores de  $\xi_0^i$  fueron fijados en  $\xi_0^i=0,0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$  y  $1,5 \text{ \AA}$ . Los valores de las constantes armónicas  $k_i$  fueron ajustados para obtener un solapamiento considerable entre

las distribuciones de probabilidades correspondientes a series vecinas. Para tener una idea del orden de magnitud de las fuerzas armónicas empleadas, las constantes  $k_i$  variaron desde 40 kcal/mol Å<sup>-2</sup> para los  $\xi_0^i$  característicos del estado ion-dipolo hasta aproximadamente 150 kcal/mol Å<sup>-2</sup> para configuraciones en las cuales  $\xi_0^i$  fue forzado a mantenerse en las proximidades del estado de transición. La diferencia de energía libre  $\Delta W$  correspondientes a la serie  $i$ -ésima entre dos estados caracterizados por  $\xi = \xi_1$  y  $\xi = \xi_2$  puede calcularse como:

$$\Delta W = W(\xi_2) - W(\xi_1) = -\beta^{-1} \ln \left[ \frac{\langle \delta(\xi - \xi_2) \rangle_{V_i^{ses}}}{\langle \delta(\xi - \xi_1) \rangle_{V_i^{ses}}} \right] - \frac{k_i}{2} [(\xi_2 - \xi_0^i)^2 - (\xi_1 - \xi_0^i)^2] \quad (71)$$

donde  $\langle \dots \rangle_{V_i^{ses}}$  representa promedios temporales tomados en un colectivo cuyo Hamiltoniano incluye el término adicional dado en la Ec. (70). El proceso de recolección de estadística en cada serie comprendió dos etapas: un período de termalización preliminar de aproximadamente 100 ps, seguido por una segunda etapa de 1-2 ns durante la cual se recogió la estadística necesaria para calcular los diferentes histogramas de  $\xi$ .

Los perfiles de energía libre se definen en principio a partir de un estado de referencia cuyo valor es arbitrario. En fases condensadas,  $W(\xi)$  se ajusta normalmente de forma tal que tienda a cero a medida que  $\xi \rightarrow \infty$ . En sistemas confinados, la adopción de un criterio similar presenta algunas dificultades debido a fenómenos de isomerización que pueden dar lugar a estructuras metaestables, especialmente en procesos reactivos que llevan a la disociación de solutos. [96] Por consiguiente, decidimos hacer coincidir el estado de referencia para todas las curvas de energía libre, con el correspondiente estado ion-dipolo del complejo, *i.e.* para  $\xi = 1,44$  Å.

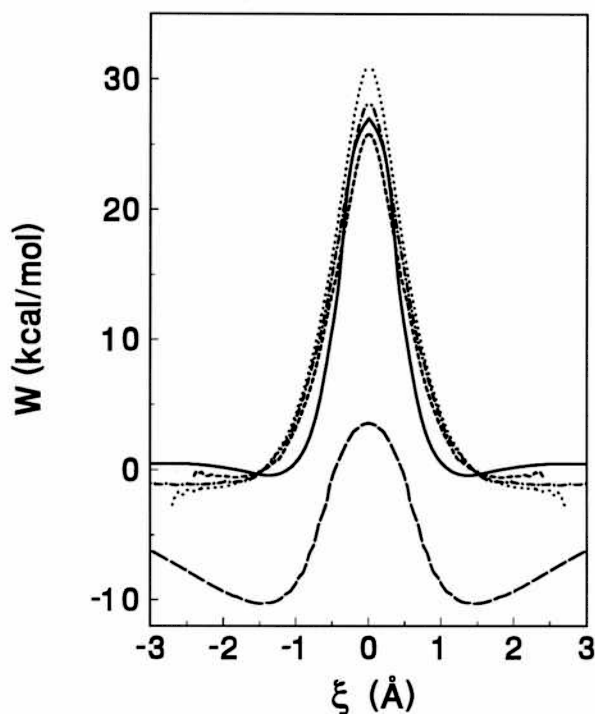


Fig. 21. Perfiles de energía libre para la reacción  $S_N2$  en distintos medios acuosos. La línea de puntos corresponde a agregados con  $n_w = 32$ ; la línea de puntos y segmentos, a  $n_w = 16$  y la segmentada a  $n_w = 6$ . También se incluye utilizando línea de segmentos largos, el camino de mínima energía sobre la superficie LEPS y en línea continua, los resultados correspondientes a agua TIP4P en condiciones ambientes tomados de la Ref. [89]

Los perfiles de energía libre para agregados de distinto tamaño son mostrados en la Fig. 21 en donde, además, hemos incluido la trayectoria de mínima energía sobre la superficie de potencial de LEPS restringida a geometrías lineales del soluto y los resultados obtenidos a lo largo del camino de acercamiento lineal de mínima energía para el modelo de agua TIP4P [95] en condiciones ambientes calculado por Chandrasekar *et al.* [89]. La primera observación importante que puede realizarse sobre las curvas mostradas en la Fig. 21, es el significativo incremento en las barreras de activación producido sólo por unas pocas moléculas de solvente: seis moléculas de agua son suficientes para generar aumentos del orden de 13 kcal/mol en la

barrera de energía libre respecto de su valor en fase gaseosa. Este inusual efecto producido por pequeños entornos vuelve a poner de manifiesto una vez más, la influencia que ejercen las moléculas más cercanas al soluto sobre los mecanismos reactivos. En este sentido, estos resultados ya fueron encontrados en la primera parte de este trabajo cuando nos referimos a la contribución del espectro de solvatación proveniente de la primera capa (*c.f.* figura 19). Además, esta observación tiene también puntos en común con estudios previos sobre respuesta dieléctrica en agregados acuosos [97] en los que quedó claramente establecido que el campo reactivo del solvente en agregados acuosos de similar tamaño a los que nos ocupan, produce un considerable apantallamiento dieléctrico entre un par de iones monovalentes.

Como es de esperar, la altura de las barreras de energía se incrementa a medida que consideramos agregados de mayor tamaño. La desaparición del mínimo correspondiente al estado ion-dipolo en el perfil de energía libre correspondiente a fase gaseosa, aún para agregados de seis moléculas, es otra observación destacable: nuevamente, resultados de microentornos son comparables a los obtenidos en fases condensadas. Es importante notar que la barrera de activación para agregados que contienen  $n_w = 32$  es mayor que la calculada por Chandrasekar *et al.* [89] para agua TIPS4 en fase condensada. En principio, uno podría especular que esta transición no monótona entre fases gaseosa y condensada, es debida a una serie de factores: en primer lugar, las diferencias evidentes en temperatura; otro factor es la implementación de diferentes tipos de Hamiltonianos (CSP y TIPS4); por último, las características del empaquetamiento en nanoagregados y fases condensadas deben necesariamente ser bien diferenciadas. Sin embargo, creemos que la razón principal para estas discrepancias proviene esencialmente de ciertas restricciones impuestas sobre la geometría del complejo por Chandrasekar *et al.* Estos autores realizaron experimentos de simulación en donde el muestreo de las fluctuaciones del solvente fue restringido a un camino de acercamiento lineal de mínima energía (ver Ec. (4) en la referencia [89]). De haber impuesto esta aproximación en nuestras simulaciones, la dinámica del proceso reactivo - descartando el desplazamiento del centro de masa del complejo que carece de importancia física - hubiese sido en realidad, unidimensional. Por consiguiente, cabe entonces preguntarse en qué medida

las fluctuaciones del solvente modifican el camino de reacción observado para el complejo aislado. Para brindar una respuesta, fue necesario recurrir al estudio de algunos parámetros geométricos del soluto en distintas etapas del proceso reactivo.

Comenzamos nuestro análisis calculando la distribución de probabilidad condicional  $P[\cos(\theta')]$  definida por

$$P[\cos(\theta')] = \frac{\langle \delta[\cos(\theta) - \cos(\theta')] \delta(\xi - \xi^\ddagger) \rangle}{\langle \delta(\xi - \xi^\ddagger) \rangle} . \quad (72)$$

donde  $\cos(\theta)$  se define como

$$\cos(\theta) = \frac{(\mathbf{r}_{Cl} - \mathbf{r}_{CH_3}) \cdot (\mathbf{r}_{Cl'} - \mathbf{r}_{CH_3})}{|\mathbf{r}_{Cl} - \mathbf{r}_{CH_3}| |\mathbf{r}_{Cl'} - \mathbf{r}_{CH_3}|} . \quad (73)$$

Físicamente,  $P[\cos(\theta)]$  representa la probabilidad condicional de hallar una configuración caracterizada por un valor de  $\cos(\theta)$  sabiendo que el complejo se encuentra en el estado de transición. Este tipo de valores medios puede ser calculado utilizando un colectivo especial conocido como de dinámica constreñida (CDC): [98]

$$P[\cos(\theta')] = \frac{\langle D^{-1/2} \delta[\cos(\theta) - \cos(\theta')] \rangle_{\xi=\xi^\ddagger}}{\langle D^{-1/2} \rangle_{\xi=\xi^\ddagger}} \quad (74)$$

donde con  $\langle \dots \rangle_{\xi=\xi^\ddagger}$  hemos representado promedios estadísticos tomados sobre el CDC, *i.e.* se trata de un promedio temporal en el cual la coordenada de reacción es restringida a  $\xi = \xi^\ddagger$ . El factor  $D$  corrige el sesgo introducido por el nuevo colectivo y en este caso su expresión es: [98]

$$D = \sum_i \frac{1}{m_i} (\partial \xi / \partial \mathbf{r}_i) \cdot (\partial \xi / \partial \mathbf{r}_i) = \frac{2}{m_{Cl}} + \frac{2[1 - \cos(\theta)]}{m_{CH_3}} . \quad (75)$$

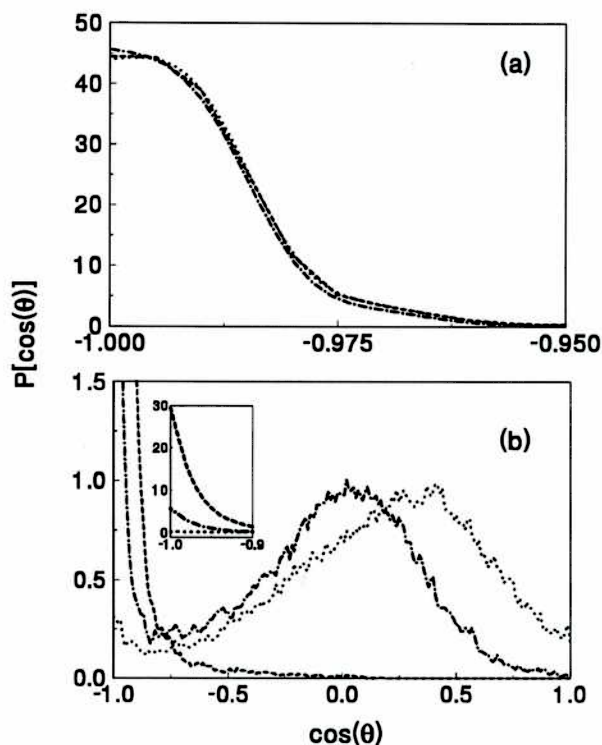


Fig. 22. Función de distribución de equilibrio para  $\cos(\theta)$  (*ver texto*) para diferentes configuraciones del soluto. (a) estado de transición; (b) estados de reactivos/productos. La nomenclatura es igual a la empleada en la Fig. 21

En la Fig. 22(a) se presentan los resultados de  $P[\cos(\theta)]$  para agregados de diferente tamaño. Los histogramas fueron calculados a lo largo de trayectorias para las cuales el valor de  $\xi$  fue constreñido a  $\xi = \xi^\ddagger$ . Todas las distribuciones son prácticamente idénticas, caracterizadas por un agudo pico en  $\cos(\theta) = -1$ , hecho que deja ver una despreciable influencia del entorno de solvatación sobre la geometría lineal observada para el estado de transición en fase gaseosa. Considerando las escasas fluctuaciones halladas para  $\cos(\theta)$ , en principio uno podría verse tentado a abandonar el modelo tridimensional LEPS y simplificar el problema, adoptando un enfoque unidimensional. Sin embargo, los argumentos que siguen mostrarán que esta hipótesis **no** es totalmente correcta.

