

ESTUDIOS DE SOLVATACIÓN DE CUMARINA-314 EN INTERFACES AGUA / AIRE.

Trabajo de Tesis para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

Autor: **Diego A. Pantano**

Director: **Daniel Laría**

Junio de 2005

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPTO. DE QUÍMICA INORG., ANAL. Y QUÍMICA-FÍSICA



Copyright © 2005 Diego A. Pantano.

Fecha Edición: 24 de mayo de 2005.

Tipeado por el autor con el sistema de documentación \TeX .

Todos los derechos reservados. Ninguna parte de esta publicación puede ser reproducida, almacenada o transmitirse en forma alguna, ni tampoco por medio alguno, sea este eléctrico, químico, mecánico, óptico de grabación o de fotocopia, sin el previo permiso.

A todo aquel que me enseñó algo.

“Lo que ocurrió fue que, interrumpiendo así su sueño todas las noches, Julio no descansaba bastante; por la mañana se levantaba rendido aún, y por la noche al estudiar, le costaba trabajo tener los ojos abiertos.”

RESUMEN

Mediante técnicas de dinámica molecular, hemos analizado aspectos de equilibrio y dinámicos de la solvatación superficial de Cumarina 314 adsorbida en interfaces agua/aire desnudas y conteniendo el surfactante aniónico dodecilsulfato de sodio (SDS). En el primero de los casos, los estados superficiales de la sonda están caracterizados por una orientación de su plano molecular, paralelo a la interfaz. La dinámica dentro del plano de la misma está caracterizada por una secuencia de segmentos difusivos interrumpidos por episodios de volteo. La dinámica fuera del plano incluye oscilaciones de gran amplitud moduladas por rápidos golpeteos de pequeña amplitud. Mediante la realización de experimentos de dinámica molecular de no equilibrio, hemos estudiado la respuesta de solvatación de la interfaz que sigue a una excitación electrónica de la sonda. La relajación de la interfaz resultó más lenta que la encontrada en *bulk*, debido sobre todo a una menor contribución de modos rotacionales. Dos diferentes grados de cubrimiento por parte del surfactante fueron analizados. A bajos niveles de recubrimiento, el surfactante provee dos ambientes de solvatación bien diferenciados, que pueden ser claramente discriminados en términos de sus estructuras. La primera está caracterizada por disposición de la sonda adyacente a un dominio espacial compacto de surfactantes; en la segunda, la sonda aparece totalmente inmersa dentro de dichos dominios. En lo que respecta a la orientación de la misma, nuestros resultados muestran una transición gradual entre alíneamientos paralelo y perpendicular. La presencia de surfactante lleva también a un sensible aumento en la rugosidad y en el ancho de la interfaz. Estas modificaciones son también reflejadas en retardos en los tiempos característicos que describen la dinámica rotacional de la sonda. Finalmente, analizamos las características dinámicas de la respuesta de solvatación y de la dinámica de uniones hidrógeno en el régimen de alto recubrimiento, al tiempo que discutimos las implicancias que estos comportamientos aportan a la correcta interpretación de mediciones experimentales directas.

Palabras clave: Dinámica Molecular - Solvatación - Interfaces agua/aire - Interfaces cargadas - Simulación computacional

ABSTRACT

Through the use of molecular dynamics techniques, we analyze equilibrium and dynamical aspects of the solvation of Coumarin 314 adsorbed at bare water/air interfaces and in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactant molecules. For the former cases, stable interfacial solvation states for the probe are characterized by an orientation of its molecular plane mostly parallel to the interface. In-plane dynamics of the probe is characterized by a sequence of diffusive-like segments interrupted by the flipping episodes, whereas out-of-plane motions include large amplitude oscillations modulated by small amplitude, fast rocking of the probe. Using non-equilibrium simulations we also studied the solvation response of the surface following a vertical excitation of the probe. The overall solvation relaxation is slightly slower than that found in bulk, due to a lesser extent of rotational relaxation. For charged interfaces, two different SDS coverage regimes were investigated. At low coverages, the surfactant promotes two well-differentiated solvation environments, which can be clearly distinguished in terms of their structures. The first one is characterized by the probe lying adjacent or exterior to two-dimensional spatial domains formed by clustered surfactant molecules. A second type of solvation environment is found in which the coumarin appears embedded within compact surfactant domains. Our results show a gradual transition from parallel to perpendicular dipolar alignment of the probe with respect to the interface as the concentration of surfactant increases. The presence of the surfactant leads to an increase in the roughness and in the characteristic width of the water/air interface. These modifications are also manifested by the decorrelation times for the probe reorientational dynamics, which become progressively slower with in both solvation states, although much more pronounced for the embedded ones. The dynamical characteristics of the solvation responses of the charged interfaces and the dynamics of hydrogen bond in the high coverage regime are also analyzed, and the implications of our findings to the interpretation of available experimental measurements are discussed.

Keywords: Molecular Dynamics - Solvation - Air/water interfaces - Charged interfaces - Computer simulation

ÍNDICE GENERAL

Resumen	V
Abstract	VII
Índice general	IX
Índice de tablas	XI
Índice de figuras	XIII
I El Infierno	3
1. Introducción	5
1.1. Físicoquímica de interfaces.	6
1.2. Estudios sobre interfaces	7
1.2.1. Métodos Experimentales	7
1.2.2. Métodos de Simulación	12
2. Aspectos Teóricos	15
2.1. Mecánica Estadística	16
2.2. Dinámica Molecular Clásica	17
3. Modelo y Métodos	23
3.1. Solvente	23
3.2. Sonda Fluorescente	25
3.3. Surfactante	26
3.4. Simulaciones	27

II El Purgatorio	29
4. Agua / Aire	33
4.1. Solvatación en el equilibrio.	33
4.2. Resultados Dinámicos.	36
4.2.1. Dinámica Orientacional	36
4.2.2. Dinámica de solvatación.	39
5. Agua / Aire / Surfactante – Baja Cobertura	47
5.1. Estructura de la interfaz acuosa cargada.	47
5.2. Estados interfaciales de la C-314 en presencia de surfactantes.	50
5.3. Resultados Dinámicos	55
6. Agua / Aire / Surfactante – Alta Cobertura	61
6.1. Aspectos de equilibrio.	61
6.2. Aspectos Dinámicos.	67
III El Cielo	71
7. Conclusiones	73
Referencias	79

ÍNDICE DE TABLAS

4.1. Parámetros de los Potenciales	44
5.1. Parámetros de solvatación interfacial de Cumarina-314	56

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Grados de libertad internos. La figura muestra la distancia de estiramiento (r_{ij}) y los ángulos de flexión (θ_{ijk}) y torsión (ϕ_{ijkl}).	21
3.1. Condiciones periódicas de contorno. Se puede ver como la partícula que está a punto de salir de la celda unidad será reemplazada por otra proveniente de una celda réplica.	24
3.2. Representación de la molécula de agua SPC.	25
3.3. Cumarina-314	26
3.4. Representación del anión dodecil sulfato	27
3.5. Representación esquemática de las simulaciones de no equilibrio. En gris se puede ver la trayectoria canónica que genera las distintas condiciones iniciales (separadas por 1 ps) de las distintas corridas microcanónicas, representadas en negro, a partir de las cuales se obtendrá la estadística.	28
4.1. Densidad local del bloque de agua (línea sólida, eje de la izquierda) y densidad de probabilidad del centro de masa de C-314 (líneas de trazo, eje derecho) a través de la dirección perpendicular a la interfaz. Las líneas de punto representan las posiciones de las dos superficies divisorias de Gibbs.	34
4.2. Dos configuraciones típicas de la C-314 adsorbida en la interfaz. (a): estado de solvatación estable; (b): estado intermediario correspondiente al volteo molecular (ver texto). A los efectos de la claridad sólo son mostradas las dos primeras capas de agua.	35
4.3. Panel superior: densidad de probabilidad para la orientación fuera del plano; panel inferior: función de correlación temporal en el equilibrio para el parámetro orientacional fuera del plano.	37
4.4. Evolución temporal de los parámetros orientacionales para C-314 en la interfaz agua-aire. Panel superior: $\cos \theta'$ (ver texto); panel intermedio: orientación fuera del plano $\cos \theta$; panel inferior: orientación en el plano $\phi(t)$	38

4.5. Representación esquemática del proceso de solvatación.	40
4.6. Respuestas de solvatación para C-314. Líneas sólidas: solvatación superficial; líneas de trazo: solvatación en fase continua. También se muestran las funciones de correlación temporal $C(t)$ para el estado fundamental (círculos) y el primer estado excitado (triángulos) de la sonda.	40
4.7. Respuestas de solvatación para sitios específicos de la C-314 (líneas sólidas). Los puntos representan la respuesta de solvatación resultante. Los triángulos representan las relajaciones de las poblaciones $N_H(t)$ (ver ecuación 4.12)	42
4.8. Funciones de correlación de a pares $g_{\alpha,H}(r)$ para solvatación superficial (panel de la izquierda) y solvatación en fase continua (panel derecho) de la C-314. Línea sólida: S_0 ; línea de trazos: S_1 . También se muestran transientes para los campos de densidad a $t = 1$ ps (círculos).	43
5.1. Densidad local de agua (líneas continuas gruesas, eje de la izquierda) y densidad de probabilidades (eje derecho) para distintas especies de soluto a través de la dirección perpendicular a la interfaz: el centro de masa C-314 (línea de punto-raya); contraiones (línea sólida fina); azufre (línea de punto); CH_3 (línea de trazos). Panel superior izquierdo: interfaz desnuda; panel superior derecho: $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior izquierdo: $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior derecho: $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$	48
5.2. Densidad local de agua en la vecindad de las superficies divisorias de Gibbs para las interfaces del bloque de agua, sin surfactante (izquierda), con surfactante (derecha). Círculos: $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$; Cuadrados: $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; Rombos: $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; Triángulos: interfaz desnuda. Los orígenes de los ejes z coinciden con las posiciones de las superficies divisorias de Gibbs correspondientes.	49
5.3. Evolución temporal de la orientación fuera del plano de Cumarina-314 adsorbida en interfaces agua/aire cargadas diferentemente. Panel superior izquierdo: interfaz desnuda; Panel superior derecho: $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; Panel inferior izquierdo: $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; Panel inferior derecho: $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$. Las trayectorias fueron alineadas temporalmente tal que las transiciones entre los estados de solvatación \mathcal{A} y \mathcal{B} tienen lugar a $\sim t = 0$	51
5.4. Distribuciones de probabilidad para la orientación fuera del plano de Cumarina-314 adsorbida para estados tipo \mathcal{A} (líneas sólidas) y \mathcal{B} (líneas de trazo) a diferentes concentraciones de surfactante.(a): Interfaz desnuda; (b): $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; (c): $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; (d): $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$	52
5.5. Evolución temporal de las contribuciones de Lennard-Jones al acoplamiento surfactante-sonda para diferentes concentraciones de surfactante. Panel superior: $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; Panel intermedio: $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; Panel inferior: $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$	53

5.6.	Figuras superiores: instantáneas de los estados \mathcal{A} y \mathcal{B} . Los surfactantes, la C-314 y las moléculas de agua son representadas en negro, gris oscuro, y gris claro respectivamente. Para la fase acuosa no se representan detalles atomísticos. Abajo: idénticas fotos a las anteriores pero con la omisión del surfactante.	55
5.7.	Funciones de correlación temporal para la dinámica fuera del plano de la Cumarina-314 adsorbida en interfaces cargadas. Panel superior izquierdo: interfaz desnuda; panel superior derecho: $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior izquierdo: $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior derecho: $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$. Los resultados para los estados de solvatación \mathcal{A} (\mathcal{B}) se muestran en líneas sólidas (de trazo).	57
5.8.	Funciones de correlación temporal de equilibrio para el salto de energía del solvente para estados de solvatación \mathcal{A} (panel inferior) y \mathcal{B} (panel superior) a distintas concentraciones de surfactante.	58
6.1.	Densidad local de agua (líneas continuas gruesas, eje de la izquierda) y densidad de probabilidades (eje derecho) para distintas especies de soluto a través de la dirección perpendicular a la interfaz: el centro de masa C-314 (línea de punto-rayas); contraiones (línea sólida fina); azufre (línea de punto); CH_3 (línea de trazos). Panel superior izquierdo: interfaz desnuda; panel superior derecho: $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior izquierdo: $\rho_s = 0,022 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior derecho: $\rho_s = 0,024 \text{ \AA}^{-2}$	62
6.2.	Densidad local de agua en la vecindad de las superficies divisorias de Gibbs para las interfaces del bloque de agua, sin surfactante (izquierda), con surfactante (derecha). Círculos: $\rho_s = 0,024 \text{ \AA}^{-2}$; cuadrados: $\rho_s = 0,022 \text{ \AA}^{-2}$; rombos: $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$; triángulos: interfaz desnuda. Los orígenes de los ejes z coinciden con las posiciones de las superficies divisorias de Gibbs correspondientes. . .	63
6.3.	Proyección en el eje z de la distancia entre el grupo terminal metilo y el átomo de azufre de la cabeza polar del surfactante (d_z) en función de la densidad superficial de SDS (ρ_s). La línea es un ajuste polinómico de los puntos.	63
6.4.	Instantáneas del sistema aire/agua/surfactante a dos densidades de surfactante distintas. Los surfactantes, la Cumarina-314 y las moléculas de agua son representadas en gris, negro, y blanco respectivamente. Para la fase acuosa como para los surfactantes (cuando se muestran) no se representan detalles atomísticos. . .	64
6.5.	Distribuciones de probabilidad para la orientación fuera del plano de Cumarina-314 adsorbida a diferentes concentraciones de surfactante; (a): interfaz desnuda; (b): $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$, la línea punteada y la continua representan dos experimentos distintos; (c): $\rho_s = 0,022 \text{ \AA}^{-2}$	65
6.6.	Polarización local de la interfaz (línea sólida gruesa, eje de la izquierda) y densidad local del bloque de agua (línea sólida fina, eje de la derecha) a través de la dirección perpendicular a la interfaz. Panel inferior: interfaz desnuda; panel intermedio: $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$; panel superior: $\rho_s = 0,022 \text{ \AA}^{-2}$	66

ÍNDICE DE FIGURAS

- 6.7. Funciones de correlación temporal de equilibrio para el salto de energía del solvente en presencia y ausencia de surfactante. Línea continua: interfaz Desnuda; línea de trazos: $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$ 67
- 6.8. Funciones de correlación temporal de equilibrio para los puentes de hidrógeno en presencia o ausencia de surfactante. Línea continua: interfaz desnuda; línea de trazos: $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$; 68

*Si vous insistez, je vous dirai qu'ils s'acheminèrent vers...
oui ; pourquoi pas ?... vers un château immense, au
frontispice duquel on lisait : "Je n'appartiens à personne et
j'appartiens à tout le monde. Vous y étiez avant que d'y
entrer, et vous y serez encore quand vous en sortirez."*

Denis Diderot. Jacques, le fataliste.

Parte I

El Infierno

INTRODUCCIÓN

Hablar es incurrir en tautologías.

Jorge Luis Borges. *Ficciones*

Amén de las dicotomías ortográficas y/o semánticas que la palabra interfaz pueda suscitar¹, el significado de este sustantivo, como buen fenómeno marginal, es acompañado por una importante cantidad de preguntas que hacen que su investigación se encuentre en muchos aspectos, recién en los primeros estadios.

Con el objeto de responder a algunas de ellas hemos realizado el presente trabajo de tesis. Nuestro interés se centró en interfaces líquido/aire. Éstas constituyen ambientes no uniformes donde tienen lugar procesos de fundamental importancia. Entre ellos podemos nombrar la absorción de contaminantes en nubes, la adsorción de surfactantes en la superficie marina, procesos de membrana, la interacción de haluros y oxidantes en aerosoles, etc [72, 73, 74].

En particular hemos estudiado diversos aspectos dinámicos y de equilibrio de las interfaces agua/aire y agua/aire/surfactante. Esta investigación estuvo motivada por diversos trabajos experimentales de óptica no lineal [94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101] en los cuales se investigaron, tanto las características orientacionales como la dinámica de solvatación de Cumarina-314 (C-314) adsorbida en las interfaces mencionadas. Nuestro trabajo intentó aportar detalles microscópicos de estos fenómenos mediante experimentos de dinámica molecular.

En este capítulo describiremos las características generales de los sistemas interfaciales desde una perspectiva fisicoquímica. Así también repasaremos las técnicas experimentales y teóricas, mediante las cuales se ha encarado el estudio de estos sistemas hasta el día de hoy.

¹ Ver entre otros: www.cca.org.mx/ec/cursos/hb012/contenido/modulo1/m1t3.htm, www.rae.es, www.tepcom.com/pdfs/columnas/desfase.pdf, www.gsi.dit.upm.es/gfer/spanglish/API.

1.1. Fisicoquímica de interfaces.

La química en las interfaces, incluyendo la química coloidal, ha jugado un importante rol en la vida humana a lo largo de la historia. Los agentes tensoactivos, tales como jabones y detergentes, adhesivos y lubricantes, desempeñan un papel muy importante en nuestra vida cotidiana. Mucho antes de su producción masiva, la gente ya utilizaba surfactantes naturales para varios propósitos. Un ejemplo de esto lo conforman los primeros “jabones” conocidos que no eran más que aceites extraídos de raíces de plantas tales como la yuca o la cola de caballo.

En el último siglo, el estudio y la comprensión de las interfaces ha permitido lograr grandes avances. La industria ha sido beneficiada con éstos en distintas áreas que van desde la producción de catalizadores químicos hasta el procesamiento de unidades electrónicas. Por otra parte, el estudio y la comprensión de los sistemas coloidales permitió importantes progresos en distintos tipos de industrias: alimenticia, cosmética, farmacéutica, papelera, de pinturas, goma, combustibles, etc. Estos avances han generado un gran cambio en nuestra cultura y vida cotidiana. Sin embargo, y analizando el fenómeno desde una perspectiva histórica, la aplicación de la ciencia interfacial ha estado vinculada a un método de prueba y error poco riguroso. Es por eso que existe una necesidad y una demanda muy grande de conocimiento sobre varios fenómenos interfaciales a nivel atómico y molecular para poder incrementar el número de aplicaciones desarrolladas. Es aquí donde los estudios de la fisicoquímica comienzan a desempeñar un rol fundamental [1].

Se puede decir que las interfaces constituyen estados de la materia peculiares. Son el límite que separa y conecta a dos fases macroscópicas. Son ubicuas. Sus propiedades y estructura son, tanto en un sentido físico como químico, diferentes de aquellas que se encuentran en medios macroscópicos. Todos los procesos químicos y físicos que involucran un intercambio de energía y masa, o interacciones entre dos fases macroscópicas, implican necesariamente el pasaje a través de una interfaz.

En un sentido descriptivo podemos afirmar que es una región con dimensiones lineales comparables a las de sólo algunas pocas capas moleculares. Sus propiedades distintivas (en comparación con aquellas de las fases macroscópicas) tienen origen no sólo en diferencias en la composición química de las fases sino también en la asimetría de las fuerzas que las moléculas y átomos experimentan en este ambiente. Por ejemplo, en el caso de considerar solventes polares, la asimetría de las fuerzas y la discontinuidad de los campos eléctricos a través de la región interfacial orienta a las moléculas, afecta su estructura y cambia sus propiedades dinámicas. La discontinuidad y la asimetría determina además cambios en, las propiedades dieléctricas interfaciales.

A pesar de su relevancia, nuestro entendimiento de la física y la química interfaciales es aún primitivo. Esto obedece a las reducidas dimensiones de la región interfacial lo que acarrea problemas experimentales de difícil solución. A modo de ejemplo, un problema habitual casi insoslayable, es la contaminación de la superficie con impurezas provenientes de las fases macroscópicas. A partir de esto es sencillo comprender por qué en los primeros tiempos de la investigación interfacial, la correlación entre teoría y experimentos era mucho menos satisfac-

toria que aquella para los estudios en fases macroscópicas. Con el advenimiento de técnicas modernas de purificación y análisis, fue posible lograr importantes progresos en la investigación científica y tecnológica de las interfaces. Sin embargo, aún hoy, la complejidad de éstas como así también la de los coloides, dificulta el desarrollo de un entendimiento general de estos sistemas. Luego, resulta necesario el desarrollo de nuevas técnicas para la solución de estos problemas.

Los intereses fisicoquímicos en los estudios de interfaces son el entendimiento y la predicción de propiedades termodinámicas de equilibrio tales como: densidad, superficies de energía libre, constantes de equilibrio, polaridad, distribución y transiciones de fases. Por otro lado importan también propiedades cinéticas (*i.e.* difusividad, viscosidad, etc.), propiedades estructurales (*i.e.* composición química, orientación molecular, estructura de puentes hidrógeno y otras fuerzas de interacción) y propiedades dinámicas moleculares como: dinámica rotacional, vibracional, de reacción química, o alguna otra dinámica de relajación.