En primer lugar, realizamos una corrida de prueba para un agregado conteniendo  $n_w = 6$ ,



restringiendo el muestreo a lo largo del camino de aproximación lineal de mínima energía. Las energías libres calculadas con y sin restricción mostraron diferencias significativas, especialmente en las cercanías del estado de transición. Para aportar una idea cuantitativa de estos efectos, hemos encontrado diferencias en  $W(\xi = \xi^\ddagger) - W(\xi = 0.15\text{\AA})$  del orden de  $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , lo cual revela que las pequeñas dispersiones observadas en  $\cos(\theta)$ , provocadas por las fluctuaciones térmicas del sistema, se traducen en importantes variaciones de la barrera. De esta manera, concluimos que aproximaciones que restringen el muestreo de fluctuaciones sólo a lo largo del camino de acercamiento lineal de mínima energía necesariamente conducen a subestimaciones de la energía libre de activación. En la próxima sección consideraremos otros aspectos referidos a la importancia de la implementación de un modelo tridimensional cuando analicemos las estructuras de solvatación de los agregados.

## 2. Estructura de Solvatación

Hemos visto que el pasaje de reactivos a productos involucra una considerable reorganización en la densidad electrónica del complejo; reorganización que toma lugar a lo largo de longitudes características comparables con el tamaño de los agregados. En consecuencia, es dable esperar que estos cambios sean acompañados por una significativa modificación de las estructuras globales de solvatación de los microentornos. Comenzaremos por examinar la estructura de solvatación de equilibrio cuando el complejo está restringido al estado de transición mediante un vínculo holónimo adicional  $\xi = 0$ . En la figura 23 presentamos una configuración típica para un agregado conteniendo  $n_w = 32$ . Quizás el rasgo más significativo de la figura sea la geometría lineal del complejo y su posición tangencial sobre la superficie.

de cloro. La proyección del momento dipolar del solvente sobre el eje  $z$ ,  $\mu(\rho, z)$ , proporciona información complementaria sobre la estructura de polarización del solvente:

$$\mu(\rho, z) = \left\langle \sum_i \frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{z}}{2\pi\rho} \delta(\rho_i - \rho) \delta(z_i - z) \right\rangle_{\xi t}; \quad (78)$$

donde  $\mu_i$  es el momento dipolar de la  $i$ -ésima molécula de agua. La distribución dipolar que se presenta en la Fig. 25 (b) muestra dos cosas importantes: (i) el perfil antisimétrico respecto del plano  $z = 0$  y (ii) una considerable estructura de polarización reflejada en dos picos centrales y dos alas laterales; en ambos casos, con orientaciones dipolares opuestas. Las estructuras de solvatación de reactivos/productos contrastan fuertemente con esta última descripción. Del análisis de las figuras 23 y 24, surgen claras diferencias: el ordenamiento del solvente en el estado de productos/reactivos se caracteriza por la solvatación total del ion  $\text{Cl}^-$  mientras que el  $\text{CH}_3\text{Cl}$  permanece mayormente en la superficie. Los resultados expuestos en la Tabla VI confirman estas observaciones. Los agregados que contienen al complejo en estados de reactivos/productos son algo mayores; por otra parte mientras que  $d_{\text{CH}_3}$  y  $d_{\text{Cl}}$  continúan siendo comparables a  $r$ , los menores valores observados para  $d_{\text{Cl}^-}$  confirman la solvatación total del ion.

Por otro lado, la geometría lineal del soluto, que aún continúa siendo dominante en el caso de  $n_w = 6$ , se pierde progresivamente a medida que se consideran agregados de mayor tamaño. Los resultados de la Fig. 22 (b) se corresponden con distribuciones  $P[\cos(\theta)]$  calculadas para trayectorias no constreñidas; obsérvese que la curva para  $n_w = 6$  no presenta cambios significativos respecto de la que aparece en el panel superior, *i.e.* las probabilidades se concentran sólo en las proximidades de  $\cos(\theta) = -1$ . Las diferencias son más evidentes al considerar agregados conteniendo  $n_w = 16$  y 32; en estos casos, las densidades de probabilidad se extienden sobre todo el rango de orientaciones y el máximo se desplaza a  $\cos(\theta) \simeq 0,2 - 0,3$ . Estas observaciones tienen una explicación física directa: en agregados pequeños, el confinamiento espacial mantiene a las especies que conforman tanto reactivos como productos suficientemente cerca como para que puedan mantener un alto grado de correlación orientacional; a medida que el tamaño de los agregados aumenta, la solvatación

de las especies comienza a ser más independiente dando lugar a una progresiva pérdida de correlación orientacional entre  $\text{Cl}^-$  y  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

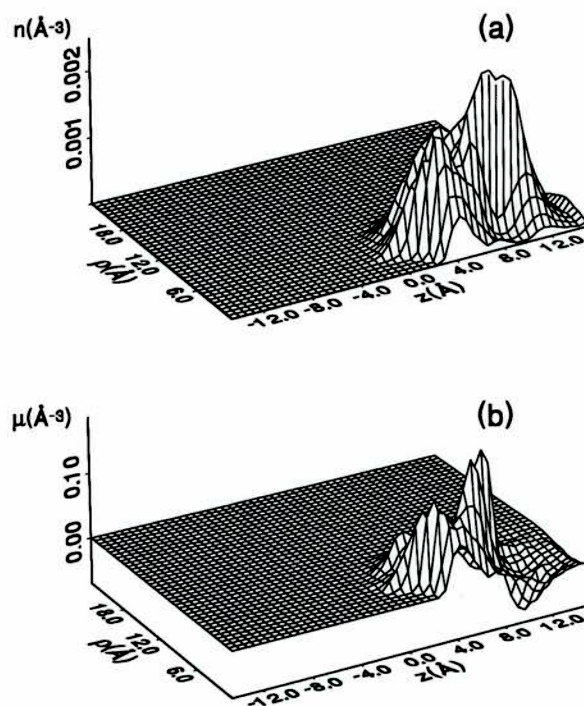


Fig. 26. *Idem* a la Fig. 25 para el complejo en los estados reactivos/productos.

Los perfiles de densidad mostrados en la Fig. 26 completan nuestro análisis. En este caso fue conveniente mantener el centro del sistema de coordenadas cilíndricas en la superficie del agregados, coincidente con la posición del átomo de carbono  $r_C$ , y se cambió la orientación del versor  $\hat{z}$  para hacerla coincidir con la dirección radial del agregado  $r_{\text{Cl}^-} - r_C$ . Los resultados de  $n(\rho, z)$  muestran que la densidad de solvente ha migrado en forma completa al hemiespacio  $z > 0$ . La posición del carbono ( $z = 0, \rho = 0$ ) coincide con la superficie, mientras que para la posición del  $\text{Cl}^-$  no resulta bien definida a excepción quizás de un mínimo insinuado en ( $z \simeq 8, 2\text{Å}, \rho = 0$ ), lo cual reflejaría las grandes fluctuaciones en la de la distancia  $\text{CH}_3\text{-Cl}^-$ . Los perfiles correspondientes a la orientación dipolar también

confirman la posición superficial del carbono y muestran que la estructura dipolar relevante se concentra en las cercanías del ion  $\text{Cl}^-$ .

## C. Cálculos dinámicos

### 1. Relajación de la estructura de solvatación

Para familiarizarnos con los mecanismos básicos que determinan la dinámica del proceso reactivo, será útil comenzar por analizar la evolución temporal de una serie de parámetros geométricos del complejo a lo largo de una trayectoria típica en la cual la reacción se completa luego de un único pasaje a través del estado de transición.

Los resultados se presentan en las figuras 27 y 28 y corresponden a agregados conteniendo  $n_w = 6$  y  $n_w = 16$ , respectivamente.

La evolución de  $\xi(t)$  y de las distancias  $d_{\alpha\gamma}$  entre los sitios  $\alpha$  y  $\gamma$  del soluto pueden observarse en el panel superior. En agregados pequeños, el confinamiento espacial impide grandes fluctuaciones en  $\xi$  manteniendo al ion  $\text{Cl}^-$  permanentemente en las proximidades del  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Para los estados estables de reactivos/productos, la presencia de solvente lleva a un ligero aumento de la distancia  $d_{\text{CH}_3-\text{Cl}^-}$  de equilibrio con respecto de la encontrada en *vacío*, mientras  $\xi$  fluctúa alrededor de  $\pm 2,0 \text{ \AA}$ .

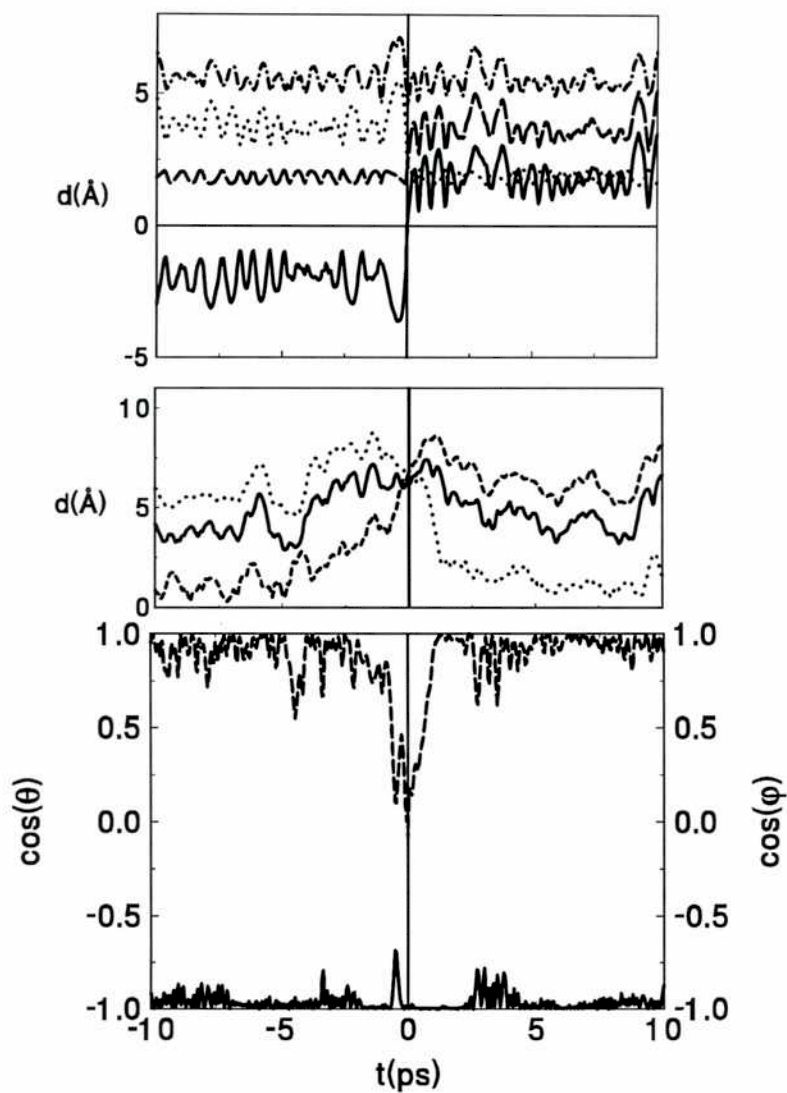


Fig. 27. Evolución temporal de diferentes observables del soluto durante una trayectoria típica para un agregado conteniendo  $n_w = 6$  (ver texto). Panel superior:  $\xi$ , línea continua;  $d_{\text{CH}_3-\text{Cl}}$ , línea de puntos;  $d_{\text{CH}_3-\text{Cl}'}$ , línea de segmentos;  $d_{\text{Cl}-\text{Cl}'}$ , línea de segmentos y punto. Panel central:  $d_{\text{CH}_3}$ , línea continua;  $d_{\text{Cl}}$ , línea de puntos;  $d_{\text{Cl}'}$ , línea de segmentos. Panel inferior:  $\cos(\theta)$ , línea continua;  $\cos(\phi)$ , línea de segmentos.



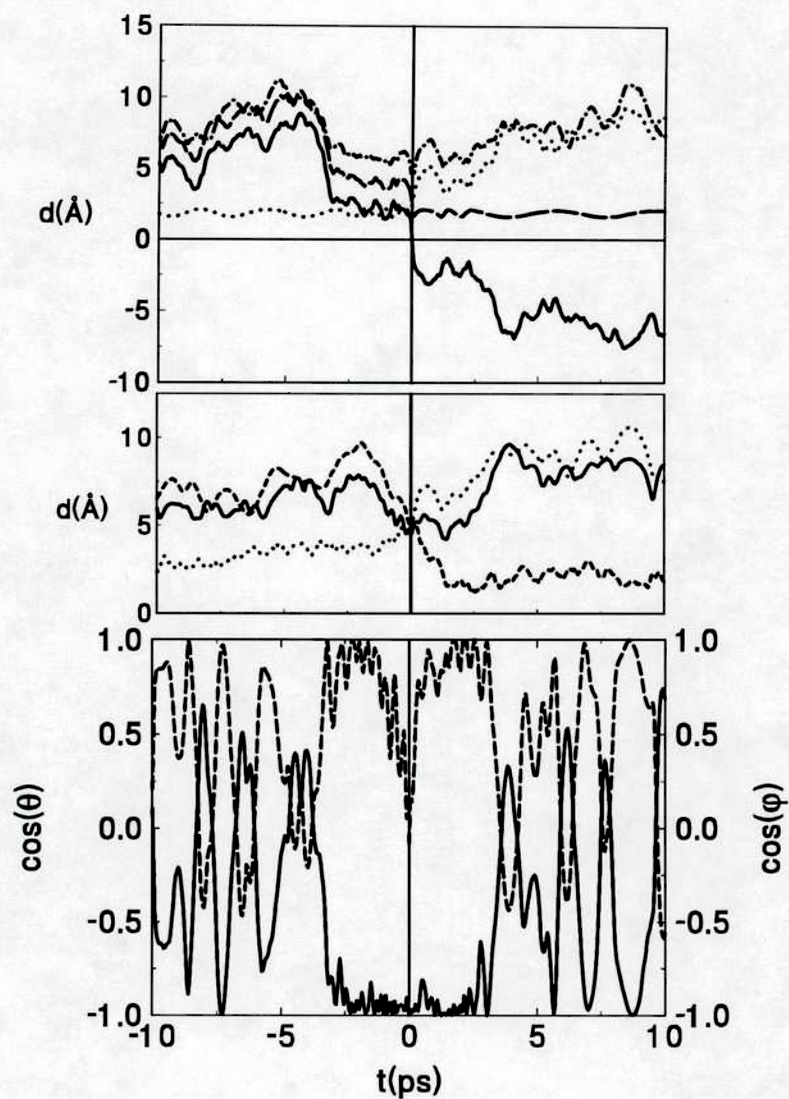


Fig. 28. *Idem* a la Fig. 27 para un agregados con  $n_w = 16$ .

El pasaje por el estado de transición se corresponde con un abrupto cambio de  $\xi$ , en el cual la coordenada de reacción cambia de signo en un breve intervalo temporal de aproximadamente 0,2 ps.

La evolución de las distancias entre los sitios del soluto y el centro de masa del solvente se presenta en los paneles centrales. A través del análisis de estos gráficos es posible establecer correlaciones entre la ubicación de los componentes del complejo dentro del agregados y el

grado de avance de la reacción. Resulta importante notar que a medida que la reacción evoluciona, tiene lugar una migración concertada del ion  $\text{Cl}^-$  y del  $\text{CH}_3\text{Cl}$  a lo largo de dirección radial del agregado, produciéndose su encuentro en una zona cercana a la superficie. La posición superficial del estado de transición es consistente con el hecho de que, en dicho estado, los tres sitios del complejo equidisten del centro de masas del solvente. Para agregados con  $n_w = 6$  este proceso se completa en aproximadamente 3 ps, mientras que para agregados con  $n_w = 16$  los tiempos involucrados aumentan debido al mayor camino difusivo requerido por  $\text{Cl}^-$  para alcanzar la superficie.

Los paneles inferiores muestran los resultados correspondientes a las correlaciones orientacionales. En agregados pequeños,  $\cos(\theta)$  se mantiene cercano a -1 durante toda la trayectoria confirmando que el complejo conserva la geometría lineal no sólo en el estado de transición sino también en el de reactivos/productos. Para estudiar la orientación de los distintos componentes del soluto respecto de la superficie, se consideraron las correlaciones entre el momento dipolar del cloruro de metilo,  $\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ , y la dirección radial del agregados  $\mathbf{r} = \mathbf{R}_{\text{CM}} - \mathbf{r}_{\text{CH}_3}$  caracterizadas por el ángulo  $\phi$  definido a través de:

$$\cos(\phi) = \frac{\mathbf{r} \cdot \mu_{\text{CH}_3\text{Cl}}}{|\mathbf{r}| \cdot |\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}}|} \quad (79)$$

Para agregados de seis moléculas y en el estado de reactivo, el complejo lineal se presenta con su eje alineado sobre la dirección radial, de tal manera que  $\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}}$  apunta hacia el interior del agregados, *i.e.*  $\cos(\phi) \simeq 1$ . El pasaje al estado de transición es precedido por una rápida rotación de  $90^\circ$ ; consecuentemente, cuando  $\xi = \xi^\ddagger$ , la orientación del complejo es tangencial a la superficie. Finalmente, a medida que el sistema evoluciona hacia el estado de producto, la alineación original es rápidamente recobrada.

Un análisis similar efectuado sobre un agregado de mayor tamaño ( $n_w = 16$ ) nos muestra nuevos e interesantes mecanismos.

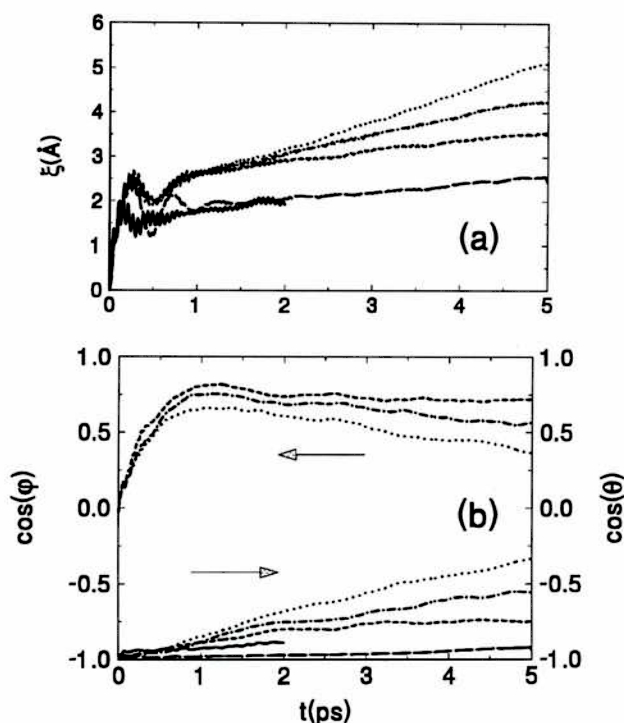


Fig. 29. Funciones de correlación de no equilibrio para agregados de distintos tamaños. Panel superior: coordenada de reacción. Panel inferior: correlaciones angulares. La nomenclatura es la misma que se empleó en la Fig. 21 a excepción de la línea conformada por segmentos largos que corresponde a resultados para el complejo aislado.

Los resultados de la figura 28 indican que para  $|t| > 2,5$  ps,  $\xi$  y  $d_{\text{Cl}^- - \text{CH}_3}$  fluctúan alrededor de  $6-7 \text{ \AA}$  y  $5-6 \text{ \AA}$ , respectivamente, mientras que  $\theta$  y  $\phi$  presentan grandes oscilaciones confirmando la ausencia de correlaciones orientacionales entre el  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . El escenario cambia notablemente durante los últimos 2,5 ps previos al pasaje por el estado de transición: el complejo adopta una geometría lineal y se orienta radialmente, *i.e.*  $\cos(\theta)$  y  $\cos(\phi)$  se aproximan a -1 y 1 respectivamente, mientras que la coordenada de reacción permanece prácticamente constante alrededor de  $\xi \simeq 2,5 \text{ \AA}$ . Similarmente a lo descrito para el caso de agregados de menor tamaño, el pasaje por el estado de transición es precedido por una súbita rotación del complejo hacia una orientación tangencial a la superficie seguida por una rápida relajación hacia la dirección radial original. Esta presentación, aunque restringida a un par de trayectorias representativas, confirma que el mecanismo reactivo involucra un alto grado de coordinación en la dinámica del soluto, el cual merece un análisis más detallado y



riguroso que presentaremos a continuación.