Dados los tres estados de la materia, existen cinco tipos de interfaces posibles. El grado relativo de estudio y comprensión de cada tipo de interfaz es muy distinto y desbalanceado, debido mayormente a la distinta naturaleza de cada una de estas interfaces y a la distinta aplicabilidad de las técnicas experimentales existentes.

Lo que sigue es un repaso de las técnicas experimentales desarrolladas y empleadas en los diferentes estudios interfaciales. Hemos realizado una distinción entre los Métodos experimentales y los Métodos de Simulación Computacional que usualmente son los empleados en esta clase de estudios

1.2. Estudios sobre interfaces

1.2.1. Métodos Experimentales

Métodos Tradicionales

La importancia de la ciencia de superficie fue reconocida desde el principio del desarrollo de la química. A pesar de esto, no se había logrado mucho progreso antes de alcanzar los finales del siglo XIX. Ya en 1773, Benjamin Franklin (1706-1790) hacía una importante observación² sobre el fenómeno interfacial con la que tal vez inaugura la era de los estudios modernos sobre superficies [2].

² En una carta a William Brownrigg escribía:

"[...] At length being at Clapham, where there is on the common a large pond which I observed one day to be very rough with the wind, I fetched out a cruet of oil and dropped a little of it on the water. I saw it spread itself with surprising swiftness upon the surface; but the effect of smoothing the waves was not produced; for I had applied it first on the leeward side of the pond where the waves were greatest; and the wind drove my oil back upon the shore. I then went to the windward side where they began to form; and there the oil, though not more than a teaspoonful, produced an instant calm over a space several yards square which spread amazingly and extended itself gradually till it reached the lee side, making all that quarter of the pond, perhaps half an acre, as smooth as a looking glass. [...]"

Sin embargo su desarrollo fue más bien lento. Sólo al cabo de unos cien años fue posible la medición de la tensión superficial de líquidos gracias a las técnicas diseñadas por Agnes Pockels (1862-1935) [2]. Fue también hacia fines del siglo XIX que Josiah W. Gibbs desarrolló el modelo de termodinámica de superficies con el cual hoy estamos familiarizados. A pesar de estos avances, en 1915 la ciencia de superficies era todavía “un mundo de dimensiones subestimadas” tal como lo señalaba Wolfgang Ostwald (1883-1943) [3]. Las primeras décadas del siglo XX fueron testigo de notables progresos. En 1916, Irving Langmuir (1881-1957) estudió la absorción de gases en superficies y estableció la isoterma que hoy es conocida por su nombre, idea que fue desarrollada con el objeto de formular el tratamiento de la cinética de reacciones en superficies. Más tarde en 1917, el mismo Langmuir investigó también las propiedades de las películas monocapa sobre superficies acuosas [2]. Gracias a este trabajo, el estudio de las superficies monocapa floreció hasta el comienzo de la Segunda Guerra Mundial. Fue en éste periodo que el potencial de superficie y las medidas de viscosidad se convirtieron en importantes herramientas en la elucidación de las propiedades físicas de las películas monocapa. A partir de la segunda guerra mundial estas actividades de investigación cayeron en desuso [4]. Las técnicas desarrolladas antes de la segunda guerra mundial proveían mayoritariamente propiedades macroscópicas de las superficies e involucraban la medida de áreas superficiales, calores de adsorción, velocidades y energías de activación para reacciones en superficies sólidas [5].

Los estudios experimentales a nivel molecular fueron llevados a cabo con posterioridad gracias al desarrollo de nuevas técnicas bajo ultra alto vacío (presiones menores a 10^{-8} Torr). Estos experimentos resultaron extremadamente importantes no sólo por los aportes que hicieron al conocimiento de la física y química implicadas sino también para la búsqueda de materiales y/o de nuevos diseños para la industria catalítica o electrónica.

Las superficies sólidas forman una gran área de investigación, con sus propios objetivos y métodos [6]. A lo largo de décadas, muchas técnicas se han ido incorporando al arsenal con el que el fisicoquímico de superficies sólidas cuenta para realizar su tarea, lo que hizo a esta clase de estudios el área más desarrollada entre todas las relacionadas con superficies. Sin ser exhaustivos la lista incluye métodos sensibles a la geometría atómica en las superficies sólidas, tales como LEED, MEED y RHEED (*Low-, Medium-, y Reflection High-Energy Electron Diffraction*), Microscopía Electrónica (EM), Microscopía de campo iónico (FIM), LEIS, MEIS y HEIS (*Low-, Medium-, y High-Energy Ion Scattering*), Dispersión y Difracción atómica, SEXAFS (*Surface-Sensitive Extended X-ray Absorption Fine Structure*), XPS y UPS (*X-ray y Ultraviolet Photoelectron Spectroscopies of Surface*), SNI y SPI (*Ion-Neutralization Spectroscopy y Surface Penning Ionization*), etc. También se han desarrollado métodos sensibles a la composición química de la superficie sólida, tales como la Espectroscopia de Electrones Auger (AES), la Espectroscopia de Desorción Térmica (TDS), la Elipsometría, la Espectroscopia de Masa de Ion Secundario (SIMS), la Espectroscopia de Dispersión de Iones (ISS) y métodos sensibles a la estructura vibracional de las superficies como la Espectroscopia Infraroja (IR) y la Espectroscopia de Raman, HREELS (*High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*) [6], la Espectroscopia de Efecto Túnel. La mayoría de éstas técnicas sólo pueden ser aplicadas a superficies sólidas dado que deben ser llevadas a cabo bajo condiciones de alto vacío.

Existen otras técnicas tales como STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) [7], Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) [8], Microscopía de Fuerza Magnética (MFM) [9], Óptica de campo cercano (NFO) [10]. Éstas son adecuadas para proveer información a nanoescala de superficies planas sólidas, no necesariamente bajo condiciones de vacío, aunque sólo pueden ser aplicadas a interfaces sólidas que tengan ondulaciones en la nanoescala, no resultando aplicables a interfaces gas/líquido y líquido/líquido. Desde la última década se hace palpable un creciente interés en películas Langmuir-Blodgett (LB) y en Monocapas Auto-Ensambladas (SAM) sobre las superficies de varios sustratos sólidos, [11], usando las técnicas arriba mencionadas.

Desgraciadamente las técnicas mencionadas resultan inaplicables para estudiar interfaces que no sean del tipo gas/sólido. Sabemos que esto deja afuera a un importante número de procesos químicos que involucran medios heterogéneos en los que se incluye a por los menos un líquido. En estos casos se recurre a técnicas ópticas. En la actualidad existe un gran interés en la investigación de este tipo de sistemas. Una gran parte de los estudios que los involucran, han sido de naturaleza teórica, especialmente con lo que respecta a interfaces que incluyen una fase líquida [12, 13]. En este contexto es donde se enmarca el presente trabajo de tesis.

Las técnicas ópticas pueden ser aplicadas a cualquier tipo de interfaz con el único requisito de que el sistema sea accesible a la luz. Pueden proveer información tanto estructural como dinámica y tienen la gran ventaja de tener un carácter no destructivo. En este grupo encontramos a la Espectroscopía de Absorción y Reflexión, la Espectroscopía Raman e Infrarrojo (IR), la Espectroscopía de Fluorescencia, la Elipsometría y la Dispersión de Luz [14]. Sin embargo, las técnicas ópticas convencionales usualmente adolecen de falta de sensibilidad y selectividad superficiales, dado que la mayor contribución de la señal global proviene de las especies de la fase macroscópica. Sin especificidad interfacial, es difícil estudiar interfaces donde las moléculas de interés están presentes tanto en la interfaz como en la fase macroscópica. Esto es especialmente palpable en el caso de interfaces fluidas. Normalmente la “especificidad interfacial” de las técnicas ópticas convencionales se circunscribe a una región interfacial con un grosor determinado por la profundidad de penetración óptica (del orden de la longitud de onda del haz incidente). Para luz ultravioleta (UV), visible e infrarrojo (IR), las longitudes de onda son más grandes que el grosor de cientos de capas moleculares. Consecuentemente, los métodos ópticos convencionales no presentan suficiente especificidad para analizar interfaces. Como resultado, solamente son aplicados a superficies sólidas, interfaces de monocapas anfífilas (monocapas de Langmuir) en gas/líquido, por ejemplo agua/aire y a veces a interfaces líquido/líquido, con la condición de que las moléculas de interés no se encuentren presentes en la fase macroscópica.

Una monocapa insoluble de Langmuir en una interfaz gas/líquido o líquido/líquido sirve como modelo bidimensional ideal para estudiar las interacciones electrostáticas y sus efectos sobre estructuras de doble capa, formación de patrones moleculares, transiciones de fase y otros comportamientos colectivos presentes en las interfaces líquidas. Sumado a ello, existe un enorme interés en aplicar los resultados de las monocapas a membranas biológicas [4, 12, 15]. Es posible lograr resultados confiables en monocapas de Langmuir en gas/líquido y líquido/líquido mediante medidas espectroscópicas directas [16]. Dado que el número de moléculas

en la monocapa es muy chico, las medidas de absorbancia, de reflectancia o de dispersión deben utilizar estructuras monocapa densamente empaquetadas, conteniendo un efectivo cromóforo, para obtener una señal que resulte buena. Estos factores limitan el número de sistemas a ser estudiados. Se puede sondear monocapas de manera mucho más sensible mediante el empleo de espectroscopia de fluorescencia. En este sentido se han llevado a cabo gran cantidad de estudios con indicadores de fluorescencia para censar potenciales interfaciales y equilibrios ácido-base de moléculas en monocapas de Langmuir como así también en membranas [17]. El problema de la técnica de fluorescencia es que las propiedades investigadas no son necesariamente "interfaciales", dado que el rendimiento cuántico de los cromóforos es muy sensible al ambiente, y que los cromóforos fluorescentes no se encuentran necesariamente localizados en la interfaz. Así como las técnicas ya mencionadas proveen información sobre concentraciones o configuraciones moleculares en la interfaz, la elipsometría [18], la difracción de rayos X [19], y la difracción y reflexión de electrones [20] han sido utilizadas para dar una medida directa del grosor de películas muy delgadas, incluyendo monocapas. Se han desarrollado técnicas ópticas de generación de imágenes, tales como Microscopía de Fluorescencia [21] y Microscopía de Ángulo de Brewster [22] para develar los dominios estructurales microscópicos y sus movimientos colectivos en monocapas y membranas. El interés en estos casos es comprender el efecto de la dimensionalidad en las propiedades dinámicas y de equilibrio, incluyendo fenómenos más complejos y colectivos tales como transiciones de fase en sistemas bidimensionales [23].

Las técnicas experimentales efectivas para estudiar superficies no planas están mucho menos desarrolladas. Sin embargo, estos sistemas tales como micelas, vesículas, emulsiones, soles, aerosoles y gotas, tienen una enorme importancia tanto para las ciencias ambientales como para las ciencias de la vida.

Las técnicas de vacío no pueden ser empleadas en este contexto. La aplicación de técnicas de espectroscopía lineal es también muy limitada debido a la falta de sensibilidad y selectividad. Para estos sistemas, la presencia de moléculas en la interfaz es debida a la adsorción diferencial de sustancias que son también solubles en la fase macroscópica, lo que es descrito por la ecuación de adsorción de Gibbs y la isoterma de adsorción de Langmuir [1, 3]. Sólo cuando existe un corrimiento suficiente en el espectro de las moléculas interfaciales es posible distinguirlas de aquellas en la fase macroscópica [24]. Desafortunadamente, para la mayor parte de las moléculas, tales corrimientos son mucho menos que el ancho espectral debido al ensanchamiento inhomogéneo en la fase condensada. Entonces, para estos sistemas, las técnicas que involucran propiedades macroscópicas (medidas de tensión superficial) y propiedades colectivas de sistemas dispersos (dispersión de luz) continúan siendo los medios más efectivos para su investigación [1, 3, 14, 25].

Métodos de Óptica no Lineal.

Como se vio más arriba, la falta de sensibilidad y selectividad de aquellos métodos en ambientes interfaciales (especialmente cuando involucra dos fases condensadas) son el principal obstáculo para su aplicabilidad real. Esta situación ha cambiado notablemente en los últimos 20

años a partir de la aplicación de dos técnicas de óptica no lineal: Generación de Segundos Armónicos (SHG) y Generación de Suma de Frecuencias (SFG) [26, 27, 28, 29, 30]. Estas técnicas no sólo poseen la accesibilidad y la selectividad química de las técnicas de espectroscopia óptica, sino también superan la pobre selectividad entre moléculas de la interfaz y la fase macroscópica de las técnicas ópticas convencionales. Más aún, dado que la frecuencia de la señal óptica de salida se encuentra en un región espectral distinta que aquella de la luz incidente, la mismas pueden ser fácilmente discriminadas. Las técnicas SHG y SFG detectan moléculas adsorbidas en regímenes sub-monocapa [31]. Mediante el empleo de pulsos laser ultra cortos sintonizables, distintas reacciones moleculares ultrarápidas y procesos de relajación dinámica puede ser observados directamente en interfaces. [28, 29, 32].

La generación de segundos armónicos es una proceso no lineal de segundo orden, donde dos fotones de la misma frecuencia ω interactúan simultáneamente con un medio no lineal para generar radiación de frecuencia 2ω . Por otra parte, SFG también es un proceso no lineal de segundo orden, en el cual dos fotones de diferente frecuencia, ω_1 y ω_2 , generan radiación de una frecuencia equivalente a la suma $\omega_1 + \omega_2$. Debido a que se trata de procesos ópticos no lineales de segundo orden, tanto la SHG como la SFG son prohibidas en medios centrosimétricos, pero permitidos en donde la centrosimetría está rota [33, 34, 35]. Dado que la interacción del dipolo eléctrico con el campo eléctrico es el término que más contribuye a la polarización inducida no lineal (la cual irradia fotones de frecuencia correspondiente a SH o SF) las señales de SHG y SFG son producidas sólo a partir de las pocas capas que constituyen la interfaz. En contraposición con las técnicas ópticas convencionales, la sensibilidad no está determinada por la profundidad de penetración óptica (es decir, la longitud de onda). Esta característica hace que SHG y SFG sean extremadamente sensible a propiedades interfaciales. SHG y SFG han sido empleadas para estudiar toda clase de interfaces [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32] entre las que encontramos a aquellos experimentos que son la inspiración empírica de este trabajo de tesis [76, 79, 78, 80, 81] [94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101].

Las propiedades mensurables de la SHG y SFG, tales como intensidad, polarización, fase y frecuencia proveen información acerca de la propiedades moleculares de las interfaces. La intensidad de las señales de SHG y SFG está relacionada con las densidades relativas de las especies interfaciales. Es posible medir densidades relativas de las diferentes especies de manera separada mediante la utilización de frecuencias resonantes con distintas moléculas, [36, 37, 38]. Medidas de polarización y fase pueden dar datos sobre la orientación relativa [39, 40, 41] y absoluta [42, 43], respectivamente, de las moléculas en la interfaz.

Medidas dependientes del tiempo con técnicas de generación de imagen *in-situ* con SHG y SFG pueden proveer información estructural sobre transición de fases, fluctuaciones orientacionales y cinética de difusión superficial en interfaces [44, 45, 46, 47]. Los pulsos de laser ultracortos pueden resolver dinámica molecular interfacial y dinámica molecular de reacción con una resolución menor al picosegundo [48, 49, 50, 51, 52, 53].

Los avances en lo referente a la comprensión de la estructura interfacial y su dinámica han sido más que notables gracias a la aplicación de estas técnicas no lineales. Sin embargo, una limitación importante de la aplicabilidad de estas técnicas, tanto SHG como SFG, es que la

interfaz bajo estudio tiene que ser macroscópicamente plana. Para interfaces curvas, la señal resulta demasiado débil como para ser detectada. Como conclusión, aun habiendo probado su valor en los estudios sobre interfaces planas, la aplicación de SFG o SHG a sistemas naturales tales como micelas, emulsiones, soles, aerosoles o gotas se encuentra en un estado menos desarrollado.

1.2.2. Métodos de Simulación

En las secciones anteriores hemos hecho un rápido repaso de los métodos experimentales que se emplean comúnmente para extraer información de ambientes interfaciales. Con el crecimiento del poder de cálculo de los ordenadores, estos métodos han encontrado en las simulaciones computacionales, un valioso aliado para complementar, justificar y comparar sus resultados.

Las simulaciones computacionales han sido implementadas exitosamente para develar detalles microscópicos de interfaces líquidas [82], dado que permiten tener una descripción detallada de cada elemento que compone el sistema en cuestión. Esta propiedad convierte a estas técnicas en herramientas ineludibles a la hora de brindar una interpretación microscópica a muchos fenómenos.

Aspectos importantes del comportamiento de especies iónicas en la interfaz líquido/vapor han sido analizados por Benjamin [83]. Una conclusión importante de este estudio es el hecho que, a pesar de las diferencias estructurales exhibidas por las interfaces, las fluctuaciones colectivas de polarización que determinan sus respuestas, no difieren sustancialmente de aquellas que prevalecen en las fases macroscópicas. Esta tesis apunta a ahondar los tópicos desarrollados en este trabajo a partir de un tratamiento molecular más detallado.

Por otra parte, una importante diversidad de trabajos se han realizado para estudiar distintas aspectos estructurales de interfaces líquido/líquido, como por ejemplo aquellos que tratan con la interfaz agua/tetracloruro de carbono, donde se analizó la relación entre las fluctuaciones térmicas y el ancho de dicha interfaz [56], como así también la estructura del sistema cuando se agrega dodecil sulfato de sodio [102, 103, 104].

No solamente las interfaces líquidas han sido estudiadas mediante este tipo de técnicas. Como ejemplo de una interfaz líquido/sólido puede mencionarse trabajos donde se ha estudiado la dinámica y la estructura del agua en la interfaz agua/metal [54, 55].

Afortunadamente, estructuras no planas como micelas o micelas inversas, pueden ser estudiadas satisfactoriamente mediante técnicas de simulación computacional. En este sentido caben destacar los trabajos realizados por el grupo de Ladanyi quienes mediante estudios de dinámica molecular en micelas inversas estudiaron la estructura del agua confinada en ellas [57] y su movimiento [60], como la dinámica de solvatación de un soluto [58] comparando el efecto de distintos contraiones [59] y cabezas polares [61].

En cuanto a membranas se refiere durante los últimos años pueden encontrarse varios trabajos que han contribuido a la investigación de estos sistemas [63, 64, 65, 66] abarcando desde estructuras simples a membranas bastante complejas como la que se establece en un sistema

con dipalmitoilfosfatidilcolina/agua [62].

ASPECTOS TEÓRICOS

Nuestra vanidad desearía que aquello que hacemos mejor pasase por ser lo más difícil. Origen de muchas morales.

Friedrich Nietzsche. *Más allá del bien y el mal*

Esta tesis involucró un trabajo de simulación computacional. A grosso modo podemos sintetizar nuestra labor diciendo que lo que hicimos es representar entidades microscópicas (moléculas, átomos, iones), a quienes hicimos **desplazar** por el espacio –cartesiano, configuracional o de las fases– siguiendo algún tipo de regla al tiempo que íbamos acumulando datos que creíamos serían relevantes. Ahora bien, una vez obtenido este (enorme) listado de números, nos interesó **convertirlo** en propiedades termodinámicas. El último paso consistió en “envolver los resultados para regalo”, redactar un par de *papers* y finalmente converger en esta tesis.

Si bien hipérbole reduccionista, el párrafo anterior explica lo que a lo largo de los últimos cinco años hemos venido realizando. En lo que sigue trataremos de explicar cómo logramos concretar los **desplazar** y **convertir** señalados más arriba.

Basicamente nos valimos de dos herramientas: la Mecánica Estadística y la Dinámica Molecular. En este capítulo desarrollaremos algunos conceptos relacionados con ellas, con la intención de generar un esbozo de la filosofía de la simulación computacional.

2.1. Mecánica Estadística

Ludwig Boltzmann, who spent much of his life studying statistical mechanics, died in 1906, by his own hand. Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933. Now it is our turn to study statistical mechanics.

David L. Goodstein, *States of Matter*

Como acabamos de afirmar, a lo largo de una simulación se genera y recolecta información que en general es de naturaleza microscópica. El **convertir** todos estos resultados tan detallados en magnitudes macroscópicas como presión, energía interna, etc., es un tema que concierne a la mecánica estadística.

El punto de partida de nuestro análisis mecánico estadístico será el formalismo hamiltoniano de la mecánica. En éste se define al espacio de las fases como un espacio multidimensional cuyas variables son las coordenadas y momentos de todas las partículas. Para un sistema de N partículas, la dimensión del espacio de las fases es $6N$. Cada uno de los puntos de este espacio representa un estado microscópico que queda unívocamente determinado definiendo las coordenadas $\{\mathbf{q}\} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ y momentos $\{\mathbf{p}\} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ generalizados de cada una de las N partículas que componen el sistema.

El Hamiltoniano del sistema puede escribirse como

$$\mathcal{H}(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\}) = \mathcal{K}(\{\mathbf{p}\}) + V(\{\mathbf{q}, \mathbf{p}\})$$

donde

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \quad ,$$

es la energía cinética, V la energía potencial, y m_i es la masa de cada partícula. El término potencial $V(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\})$ depende generalmente sólo de las coordenadas $\{\mathbf{q}\}$, excepto para sistemas en presencia de campos magnéticos, en los cuales V conserva también la dependencia respecto de los momentos $\{\mathbf{p}\}$. El término potencial $V(\{\mathbf{q}\})$ contiene toda la información sobre las interacciones entre partículas.

En lo que sigue, utilizaremos la abreviatura Γ para referirnos a un punto particular en el espacio de fases, y supondremos conocido el valor instantáneo de una determinada propiedad \mathcal{A} del sistema como función de Γ , $\mathcal{A}(\Gamma)$. Puesto que el sistema evoluciona en el tiempo, lo mismo sucede con Γ y con $\mathcal{A}(\Gamma)$. En general, la magnitud de la propiedad macroscópica u observable \mathcal{A}_{obs} es el resultado del promedio temporal de $\mathcal{A}(\Gamma)$ definido a partir de:

$$\mathcal{A}_{obs} = \langle \mathcal{A} \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \mathcal{A}(\Gamma(t')) dt' \quad . \quad (2.1)$$

Dado que toda simulación es finita, en ningún experimento real es posible extender la integración de (2.1) hasta $t \rightarrow \infty$. Es por esto que la integral es reemplazada por la siguiente suma

discreta:

$$\mathcal{A}_{obs} = \langle \mathcal{A} \rangle_t = \frac{1}{N_\tau} \sum_{n_\tau=1}^{N_\tau} \mathcal{A}(\Gamma(n_\tau)) \quad (2.2)$$

donde el producto entre N_τ y el tiempo comprendido entre paso y paso de simulación debe ser mucho mayor que el tiempo característico del proceso más lento que se desea describir para garantizar que el valor del promedio obtenido corresponda a un sistema equilibrado.

El método de Dinámica Molecular consiste esencialmente en la integración iterativa de las ecuaciones de Newton que según el potencial empleado, genera una sucesión de estados distribuidos según una función dada. Para un sistema conservativo esta función de distribución será f_{NVE} y corresponderá a un colectivo microcanónico. Sin embargo, uno podría estar interesado en investigar otros colectivos. Por ejemplo, los experimentos de laboratorio se realizan casi siempre a temperatura constante, ya que estas reacciones son de más fácil control.

Es posible entonces crear nuevas ecuaciones de movimiento [71], de manera de estimar, a partir de un punto $\Gamma(n_\tau)$, el punto sucesivo $\Gamma(n_\tau + 1)$. Así se estará generando, a partir de un estado inicial, una sucesión de puntos en el espacio Γ que a tiempos largos conforman un muestreo de acuerdo a la función de probabilidad deseada, $f_{ens}(\Gamma)$.

En estas circunstancias, el promedio sobre el colectivo sería igual al promedio temporal:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{ens} = \int f_{ens}(\Gamma) \mathcal{A}(\Gamma) d\Gamma = \frac{1}{\tau} \sum_{n_\tau=1}^{\tau} \mathcal{A}(\Gamma(n_\tau)) = \langle \mathcal{A} \rangle_t \quad (2.3)$$

A modo de ejemplo, la expresión de la función de distribución para el colectivo microcanónico es:

$$f_{NV\varepsilon}(\Gamma) = \delta(\mathcal{H}(\Gamma) - \varepsilon)$$

y para el colectivo canónico es:

$$f_{NVT}(\Gamma) \propto \exp[-\beta \mathcal{H}(\Gamma)] \quad , \quad \text{con } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

De esta manera queda claro que dado un hamiltoniano podrán obtenerse distintas distribuciones f_{ens} . Nuestro interés se centra ahora en la obtención de series de puntos Γ tal que puedan generar la distribución que se esté buscando. Para hacer esto tenemos dos métodos: Monte Carlo y Dinámica Molecular (MD, *Molecular Dynamics*). Por ser este último el empleado en el trabajo de tesis es el que desarrollamos a continuación.

2.2. Dinámica Molecular Clásica

El algoritmo de Dinámica Molecular fue presentado por Alder y Wainright en 1957 [67]. Unos pocos años antes (1953), Metropolis *et al.* habían ya propuesto y utilizado la técnica de Monte Carlo [68] para estudiar la difusión de neutrones en materiales fisionables. Estos dos algoritmos constituyen las técnicas más conocidas y utilizadas para hacer simulaciones, y su reciente popularidad está fuertemente correlacionada con el advenimiento de ordenadores con

mayor poder de cálculo.

Como anticipamos, realizar una simulación de Dinámica Molecular consiste en integrar de manera iterativa las ecuaciones de movimiento de Newton. Estas pueden ser obtenidas a partir del formalismo de Lagrange. La dinámica de un sistema de N partículas, puede ser obtenida a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}_i} = \mathbf{G}_i, \quad i = 1, N, \quad (2.4)$$

donde \mathcal{L} representa al lagrangiano del sistema y \mathbf{G} representa las fuerzas generalizadas que no derivan de un potencial, por ejemplo fuerzas de vínculo. El lagrangiano es una función de las coordenadas $\{\mathbf{q}\} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ y velocidades $\{\dot{\mathbf{q}}\} = (\dot{\mathbf{q}}_1, \dot{\mathbf{q}}_2, \dots, \dot{\mathbf{q}}_N)$ generalizadas, que en particular, puede tomar la forma:

$$\mathcal{L}(\{\mathbf{q}\}, \{\dot{\mathbf{q}}\}) = \mathcal{K}(\{\dot{\mathbf{q}}\}) - V(\{\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}\}) \quad (2.5)$$

Si el potencial V depende sólo de las coordenadas $\{\mathbf{q}\}$ y las fuerzas generalizadas son nulas ($\mathbf{G} = \mathbf{0}$), obtenemos las conocidas ecuaciones de movimiento de Newton donde las fuerzas que actúan sobre cada una de las partículas se calculan como el gradiente de la energía potencial, V :

$$m_i \ddot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{F}_i = -\nabla_i V(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.6)$$

expresión en la que se ha cambiado la nomenclatura de las coordenadas generalizadas $\{\mathbf{q}\}$ por las más familiares cartesianas $\{\mathbf{R}\}$.

La integración numérica de estas ecuaciones requiere una discretización del tiempo. Existen distintas formas de realizar dicha integración numérica; describiremos aquí el algoritmo propuesto por L. Verlet [69], y el propuesto por Swope *et al.* [70] (más conocido como algoritmo de Verlet de velocidades) que es el que empleamos en todas las simulaciones realizadas en este trabajo.

El algoritmo de Verlet es la solución directa de las ecuaciones de Newton de segundo orden. Para ello, es necesario conocer las posiciones y aceleraciones en el instante t y las posiciones en el paso anterior, $(t - \delta t)$. Si se expanden en una serie de Taylor a segundo orden alrededor de $\mathbf{R}(t)$ las posiciones en los instantes $(t + \delta t)$ y $(t - \delta t)$, éstas resultan:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(t + \delta t) &= \mathbf{R}(t) + \delta t \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}(t) + \dots \\ \mathbf{R}(t - \delta t) &= \mathbf{R}(t) - \delta t \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}(t) - \dots, \end{aligned} \quad (2.7)$$

Sumando estas dos cantidades se obtiene la siguiente expresión:

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \delta t) + \delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}(t) \quad (2.8)$$

Nótese que las velocidades no son necesarias para computar las trayectorias, aunque sí son indispensables para estimar la energía cinética del sistema. Las velocidades son calculadas por

medio de la expresión

$$\dot{\mathbf{R}}(t) = \frac{\mathbf{R}(t + \delta t) - \mathbf{R}(t - \delta t)}{2\delta t} . \quad (2.9)$$

Aquí es importante notar que, mientras la ecuación (2.8) es correcta a menos de errores de orden $(\delta t)^4$; la estimación de las velocidades (ec.(2.9)) involucra errores de orden $(\delta t)^2$. Una segunda observación importante acerca de las ecs.(2.8), es que son simétricas respecto de t es decir son temporalmente reversibles. Como puede verse, para un sistema de N partículas el algoritmo de Verlet necesita sólo de $9N$ datos para calcular la configuración en el paso posterior, lo cual lo hace muy compacto y simple de programar. Además de tener reversibilidad temporal, garantiza la conservación del momento lineal. Esta técnica proporciona una adecuada conservación de la energía, aún para simulaciones en tiempos largos (varios millones de pasos), lo cual la hace muy confiable y robusta.

A pesar de todas estas ventajas, es importante notar que este algoritmo no permite conocer simultáneamente la velocidad y la posición de una partícula ya que, como se indica en la ec. 2.9, para conocer $\dot{\mathbf{R}}(t)$ se debe conocer previamente $\mathbf{R}(t + \delta t)$. Esta pequeña desventaja puede ser superada mediante el empleo del algoritmo de Verlet de velocidades [70], que también requiere almacenar $9N$ datos, todos correspondientes al mismo instante ($\mathbf{R}(t)$, $\dot{\mathbf{R}}(t)$, $\ddot{\mathbf{R}}(t)$).

Este algoritmo puede ser sintetizado en las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}}(t + \frac{1}{2}\delta t) &= \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{1}{2}\delta t \ddot{\mathbf{R}}(t) \\ \mathbf{R}(t + \delta t) &= \mathbf{R}(t) + \delta t \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{1}{2}\delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}(t) \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\dot{\mathbf{R}}(t + \delta t) = \dot{\mathbf{R}}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t \ddot{\mathbf{R}}(t + \delta t) \quad (2.11)$$

Éste último algoritmo presenta las mismas ventajas que el anterior en lo que se refiere a estabilidad numérica y simplicidad, lo que lo convierte quizás en el algoritmo más popularizado.

A ecuaciones similares puede arribarse mediante un mecanismo completamente distinto [71] basado en el formalismo de Hamilton de la mecánica. En pocas palabras lo que se hace es pasar de un punto del espacio de las fases ($\Gamma(t)$) a otro ($\Gamma(t + \Delta t)$). Esto se logra mediante el empleo del propagador $U(\Delta t)$, que se define de la siguiente forma:

$$U(\Delta t) = e^{iL\Delta t} \quad (2.12)$$

donde L es el operador de Liouville definido como $iL = \mathcal{H}$. El punto del espacio de las fases a tiempo $t + \Delta t$, $\Gamma(t + \Delta t)$, viene dado por la expresión:

$$\Gamma(t + \Delta t) = U(\Delta t)\Gamma(t) . \quad (2.13)$$

Esta forma de resolver el problema, elegante y poderosa, permite no sólo obtener el algoritmo de Verlet de velocidades de manera directa sino también las ecuaciones necesaria para obtener cualquier trayectoria que responda a un hamiltoniano \mathcal{H} . De esta manera podemos, por ejemplo, obtener las ecuaciones necesarias para reproducir trayectorias que vinculen a puntos

del espacio de las fases correspondientes a un colectivo canónico (f_{NVT}).

Potenciales

A partir de \mathcal{H} o \mathcal{L} , es posible construir una ecuación de movimiento que gobierne la evolución temporal del sistema. Para ello es necesario conocer la contribución de la energía potencial V .

De manera general la función $V(\{\mathbf{R}\})$ puede expandirse en función de las coordenadas de una partícula, de un par de partículas, de un triplete, etc.:

$$V(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{\mathbf{i}} v_1(\mathbf{R}_i) + \sum_{\mathbf{ij}} v_2(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) + \sum_{\mathbf{ijk}} v_3(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) + \dots ;$$

en general las contribuciones desde v_3 en adelante son despreciables comparadas con las dos primeras. Comúnmente el potencial de a pares v_2 depende únicamente de la separación espacial del par $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$, de manera que puede escribirse simplemente como $v_2(R_{ij})$.

En sistemas moleculares, de manera general, la energía potencial puede dividirse en dos contribuciones a saber:

$$V(\{\mathbf{R}\}) = V_{inter}(\{\mathbf{R}\}) + V_{intra}(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.14)$$

donde V_{inter} representa al potencial intermolecular y V_{intra} al potencial intramolecular.

El modelado habitual de sistemas en fases condensadas involucra considerar a todas las moléculas como un conjunto de sitios de interacción coulombicos y de Lennard-Jones. Así, podemos escribir el primer término del lado derecho de la ec. 2.14 como:

$$V_{inter}(\{\mathbf{R}\}) = V_{LJ}(\{\mathbf{R}\}) + V_C(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.15)$$

donde,

$$V_{LJ}(\{\mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.16)$$

$$V_C(\{\mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (2.17)$$

representan la energía de Lennard-Jones y Coulómbica respectivamente. En la ecuación 2.16, ϵ y σ son los parámetros característicos de energía y longitud del potencial de Lennard-Jones, mientras que en la ecuación 2.17 q_i es la carga correspondiente al sitio i .

El segundo término del lado derecho de la ec 2.14 (V_{intra}) puede adoptar distintas formas dependiendo de si las moléculas son consideradas como flexibles o como sólidos rígidos.

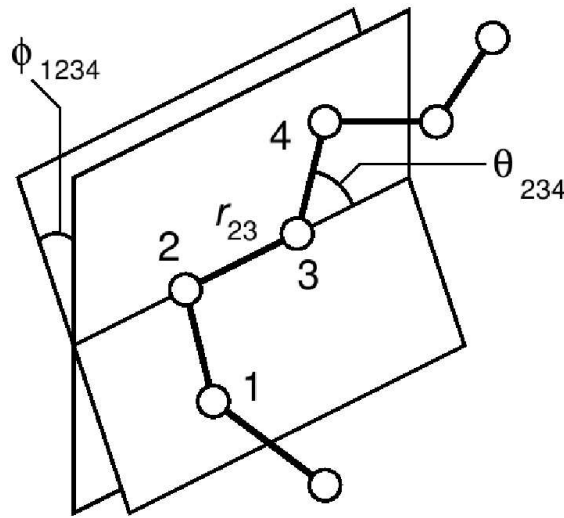


Figura 2.1: Grados de libertad internos. La figura muestra la distancia de estiramiento (r_{ij}) y los ángulos de flexión (θ_{ijk}) y torsión (ϕ_{ijkl}).

Moléculas Flexibles

En general, para moléculas flexibles el potencial intramolecular adopta la forma:

$$V_{intra}(\{\mathbf{R}\}) = V_{est} + V_{flex} + V_{tors} \quad (2.18)$$

Los distintos términos de la ecuación anterior, involucran a los grados de libertad asociados con el estiramiento, la flexión y la torsión intramoleculares. Normalmente estos potenciales toman formas o bien armónicas o bien periódicas:

$$V_{est} = \sum_{\text{enlaces}} K_{ij} (r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.19)$$

$$V_{flex} = \sum_{\text{ángulos}} K_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (2.20)$$

$$V_{tors} = \sum_{\substack{\text{ángulos} \\ \text{dihedros}}} K_{ijkl} (1 - \cos(n\phi_{ijkl})) \quad (2.21)$$

donde K_{ij} , K_{ijk} y K_{ijkl} representan las constantes de fuerza de cada potencial; r_{ij} , θ_{ijk} , y ϕ_{ijkl} son las distancias y ángulos instantáneos representados en la figura 2.1; y, r_0 y θ_0 representan la distancia de estiramiento y el ángulo de flexión de equilibrio.

El aumento paulatino del valor de las constantes de fuerza da como resultado moléculas cada vez menos flexibles; el punto límite se alcanza cuando $K \rightarrow \infty$, es decir, la molécula se torna rígida.

Moléculas Rígidas

Este tipo de moléculas son tratadas como sistemas con $3n - l$ grados de libertad donde n es el número de sitios de cada molécula y l es la cantidad de vínculos holonómicos del mismo definidos a través de relaciones del tipo

$$\sigma_k(\{r_{i\alpha}\}) = 0, \quad k = 1, l, \quad i = 1, n, \quad \alpha = 1, N; \quad (2.22)$$

donde $r_{i\alpha}$ es la posición de la partícula i -ésima de la molécula α . La forma general de un vínculo intramolecular es:

$$\sigma_k[r_{i\alpha}, r_{j\alpha}] = |r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|^2 - C_{ij}^2 = 0, \quad (2.23)$$

donde C_{ij} es una constante como por ejemplo la longitud del enlace $i - j$.

La dinámica del sistema puede ser obtenida mediante el planteo de las ecuaciones de movimiento de primera especie de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_{i\alpha}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_{i\alpha}} = \mathbf{G}_{i\alpha}; \quad (2.24)$$

la expresión para la fuerza generalizada sobre el sitio i -ésimo de la molécula α , debido a las condiciones de vínculo, adopta la siguiente forma:

$$\mathbf{G}_{i\alpha} = - \sum_{k=1}^l \lambda_k^{(\alpha)} \nabla_{i\alpha} \sigma_k^{(\alpha)} \quad (2.25)$$

donde $\lambda_k^{(\alpha)}$ es el multiplicador de Lagrange asociado al vínculo $\sigma_k^{(\alpha)}$. Las $3nN$ expresiones 2.24, complementadas con la definición 2.25, y las Nl relaciones de la expresión 2.22, constituyen las $(3n + l)N$ ecuaciones necesarias para hallar las $(3n + l)N$ incógnitas $\{r_{i\alpha}(t), \lambda_k^{(\alpha)}(t)\}$.

MODELO Y MÉTODOS

*Las computadoras son inútiles.
Sólo pueden darte respuestas.*

Pablo Picasso

*The city's central computer told you? R2D2, you
know better than to trust a strange computer!*

C3PO

Nuestro trabajo a lo largo de esta tesis consistió, principalmente, en el diseño, la realización y el análisis de distintos experimentos de dinámica molecular en sistemas compuestos por una molécula de Cumarina-314 (C-314) adsorbida en distintas interfaces aire-agua.

Este sistema fue construido en distintas etapas, de tal manera que en cada una entraba en juego un nuevo componente con propiedades y características distintas. En los próximos párrafos explicaremos cuáles fueron los métodos y los modelos empleados para poder lograr nuestro objetivo.

3.1. Solvente

Los sistemas de interés en esta tesis requerían contar con una interfaz de una porción macroscópica de agua de densidad cercana a la ambiente.

Usualmente, cuando se tiene la necesidad de representar fases macroscópicas resulta muy conveniente el empleo de condiciones periódicas de contorno. En pocas palabras, esta técnica establece que un sistema infinito (o mucho más grande que la porción que sea elegida para simularlo) puede ser modelado por uno finito si la salida de cualquier partícula de este sistema

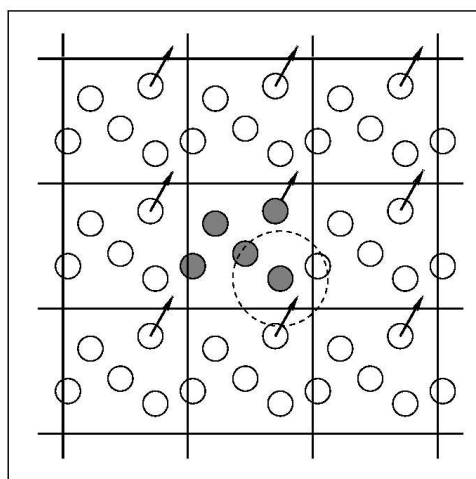


Figura 3.1: Condiciones periódicas de contorno. Se puede ver como la partícula que está a punto de salir de la celda unidad será reemplazada por otra proveniente de una celda réplica.

finito (o celda unidad) es acompañada por la entrada del mismo elemento por el sector opuesto de la celda. Así, lo que se logra, es tener un sistema macroscópico mediante la repetición periódica de celdas unidad (ver figura 3.1). Por otra parte, los sistemas finitos –como por ejemplo los agregados moleculares– son modelados de manera mucho más simple ya que no requieren de ninguna técnica particular para representar su verdadera naturaleza.

Ahora bien, el caso del modelado de las interfaces es peculiar ya que presenta falta de simetría translacional sólo a lo largo de la dirección perpendicular a las mismas, requiriéndose para simularlo de un sistema infinitamente replicado en dos dimensiones. La manera habitual de encarar este problema es mediante la consideración de una estructura de “bloque” de agua [102, 103, 104] que emula una especie de placa infinita.

En nuestras simulaciones, el bloque de agua fue construido mediante la supresión de las condiciones periódicas de contorno en un sistema periódico previamente equilibrado. Esta supresión se realizó a lo largo de un eje principal (identificado como z) que resultó perpendicular a lo que de ahí en más sería la interfaz. Los volúmenes de las celdas unidad que dieron lugar a los bloques de agua empleados fueron variables. Se usaron distintos paralelepípedos con dimensiones $31,2 \times 31,2 \times 25,0 \text{ \AA}^3$ y cubos de $31,2 \times 31,2 \times 31,2 \text{ \AA}^3$, conteniendo $N_w = 800$ ó $N_w = 1000$ moléculas de agua respectivamente. Independientemente del volumen empleado, todos ellos presentaron densidades cercanas a 1 g cm^{-3} .