Con este fin, realizamos una serie de trayectorias de relajación a energía constante con condiciones iniciales generadas a partir de otra previa en la cual  $\xi$  fue mantenido en el estado de transición mediante un vínculo adicional y separadas por intervalos de 5 ps, un período suficientemente largo como para garantizar independencia estadística. A  $t = 0$ , el vínculo impuesto sobre la coordenada de reacción fue retirado y se asignaron velocidades aleatorias a todas las partículas de acuerdo con la distribución de Boltzmann.<sup>†</sup> Desde este punto, calculamos una serie de funciones de correlación temporal de no equilibrio para ciertos observables durante sus respectivas relajaciones. Nuevamente, para eliminar el sesgo introducido en la elección de las condiciones iniciales por la utilización del colectivo CDC, [98] todos nuestros resultados fueron corregidos por los correspondientes factores  $D^{-1/2}$  (ver Ec. (74)). Las relajaciones de la coordenada de reacción y de las correlaciones orientacionales se muestran en la figura 29; estos resultados corresponden a promedios tomados sobre 1000 trayectorias; también hemos incluido resultados correspondientes a 5000 y 500 trayectorias realizadas en vacío y fase condensada, respectivamente. En todas las curvas se observa un incremento en  $\xi(t)$  que alcanza su máximo luego de los primeros 0,2-0,3 ps,  $\xi_{bulk}^{max} = 2,0 \text{ \AA}$  y  $\xi_{agregados}^{max} = \xi_{vacío}^{max} = 2,6 \text{ \AA}$ ; luego de algunas oscilaciones prosigue una segunda etapa durante la cual toma lugar el desprendimiento definitivo del  $\text{Cl}^-$ . Para las curvas correspondientes tanto para agregados como para fase condensada puede observarse efectos de *jaula* del solvente puesto en evidencia por un modo de alta frecuencia y baja amplitud acoplado al periodo inicial de crecimiento de  $\xi(t)$ , el cual revela la dinámica de los distintos componentes del soluto *rebotando* repetidamente contra las paredes de la cavidad de

---

<sup>†</sup>En este sentido, la técnica de simulación guarda muchos puntos en común con lo hecho en la primera parte de este trabajo ya que consiste en preparar al sistema en un estado inicial de no-equilibrio o de equilibrio inestable (en este caso el estado de transición) y seguir la evolución temporal de la relajación correspondiente

solvente. Nuevamente, no es posible establecer un comportamiento monótono para las relaciones de  $\xi(t)$  entre agregados de tamaños crecientes y resultados correspondientes a fases condensadas. Normalmente en líquidos densos, los efectos de empaquetamiento producidos por las fuerzas repulsivas de corto alcance impiden la aparición de fluctuaciones espontáneas en la densidad local lo suficientemente grandes como para generar una cavidad que pueda acomodar fácilmente al ion  $\text{Cl}^-$ . El valor de  $\xi_{\text{agregado}}^{\text{max}}$  (algo mayor que el correspondiente a fases condensadas) juntamente con el rápido alejamiento del  $\text{Cl}^-$ , serían ambos indicativos del hecho de que la presencia de una superficie libre en las vecindades del sitio reactivo induciría una estructura más *blanda* en los agregados que facilitaría el desprendimiento del  $\text{Cl}^-$  a partir del complejo en el estado de transición.

La evolución temporal de no equilibrio correspondientes a  $\cos(\theta)$  y  $\cos(\phi)$  se presentan en la Fig. 29. Para vacío y fases condensadas, el complejo no experimenta desviaciones significativas de la geometría lineal durante los primeros 2 ps posteriores al cruce sobre el estado de transición. La pérdida gradual de correlación orientacional es tanto más evidente cuanto mayor sea el tamaño del agregado y el intervalo temporal considerados. Luego de 5 ps,  $\cos(\theta)$  y  $\cos(\phi)$  para  $n_w=6$  y  $n_w=32$  presentan comportamientos bien diferenciados: para agregados pequeños, la relajación se encuentra completada y las curvas han alcanzado sus nuevos valores de equilibrio; por otro lado, para agregados con  $n_w=32$ , las funciones de correlación de no equilibrio están aún muy alejadas de sus valores asintóticos,  $\lim_{t \rightarrow \infty} \cos(\theta) \simeq \lim_{t \rightarrow \infty} \cos(\phi) \simeq 0$ .

Hasta este punto, nuestro análisis de la relajación de la estructura de solvatación se ha restringido a tratar aspectos dinámicos que involucran exclusivamente los componentes del soluto, una descripción completa debe necesariamente incluir en forma explícita los grados de libertad del solvente. Sin embargo, es necesario tener presente que esta división entre contribuciones del solvente y del soluto es algo artificial, puesto que ambos efectos están normalmente muy ligados. La difusión del ion  $\text{Cl}^-$  dentro de los agregados que sigue a su desprendimiento del complejo activado es un claro ejemplo de esta interdependencia; baste pensar que la dinámica del soluto dependerá fuertemente del tiempo requerido por el sol-

vente para acomodar a su nuevo huésped relajando la estructura de solvatación original que se muestran en la Fig. 26 hasta la correspondiente a la Fig. 27. En lo que sigue, determinaremos las escalas de tiempo que caracterizan esta reorganización espacial y orientacional del solvente.

La forma más simple y directa de encarar el problema es considerar la evolución temporal de los perfiles de densidad espacial y dipolar.

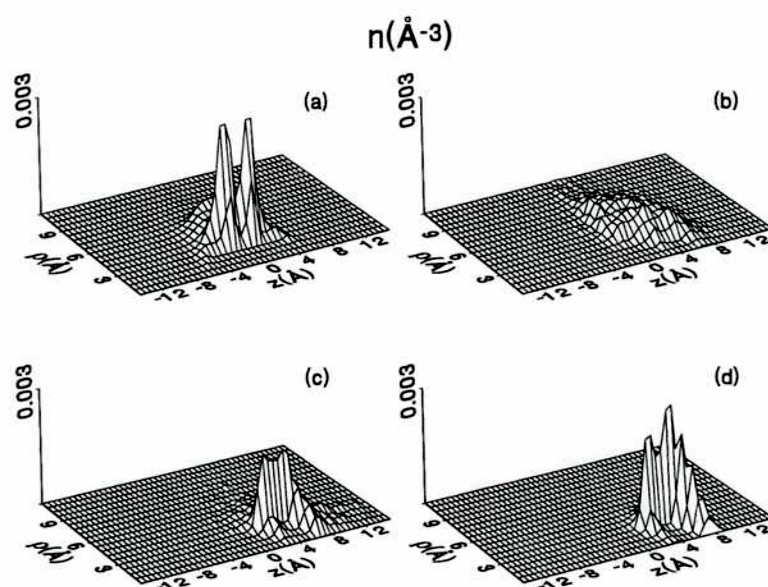


Fig. 30. Relajación de los perfiles de densidad del solvente en un agregados con  $n_w = 6$  para diferentes tiempos posteriores al pasaje por el estado de transición. (a) :  $t = 0$  ps; (b) :  $t = 1$  ps; (c) :  $t = 5$  ps. (d): Perfil de equilibrio para el complejo en los estados de reactivos/productos.

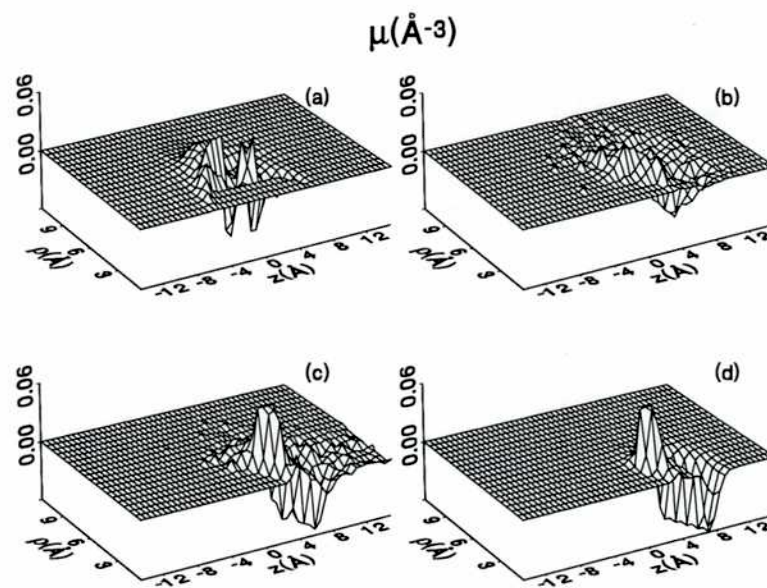


Fig. 31. Idem a la Fig. 30 para los perfiles de densidad dipolar del solvente

En las figuras 30 y 31 se presentan los perfiles de densidad evaluados a  $t = 1$  y  $5$  ps posteriores al pasaje por el estado de transición para un agregado conteniendo seis moléculas de solvente. Nótese que luego de  $1$  ps, la densidad de solvente se encuentra completamente desplazada hacia el hemiespacio  $z > 0$  y que luego de  $5$  ps, los perfiles de densidad espacial y dipolar del solvente son muy similares a los encontrados para el estado reactivos/productos en equilibrio *i.e.*  $t \rightarrow \infty$ .

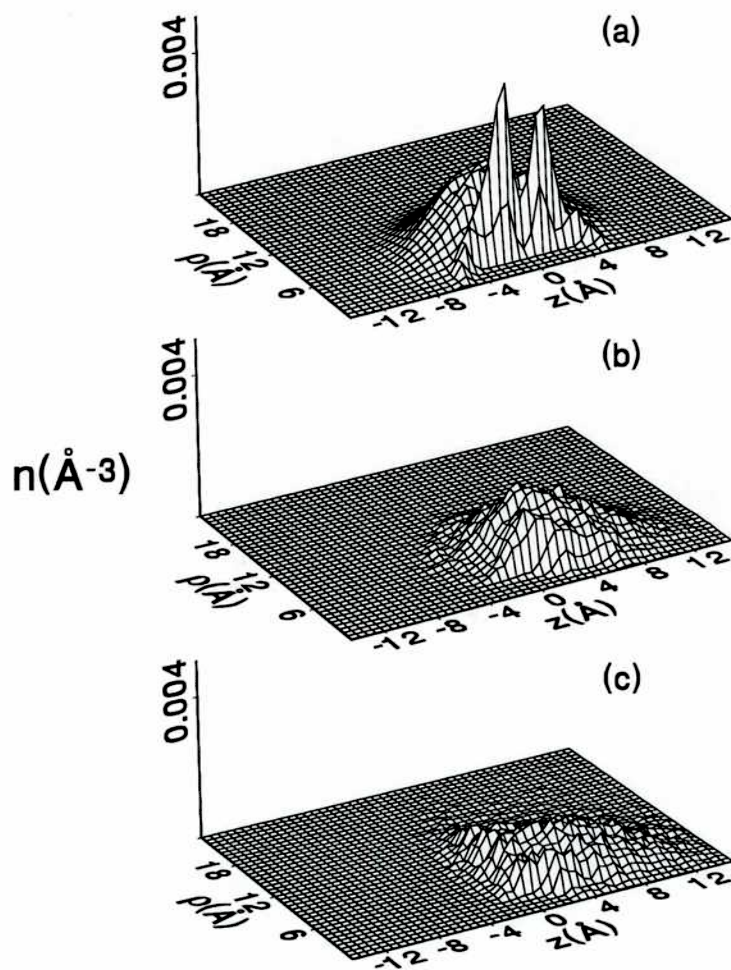


Fig. 32. Relajación de los perfiles de densidad del solvente para agregados conteniendo  $n_w = 32$  correspondientes a diferentes tiempos posteriores al pasaje por el estado de transición. (a) :  $t = 0$  ps; (b) :  $t = 1$  ps; (c) :  $t = 5$  ps.