Para describir la geometría (ver figura 3.2) y la distribución de carga de la molécula de agua, se adoptó el modelo de carga puntual simple (SPC) de Berendsen *et al.* [90]. Este modelo de agua considera a la molécula como un cuerpo rígido que contiene tres sitios de interacción culómbicos (O, H, H) y un único sitio Lennard-Jones (O). Los parámetros para el solvente, pueden ser encontrados en la parte A de la tabla 4.1 de la página 44.

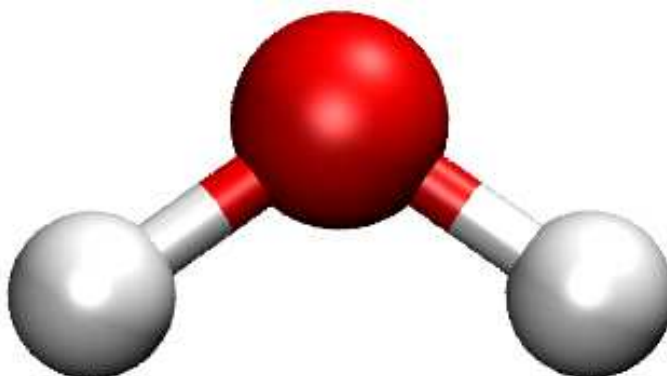


Figura 3.2: Representación de la molécula de agua SPC.

3.2. Sonda Fluorescente

Una vez suprimidas las condiciones periódicas de contorno a lo largo del eje z y luego de que este sistema se hubo equilibrado, se aproximó una molécula de C-314 a una de las interfaces del bloque de agua y se dejó evolucionar el sistema por un periodo de aproximadamente 100 200 ps.

La sonda fluorescente también fue modelada como un cuerpo rígido compuesto por sitios de interacción. Cada uno de estos sitios (tantos como átomos tienen la C-314) tiene asociados una masa, una carga y parámetros de Lennard-Jones.

Dado que quisimos estudiar la respuesta de la interfaz a una excitación electrónica vertical de la sonda, resultó necesario conocer la distribución de cargas de la C-314 no sólo en su estado electrónico basal (S_0) sino también en el primer estado excitado (S_1). Para determinar la geometría y la distribución de carga de dichos estados electrónicos, se utilizó la parametrización AM1 del paquete semiempírico AMPAC [84]. Este nivel de aproximación en el cálculo de la estructura electrónica normalmente provee una adecuada descripción para las densidades electrónicas de los colorantes de la familia de las cumarinas [85, 86, 87, 88]. Los momentos dipolares resultantes fueron $\mu_{S_0} = 8,4$ D y $\mu_{S_1} = 14,1$ D¹. El valor para el estado fundamental está en razonable acuerdo con la información experimental [89], mientras que el valor para el estado excitado es levemente más elevado que el reportado en la referencia [79].

Una lista completa de la distribución de cargas de los estados electrónicos S_0 y S_1 , como así también los parámetros Lennard-Jones para todos los sitios de la C-314 pueden encontrarse en la parte B de la tabla 4.1 de la página 44.

¹ Las estructuras mostradas en la figura 3.3 de la página 26 y aquella mostrada en la Ref. [79] son prácticamente isoenergéticas (en ≈ 1 kcal/mol) y difieren en una rotación del ángulo dihedro a lo largo del enlace $O_{21}-C_{22}$; el presentado aquí ofrece un cercano acuerdo con el valor del momento dipolar experimental reportado en la Ref. [89])

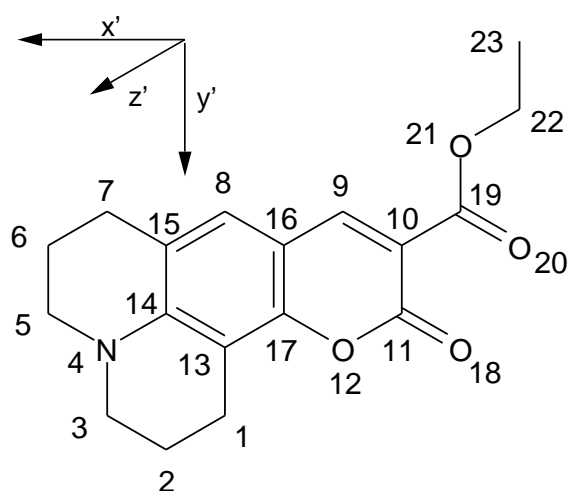


Figura 3.3: Cumarina-314

3.3. Surfactante

En las simulaciones que requirieron la presencia de surfactante colocamos un número igual de moléculas del anión dodecil sulfato $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3]^-$ y de cationes Na^+ a lo largo de la interfaz que contenía a la C-314. La disposición inicial intramolecular de los surfactantes correspondió a aquella de un confórmero completamente *anti*, con el vector que va de la cabeza polar a la cola hidrofóbica orientado perpendicularmente a la superficie.

Se analizaron distintos grados de cobertura. A baja densidad superficial de SDS (Capítulo 5) se empleó un número de surfactantes $N_s = 2, 5, 10$; expresados en términos de densidad interfacial, ρ_s , estos valores corresponden aproximadamente a $\rho_s = 0,002, 0,005, 0,01 \text{ \AA}^{-2}$ respectivamente. Este régimen de densidades es menor al valor estimado experimentalmente para la monocapa saturada ($\rho_s \sim 1,25 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$)² y fue elegido de manera tal de coincidir con información experimental existente bajo condiciones similares [101]. Por otra parte, se llevaron a cabo experimentos con un número de moléculas de surfactante cercano al correspondiente a la monocapa saturada (Capítulo 6). Para ello se colocó sobre el mismo bloque de agua un número de surfactantes $N_s = 20 \sim 24$, lo que corresponde a $\rho_s = 0,020 \sim 0,024 \text{ \AA}^{-2}$.

El modelo empleado para representar al surfactante aniónico fue uno completamente flexible propuesto por Dominguez *et al.* [104]. Cada surfactante consta solamente de 17 sitios de interacción (ver figura 3.4) ya que se utiliza una descripción de "átomos unidos" para los grupos CH_2 and CH_3 (interaccionan como una unidad, sin distinguir entre los C e H que los conforman). Las interacciones intramoleculares, tal como se mostró en la ec. 2.18 de la página 21 incluyen contribuciones del estiramiento, la flexión, y la torsión. Los contraiones fueron representados como sitios de interacción coulombicos y de Lennard-Jones. Más detalles sobre las moléculas de surfactante y de los contraiones pueden ser obtenidos en la Ref. [104].

²En ausencia de sonda, los grados de cobertura de la monocapa saturada de dodecilsulfato de sodio alcanzan valores de $\rho_s \sim 2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$ [101].

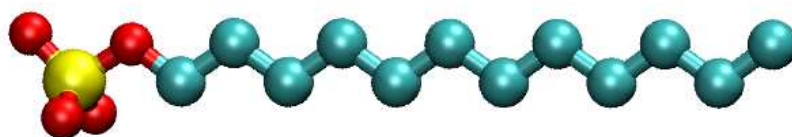


Figura 3.4: Representación del anión dodecil sulfato

3.4. Simulaciones

En el capítulo 2 se vió que un experimento de Dinámica Molecular consiste en integrar sucesivamente las ecuaciones de movimiento hasta obtener promedios de observables de relevancia estadística. En nuestro caso, cada una de estas trayectorias dinámicas correspondieron a experimentos microcanónicos cercanos a $T \approx 298$ K. En este régimen de temperaturas, los bloques de agua presentaron siempre estructuras estables, con una evaporación despreciable durante el curso de las simulaciones. Luego de períodos de equilibración de $100 \sim 500$ ps, los datos fueron recolectados a lo largo de trayectorias de $2 \sim 5$ ns. Toda la información así recopilada forma parte de los datos que se presentan como de equilibrio.

Por otra parte, se realizaron experiencias de no equilibrio para modelar transiciones verticales $S_0 \rightarrow S_1$. Para poder generar estas trayectorias, fue necesaria la realización de un experimento de equilibrio previo que utiliza dinámica de Nosé, [91] es decir, una dinámica tal que permita muestrear puntos del espacio de las fases distribuidos de acuerdo con el colectivo canónico. A partir de esta trayectoria a temperatura constante, se eligieron las condiciones iniciales estadísticamente independientes, separadas por intervalos de 1 ps. A $t = 0$, el termostato fue apagado y las cargas de la sonda se cambiaron a los valores correspondientes al estado excitado S_1 . A partir de estas condiciones iniciales, seguimos la evolución de observables relevantes durante períodos de 1 ps. Un esquema de las trayectorias dinámicas involucradas en este tipo de experimentos se puede observar en la figura 3.5.

Finalmente estudiamos también la solvatación de C-314 en agua en una fase macroscópica, utilizando sistemas completamente periódicos. En nuestro caso estos sistemas estuvieron compuestos por una molécula de C-314 disuelta en $N_w = 800$ aguas a una densidad de $\rho_w = 0,033 \text{ \AA}^{-3}$.

Para integrar las ecuaciones de Newton utilizamos el algoritmo de Verlet de velocidades [91]. Los vínculos intramoleculares en moléculas rígidas fueron tratados con el algoritmo conocido como RATTLE [91].

Dado que nuestro sistema es periódico en dos direcciones, los potenciales necesitaron ser truncados –a distancias que variaron entre $R_c = 10,6$ y $15,5 \text{ \AA}$ – y llevados a cero mediante un



Figura 3.5: Representación esquemática de las simulaciones de no equilibrio. En gris se puede ver la trayectoria canónica que genera las distintas condiciones iniciales (separadas por 1 ps) de las distintas corridas microcanónicas, representadas en negro, a partir de las cuales se obtendrá la estadística.

polinomio de 4º grado.

Resta especificar el paso de simulación. La elección de este tiempo es importante para asegurar que la aproximación en la integración de las ecuaciones de movimiento sea aceptable. Un confiable parámetro de control para ello es la conservación del valor del hamiltoniano del sistema a lo largo de los distintos puntos que conforman la trayectoria. Para determinar cuál es el valor elegido analizamos los tiempos característicos del sistema. En el caso de tener moléculas flexibles, el tiempo mínimo resulta aproximadamente $\Delta t = 0,25$ fs; mientras que en el caso de moléculas rígidas este tiempo puede ser algo mayor a $\Delta t \sim 1$ fs. En casos en que los sistemas a simular presenten esta disparidad de tiempos, situación que ocurre si hay presentes simultáneamente moléculas flexibles y rígidas, es conveniente utilizar un algoritmo que aproveche esta característica. Por ello se empleó el algoritmo de tiempos múltiples [71] (*Multiple Time Step Algorithm*) para integrar las ecuaciones de Newton.

Parte II

El Purgatorio

“¿Qué hay, en lo que alguien confiesa, que valga o que sirva? Lo que nos ocurrió, o bien les ocurrió a todos o sólo a nosotros; en el primer caso, nunca será novedoso, en el segundo, siempre resultará incomprensible.”

Fernando Pessoa. *Libro del desasosiego*

4.1. Solvatación en el equilibrio.

Comenzaremos nuestro análisis examinando algunos aspectos generales de las estructuras de solvatación de la sonda fluorescente adsorbida en la interfaz agua/aire. La primera de las características relevantes a tener en cuenta es la determinación de la posición de la sonda en la interfaz. Dos magnitudes útiles a considerar en este contexto son:

- (i) la correlación espacial entre las coordenadas del centro de masa de la C-314 y la del centro de masa de las aguas. La función relevante es:

$$g_{C-CM}(z) = \langle \delta(Z_C - Z_{CM} - z) \rangle ; \quad (4.1)$$

- (ii) el número de moléculas de agua por unidad de área en el plano $x - y$, A , que tienen sus centros de masa localizados entre z y $z + dz$. Esta magnitud viene descrita por:

$$\rho_w(z) = \frac{1}{A} \langle \sum_{i=1}^{N_w} \delta(Z_i - Z_{CM} - z) \rangle . \quad (4.2)$$

En las ecuaciones previas, $\langle \dots \rangle$ denota un promedio de equilibrio en tanto Z_C , Z_{CM} y Z_i representan las coordenadas z de los centros de masa de la C-314, del bloque y de la i -ésima molécula de agua, respectivamente. Los resultados de las dos funciones de correlación son mostrados en la figura 4.1. El ancho promedio del bloque de agua resultante, medido entre las posiciones de las dos superficies divisorias de Gibbs (SDG) fue $\langle L \rangle = 25,1 \text{ \AA}$; la densidad promedio local en la parte central permanece cercana a $\langle \rho_w \rangle \approx 0,034 \text{ \AA}^{-3}$, lo que es próximo al valor de la densidad de agua en condiciones ambiente $\langle \rho_w \rangle \approx 0,033 \text{ \AA}^{-3}$. Observamos que el centro de masa

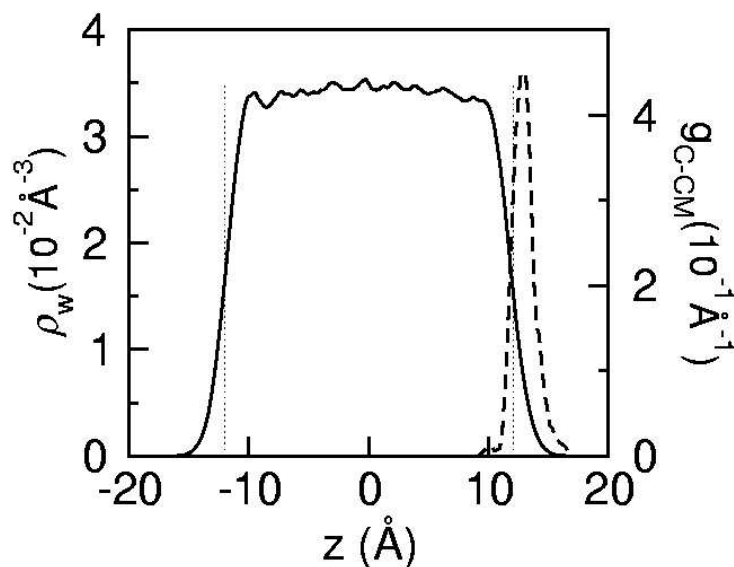
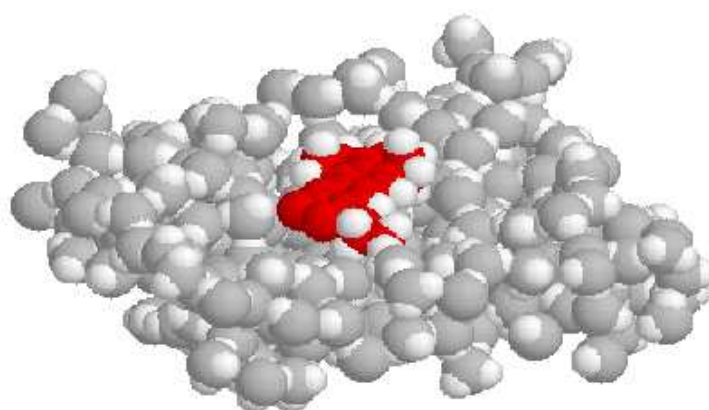


Figura 4.1: Densidad local del bloque de agua (línea sólida, eje de la izquierda) y densidad de probabilidad del centro de masa de C-314 (líneas de trazo, eje derecho) a través de la dirección perpendicular a la interfaz. Las líneas de punto representan las posiciones de las dos superficies divisorias de Gibbs.

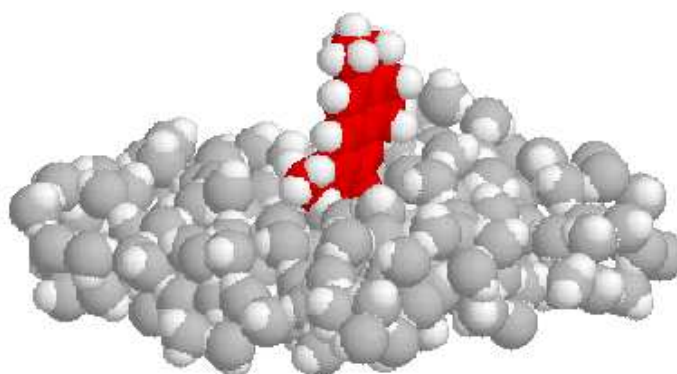
de la C-314 permanece $\approx 1 \text{\AA}$ hacia afuera de la SDG localizada a $z = 12,2 \text{\AA}$, sin un grado de penetración significativa en la fase acuosa.

También investigamos correlaciones orientacionales de la sonda en la interfaz. Para facilitar nuestro análisis fue conveniente definir el sistema primado de coordenadas locales, solidarias a la C-314, mostrado en la figura 3.3 de la página 26. En este sistema, el momento dipolar de la C-314 en el estado electrónico S_0 está contenido prácticamente sobre el plano $z' = 0$ y forma un ángulo de 18° con la dirección x' ; para el estado S_1 , el momento dipolar coincide, de manera aproximada, con el eje x' . La inspección directa de un gran número de configuraciones reveló que el plano molecular $z' = 0$ de la sonda permanece la mayoría del tiempo paralelo a la interfaz. Una foto de una configuración típica puede encontrarse en la imagen A de la figura 4.2.

En la figura 4.4 se muestran detalles de las evoluciones temporales de algunos parámetros orientacionales a lo largo de una trayectoria de 2 ns. El panel superior muestra resultados para $\cos \theta'(t) = \hat{\mathbf{z}}(t) \cdot \hat{\mathbf{z}}$; donde $\hat{\mathbf{z}}$ representa el versor en la dirección z . Resulta claro que la mayor parte del tiempo, los estados superficiales estables de la C-314 están caracterizados por $\cos \theta' \approx \pm 1$, lo que corrobora la observación mencionada anteriormente. Transiciones de “volteo” que dan lugar a pasajes entre estados paralelos estables, ocurren a intervalos temporales típicos del orden $\tau_{\text{volteo}} \sim 0,5 - 1 \text{ ns}$ (véase $t \approx 0,4 \text{ ns}; 0,9 \text{ ns}; 1,8 \text{ ns}$; en el panel superior de la figura 4.4 en la página 38). Ésto nos revela la presencia de una barrera de energía libre de activación, ΔF , con un valor intermedio entre $\approx 5 - 10 k_B T$, que hace que las transiciones entre los dos estados estables puedan ser considerados como “poco frecuentes” en comparación con las escalas temporales de decaimiento de cualquier proceso microscópico típico en el líquido



(a)



(b)

Figura 4.2: Dos configuraciones típicas de la C-314 adsorbida en la interfaz. (a): estado de solvatación estable; (b): estado intermedio correspondiente al volteo molecular (ver texto). A los efectos de la claridad sólo son mostradas las dos primeras capas de agua.

($\sim 1-10$ ps)¹.

Algunos detalles adicionales sobre el mecanismo que conduce a la C-314 a voltearse en la interfaz pueden ser obtenidos a partir del análisis de la evolución temporal de la dinámica fuera del plano de la sonda, expresada en términos de $\cos \theta(t) = \hat{\mu}(t) \cdot \hat{z}$. Esto es mostrado en el panel intermedio de la figura 4.3 en la página 37. Es interesante notar que todos los episodios exitosos de transición están correlacionados con aquellos en los que el dipolo se yergue hasta alcanzar una posición prácticamente perpendicular a la interfaz, con una solvatación preferencial del extremo negativo de la molécula (ver foto B de figura 4.2). Sin embargo, esta orientación preferencial parece ser un requerimiento necesario, aunque no suficiente para que el “volteo” molecular ocurra, dado que muchas rotaciones abortadas son también caracterizadas por valores de $\cos \theta > 0,5$. La confirmación de dicha hipótesis ciertamente requeriría un análisis más detallado de las trayectorias originadas en diferentes estados de transición²; esto está fuera de los objetivos de este trabajo aunque sí nos interesa remarcar que no descartamos la posibilidad de que la coordenada de reacción que gobierna la rotación de la C-314 en la interfaz, no sólo involucre grados de libertad orientacionales de la sonda, sino también un subconjunto de los grados de libertad del solvente.

4.2. Resultados Dinámicos.

4.2.1. Dinámica Orientacional

La información experimental más relevante sobre las correlaciones orientacionales de la C-314 en el presente contexto puede ser sintetizada como sigue [78]:

- (i) experimentos que emplean técnicas de ángulo nulo muestran que la orientación fuera del plano más probable de la C-314 es $\theta \sim 80^\circ$ ³;
- (ii) las constantes temporales para las relajaciones de la dinámica fuera y en el plano son $\tau_{out} = 350 \pm 20$ ps y $\tau_{in} = 600 \pm 40$ ps respectivamente.

Un análisis de estas cantidades puede ser llevado a cabo partir de los resultados de las simulaciones de equilibrio representadas en las figura 4.4 y 4.3 de las páginas 38 y 37 respectivamente. En el panel superior de la figura 4.3 se presentan resultados para la distribución $P[\cos \theta]$:

$$P[\cos \theta_0] = \langle \delta[\cos \theta - \cos \theta_0] \rangle \quad ; \quad (4.3)$$

¹ A partir de los tiempos característicos para las transiciones, τ , y usando argumentos de la Teoría de Estado Estacionario, se puede obtener una primera estimación de la barrera de energía libre a partir de $\Delta F \approx k_B T \ln(\tau/\tau_0)$ donde τ_0 es el tiempo característico para el proceso microscópico, típicamente ≈ 1 ps.