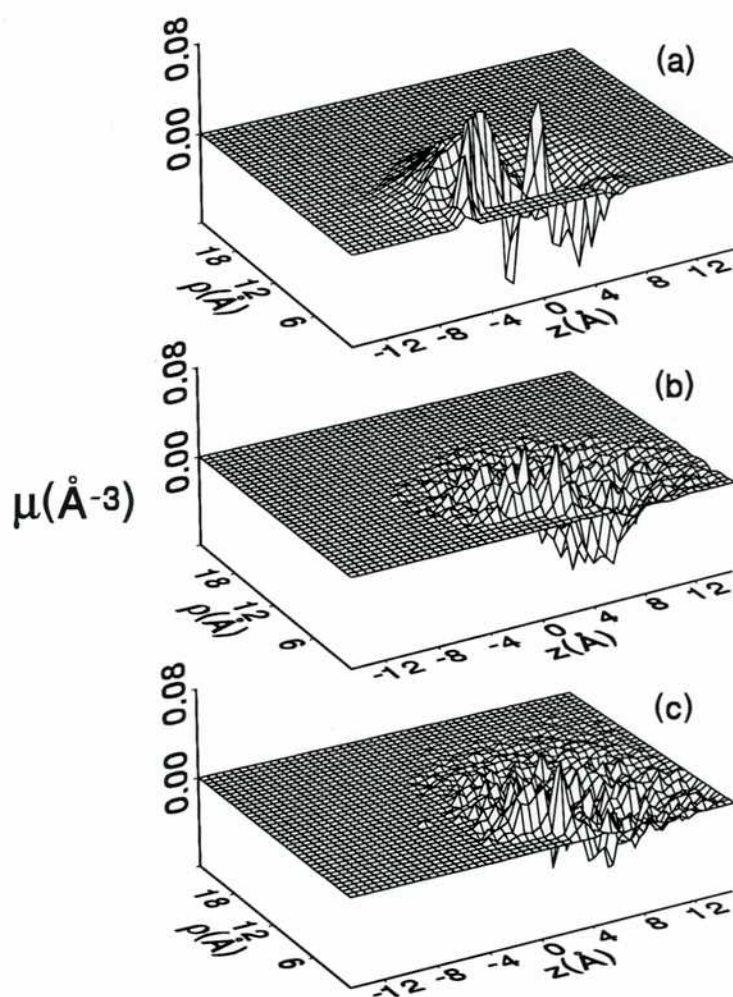


Fig. 33. Igual a la Fig. 32 para los perfiles de densidad dipolar del solvente

Las figuras 32 y 33 muestran idénticos perfiles para agregados conteniendo  $n_w = 32$ . Puede observarse que en este caso los tiempos de relajación son marcadamente mayores; aún luego de 5 ps, ambos perfiles de densidad difieren considerablemente de los presentados en la Fig. 25, mostrando estructuras bastante difusas. Es interesante advertir que estos tiempos característicos algo mayores podrían haber sido predichos a partir del análisis de las relajaciones de los distintos parámetros geométricos estudiados en la sección anterior (*c.f.*

Fig. 29). Consecuentemente, no es sorprendente que la mayor dispersión de los perfiles de densidad reflejen las significativas fluctuaciones que, aún en este dominio temporal, persisten en las correlaciones espaciales y orientacionales entre los diferentes componentes del soluto.

## 2. Constantes de velocidad y relajación energética

Para completar nuestro estudio hemos estimado valores de las constantes de velocidad del proceso en distintos agregados acuosos mediante la implementación del formalismo de la función de correlación de flujo reactivo. [99–101] En particular, hemos examinado el comportamiento a tiempos largos de la siguiente función de correlación:

$$k(t) = k^{TET} \kappa(t) = \frac{\langle \dot{\xi}(0) \delta(\xi(0) - \xi^\dagger) \theta(\xi(t) - \xi^\dagger) \rangle}{\langle \theta(\xi - \xi^\dagger) \rangle}, \quad (80)$$

donde  $\theta(x)$  es la función de Heaviside. Si existe una nítida separación de escalas de tiempo entre aquella que caracteriza al proceso reactivo y cualquiera de las otras que caracterizan a los diferentes procesos microscópicos del sistema, la función de correlación expresada en la Ec. (80) alcanza su valor constante luego de un período de transición  $\tau^{tr}$  a partir del cual es posible extraer constante de velocidad. La primera igualdad de la Ec. (80) establece la conexión entre la teoría del estado de transición (TET), la constante de velocidad y el coeficiente de transmisión  $\kappa(t)$ ,

$$k^{TET} = \lim_{t \rightarrow 0_+} k(t) = \frac{\langle \dot{\xi} \theta(\xi) \delta(\xi - \xi^\dagger) \rangle}{\langle \theta(\xi - \xi^\dagger) \rangle}, \quad (81)$$

En el colectivo CDC, [98]  $k^{TET}$  puede expresarse como:

$$k^{TET} = \frac{\langle \delta(\xi - \xi^\dagger) \rangle}{(2\pi\beta)^{1/2} \langle D^{-1/2} \rangle_{\xi=\xi^\dagger} \langle \theta(\xi - \xi^\dagger) \rangle} \quad (82)$$

Obsérvese que, a menos de factores de orden similar a la inversa de los tiempos característicos que regulan el decaimiento de los procesos microscópicos comunes - es decir unos pocos  $\text{ps}^{-1}$ - la estimación obtenida mediante la TET para la constante de velocidad es dominada por un término de tipo Arrhenius proporcional a la probabilidad de que el sistema alcance el estado de transición *i.e.*

$$\langle \delta(\xi - \xi^\ddagger) \rangle \propto e^{-\beta W(\xi^\ddagger)}. \quad (83)$$

Considerando la magnitud de las barreras de activación mostradas en la figura 21, podemos anticipar que las correspondientes constantes de velocidad para agregados serán mucho más parecidas a los resultados de fase condensada que a los obtenidos para el caso de vacío. Una idea de los efectos de la solvatación sobre las constantes predichas por nuestros experimentos de simulación puede obtenerse a través de los cocientes entre las  $k^{TET}$  para agregados de  $n_w = 6, 16$  y  $32$  y los resultados para fase gaseosa: [102]  $k_{agregados}^{TET}/k_{gas}^{TET}(200 \text{ K}) \simeq 10^{-13}, 10^{-16}$  y  $10^{-19}$ , respectivamente.

Correcciones dinámicas a la TET son tomadas en consideración *via* el coeficiente de transmisión,  $\kappa(t)$ . Carter *et al.* [98] han demostrado que el coeficiente de transmisión puede escribirse como

$$\kappa(t) = \frac{\langle D^{-1/2} \dot{\xi} \theta[\xi(t)] \rangle_c}{\langle D^{-1/2} \dot{\xi} \theta(\xi) \rangle_c} \quad (84)$$

donde  $\langle \dots \rangle_c$  hace referencia a promedios tomados sobre trayectorias microcanónicas iniciadas en el estado de transición. Las condiciones iniciales fueron generadas a partir de una trayectoria canónica, utilizando el CDC.



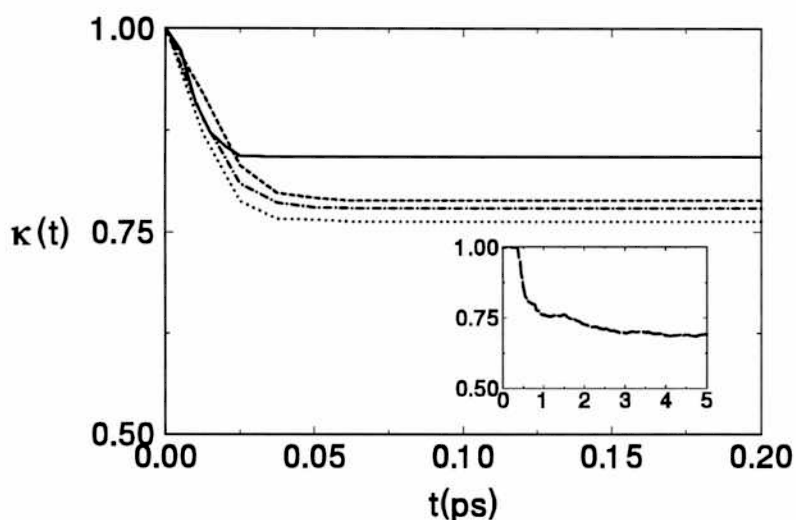


Fig. 34. Coeficientes de transmisión  $\kappa(t)$  para agregados de distintos tamaños y agua bulk SPC. La imagen insertada en el borde inferior izquierdo incluye resultados para el complejo aislado. El trazado de las curvas es idéntico al que aparece en la figura 29.

En la Fig. 34 se presentan los coeficientes de transmisión calculados para agregados de distinto tamaño; estos resultados corresponden a promedios tomados sobre 500 trayectorias de relajación. Las curvas muestran un breve período de transición de aproximadamente 50 fs y una débil dependencia del valor límite constante con el tamaño del agregado. En todos los casos, estos valores se encuentran dentro del intervalo  $\kappa_{agregados} = 0,77 \pm 0,01$ , el cual es comparable con la incerteza estadística de nuestros experimentos de simulación. También hemos computado los coeficientes de transmisión para agua CSP a temperatura ambiente y para el complejo aislado; estos resultados se incluyen en la Fig. 34 y representan promedios estadísticos tomados a partir 500 y 5000 relajaciones, respectivamente. La relajación de  $\kappa(t)$  es dos veces más rápida en fases condensadas que en nanoagregados ( $\tau_{bulk}^{tr} \simeq 25$  fs),

mientras que el coeficiente de transmisión es algo mayor ( $\kappa_{bulk} = 0,84$ ) lo que implica menores desviaciones respecto de la teoría del estado de transición.

La dinámica de la reacción en fase gaseosa es completamente distinta. Existe un período inicial, del orden de 0,45 ps, durante el cual el exceso de energía cinética es redistribuido en los distintos grados de libertad internos del complejo. Es sólo después de esta primera etapa que la energía acumulada en el modo asimétrico es suficientemente grande como para promover un número considerable de cruces por encima del estado de transición; durante los próximos 0,5 ps,  $\kappa(t)$  presenta un rápido decaimiento seguido por una evolución algo más lenta hasta alcanzar su valor asintótico  $\kappa \simeq 0,7$  a  $t = 5$  ps. Tanto los resultados obtenidos para fases condensadas, agregados o vacío confirman que la magnitud del coeficiente de transmisión  $\kappa$  es básicamente el producto de la interacción de dos factores: por un lado, la dinámica del soluto dictada por la topografía de una superficie de potencial lo suficientemente compleja como para proveer un comportamiento cinemático no trivial aún en el caso del soluto aislado  $[\text{Cl}-\text{CH}_3-\text{Cl}]^-$  y por otro, el intercambio energético específico entre el complejo y su microentorno. Para acceder a un mayor entendimiento de los aspectos más relevantes que definen el comportamiento de  $\kappa(t)$ , es decir el tiempo transiente  $\tau^{tr}$  y el valor final  $\kappa$ , hemos seguido la evolución temporal del flujo energético entre el complejo y solvente luego del pasaje sobre el estado transición para verificar si existe relación entre los tiempos característicos de las diferentes funciones de correlación. [103]