² Para determinar la coordenada de reacción pueden ser apropiada la utilización de métodos basados en el muestreo estadístico de trayectorias de transición. Para una discusión detallada ver Bolhuis, P. G.; Dellago, C.; Chandler, D.; Geissler, P. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2002**, 53, 291

³ La coordenada local reportada en la ref. [78] es levemente distinta a la que nosotros reportamos. En particular, $\cos \theta$ es medido con respecto a la dirección ζ , tomada a lo largo del momento dipolar de transición molecular. A pesar de ello creemos que esta diferencia no debería impedir una comparación directa entre los resultados de simulación y los obtenidos mediante SHG.

para los estados electrónicos fundamental y primer excitado. Se observa que ambos perfiles presentan distribuciones anchas y desplazadas hacia el semieje positivo, siendo las orientaciones más probables $\bar{\theta}_g = 79^\circ$ y $\bar{\theta}_e = 82^\circ$. Esto revela un excelente acuerdo con las medidas experimentales. La mayor magnitud del momento dipolar para el estado excitado S1 – y, consecuentemente, el mayor acoplamiento sonda-interfaz – explica el corrimiento observado y el angostamiento de la distribución en el caso de la sonda excitada. Sin embargo, en vista de las pequeñas variaciones observadas en $\bar{\theta}$, en lugar de analizar la relajación luego de una excitación de la sonda, resultó más conveniente realizar el análisis dinámico a partir de una perspectiva basada en correlaciones temporales de equilibrio.

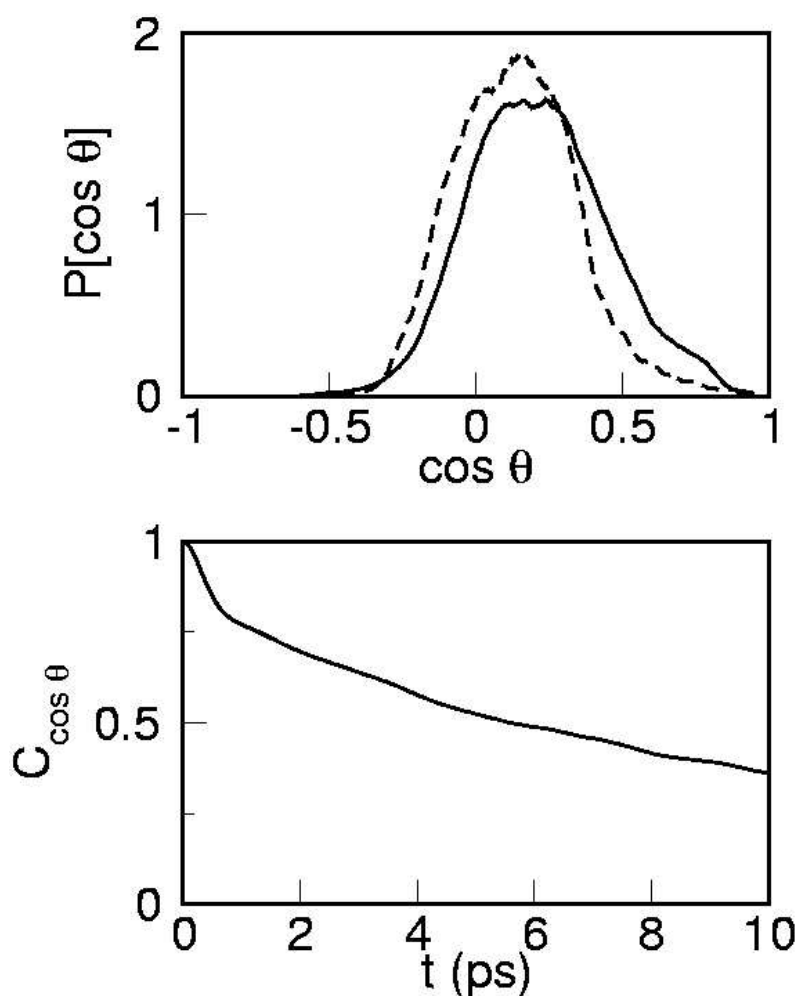


Figura 4.3: Panel superior: densidad de probabilidad para la orientación fuera del plano; panel inferior: función de correlación temporal en el equilibrio para el parámetro orientacional fuera del plano.

El panel inferior de la figura 4.6 presenta resultados de la correlación temporal para el movimiento fuera del plano, definida como:

$$C_{\cos \theta}(t) = \frac{\langle \delta[\cos \theta(t)] \delta[\cos \theta(0)] \rangle}{\langle (\delta[\cos \theta])^2 \rangle} ; \quad (4.4)$$

donde $\delta O(t) = O(t) - \langle O \rangle$. El decaimiento de $C_{\cos\theta}(t)$ en el intervalo de tiempo considerado presenta un caracter biexponencial: un decaimiento inicial con un tiempo característico en el orden de ~ 0.5 ps, involucrando $\sim 20\%$ de la relajación total. Esto es seguido por un decaimiento mucho más lento, caracterizado por tiempos del orden $15 - 20$ ps. Nuestra interpretación física de estos dos dominios temporales es la siguiente: las primeras etapas de la correlación corresponden a los movimientos rápidos de pequeña amplitud claramente observados en el panel intermedio en la figura 4.4, mientras que a tiempos grandes, refleja fluctuaciones menos frecuentes y de mayor amplitud, en las que el $\cos\theta$ sobrepasa, por ejemplo, $0,6 \sim 0,7$.

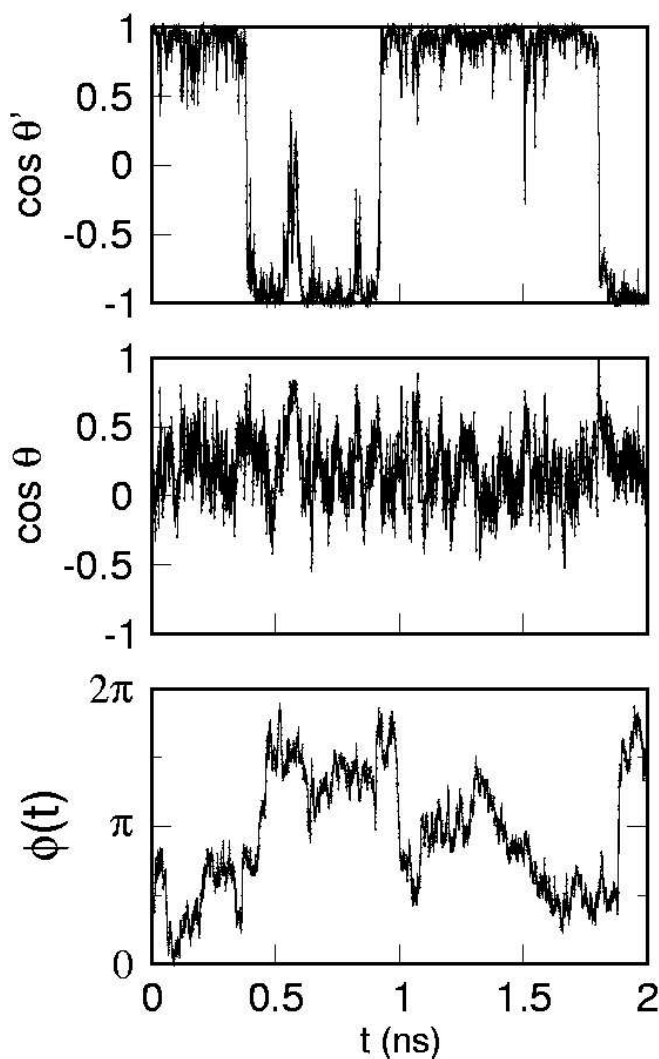


Figura 4.4: Evolución temporal de los parámetros orientacionales para C-314 en la interfaz agua-aire. Panel superior: $\cos\theta'$ (ver texto); panel intermedio: orientación fuera del plano $\cos\theta$; panel inferior: orientación en el plano $\phi(t)$.

El panel inferior de la figura 4.4 presenta resultados para la evolución de la dinámica en el plano descrita en términos de $\phi(t) = \cos^{-1}[\hat{x}' \cdot \hat{\mu}_{\parallel}(t)]$, donde $\hat{\mu}_{\parallel}(t)$ representa la proyección instantánea del dipolo de la C-314 en el plano $x - y$. La interpretación de esta dinámica es algo más compleja: a primera vista, la evolución temporal de $\phi(t)$ puede ser descrita en términos

de una secuencia de procesos difusivos, caracterizadas por rápidas fluctuaciones, las que son consecuencia del continuo golpeteo producido por las moléculas de agua interfaciales. Estos segmentos temporales son interrumpidos por saltos repentinos coincidentes con los volteos de la molécula de C-314. La imagen física que emerge de los resultados sugiere que durante estos episodios la sonda se despega de la fase acuosa, la fricción de la superficie disminuye drásticamente y la molécula ejecuta una rotación casi libre, para luego retomar contacto con la interfaz. La evolución temporal de $\phi(t)$ muestra que la C-314 realiza un giro completo en tiempos característicos de varios cientos de picosegundos; dada la extensión de nuestros experimentos de simulación, las escalas temporales en ese rango son de difícil estimación. Sin embargo y sólo con fines comparativos, considérese el período que tendría la C-314 al ejecutar una rotación libre: $\tau_{libre} \propto \sqrt{I_{z'}/k_B T} \approx 5$ ps, donde $I_{z'}$ es el momento principal de inercia de la C-314 en la dirección del eje z' . La gran disparidad entre esta escala de tiempo y aquélla desprendida de la dinámica observada, va de la mano con el hecho de que la sonda se encuentra mayoritariamente en contacto con la superficie, confirmando el rol de la fricción interfacial como el principal agente en el control de la dinámica rotacional de la sonda en el plano de la interfaz.

4.2.2. Dinámica de solvatación.

El próximo paso en nuestro análisis será la descripción de la respuesta de la interfaz acuosa luego de una excitación electrónica vertical de la sonda.

En pocas palabras, lo que nos interesa puede resumirse en lo que sigue: inicialmente uno considera la solvatación superficial de la sonda que exhibe una distribución electrónica correspondiente a su estado electrónico fundamental S_0 . A $t = 0$, la sonda sufre una excitación que es acompañada por una reorganización de la estructura de solvatación provista por la interfaz. Tenemos la intención de evaluar cuáles son los tiempos característicos y los mecanismos que regulan este reordenamiento hacia una nueva estructura de solvatación de equilibrio (ver figura 4.5).

En los estudios de simulación, la forma usual de investigar este tipo de procesos es a través del análisis de funciones respuesta normalizadas fuera del equilibrio definidas por:

$$S(t) = \frac{\langle E(t) - E(\infty) \rangle_{ne}}{\langle E(0) - E(\infty) \rangle_{ne}} ; \quad (4.5)$$

en la ecuación previa, $\langle \dots \rangle_{ne}$ representa un promedio tomado a partir de una distribución configuraciones iniciales de no equilibrio. [92] $E(t)$ es el salto instantáneo de energía culómbica soluto-interfaz definido como [75, 88]

$$E(t) = \sum_{\alpha} E_{\alpha}(t) = \sum_{\alpha} \Delta q_{\alpha} V_{\alpha}(t) ; \quad (4.6)$$

donde Δq_{α} y $V_{\alpha}(t)$ representan el cambio en la carga debido a la excitación electrónica y el potencial eléctrico instantáneo del solvente en el sitio α de la C-314 a tiempo t , respectivamente.

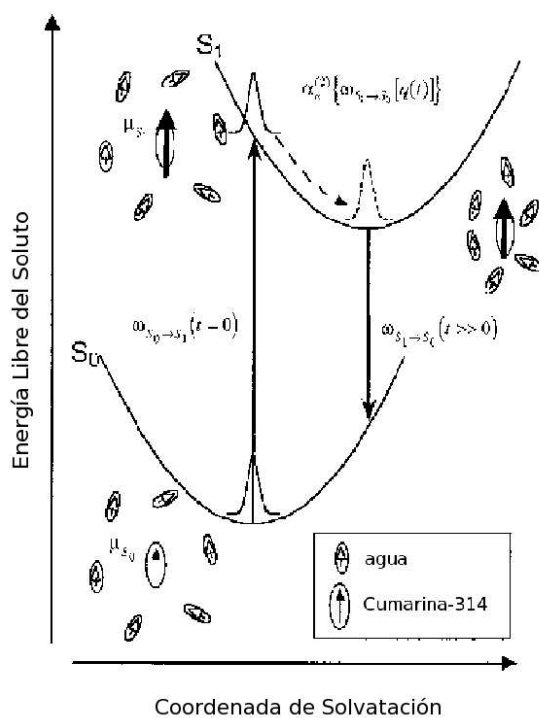


Figura 4.5: Representación esquemática del proceso de solvatación.

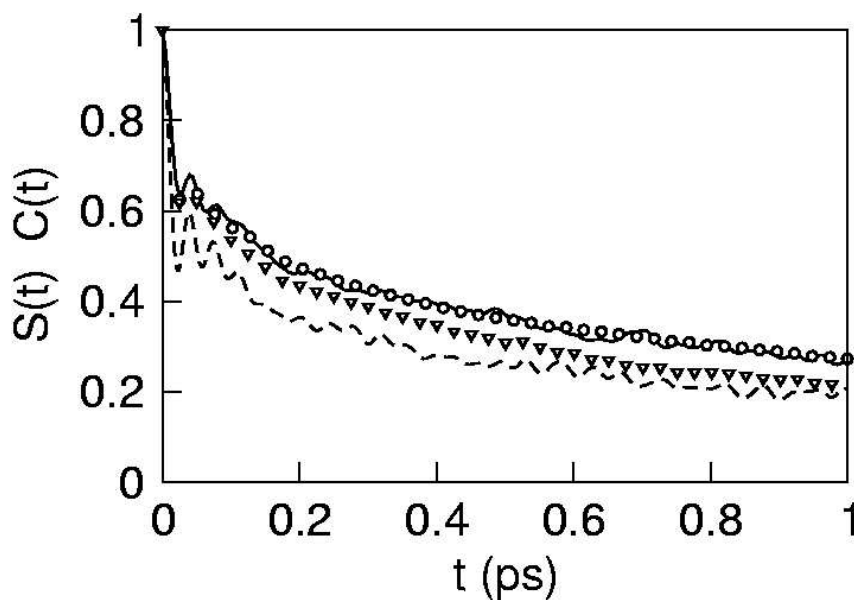


Figura 4.6: Respuestas de solvatación para C-314. Líneas sólidas: solvatación superficial; líneas de trazo: solvatación en fase continua. También se muestran las funciones de correlación temporal $C(t)$ para el estado fundamental (círculos) y el primer estado excitado (triángulos) de la sonda.

En la figura 4.6 presentamos resultados de la relajación de solvatación para las sondas localizadas en el seno de la fase macrocópica y en la superficie. Ambas curvas presentan características similares, siendo la relajación resultante levemente más lenta en el caso interfacial. Este comportamiento se debe principalmente a una relajación inicial de la interfaz menos pronunciada durante los primeros ~ 50 fs. Esta porción de la relajación es asignada normalmente a libraciones de pequeña amplitud del solvente. Nuestros resultados indican que, en el seno de la solución, estos movimientos contribuyen en una mayor proporción de la relajación total: 50 % vs 35 % en el caso de solvatación interfacial.

Mediante la siguiente integral:

$$\tau_s = \int_0^{\infty} S(t) dt ; \quad (4.7)$$

se puede obtener una idea cuantitativa de la magnitud del tiempo global de solvatación. Los resultados para solvatación en la interfaz y en la fase macroscópica son $\tau_s^{int} \approx 0,79$ ps y $\tau_s^{macro} \approx 0,56$ ps, respectivamente. Obsérvese que estos valores son comparables y presentan la misma tendencia que los tiempos de relajación más lentos, hallados en los experimentos de TRSH [79, 80, 81]⁴: $\tau_s^{int} \approx 0,82 - 1,2$ ps (dependiendo de la polarización del rayo de bombeo considerado) y $\tau_s^{blk} \approx 0,69 - 0,88$ ps⁵.

Para sistemas interaccionantes mediante potenciales sitio-sitio, la respuesta de solvatación completa de un dado ambiente puede ser descompuesta convenientemente en contribuciones de las diferentes respuestas individuales de los sitios del soluto $S_\alpha(t)$ de acuerdo a [88]:

$$S(t) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} S_{\alpha}(t) ; \quad (4.8)$$

donde el coeficiente c_{α} representa la contribución fraccionaria del sitio α al salto de energía culómbica total,

$$c_{\alpha} = \frac{\langle E_{\alpha}(0) - E_{\alpha}(\infty) \rangle_{ne}}{\langle E(0) - E(\infty) \rangle_{ne}} ; \quad (4.9)$$

S_{α} se define como

$$S_{\alpha}(t) = \frac{\langle E_{\alpha}(t) - E_{\alpha}(\infty) \rangle_{ne}}{\langle E_{\alpha}(0) - E_{\alpha}(\infty) \rangle_{ne}} . \quad (4.10)$$

Los resultados para c_{α} para ambientes superficiales y *bulk* son presentados en las dos últimas columnas de la tabla 4.1, mientras que en la figura 4.7 se muestran resultados para $S_{\alpha}(t)$ para un selecto conjunto de sitios. Algunas observaciones interesantes se desprenden de estos resultados:

- (i) la respuesta total de no equilibrio es dominada predominantemente por las contribuciones de cuatro sitios. Son los denominados, C_9 , N_4 , C_{14} y C_{16} (ver figura 3.3 en la página 26);

⁴ Las relajaciones presentan un caracter bimodal con decaimientos iniciales del orden $\simeq 200 - 300$ fs.

⁵ Estos valores también son comparables al tiempo de relajación en agua *bulk* de la estructuralmente similar Cumarina-343; ver: Walker, G. C.; Harzeb, W.; Kang, T. J.; Johnson, A. W.; Barbara, P. F. J. *Opt. Soc. Am. B* **1990**, 7, 1521. Jimenez, R.; Fleming, G.; Kumar, P.; Maroncelli, M. *Nature* **1994**, 369, 471.

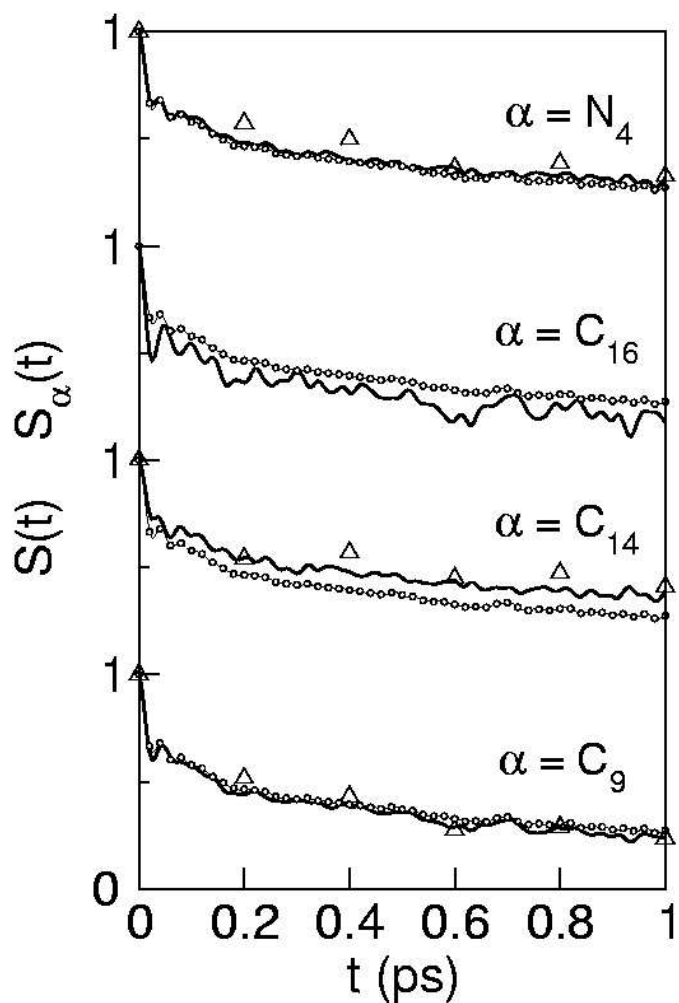


Figura 4.7: Respuestas de solvatación para sitios específicos de la C-314 (líneas sólidas). Los puntos representan la respuesta de solvatación resultante. Los triángulos representan las relajaciones de las poblaciones $N_H(t)$ (ver ecuación 4.12)

- (ii) La solvatación, tanto en el seno de la solución como en la interfaz, presenta idénticos valores de c_α ;
- (iii) expresado en términos de sus pesos individuales, algunos sitios del soluto, incluyendo los últimos dos mencionados C_{14} y C_{16} , presentan contribuciones negativas a la relajación total. Se habla en estos casos de “solvatación frustrada”. Esto tiene una interpretación física directa si uno toma en cuenta que estos dos sitios se encuentran cercanos a C_9 y N_4 . Bajo estas circunstancias las contribuciones negativas son debidas a las características de los campos eléctricos locales provistos por la interfaz en la cercanía de estos sitios, los que no cambian suficientemente rápido – en términos espaciales – para estabilizar sitios vecinos que tienen Δq_α con signos opuestos;
- (iv) las evoluciones temporales de las relajaciones más prominentes de los sitios individuales pueden ser descriptas por escalas de tiempo similares a las que gobiernan la respuesta

total. Esto confirmaría que ésta última es el resultado de múltiples cancelaciones entre las distintas contribuciones de sitios, todas con características temporales similares.