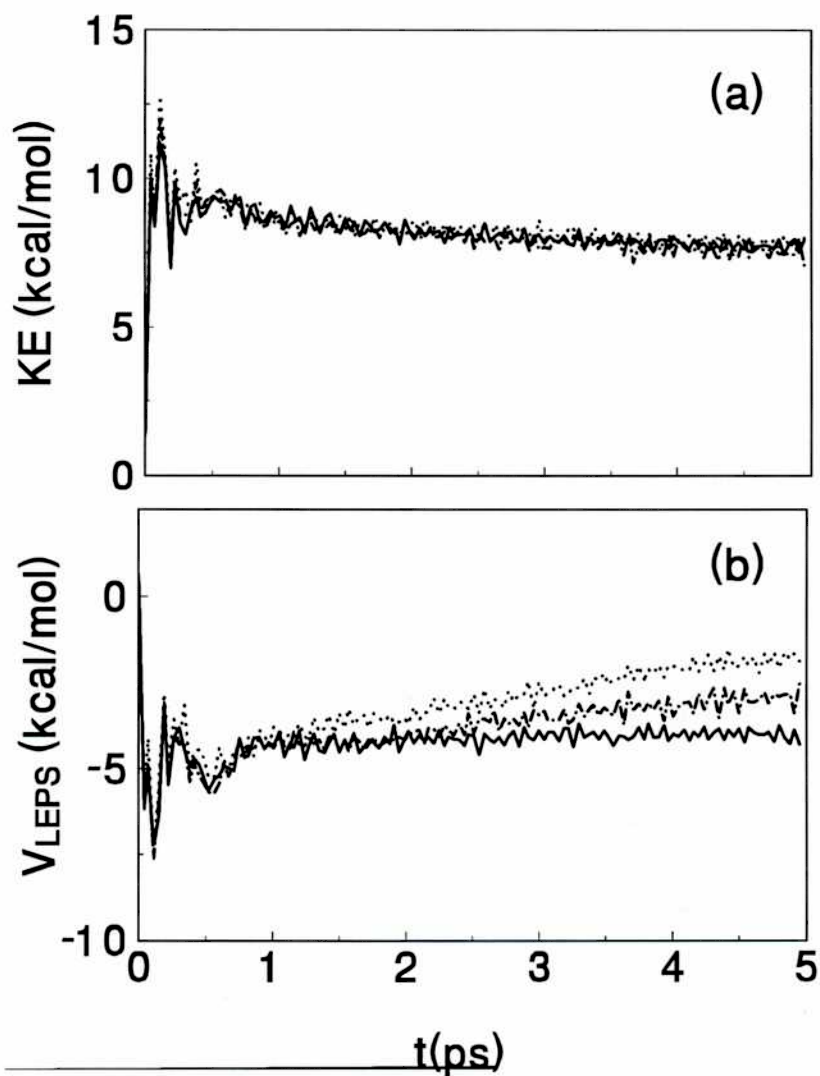


Fig. 35. Funciones de correlación de no equilibrio para la energía cinética (a) y potencial (b) del soluto. La escala correspondiente a la energía potencial fue puesta a cero en el estado de transición. El trazado de las curvas es idéntico al que aparece en la figura 29.

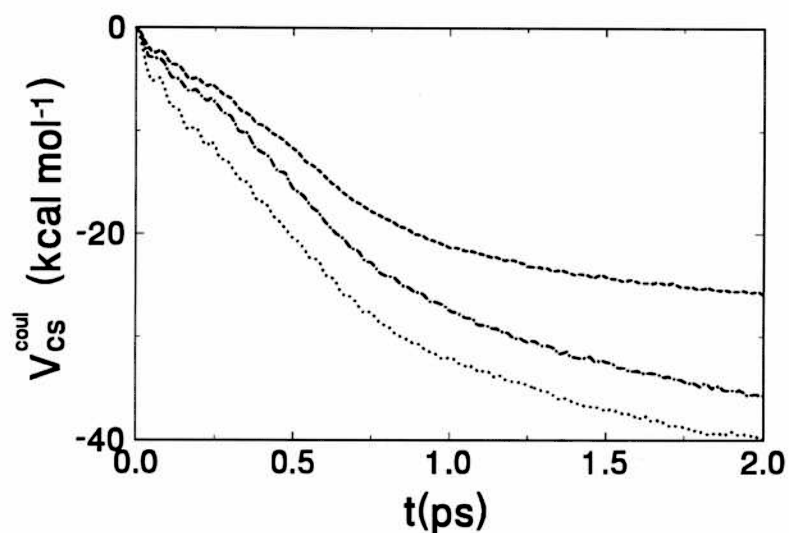


Fig. 36. Funciones de correlación de no equilibrio para la interacción coulombica soluto-solvente. El trazado de las curvas es idéntico al que aparece en la figura 29.

La figura 35 muestra los resultados correspondientes a las funciones de correlación de no equilibrio de las energías potencial y cinética de los reactivos. El comportamiento inicial de ambos conjuntos de curvas es prácticamente idéntico y por lo tanto independiente del tamaño de los agregados. Durante los primeros 20 fs y debido a la gran aceleración provista por la parte repulsiva del potencial de LEPS, se observa un brusco incremento de la energía cinética del complejo acompañado por una fuerte disminución de su energía potencial. La subsecuente disipación del exceso de energía térmica en los distintos componentes del agregados es un proceso algo más lento. La relajación de la energía potencial del soluto presenta diferentes escalas de tiempo y valores asintóticos dependientes del tamaño del agregado considerado. Los resultados presentados anteriormente en las figuras 29(a) y (b) referidos al comportamiento temporal de  $\xi$  y del  $\cos(\theta)$ , pueden utilizarse como guía para

poder interpretar estas curvas: en agregados pequeños, el valor asintótico  $\lim_{t \rightarrow \infty} V_{LEPS}$  es alcanzado en aproximadamente 1 ps y básicamente corresponde a un complejo lineal con  $\xi \simeq 2,5 \text{ \AA}$ . Para agregados mayores, el decaimiento hacia el valor límite de  $V_{LEPS}$  es mucho más lento debido al mayor camino difusivo del ion  $\text{Cl}^-$  para alcanzar el centro del agregado, lo cual puede observarse directamente en la evolución temporal de la coordenada de reacción  $\xi(t)$ .

El último punto a considerar, será la relajación de la energía de interacción soluto solvente. La figura 36 contiene las relajaciones de no equilibrio del  $V_{cs}^{coul}$ , la contribución culómbica de  $V_{cs}$ . A fin de establecer una comparación entre agregados de diferente tamaño se eligió arbitrariamente al valor correspondiente al estado de transición para fijar el cero de la escala de energías. El comportamiento de estas curvas es bien diferenciado del observado para la energía de interacción intramolecular del soluto; sólo una fracción despreciable de la relajación total ocurre durante tiempos similares a  $\tau^{tr}$ . La respuesta dinámica del solvente al cambio repentino de la densidad electrónica del complejo es un proceso mucho más gradual, confirmando que aún en agregados pequeños, la solvatación presenta características *no adiabáticas* similares a las ya observadas en fases condensadas. [92] Todas las curvas muestran un decaimiento prácticamente exponencial con tiempos característicos del orden de 1-2 ps, reflejando la gradual estabilización del ion cloruro a medida que difunde hacia el interior del agregado. Para concluir, quizás sea importante que el lector compare las curvas que aparecen en la figura 36 y en la figura 5; en ambos casos se trata de resultados correspondientes a la relajación del acoplamiento culómbico entre diferentes entornos acuosos y un soluto que ha sufrido importantes cambios en su distribución electrónica focalizando su atención en las diferencias substanciales que existen entre los mecanismos disipativos y en los tiempos que caracterizan sus respectivas dinámicas.

## V. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos presentado en primer lugar resultados de simulaciones computacionales de un proceso reactivo modelo de ionización en distintos medios acuosos supercríticos, cubriendo un amplio ámbito de densidades. En la segunda parte, hemos considerado el caso de una reacción de sustitución nucleofílica en nanoagregados acuosos con un objetivo doble: por un lado, como una primera aproximación para comprender lo que sucede durante un proceso reactivo que involucra cambios en la densidad electrónica de un soluto disuelto en vapores altamente diluidos; por el otro, para acceder a información directa sobre los efectos de micro-solvatación sobre los mecanismo reactivos.

Para el caso de experimentos en agua supercrítica, hemos perseguido dos propósitos importantes: (i) determinar las escalas de tiempo que caracterizan el proceso global de solvatación iónica; (ii) también hemos examinado los mecanismos que gobiernan la dinámica la solvatación en condiciones de alta temperatura, poniendo especial énfasis en la comprensión de la relación existente entre dichos mecanismos y los detalles estructurales del agua a distintas condiciones supercríticas. A densidades típicas de líquidos, hemos encontrado que el proceso de solvatación a 645 K es aproximadamente diez veces más rápido que a 298 K; la respuesta de no equilibrio relaja en sólo 100 fs, luego de unas pocas oscilaciones. La razón de estas diferencias no debe buscarse en la parte inercial de la respuesta, puesto que los tiempos característicos son similares y del orden de 10 fs, sino en el subsecuente régimen difusional, el cual prácticamente desaparece, para estas condiciones supercríticas. Para densidades más bajas y cercanas a la crítica, la contribución rotacional queda reducida a aproximadamente la mitad de la respuesta total mientras que el régimen difusional correspondiente al proceso de agregación del solvente entorno al soluto perturbado, da cuenta del resto de la relajación.

Por otro lado, hemos verificado que las predicciones basadas en la teoría de la respuesta lineal siguen brindando descripciones adecuadas para la etapa inercial de la solvatación. También se ha corroborado la validez de teorías basadas en modelos muy simples que relacionan las rotaciones individuales de las moléculas con la respectiva respuesta global de sol-

vatación. Sorprendentemente, en todos los casos, hemos hallado que estas teorías basadas mayormente en modelos clásicos de continuo y en donde las diferencias en la polarización de los sistemas son tomadas en cuenta sólo a través del valor de  $\epsilon$ , pueden utilizarse para predecir razonablemente bien las frecuencias de solvatación. Más aún, la consideración de un único parámetro  $\alpha_s$ , dependiente sólo de simples propiedades del solvente - densidad, momento dipolar, constante dieléctrica y temperatura - resulta suficiente para describir completamente la evolución temporal de  $C(t)$  en términos de las correlaciones orientacionales individuales de las moléculas de solvente, aún en casos donde estas correlaciones exhiben tiempos de decaimiento marcadamente diferentes.

Los resultados de la simulación fueron complementados por el análisis de los modos normales instantáneos, el cual no sólo nos permitió confirmar por una vía independiente los aspectos distintivos de la dinámica de solvatación sino también investigar la topografía de la superficie de potencial que dicta la dinámica del solvente. Hemos demostrado de manera conclusiva que en todos los casos estudiados, los mecanismos de solvatación iónica presentan un marcado carácter rotacional que involucra mayoritariamente libraciones rápidas alrededor del eje  $y$ .

Para densidades altas, el espectro de solvatación  $D_s^R(\omega)$  se halla concentrado en la rama de altas frecuencias presentando su máximo a  $\omega \simeq 800 \text{ cm}^{-1}$ . Considerando la información proporcionada por los grados de participación, los movimientos armónicos en este rango de frecuencias corresponden a desplazamientos colectivos que involucran alrededor de 15 moléculas, un número similar al encontrado para la población de la primera capa de solvatación. Esta observación es consistente con los resultados obtenidos para el espectro de solvatación de acetonitrilo [58], en donde la proyección del espectro en las moléculas constituyentes de la primera capa resultó ser muy parecida al total  $D_s^R(\omega)$ . Los resultados derivados del un análisis MNI no han sido sólo de carácter cualitativo. A través del cálculo de las áreas comprendidas por los respectivos espectros hemos obtenido frecuencias de solvatación,  $\omega_s^{MNI}$ , en razonable acuerdo con las extraídas de las correspondientes funciones de correlación; es más, mediante el computo de las transformadas de Fourier, fue posible recon-

struir las funciones de correlación simuladas durante un intervalo temporal lo suficientemente largo como para poder cubrir la casi totalidad de la relajación.

Luego de verificar la presencia de fuertes heterogeneidades en el campo de densidades del solvente en la proximidad de solutos iónicos, concluimos que dejando de lado las diferencias obvias en temperatura, los efectos del solvente sobre reacciones que toman lugar en vapores muy diluidos, no deberían diferir significativamente de la situación encontrada al considerar, por ejemplo, idénticos procesos reactivos en nanoagregados generados en un equipo de haces moleculares. Aunque no tenemos elementos totalmente conclusivos para fundamentar nuestra hipótesis, creemos que las tendencias encontradas en nuestros experimentos supercríticos, guardan coherencia con la interpretación física brindada en este trabajo. De todas maneras, nuestros resultados correspondientes a nanoagregados han servido para clarificar importantes aspectos que hacen a la diferencia de considerar procesos reactivos en sistemas confinados, carentes de simetría translacional y fases condensadas macroscópicas convencionales.