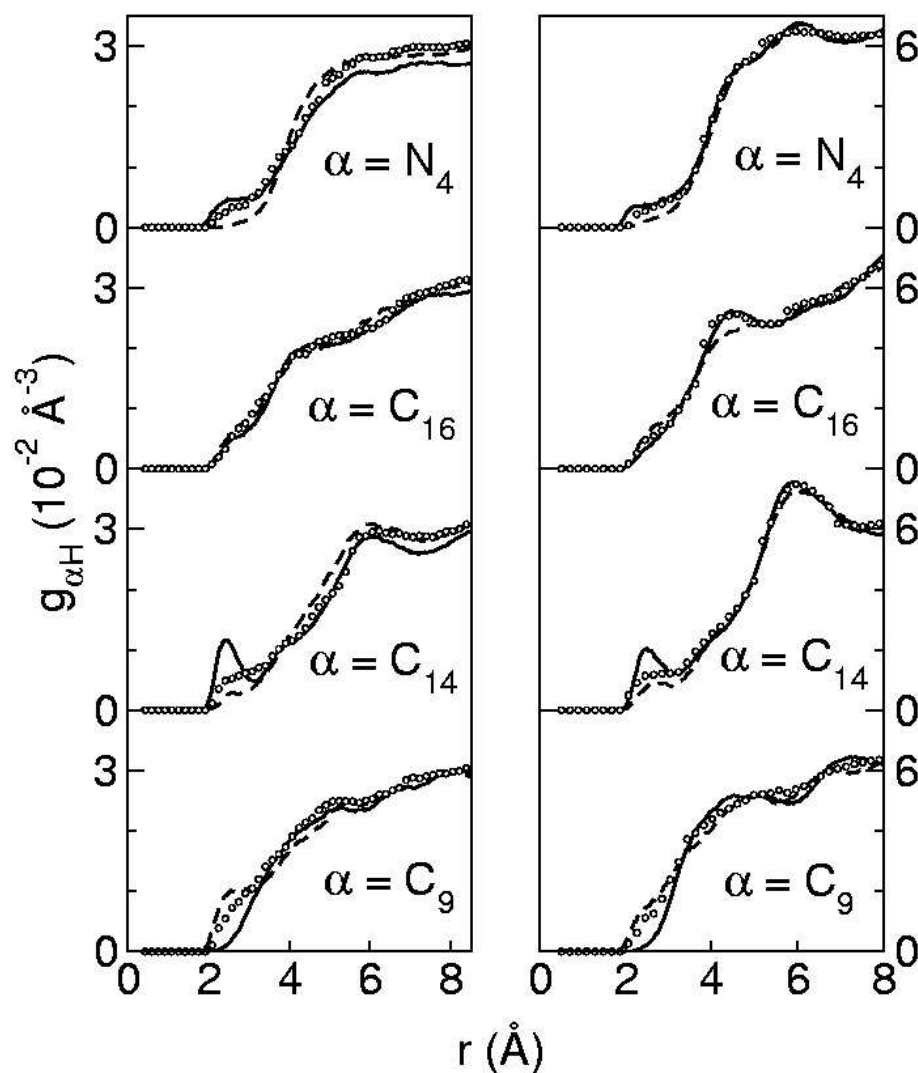


Figura 4.8: Funciones de correlación de a pares $g_{\alpha,H}(r)$ para solvatación superficial (panel de la izquierda) y solvatación en fase continua (panel derecho) de la C-314. Línea sólida: S_0 ; línea de trazos: S_1 . También se muestran transientes para los campos de densidad a $t = 1$ ps (círculos).

Normalmente, en fases macroscópicas, una fracción mayoritaria de la relajación de solvatación está asociada con la dinámica difusiva del ambiente. Para investigar las características de estos movimientos, se puede recurrir al análisis de la evolución temporal de distintos campos de densidad del solvente en las cercanías del soluto. Para este caso particular, encontramos que los resultados más claros son aquellos extraídos a partir de transientes de correlaciones espaciales que involucran átomos de hidrógeno del agua. En la figura 4.8 presentamos resultados

Tabla 4.1: Parámetros de los Potenciales

A. Agua						
Site	σ	ϵ	q			
O	3.17	0.156	-0.82			
H	0.00	0.000	0.41			
$d_{O-H} = 1.0 \text{ \AA}; d_{H-H} = 1.633 \text{ \AA}$						
B. Cumarina-314						
Site	σ^a	ϵ^a	q_α	Δq_α	c_α	
					slab	bulk
C ₁			-0.107	0.005	0.005	0.005
C ₂			-0.167	0.003	0.004	0.004
C ₃			-0.018	0.003	0.006	0.005
C ₅			-0.017	0.003	0.005	0.004
C ₆			-0.168	0.003	0.003	0.003
C ₇			-0.111	0.005	0.005	0.005
C ₈			-0.021	-0.062	0.009	-0.001
C ₉			0.078	-0.257	0.590	0.588
C ₁₀			-0.245	-0.018	0.044	0.040
C ₁₁	3.50	0.080	0.357	-0.012	0.021	0.017
C ₁₃			-0.185	0.086	0.087	0.085
C ₁₄			0.186	-0.093	-0.147	-0.143
C ₁₅			-0.168	0.080	0.079	0.088
C ₁₆			-0.225	0.184	-0.153	-0.120
C ₁₇			0.174	-0.073	0.021	0.009
C ₁₉			0.359	-0.028	0.076	0.065
C ₂₂			-0.009	0.000	0.000	0.000
C ₂₃			-0.218	0.000	0.000	0.000
O ₁₂			-0.198	-0.010	0.010	0.006
O ₁₈	2.96	0.210	-0.261	0.019	-0.030	0.022
O ₂₀			-0.322	-0.028	0.076	0.065
O ₂₁			-0.297	-0.004	0.011	0.009
N ₄	3.26	0.170	-0.272	0.140	0.274	0.275
H	2.50	0.005	0.14-0.21 ^b	0.00-0.01 ^b	0.04 ^c	0.05 ^c

^a Los parámetros de Lennard-Jones fueron considerados iguales para los estados S₀ y S₁ ^b Los valores representan el mínimo y el máximo valor para q_H y Δq_H . ^c Los valores representan la suma de los diferentes c_H . Los parámetros de longitud son dados en Å; los parámetros energéticos se dan en kcal/mol; los parámetros de carga están dados en e . Los parámetros ϵ y σ para las interacciones cruzadas fueron calculados a partir de las medias geométrica y aritmética [Regla combinatoria de Lorentz-Berelot].

para $g_{\alpha H}(r; t)$, definido como

$$g_{\alpha H}(r; t) = \frac{1}{4\pi r^2} \left\langle \sum_i^{N_w} \delta(|\mathbf{r}_\alpha(t) - \mathbf{r}_i^H(t)| - r) \right\rangle ; \quad (4.11)$$

donde $\mathbf{r}_\alpha(t)$ y $\mathbf{r}_i^H(t)$ representa la coordenada del sitio α en C-314 y el sitio H de la i -ésima molécula de agua a tiempo t , respectivamente. El cero temporal coincide con el cambio instantáneo de carga. La figura 4.8 muestra resultados de equilibrio para solvatación *bulk* e interfacial correspondiendo a $t = 0$ y $t = \infty$, de los estados electrónicos S_0 y S_1 y un perfil de transiente de no equilibrio computado a $t = 1$ ps. La variedad de escalas de longitud que caracterizan la geometría de la sonda, todas de tamaño comparable, conducen a perfiles sin características destacables. Además, más allá de la obvia diferencia en un factor 2, las estructuras de solvatación en la interfaz lucen prácticamente iguales a aquellas obtenidas para el seno de la solución. La inspección de estos perfiles confirma la existencia de las antes mencionadas solvataciones frustradas de los sitios C_{14} y C_{16} . El caso del último sitio es tal vez, el más evidente: nótese que a pesar del hecho de que $\Delta q_{C_{14}}$ es negativo, a $t = 0$ el pico de hidrógeno en $r \approx 2,4 \text{ \AA}$ gradualmente desaparece. Estas situaciones deberían ser contrastadas con el comportamiento normal esperado de las curvas para N_4 , la que exhibe una tendencia opuesta.

Como confirmación del carácter difusivo de la última porción de la relajación, en la figura 4.7 también presentamos resultados de la relajación de la población de los sitios de hidrógeno, expresados en términos de la siguiente cantidad:

$$S_N^\alpha(t) = \frac{\langle N_H^\alpha(t) - N_H^\alpha(\infty) \rangle_{ne}}{\langle N_H^\alpha(0) - N_H^\alpha(\infty) \rangle_{ne}} . \quad (4.12)$$

En la ecuación previa, $N_H^\alpha(t)$ representa el número de sitios H del solvente localizados a una distancia menor que un valor umbral – arbitrariamente establecido en 3 \AA – del sitio del soluto α . Con la excepción de C_{16} donde los cambios en los campos de densidad del hidrógeno son imperceptibles, el buen acuerdo entre los decaimientos de $S_N^\alpha(t)$ y $S_\alpha(t)$ provee una clara evidencia del carácter difusivo de la segunda porción de las respuestas de no equilibrio.

Antes de cerrar este capítulo, comentaremos algo sobre un último aspecto relacionado con la validez de las teorías de respuesta lineal (TRL) como una herramienta predictiva para estimar relajaciones de no equilibrio. El teorema de fluctuación-disipación establece que para perturbaciones suficientemente pequeñas, la relajación interfacial total de no equilibrio puede ser descripta razonablemente a partir de $C(t)$ [92]:

$$S(t) \approx C(t) = \frac{\langle \delta E(t) \delta E(0) \rangle}{\langle (\delta E)^2 \rangle} ; \quad (4.13)$$

donde $\delta E(t) = E(t) - \langle E \rangle$ representa fluctuaciones espontáneas del salto de la energía interfacial (ver ecuación 4.6 en página 39). Es importante remarcar que de cumplirse la hipótesis no resulta necesario “excitar” la sonda para conocer la respuesta dinámica del entorno de solvatación. La misma puede ser predicha a partir de resultados de trayectorias de equilibrio con la

interfaz solvatando a la sonda en el estado S_0 o S_1 indistintamente.

En la figura 4.6 se presentan los resultados para las funciones de correlación temporal para el estado fundamental y el primer estado excitado. Es sorprendente que a pesar de las complejidades encontradas en la interpretación de la respuesta de solvatación total de la interfaz, la TRL mantiene un excelente poder predictivo, sin importar qué curva de energía potencial de Born-Oppenheimer (S_0 o S_1) sea la elegida para describir la dinámica de equilibrio del sistema.

AGUA / AIRE / SURFACTANTE BAJA COBERTURA

5.1. Estructura de la interfaz acuosa cargada.

De manera análoga a lo realizado en el capítulo anterior, el punto de partida para nuestro análisis será la consideración de un conjunto de campos de densidad asociados a las especies químicas relevantes. Primero concentramos nuestra atención sobre dos clases distintas de correlaciones espaciales:

- (i) para el solvente, nos interesó conocer $\rho_w(z)dz$, el número de moléculas de agua por unidad de área en el plano $x - y$, A , con sus centros de masa yaciendo entre z y $z + dz$:

$$\rho_w(z) = \frac{1}{A} \left\langle \sum_{i=1}^{N_w} \delta(Z_i - Z_{CM} - z) \right\rangle . \quad (5.1)$$

- (ii) para las otras especies consideramos las correlaciones del tipo:

$$P_\alpha(z) = \frac{1}{N_\alpha} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(z_i^\alpha - Z_{CM} - z) \right\rangle , \quad (5.2)$$

donde z_i^α representa la coordenada z del sitio α en la molécula i -ésima ($i = 1, 2, \dots, N_\alpha$). Las densidades de cuatro especies fueron examinadas, a saber: iones Na^+ , el centro de masa de la molécula C-314, y dos sitios del surfactante, el átomo de azufre de la cabeza polar y el grupo terminal CH_3 de la cola hidrofóbica.

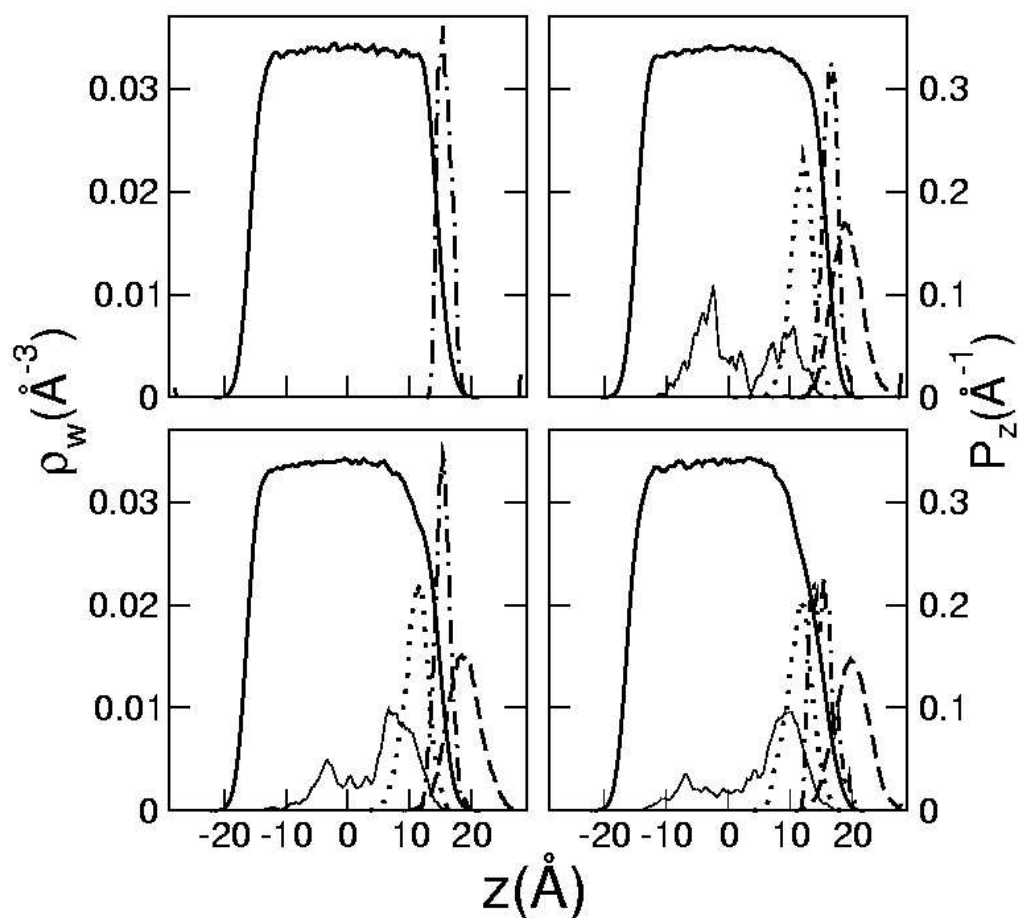


Figura 5.1: Densidad local de agua (líneas continuas gruesas, eje de la izquierda) y densidad de probabilidades (eje derecho) para distintas especies de soluto a través de la dirección perpendicular a la interfaz: el centro de masa C-314 (línea de punto-rama); contraiones (línea sólida fina); azufre (línea de punto); CH_3 (línea de trazos). Panel superior izquierdo: interfaz desnuda; panel superior derecho: $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior izquierdo: $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior derecho: $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$.

Los resultados para las correlaciones espaciales en interfaces con distinta carga superficial se muestran en la figura 5.1, la que también incluye resultados para la sonda adsorbida en la interfaz “desnuda” agua-aire que hace las veces de referencia. Los resultados para $\rho_w(z)$ nos muestran que los sistemas acuosos presentan anchos similares, $\Delta L \sim 31 \text{ \AA}$, medidos a partir de las respectivas SDG. La localización de carga en las interfaces, en el lado derecho, promueve un apenas perceptible crecimiento de la densidad local de agua a medida que uno se mueve desde la porción negativa hacia la positiva del eje z . Sin embargo, todos los valores promedio de la densidad de agua en los puntos medios caen en el intervalo $\rho_w(z = 0) = 0,034 \pm 0,001 \text{ \AA}^{-3}$.

El grado de penetración del centro de masa de la C-314 en los bloques de agua permanece prácticamente inalterado a bajos niveles de cobertura de surfactante y sólo para $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$ uno puede observar un moderado desplazamiento en la posición de la sonda hacia el interior de la fase acuosa (desde $z \sim 17 \text{ \AA}$ hasta $\sim 15 \text{ \AA}$). En este nivel de cobertura se pueden percibir

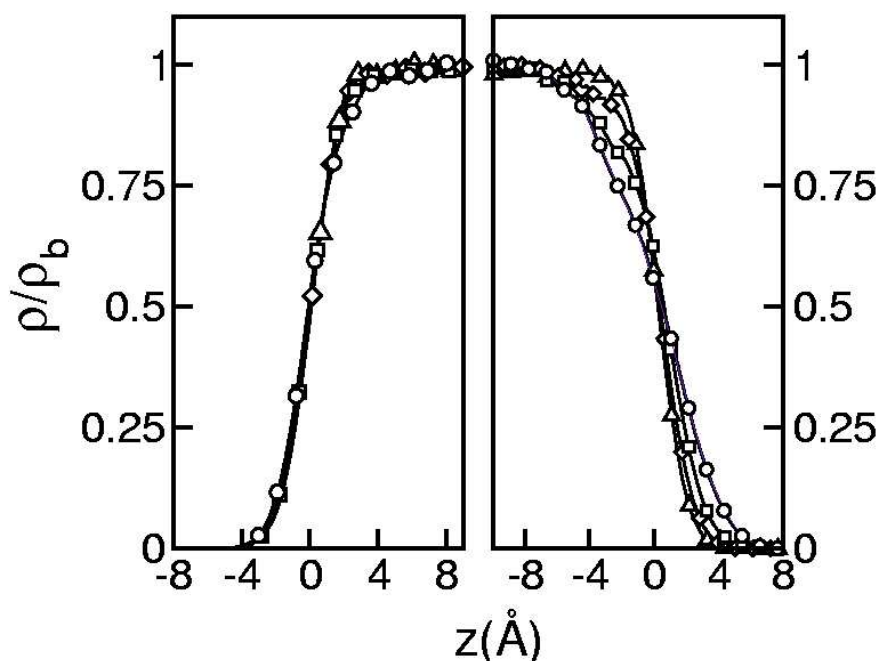


Figura 5.2: Densidad local de agua en la vecindad de las superficies divisorias de Gibbs para las interfaces del bloque de agua, sin surfactante (izquierda), con surfactante (derecha). Circulos: $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$; Cuadrados: $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; Rombos: $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; Triángulos: interfaz desnuda. Los orígenes de los ejes z coinciden con las posiciones de las superficies divisorias de Gibbs correspondientes.

fluctuaciones algo más marcadas en la función de distribución de probabilidades. Estos cambios van de la mano de un incremento en las escalas de longitudes características que describen el ancho de la interfaz, L . La comparación directa entre $\rho_w(z)$ para las interfaces limpia y cargadas mostradas en figura 5.2 ayuda a comprender este fenómeno. Nótese que todos los perfiles para las interfaces libres son prácticamente idénticos (panel izquierdo), mientras que para interfaces cargadas (panel derecho), $\rho_w(z)$ presenta un gradual ensanchamiento a medida que la densidad de carga superficial aumenta. Para adquirir una idea cuantitativa de este efecto, tomamos la coordenada z a 10% y 90% del valor máximo de densidad para estimar el ancho de la interfaz. En el caso de mayor cobertura, $\mathcal{L}(\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}) \sim 8,2 \text{ \AA}$. Este ancho resulta ser dos veces mayor al de la interfaz desnuda, $\mathcal{L} \sim 3,6 \text{ \AA}$.