En primer lugar, hemos corroborado las evidencias experimentales que muestran la marcada influencia de la micro-solvatación sobre la dinámica de reacciones del tipo  $S_N2$  aún en agregados conteniendo tan sólo seis moléculas de agua. El espectacular efecto de la solvatación sobre las constantes de velocidad es consecuencia sobre todo del notable incremento en las barreras de energía libre; nuestros cálculos muestran que para agregados cuyo tamaños van desde 6 hasta 32 moléculas, las barreras de activación resultaron más cercanas a las correspondientes a condiciones ambientes que a la encontrada en fase gaseosa.

La inspección de la configuración de los agregados en los que el complejo se encuentra en los estados de reactivos/productos y en el de transición ha revelado que el incremento observado en el tamaño de las barreras energía libre corresponde básicamente al trabajo reversible necesario para reorganizar la estructura de solvatación a medida que el  $Cl^-$ , originalmente ocupando una posición central, difunde hacia la superficie aproximándose al  $CH_3Cl$ . También hemos encontrado que el confinamiento espacial induce nuevos mecanismos que están ausentes en medios condensados. En particular, el pasaje de reactivos a productos



envuelve una serie de desplazamientos altamente coordinados de los distintos componentes del complejo cuyas características son muy dependientes del tamaño del agregado estudiado. Para agregados pequeños, el complejo presenta normalmente una geometría lineal a lo largo de todo el proceso; más allá de un cierto tamaño umbral - que nosotros estimamos entre  $n_w = 6$  y  $16$  - la alineación de los componentes del soluto se mantiene sólo durante un breve lapso que precede y sigue al pasaje sobre el estado de transición. En agregados de mayor tamaño y fuera de este breve intervalo temporal, el ion  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{CH}_3\text{Cl}$  no muestran ningún tipo de correlación espacial u orientacional.

La correlación espacial de los distintos componentes del soluto en el agregados respecto del grado de avance de la reacción es otro aspecto peculiar de los sistemas confinados. Uno de los más importantes hallazgos del presente trabajo es el hecho que la formación del complejo activado tenga lugar en la superficie del agregado, un hecho que podría tener importantes implicaciones en problemas relacionados con procesos catalíticos en medios heterogéneos. La aparición de un estado superficial es consecuencia directa de la mayor deslocalización de la densidad electrónica del complejo en el estado de transición lo cual da lugar a interacciones soluto-solvente mucho más débiles. Bajo estas circunstancias, la energía libre del sistema es minimizada mediante la formación de una red tridimensional de enlaces de tipo hidrógeno entre las moléculas de solvente a expensas de la solvatación del soluto. Este hecho guarda íntima relación con la imposibilidad de efectuar reacciones de ionización como la descrita en la Ec. (7) debido a la la segregación superficial de solutos del tipo de Lennard-Jones, en donde las fluctuaciones térmicas a  $200\text{ K}$  son suficientemente fuertes como para promover la evaporación espontánea del soluto luego de unos pocos picosegundos. Por otro lado, simples argumentos de simetría pueden ser invocados para explicar la orientación tangencial del complejo sobre la superficie, puesto que bajo esta geometría los dos átomos degenerados de  $\text{Cl}$  del estado activado son solvatados de idéntica manera.

En lo que respecta a la dinámica del proceso reactivo, los coeficientes de transmisión calculados para agregados son ligeramente inferiores al correspondiente a fase condensada y muestran que las correcciones a las estimaciones de la teoría del estado de transición no son

significativas. Comparado con los resultados de fase gaseosa, la solvatación en agregados produce una drástica reducción en los tiempos requeridos para que la función de correlación de flujo reactivo alcance su valor asintótico; estos transientes fueron, para todos los casos que hemos analizado, algo menores que los calculados en fases condensadas. Nuestra estimación para  $\tau_{agregados}^{tr}$  resulta cercana a 50 fs y parece corresponderse con el lapso inicial que caracteriza la relajación de la energía potencial intramolecular del complejo. Dicho lapso debería ser comparado con el necesario para relajar la interacción soluto-solvente que, en este caso, resultó mucho más largo que el encontrado en la relajación de no-equilibrio del agua supercrítica. Por supuesto que una comparación directa de estos resultados resulta imposible; sin embargo, creemos que los mecanismos puestos en juego durante la relajación en uno y otro caso son cualitativamente bien diferentes.

Es claro que en todos los casos, las descripciones aquí expuestas distan de ser completas y restan aún muchos aspectos importantes que merecen una investigación más profunda y detallada. En particular, creemos que la implementación de un Hamiltoniano de campo medio del tipo CPS provee tan solo una primera aproximación al estudio de procesos reactivos en medios acuosos. Particularmente crítico es el caso de pequeños agregados, en donde una descripción explícita de las fluctuaciones electrónicas intramoleculares, seguramente revelaría nuevos e importantes efectos sobre la respuesta dinámica de no equilibrio del solvente.<sup>‡</sup> Lo mismo es válido en el caso de agua supercrítica; trabajos previos han mostrado que la respuesta dinámica del solvente resulta bastante más lenta cuando los efectos de polarizabilidad son incorporados. [105] A pesar de estas limitaciones, creemos que todos los resultados de los modelos aquí estudiados conservan un significado físico claro y proveen una vía apropiada para lograr una interpretación microscópica correcta de diferentes procesos reactivos reales que toman lugar en medios acuosos no convencionales.

---

<sup>‡</sup>Las referencias [96] y [104] proveen evidencias de los efectos de la inclusión de Hamiltonianos polarizables en la solvatación iónica de equilibrio en nanogregados acuosos

## Referencias

- [1] Véase *Water: A comprehensive treatise*. Ed. F. Franks. Plenum Press; New York-London (1972) Vols. 1-6
- [2] R. Fernández-Prini y M. L. Japas. *Chem. Soc. Rev.* **23**, 155 (1994).
- [3] Avances recientes en procesos tecnológicos que involucran fluidos supercríticos son ejemplificados en *Innovations in Supercritical Fluids, Science and Technology*; Eds. K. W. Hutchenson y N. R. Foster. ACS Symposium Series 608; American Chemical Society; Washington, DC, 1995.
- [4] M. A. Mc Hugh y V. J. Krukonis. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Butterworths; Boston, 1986.
- [5] (a) S. Kim y K. P. Johnston K. P. En *Supercritical Fluids, Chemical and Engineering Principles and Applications*; Eds. T. G. Squires y M. E. Paulatis. ACS Symposium Series 329; American Chemical Society; Washington, DC, 1987. (b) S. Kim S y K. P. Johnston. *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 1206 (1987). (c) G. E. Bennet y K. P. Johnston. *J. Phys. Chem.* **98**, 441. (1994).
- [6] D. G. Peck, A. J. Mehta A. J. y K. P. Johnston. *J. Phys. Chem.* **93**, 4297 (1989).
- [7] K.P. Johnston, C. Haynes. *AIChE J.* **33**, 2017 (1987).
- [8] C. A. Ekert, D. H. Ziger, K. P. Johnston y S. Kim. *J. Phys. Chem.* **90**, 2378 (1986).
- [9] C. Carlier y T. W. Randolph. *AIChE J.* **39**, 876 (1993).
- [10] (a) M. A. Postorino, R. H. Tromp, M. A. Ricci, A. K. Soper y G. W. Neilson *Nature* **366**, 668 (1993). (b) R. H. Tromp, P. Postorino, G. W. Neilson, M. A. Ricci y A. K. Soper. *J. Chem. Phys.* **101**, 6210 (1994).
- [11] E. S. Fois, M. Sprik, M. Parrinello. *Chem. Phys. Lett.* **223**, 411 (1994).
- [12] R. D. Mountain *J. Chem. Phys.* **90**, 1866 (1989).

- [13] (a) P. T. Cummings, H. D. Cochran, J. M. Simonson, R. E. Mesmer y S. Karaboni. *J. Chem. Phys.* **94**, 5606 (1991). (b) H. D. Cochran, P. T. Cummings y S. Karaboni. *Fl. Phase Equil.* **71**, 2 (1992).
- [14] (a) Y. Guissani y B. Guillot. *J. Chem. Phys.* **98**, 8221 (1993). (b) B. Guillot y Y. Guissani. *J. Chem. Phys.* **99**, 8075 (1993).
- [15] A. G. Kalinichev. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 872 (1993).
- [16] T. I. Mizan, P. E. Savage y R. M. Ziff. *J. Phys. Chem.* **98**, 13067 (1994).
- [17] J. Martí, J. A. Padro y E. Guardia. *J. Chem. Phys.* **105**, 639 (1996).
- [18] (a) P. Jedlovsky y R. Vallauri. *J. Phys. Chem.* **105**, 2391 (1996). (b) A. K. Soper, F. Bruni y M. A. Ricci. *J. Chem. Phys.* **106**, 247 (1997).
- [19] Un análisis comparativo de diferentes modelos de Hamiltoniano para el agua aparece en A. A. Chialvo y P. T. Cummings. *J. Chem. Phys.* **101**, 4426 (1994).
- [20] R. H. Wood, J. R. Quint y J. -P. E. Grolier. *J. Chem. Phys.* **85**, 3944 (1981).
- [21] H. Luo y S. C. Tucker. *J. Phys. Chem.* **100**, 11165 (1996).
- [22] S. T. Cui y J. G. Harris. *J. Phys. Chem.* **99**, 2900 (1995).
- [23] P. B. Balbuena, K. P. Johnston y P. J. Rossky, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2689 (1994).  
L. W. Flanagan, P. B. Balbuena, K. P. Johnston y P. J. Rossky, *J. Phys. Chem.* **99**, 5196 (1994).
- [24] (a) J. T. Hynes, en *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, J. D. Ed. Simon; Kluwer: Dordrecht, 1994. (b) P. J. Rossky y J. D. Simon. *Nature* **370**, 263 (1994).
- [25] Las referencias [26]- [30] proveen revisiones generales sobre avances recientes en el área de dinámica de solvatación.
- [26] P. F. Barbara y W. Jarzeba. *Adv. Photochem.* **15**, 1 (1990).

- [27] (a) B. Bagchi. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 115 (1989). (b) B. Bagchi y A. Chandra. *Adv. Chem. Phys.* **80**, 1 (1991).
- [28] M. Maroncelli. *J. Mol. Liq.* **57**, 1 (1993).
- [29] M. Maroncelli, P. V. Kumar, A. Papazyan, M. L. Horng, S. J. Rosenthal y G. R. Fleming, en *Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects*, Eds. Y. Gaudel y P. J. Rossky. American Institute of Physics: New York, 1994.
- [30] R. M. Stratt y M. Maroncelli. *J. Phys. Chem.* **100**, 12981 (1996).
- [31] O. A. Karim, A. D. J. Haymet, M. J. Banet y J. D. Simon. *J. Phys. Chem.* **92**, 3391 (1988).
- [32] M. Maroncelli y G. R. Fleming. *J. Chem. Phys.* **89**, 5044 (1988).
- [33] J. Bader y D. Chandler. *Chem. Phys. Lett.* **157**, 501 (1989).
- [34] T. Fonseca y B. M. Ladanyi. *J. Phys. Chem.* **95**, 2116 (1991).
- [35] E. A. Carter y J. T. Hynes. *J. Chem. Phys.* **94**, 5961 (1991).
- [36] M. Maroncelli *J. Chem. Phys.* **94**, 2048 (1991).
- [37] A. Papazyan y M. Maroncelli. *J. Chem. Phys.* **95**, 9219 (1991).
- [38] E. Neria y A. Nitzan. *J. Chem. Phys.* **96**, 5433 (1992).
- [39] M. Maroncelli, V. P. Kumar y A. Papazyan. *J. Phys. Chem.* **97**, 13 (1993).
- [40] A. Papazyan y M. Maroncelli. *J. Chem. Phys.* **98**, 6431 (1993).
- [41] I. Benjamin. *Chem. Phys.* **180**, 287 (1993).
- [42] P. L. Muino y P. R. Callis. *J. Chem. Phys.* **100**, 4093 (1994).
- [43] R. Olender y A. Nitzan. *J. Chem. Phys.* **102**, 7180. (1993).
- [44] M. S. Skaf y B. M. Landayi. *J. Phys. Chem.* **100**, 18258 (1996).

- [45] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Von Gunsteren and J. Hermans, *Intermolecular Forces* (Reidel, Dordrecht, 1981).
- [46] B. M. Pettit y P. J. Rossky. *J. Chem. Phys.* **84**, 5836 (1986).
- [47] S. Nosé, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
- [48] J. J. de Pablo, J. M. Prausnitz, H. J. Strauch y P. T. Cummings. *J. Chem. Phys.* **93**, 7355 (1990).
- [49] M. P. Allen y D. J. Tildesley , *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, (1987).
- [50] J. P. Ryckaert, G. Ciccotti y H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Phys.* **23**, 327 (1977)
- [51] D. Chandler. *An Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press; New York, 1987. Capítulo 8.
- [52] Para las moléculas de agua, el cálculo de  $I_{eff}$  representa una suma pesada de momentos de inercia no coincidentes con la dirección del momento dipolar. Para mayores detalles, véase referencias [39] y [29].
- [53] Para mayores detalles sobre análisis basados en MNI, véase R. M. Stratt. *Acc. Chem. Res.* **28**, 201 (1995).
- [54] (a) B. -C. Xu y R. M. Stratt. *J. Chem. Phys.* **92**, 1923 (1990). (b) J. E. Adams y R. M. Stratt. *J. Chem. Phys.* **93**, 1332 (1990). (c) J. E. Adams y R. M. Stratt. *J. Chem. Phys.* **93**, 1632 (1990). (d) Y. Wan y R. M. Stratt. *J. Chem. Phys.* **100**, 5123 (1994).
- [55] M. Buchner, B. Ladanyi, y R. M. Stratt. *J. Chem. Phys.* **97**, 8522 (1992).
- [56] R. M. Stratt y M. Cho. *J. Chem. Phys.* **100**, 6700 (1994).
- [57] M. Cho, G. R. Fleming, S. Saito, I. Ohmine y R. M. Stratt. *J. Chem. Phys.* **100**, 6672 (1994).

- [58] B. Ladanyi y R. M. Stratt. *J. Phys. Chem.* **99**, 2502 (1995).
- [59] B. Ladanyi y R. M. Stratt. *J. Phys. Chem.* **100**, 1266 (1996).
- [60] G. Goodyear, R. E. Larsen y R. M. Stratt. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 243 (1996).
- [61] R. Zwanzig. *J. Chem. Phys.* **79**, 4507 (1983).
- [62] Modelos similares basados en transiciones entre *estructuras inherentes* en líquidos son presentados en (a) F. H. Stillinger y T. A. Weber. *Phys. Rev. A.* **28**, 2408 (1983). (b) F. H. Stillinger. *J. Chem. Phys.* **88**, 7818 (1983). (c) R. LaViolette y F. H. Stillinger. *J. Chem. Phys.* **83**, 4079 (1985).
- [63] Un análisis MNI para agua TIPS2 a temperatura ambiente se presenta en la referencia [57].
- [64] Aplicaciones de análisis de modos normales para estimar propiedades de transporte aparecen en (a) G. Seeley y T. Keyes. *J. Chem. Phys.* **91**, 5581 (1989). (b) B. Madan, T. Keyes y G. Seeley. *J. Chem. Phys.* **92**, 7565 (1990). (c) G. Seeley, T. Keyes y B. Madan. *J. Chem. Phys.* **94**, 6762 (1991). (d) B. Madan, T. Keyes y G. Seeley. *J. Chem. Phys.* **95**, 3487 (1991). (e) G. Seeley, T. Keyes y B. Madan. *J. Phys. Chem.* **96**, 4076 (1992).
- [65] T. S. Kalbfleisch, L. D. Zeigler y T. Keyes. *J. Chem. Phys.* **105**, 7034 (1996).
- [66] C. Margulis, D. Laria y R. Fernández-Prini. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 2703 (1996).
- [67] Para tomar contacto con los últimos avances en el área, véase el ejemplar de *Science* editado el 16 de Febrero de 1996.
- [68] Véase también *Reaction Dynamics in Clusters and Condensed Phases*, Eds. J. Jortner, R. D. Levine y B. Pullman, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994).
- [69] A. W. Castleman, Jr. y R. G. Keese, *Chem. Rev.* **86**, 589 (1986); A. W. Castleman,

- Jr. y R. G. Keese, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37**, 525 (1986); A. W. Castleman, Jr. y R. G. Keese, *Science* **241**, 36 (1988); A. W. Castleman, Jr. y S. Wei, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 685 (1994).
- [70] X. Yang y A. W. Castleman, Jr. *J. Geophys. Res.* **96**, 573 (1991).
- [71] F. Arnold y W. Joos. *Geophys. Res. Lett.* **6**, 763 (1979); L. G. Bjorn y F. Arnold. *Geophys. Res. Lett.* **8**, 1167 (1981), R. S. Narcisi, A. D. Bailey, L. L. Della, C. Sherman y D. M. Thomas. *J. Atmos. Terr. Phys.* **33**, 1147 (1971)
- [72] J. J. Lamb y S. W. Benson. *J. Geophys. Res.* **91**, 8684 (1986).
- [73] F. Amar y B. J. Berne. *J. Phys. Chem.* **88**, 6720 (1984). L. Perera y F. Amar. *J. Chem. Phys.* **90**, 7354 (1989). Q. Liu, J. -K. Wang y A. H. Zewail. *Nature* **364**, 427 (1993).
- [74] S. Constat y R. Kapral. *J. Chem. Phys.* **101**, 10908 (1994).
- [75] D. Laria, R. Kapral, D. Estrin y G. Ciccotti. *J. Chem. Phys.* **104**, 6560 (1996).
- [76] D. Scharf, J. Jortner y U. Landman. *J. Chem. Phys.* **88**, 4273 (1988).
- [77] L. Perera y F. Amar. *J. Chem. Phys.* **93**, 4884 (1990).
- [78] H. Hakkinen, R. N. Barnett y U. Landman. *Chem. Phys. Lett.* **232**, 79 (1995).
- [79] D. K. Bohme y A. B. Rasket. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3447 (1984).
- [80] Para consultar aspectos generales de reacciones  $S_N 2$  vease, por ejemplo, A. J. Parker. *Chem. Rev.* **69**, 1 (1969). J. T. Hynes, The theory of reactions in solution. En *Theory of Chemical Reaction Dynamics*; Ed. M. Baer. CRC Press, Boca Raton, Florida **4**, 171 (1985). M. M. Kreevoy y D. G. Truhlar, Transition State Theory. En *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, Ed. C. F. Bernasconi. Willey, New York, **1**, 13 (1986), S. S. Shaik, H. B. Shlegel, *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry, The  $S_N 2$  Mechanisms*; Willey, New York, (1992).



- [81] T. Kozaki, K. M. Orihashi y O. Kikuchi. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 1547 (1989).
- [82] S. C. Tucker y D. G. Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.* **93** , 8138 (1989).
- [83] S. C. Tucker y D. G. Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3338 (1990).
- [84] S. C. Tucker y D. G. Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.* **112** , 3347 (1990).
- [85] X. G. Zhao, S. C. Tucker y D. G. Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 826 (1991).
- [86] S. R. Vande Linde y W. L. Hase. *J. Chem. Phys.* **93** , 7962 (1990); Y. J. Cho, S. R. Vande Linde, L. Zhu y W. L. Hase. *J. Chem. Phys.* **96**, 8275 (1992).
- [87] J. Gao y X. Xia. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9667 (1993).
- [88] L. Deng, V. Branchadell y T. Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10645 (1994).
- [89] J. Chandrasekar, S. F. Smith y W. L. Jorgensen. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3049 (1984); *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 154 (1985).
- [90] J. P. Bergsma, B. J. Gertner, K. R. Wilson y J. T. Hynes. *J. Chem. Phys.* **86**, 1356 (1987). B. J. Gertner, J. P. Bergsma, K. R. Wilson, S. Lee y J. T. Hynes. *J. Chem. Phys.* **86**, 1377 (1987).
- [91] S. E. Huston, P. J. Rossky y D. A. Zicchi. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5680 (1989).
- [92] B. J. Gernet, R. M. Whitnell, K. R. Wilson y J. T. Hynes. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 113 (74).
- [93] T. N. Truong y E. V. Stefanovich. *J. Phys. Chem.* **99**, 14700 (1995).
- [94] G. Torrie y J. P. Valleau. *J. Comput. Phys.* **23**, 187 (1977).
- [95] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekar, J. D. Madura, R. W. Impey y M. L. Klein. *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [96] D. Laria y R. Fernández-Prini. *J. Chem. Phys.* **105**, 7664 (1995).

- [97] D. Laria y R. Fernández-Prini. Chem. Phys. Lett. **205**, 260 (1993).
- [98] E. A. Carter, G. Ciccotti, J. T. Hynes y R. Kapral. Chem. Phys. Lett. **156**, 472 (1989).
- [99] T. Yamamoto. J. Chem. Phys. **33**, 281 (1960).
- [100] D. Chandler. J. Chem. Phys. **68**, 2959 (1978).
- [101] R. Kapral, S. Hudson y J. Ross. J. Chem. Phys. **53**, 4387 (1970); R. Kapral. J. Chem. Phys. **56**, 1842 (1972).
- [102] Las estimaciones para los cocientes de las velocidades fueron aproximadas por  $\exp[-\beta(\Delta W - \Delta E)]$ , donde  $\Delta W$  y  $\Delta E$  representan la magnitud de las barreras de energías libres computadas para agregados y la energía de activación de la superficie de LEPS, respectivamente.
- [103] Para un detallado análisis de las diferentes energías de relajación en fases condensadas, vease Ref. [92].
- [104] L. Perera y M. L. Berkowitz. J. Chem. Phys. **95**, 1954 (1991); *ibid.* **96**, 8288 (1992); *ibid.* **99**, 4236 (1993).
- [105] D. Badry, D. Busulaya, A. Zichi y H. J. Kim. J. Phys. Chem. **99**, 10069 (1995).

## Agradecimientos

En primer lugar y muy especialmente quiero agradecer a **Daniel** por todo lo que me ha enseñado a lo largo de estos años, por su constante buena predisposición para atender mis consultas y dudas y sobre todo, por la la confianza que depositó en mi.

A los Doctores Roberto Fernández Prini y Dario Estrin por sus valiosos comentarios y consejos.

Al grupo de Termodinámica en general por los gratos momentos compartidos.

Finalmente, no puedo dejar de mencionar a los miembros de Gabbos, con quienes compartí dos inspiradores viajes a Cataratas.