En el intervalo de concentraciones superficiales de carga considerado, encontramos que la penetración de las cabezas polares en la fase acuosa es algo mayor en comparación con la de la C-314 ($z \sim 11 - 12 \text{ \AA}$), mientras que las posiciones promedio de los grupos CH_3 terminales se encontraban $\Delta z \sim 7 - 8 \text{ \AA}$ hacia afuera. Estas estructuras concuerdan con lo encontrado por otros autores para el caso de SDS superficial infinitamente diluido.[104]

A partir de las posiciones promedio de los grupos distales de las moléculas de surfactante (S y CH_3), es posible obtener una estimación cruda de la orientación general de los tensoactivos en la superficie. Considerando una longitud cabeza-cola típica de $L_s \sim 15 \text{ \AA}$, es posible estimar la orientación θ_s de las colas del surfactante con respecto al eje z como $\theta_s \sim \cos^{-1}(\Delta z/L_s) \sim 60^\circ$. Esto muestra que en éste régimen de cobertura, las colas hidrofóbicas tienen un grado

de contacto no despreciable con la interfaz acuosa. En todos los casos, la distribución de los contraiones presenta dos picos. Los interiores, localizados cerca del centro de la fase acuosa, $z \sim -5 \text{ \AA}$, corresponden a iones solvatados de manera similar a aquellos que se encuentran en el seno de una fase acuosa, mientras que los más prominentes se encuentran en valores típicos de $z \sim 9-10 \text{ \AA}$. Esta estructura particular es el resultado combinado de la atracción ejercida por las cabezas polares adsorbidas –generando pares iónicos, ya sean en contacto o separados por solvente– y del impedimento de los cationes para localizarse en las interfaces liquido/vapor [107].

5.2. Estados interfaciales de la C-314 en presencia de surfactantes.

Luego de haber establecido las principales características estructurales de las diferentes muestras interfaciales, procederemos a realizar un examen de las características microscópicas de los ambientes de solvatación interfacial. Por analogía con lo realizado previamente, comenzaremos con el análisis de las correlaciones orientacionales. Para facilitar la descripción es conveniente utilizar el ya empleado sistema de coordenadas primado que se muestra en la figura 3.3 en la página 26. Cabe recordar que las coordenadas atómicas de la sonda se encuentran mayoritariamente en el plano $z' = 0$, y que el momento dipolar forma un ángulo de 18° con la dirección x' . Como ya mencionamos en el anterior capítulo [105], en ausencia de surfactante el plano de la C-314 permanece, por lo general, paralelo a la interfaz.

La figura 5.3 describe la evolución temporal de la variable angular relacionada con la dinámica fuera del plano de la sonda,

$$\cos \theta(t) = \hat{\mu}(t) \cdot \hat{z} \quad (5.3)$$

para interfaces cargadas y no cargadas. Los resultados para las últimas (panel superior izquierdo) son prácticamente idénticos a los presentados en el capítulo anterior [105].

Recuérdese que la prevalencia de valores positivos para $\cos \theta$ en la mayor parte de las trayectorias, indica una moderada solvatación preferencial de la porción de la sonda cargada negativamente y que están de acuerdo con los valores reportados en Ref. [78] obtenidos mediante técnicas de ángulo nulo en experimentos SHG ¹, $\cos \theta \sim 0,17$.

Las orientaciones correlacionales en interfaces cargadas contrastan con la expresado anteriormente. Las tres trayectorias presentan dos dominios temporales claramente diferenciables a los que llamaremos \mathcal{A} y \mathcal{B} para facilitar nuestra descripción. Durante los primeros tramos y en especial a bajos grados de cobertura, la evolución temporal de $\cos \theta(t)$ se asemeja fuertemente a la descripta para interfaces desprovistas de dodecil sulfato de sodio, es decir, fluctuaciones de la orientación de la sonda moderadas con valores de $\cos \theta$ típicamente entre $\sim -0,2$ y $0,5$. A este tipo de estados lo llamaremos \mathcal{A} . A $t = 0$, cuando los valores de $\cos \theta$ crecen abruptamente, tienen lugar repentinas transiciones. Esto sugiere un fuerte alineamiento del dipolo de la C-314

¹ El sistemas de coordenadas local reportado en la Ref. [97] es levemente diferente del aquel adoptado aquí. En particular, $\cos \theta$ es medido con respecto a la dirección ζ , tomada a lo largo del momento dipolar de transición molecular. Creemos que estas diferencias no deberían impedir una comparación directa entre los resultados de simulación y aquello de SHG.

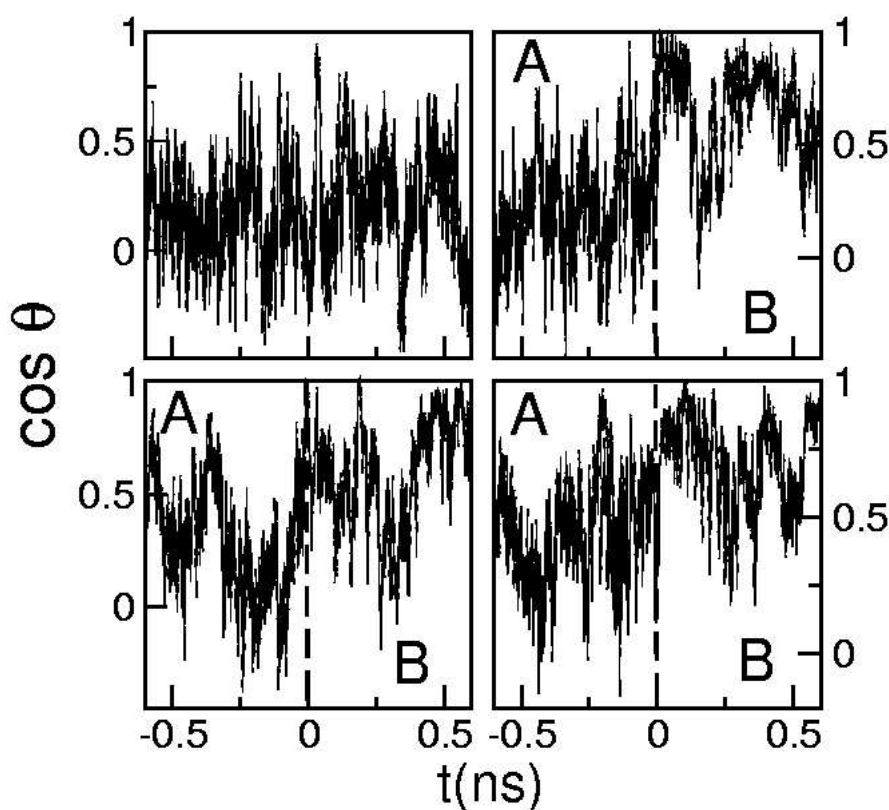


Figura 5.3: Evolución temporal de la orientación fuera del plano de Cumarina-314 adsorbida en interfaces agua/aire cargadas diferentemente. Panel superior izquierdo: interfaz desnuda; Panel superior derecho: $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; Panel inferior izquierdo: $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; Panel inferior derecho: $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$. Las trayectorias fueron alineadas temporalmente tal que las transiciones entre los estados de solvatación \mathcal{A} y \mathcal{B} tienen lugar a $\sim t = 0$

a lo largo de la dirección perpendicular a la interfaz. Estas configuraciones serán de aquí en adelante denominadas estados \mathcal{B} .

Las diferencias entre los estados \mathcal{A} y \mathcal{B} , tales como son reflejadas por la orientación de la sonda, se vuelven aun más evidentes a partir de la inspección de las distribuciones representadas en la figura 5.4 para la cantidad:

$$P_{\mathcal{O}}(\cos \theta_0) = \langle \delta(\cos \theta - \cos \theta_0) \rangle_{\mathcal{O}} ; \quad (5.4)$$

donde $\langle \dots \rangle_{\mathcal{O}}$ representa esta vez, un promedio temporal restringido para episodios del tipo $\mathcal{O} = \mathcal{A}, \mathcal{B}$. Nótese que a medida que ρ_s crece, hay una gradual tendencia hacia la alíneación perpendicular del plano molecular de la C-314 con respecto a la normal a la interfaz y una considerable reducción en la medida de las fluctuaciones orientacionales correspondientes.

Una descripción similar, pero expresada en términos energéticos, puede ser obtenida fácilmente a partir del análisis del acoplamiento entre la sonda y las moléculas de surfactante. El ejemplo más claro es el provisto por V_{LJ} , la contribución Lennard-Jones a dicho acoplamiento, cuya evolución es mostrada en la figura 5.5. Usando este parámetro de orden energético,

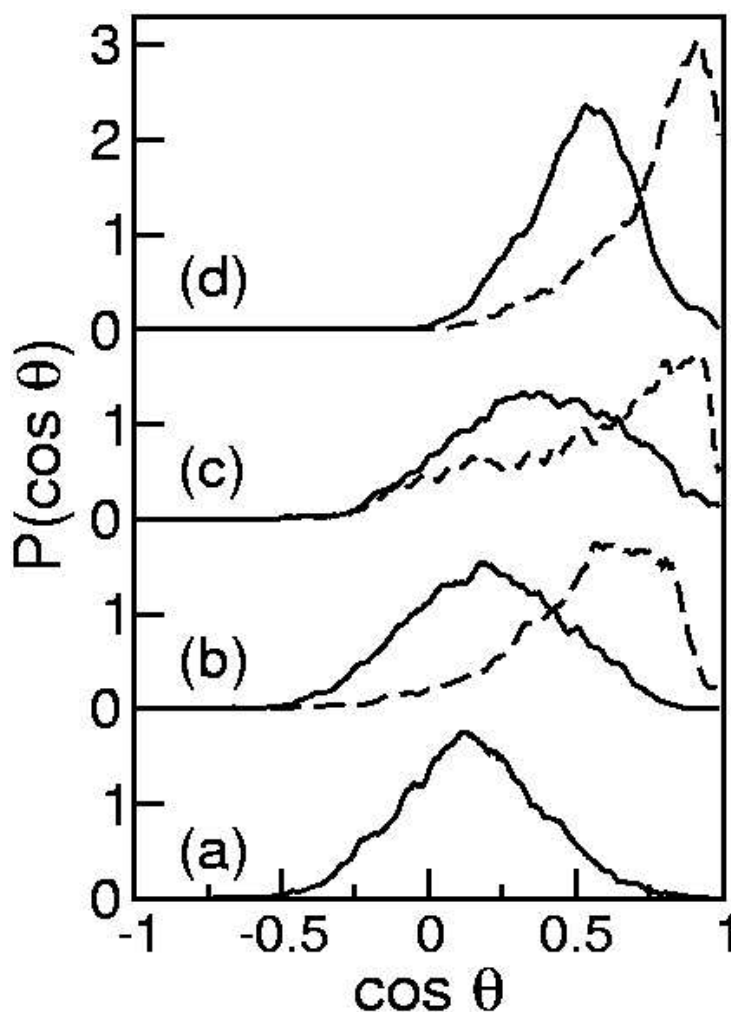


Figura 5.4: Distribuciones de probabilidad para la orientación fuera del plano de Cumarina-314 adsorbida para estados tipo \mathcal{A} (líneas sólidas) y \mathcal{B} (líneas de trazo) a diferentes concentraciones de surfactante. (a): Interfaz desnuda; (b): $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; (c): $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; (d): $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$.

uno observa que los estados de tipo \mathcal{A} están caracterizados por acoplamientos Lennard-Jones más pequeños que los de tipo \mathcal{B} . El análisis general de estas observaciones sugiere que una característica distintiva para diferenciar estos dos estados podría ser encontrada en las modificaciones de la estructura de solvatación de la sonda provista por el SDS.

Con el fin de aclarar este punto, convendrá detenerse un momento para establecer una distinción más clara entre los tipos de ambientes superficiales asociados a los estados \mathcal{A} y \mathcal{B} . Dos instantáneas típicas de configuraciones para estos estados a la mayor concentración de surfactante utilizado son mostradas en la figura 5.6. Las principales diferencias resultan evidentes. En los estados \mathcal{A} , la C-314 aparece externa o adyacente al dominio espacial bidimensional formado por un grupo de moléculas de SDS en contacto. Por otra parte, para estados de tipo \mathcal{B} , la sonda aparece completamente envuelta o “solvatada” por las moléculas de SDS, en el interior de estos dominios bidimensionales. Tal descripción molecular permite establecer una interpretación física satisfactoria para entender la orientación promedio de la sonda re-

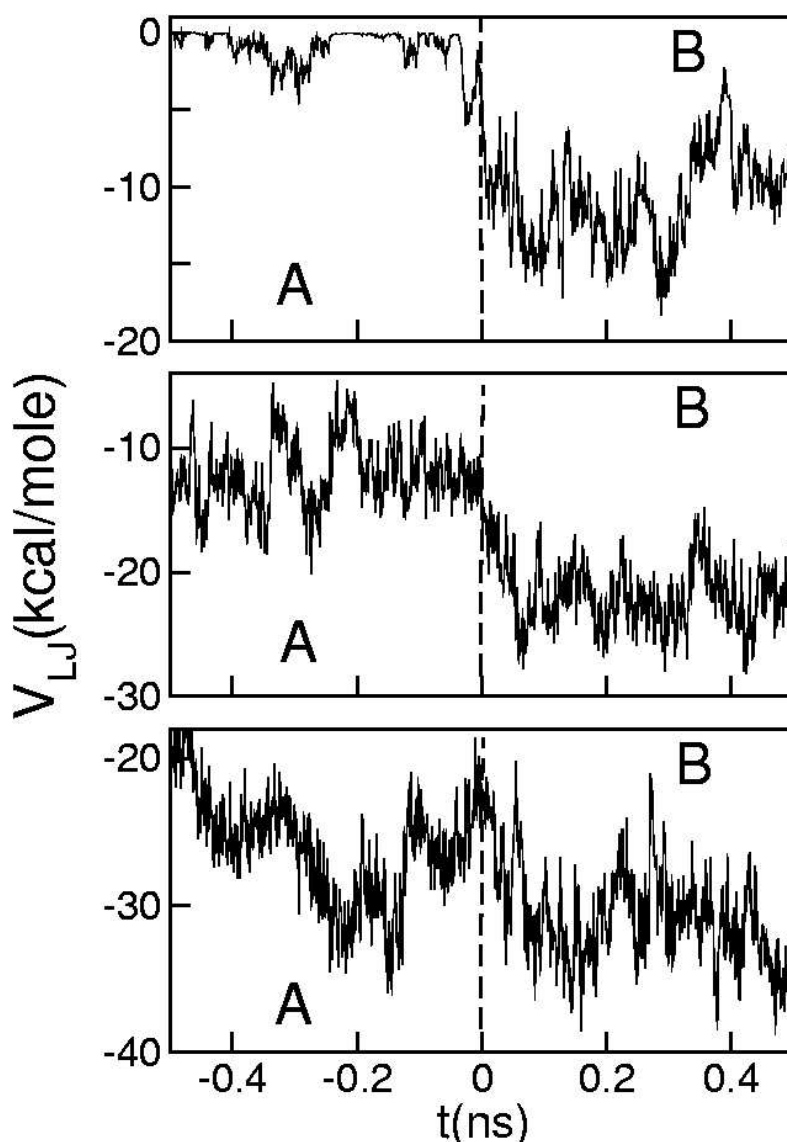


Figura 5.5: Evolución temporal de las contribuciones de Lennard-Jones al acoplamiento surfactante-sonda para diferentes concentraciones de surfactante. Panel superior: $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; Panel intermedio: $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; Panel inferior: $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$.

lativa a la superficie que se ha discutido anteriormente. Así, podría concluirse que dentro de las estructuras de surfactante de los estados \mathcal{B} , la C-314 se alinea de manera perpendicular a la superficie observándose una reducción del área de contacto con el agua. Por otra parte, la inspección directa de una gran serie de configuraciones para estados de solvatación del tipo \mathcal{A} a altas concentraciones de surfactante muestra que, a pesar de la propensión de la sonda al posicionamiento perpendicular a la interfaz, la misma mantiene un íntimo contacto con la fase acuosa. Esto resulta posible gracias a un aumento local de la rugosidad de la superficie del agua, lo que ya hemos oportunamente referido en conexión con el ancho \mathcal{L} mostrado en la figura 5.2 de la página 49. En este sentido, el grado de rugosidad puede ser claramente percibido a partir de las configuraciones mostradas en la parte inferior de la figura 5.6, donde los surfac-

tantes han sido omitidos para tener un mejor detalle de la interfaz acuosa subyacente.

A partir de este análisis podemos esbozar algunas importantes conclusiones:

- Las características de los dos ambientes de solvatación y de los mecanismos que conducen a la interconversión entre ellos están íntimamente conectados a aquellos que gobiernan las fluctuaciones de concentración interfacial local del surfactante.
- Los efectos de empaquetamiento en los dominios de surfactante conducen a valores mayores de $\cos \theta$ y a menores fluctuaciones orientacionales en estados de tipo \mathcal{B} . Podría también anticiparse una lógica reducción del área de contacto entre la sonda y las moléculas de agua superficiales a medida que el grado de cubrimiento del surfactante aumenta.
- En términos de la dinámica, se observa que las transiciones espontáneas entre los dos estados de solvatación para la C-314 adsorbida tienen lugar en la escala temporal del orden de, al menos, el nanosegundo o incluso más.

Dados estos escenarios queda claro que, un análisis riguroso de la distribución de tamaños de los agregados de surfactante y la interconversión dinámica entre estas estructuras para diferentes valores de ρ_s , está mucho más allá del objetivo de este estudio. Es claro que las limitaciones de las presentes simulaciones, relativas a la máxima escala de longitud como así también al número máximo de partículas a considerar, impiden un tratamiento adecuado de todas las fluctuaciones de densidad relevantes del surfactante. De cualquier modo, aunque en el curso de una típica trayectoria de ~ 5 ns observamos algunas transiciones \mathcal{A} - \mathcal{B} en ambas direcciones, la magnitud de las escalas temporales que gobiernan las fluctuaciones de densidad del surfactante superficial fueron comparables a la extensión del total de las simulaciones. En vista de estas restricciones, no hemos continuado nuestro estudio en esta dirección. Pese a ello y basado en las observaciones previas, aún podemos inferir la siguiente descripción cualitativa: a bajas concentraciones, el grado de cobertura de la superficie por parte del surfactante es suficientemente bajo como para permitir grandes fluctuaciones en los campos de densidad bidimensional local del mismo. Esto promovería una distribución de agregados de surfactante energéticamente favorable, a costas de un “sacrificio entrópico” relativamente menor. Este patrón dinámico de “parches” superficiales – en los que coexisten zonas de alta y baja concentración de moléculas de surfactante – es lo que permite la existencia de estados internos y externos de solvatación de la C-314.

Por supuesto que a medida que el grado de cobertura se aproxima al límite de monocapa completa, las distribuciones espaciales del surfactante deberían devenir más homogéneas, las fluctuaciones locales en los campos de densidad deberían decaer considerablemente, y el esquema de solvatación dual debería converger en uno único, caracterizado por la inmersión total de la sonda en la estructura del surfactante.

Finalmente y con el objeto de proveer una estimación de la fiabilidad de nuestras predicciones, presentamos resultados para los valores de $\cos \theta$ obtenidos en nuestra simulación y aquellos reportados por Benderskii *et al.*[101] en las segunda y tercera columnas de la tabla 5.1, respectivamente. Nótese que en todos los casos, el valor dado por los experimentos de SHG

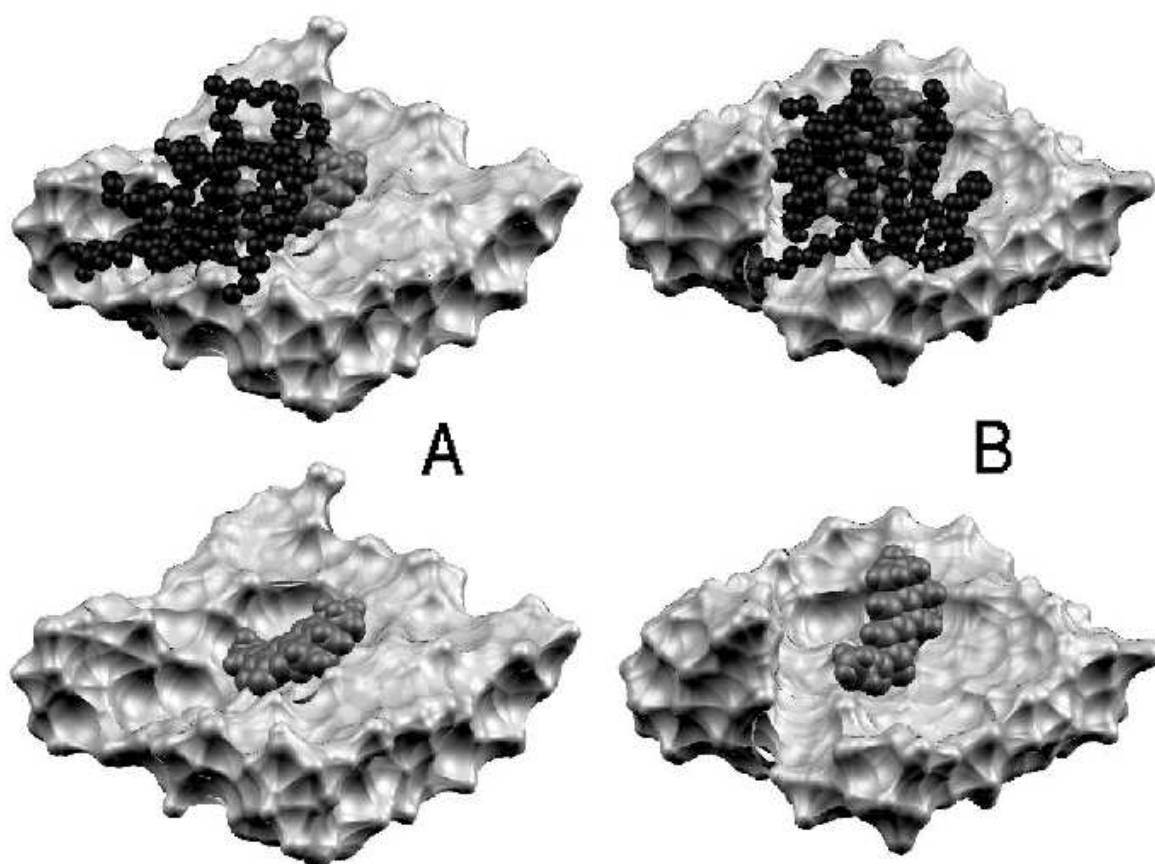


Figura 5.6: Figuras superiores: instantáneas de los estados A y B . Los surfactantes, la C-314 y las moléculas de agua son representadas en negro, gris oscuro, y gris claro respectivamente. Para la fase acuosa no se representan detalles atómicos. Abajo: idénticas fotos a las anteriores pero con la omisión del surfactante.

son intermedios entre los valores simulados para los ambientes A y B , lo que da sustento al escenario presentado en los párrafos anteriores.

5.3. Resultados Dinámicos

La ocurrencia de los dos estados mencionados también tiene consecuencias en la dinámica de solvatación. El análisis que presentamos a continuación estará basado exclusivamente en funciones de correlación temporales de equilibrio e incluye aspectos dinámicos de los movimientos de la sonda adsorbida, como de la respuesta de solvatación de la interfaz a un cambio en el estado electrónico de la sonda.

Para el fluoróforo adsorbido estimamos las correlaciones temporales para el movimiento fuera del plano. La magnitud de interés es:

Tabla 5.1: *Parámetros de solvatación interfacial de Cumarina-314*

ρ_s (\AA^{-2})	Estado	$\langle \cos \theta \rangle$	$\omega_r^{-1/2}$ (ps)	τ_r (ps)	τ_s (ps)	
0.0		0.15	0.17 ^a	0.35	11.9	0.80
0.002	\mathcal{A}	0.19	0.42 ^a	0.37	8.4	0.75
	\mathcal{B}	0.54		0.52	29.7	– ^b
0.005	\mathcal{A}	0.37	0.50 ^a	0.38	25.6	0.83
	\mathcal{B}	0.54		0.44	45.3	– ^b
0.01	\mathcal{A}	0.52	0.71 ^a	0.42	30.3	0.84
	\mathcal{B}	0.72		0.34	46.6	– ^b

^aDe Ref. [101] ^bLas barras de error son extremadamente grandes como para extraer resultados físicamente significativos.

$$C_{\cos \theta}(t) = \frac{\langle \delta[\cos \theta(t)] \delta[\cos \theta(0)] \rangle_{\mathcal{O}}}{\langle (\delta[\cos \theta])^2 \rangle_{\mathcal{O}}}, \quad (5.5)$$

donde $\delta[\cos \theta(t)] = \cos \theta(t) - \langle \cos \theta \rangle_{\mathcal{O}}$. Los resultados para $C_{\cos \theta}(t)$ son mostrados en la figura 5.7. Todos los gráficos presentan características similares: durante el primer picosegundo, los decaimientos presentan perfiles *gaussianos* e involucran del 10 % al 20 % de la relajación total. Este régimen es seguido por otro mucho más lento que, para todas las ρ_s consideradas, puede ser razonablemente bien aproximado por una exponencial con tiempo característico τ_r .

Los resultados para los tiempos característicos se presentan en la quinta y sexta columnas de la tabla 5.1 de la página 56. Estos valores fueron obtenidos asumiendo que $C_{\cos \theta}(t)$ puede ser aproximada como:

$$C_{\cos \theta}(t) \approx A e^{-\frac{1}{2}\omega_r^2 t^2} + (1 - A) e^{-t/\tau_r}. \quad (5.6)$$

Nótese que la presencia del surfactante no afecta los tiempos de rotación libre $\omega_r^{-1/2}$, los que en cada caso, son entre uno y dos órdenes de magnitud más pequeños que los tiempos de reorientación molecular τ_r . Además, las predicciones de τ_r son considerablemente mayores para estados \mathcal{B} que para estados \mathcal{A} , lo cual sugiere que el impedimento dinámico impuesto por el surfactante es más fuerte en los primeros casos. Por supuesto que las diferencias entre estos tiempos característicos – expresadas por ejemplo en términos de la relación $\tau_r^{\mathcal{B}}/\tau_r^{\mathcal{A}}$ – decrece desde $\sim 3,5$ hasta $\sim 1,5$ a medida que uno considera concentraciones de surfactante mayores, hasta llegar a un régimen en donde la distinción entre los estados de solvatación \mathcal{A} y \mathcal{B} debería desaparecer progresivamente.

Para analizar la dinámica de solvatación en la interfaz nos concentramos en las funciones de correlación temporal para el salto de energía derivado de las interacciones de la sonda con el solvente, contraiones y las moléculas de surfactante, a saber:

$$C_s(t) = \frac{\langle \delta[\Delta E(t)] \delta[\Delta E(0)] \rangle_{\mathcal{O}}}{\langle (\delta[\Delta E])^2 \rangle_{\mathcal{O}}}. \quad (5.7)$$

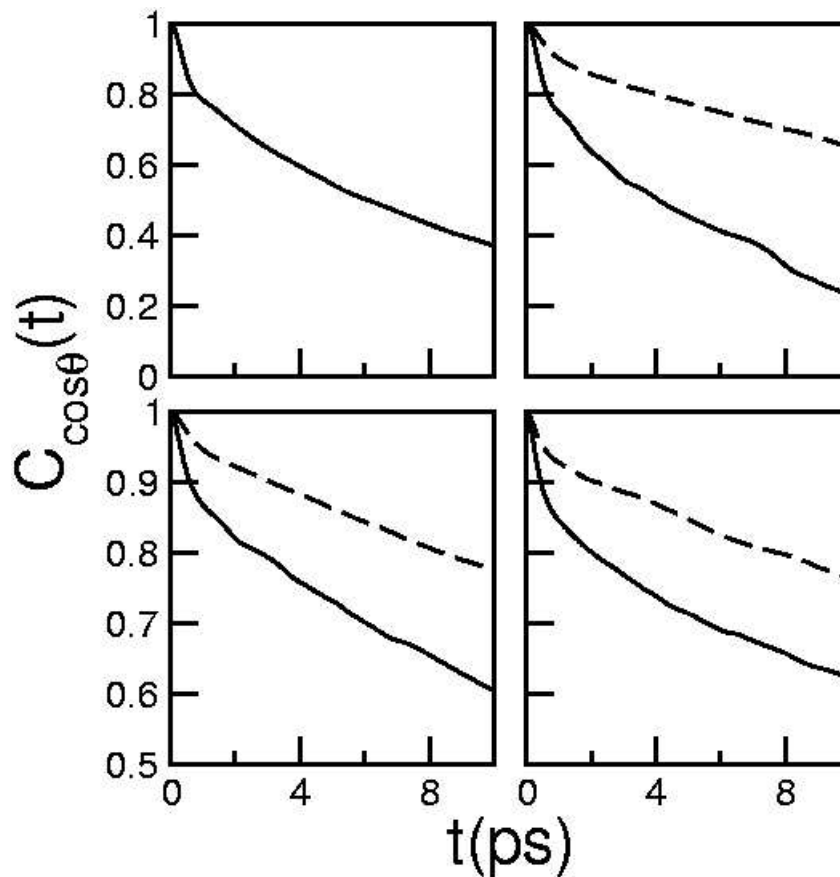


Figura 5.7: Funciones de correlación temporal para la dinámica fuera del plano de la Cumarina-314 adsorbida en interfaces cargadas. Panel superior izquierdo: interfaz desnuda; panel superior derecho: $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior izquierdo: $\rho_s = 0,005 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior derecho: $\rho_s = 0,01 \text{ \AA}^{-2}$. Los resultados para los estados de solvatación A (B) se muestran en líneas sólidas (de trazo).

El salto de energía $\Delta E(t)$ fue definido en la ecuación 4.6 de la página 39.

Un análisis basado en la teoría de respuesta lineal [108] es justificado por el hecho que, para interfaces limpias, (ver figura 4.6 en la página 40) hemos encontrado un buen acuerdo entre $C_s(t)$ y la función respuesta de la dinámica de solvatación obtenida a partir de simulaciones de no equilibrio [105].

Los resultados para $C_s(t)$ para los estados de solvatación de tipo A se muestran en el panel inferior de la figura 5.8. Puede observarse que todas las interfaces presentan características dinámicas similares, sin importar la cantidad de surfactante que contengan. Los tiempos de solvatación resultantes a partir de las integrales temporales de $C_s(t)$ están comprendidos dentro del intervalo de $\tau_s \sim 0,8 - 0,9$ ps (ver también los valores en la séptima columna de la tabla 5.1 en la página 56).

Este comportamiento puede ser interpretado considerando lo siguiente:

- (i) Las respuestas de solvatación son esencialmente gobernadas por moléculas en contacto directo con la sonda, las que, para estados de tipo A corresponderían principalmente a agua interfacial que casi no tiene contacto con las moléculas de surfactante, y

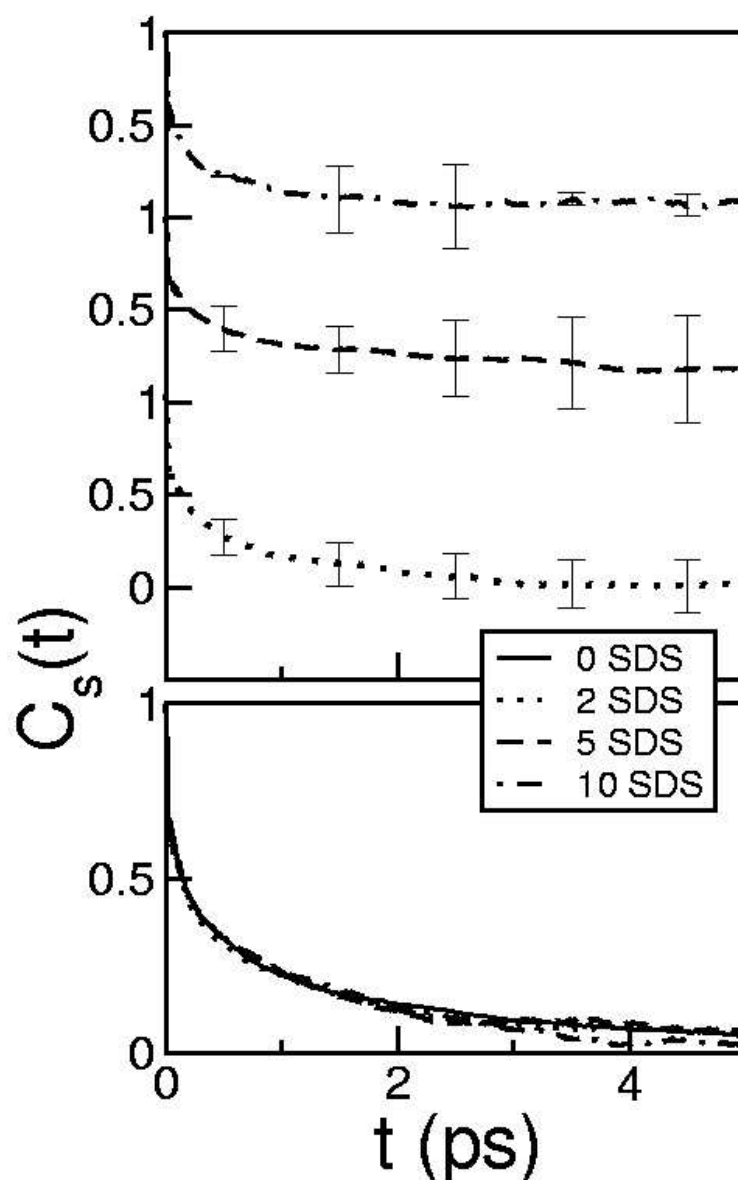


Figura 5.8: Funciones de correlación temporal de equilibrio para el salto de energía del solvente para estados de solvatación A (panel inferior) y B (panel superior) a distintas concentraciones de surfactante.

(ii) la persistencia de grandes áreas de contacto entre la sonda y la interfaz acuosa, a pesar de las modificaciones en la orientación resultante de la sonda con respecto al eje z .

El análisis de las respuestas dinámicas de la interfaz para estados de solvatación de tipo B resultó mucho más complejo. Las funciones de correlación para estos casos son mostradas en el panel superior de la figura 5.8. Dada la magnitud de las barras de error, es evidente que nuestros intentos por extraer escalas de tiempos característicos a partir de estos gráficos fueron totalmente insatisfactorios dada la pobre estadística recogida. Aunque no tenemos evidencia incontestable de las razones de esta falla, creemos que puede ser debida a la amplia variedad de escalas de tiempos relevantes involucradas en la respuesta dinámica interfacial.

Nótese que en estos estados de solvatación, sumado a los modos dinámicos del sustrato acuoso y del surfactante (normalmente caracterizados por escalas temporales de los pocos picosegundos), la respuesta global de solvatación resultante es también indirectamente modulada por modos dinámicos de la sonda misma, los que son típicamente uno o dos órdenes de magnitud más lentos. Además, es importante también destacar que las distinciones entre estados de tipo \mathcal{A} y \mathcal{B} , claramente establecidas en términos de los comportamientos de los parámetros de orden $\cos \theta(t)$ (ver figura 5.3 en la página 51) o $V_{LJ}(t)$ (ver figura 5.5 en la página 53), devienen mucho más ambiguas si uno desea discriminar estos estados sobre la base de las evoluciones temporales de $\Delta E(t)$. De hecho, esta última puede ser caracterizada como una secuencia de episodios que ocurren a una gran variedad de intervalos temporales – desde por ejemplo, 2 – 5 ps hasta cientos de picosegundos – durante los que, $\Delta E(t)$ fluctúa alrededor de valores medios bien diferenciados. Aunque no pudimos correlacionar estos episodios de una manera clara, sí pudimos establecer una correspondencia con cambios globales en forma y tamaño de los dominios de surfactante.

AGUA / AIRE / SURFACTANTE ALTA COBERTURA

6.1. Aspectos de equilibrio.

En este capítulo, analizaremos diversos aspectos de las interfaces agua/aire en presencia del surfactante iónico SDS con un grado de cobertura cercano a la monocapa. En ausencia de C-314, medidas de tensión superficial muestran que el cubrimiento correspondiente a la monocapa es aproximadamente $\rho_s \sim 2,1 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$. La adsorción superficial de sondas moleculares, modifica este valor ya que existe competencia, entre estas últimas y el surfactante, por el contacto con el sustrato acuoso. En condiciones experimentales típicas ([C-314] $\sim 15 \mu\text{M}$) este valor puede decrecer a $\rho_s \sim 1,2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$. En nuestros experimentos, dadas las restricciones en el tamaño de la muestra simulada, la evaluación del número de surfactantes a incluir en este régimen resulta no directa. Por tal razón, realizamos tres experimentos diferentes con grados de cubrimiento que fueron desde $1,2 \times 10^{-2}$ hasta $2,4 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$.

Las figuras 6.1 y 6.2 muestran perfiles de densidad (ver ecuaciones 5.1 y 5.2 en la página 47) para el bloque acuoso correspondientes a tres interfaces cargadas en este régimen de cubrimiento. Como referencia, hemos incluido resultados para la interfaz desnuda. La inspección de la figura 6.2 es quizás la que proporciona evidencias más claras de las profundas modificaciones que presentan las interfaces cargadas. En primer lugar, los anchos ($\mathcal{L} \sim 15 \text{ \AA}$) son ahora al menos un factor dos comparados con los resultados a baja cobertura. Además, la presencia del campo eléctrico superficial genera un sensible aumento en la densidad local de agua a medida que uno se mueve desde la interfaz desnuda del lado izquierdo hacia la cargada en el lado derecho. De hecho, a la concentración más alta no descartamos que la magnitud de esta fluctuación local en la densidad de agua se vea influenciada, de manera no despreciable, por efec-

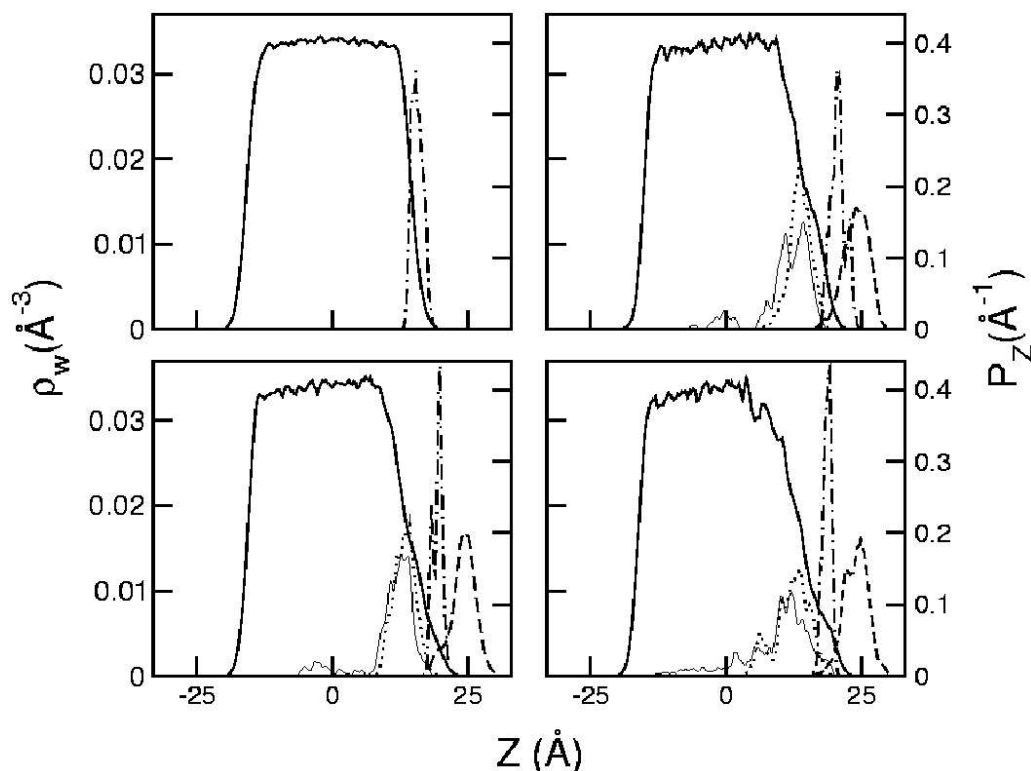


Figura 6.1: Densidad local de agua (líneas continuas gruesas, eje de la izquierda) y densidad de probabilidades (eje derecho) para distintas especies de soluto a través de la dirección perpendicular a la interfaz: el centro de masa C-314 (línea de punto-rama); contraiones (línea sólida fina); azufre (línea de punto); CH_3 (línea de trazos). Panel superior izquierdo: interfaz desnuda; panel superior derecho: $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior izquierdo: $\rho_s = 0,022 \text{ \AA}^{-2}$; panel inferior derecho: $\rho_s = 0,024 \text{ \AA}^{-2}$.

tos originados en la finitud del ancho total del bloque considerado. En este sentido, nos parece importante también destacar las distribuciones de densidad local de contraiones, progresivamente más localizados en la vecindad del surfactante, característica que también marcaría – en el caso del máximo cubrimiento investigado – la aparición de efectos no despreciables debidos a la finitud del sistema.

La posición de las cabezas de los surfactantes con respecto al centro de masa del bloque presenta pocos cambios aunque el grado de contacto con el substrato acuoso disminuye progresivamente. Los cambios más notorios tienen lugar en la conformación intramolecular de los mismos. La figura 6.3 muestra resultados para la dependencia de los valores medios de d_z , la proyección en la dirección z de la distancia entre las cabezas hidrofílicas (específicamente el átomo de S) y el grupo metilo terminal de los surfactantes, con el grado de cubrimiento. El perfil presenta un punto de inflexión para $\rho_s \sim 0,015 \text{ \AA}^{-2}$, con un valor límite de $d_z \sim 12 \text{ \AA}$.

En cuanto a la posición de la sonda, los perfiles de la misma en la figura 6.1 muestran que, similarmente a lo que ocurre con las cabezas polares de los detergentes, ha perdido considerable contacto con la fase acuosa. En la interfaz desnuda, el centro de la distribución para el centro de masa de la C-314, corresponde a una densidad local de agua de aproximadamente $\rho_w \sim 0,012 \text{ \AA}^{-3}$ (ver panel superior izquierdo en la figura 6.1); ese valor cae prácticamente a

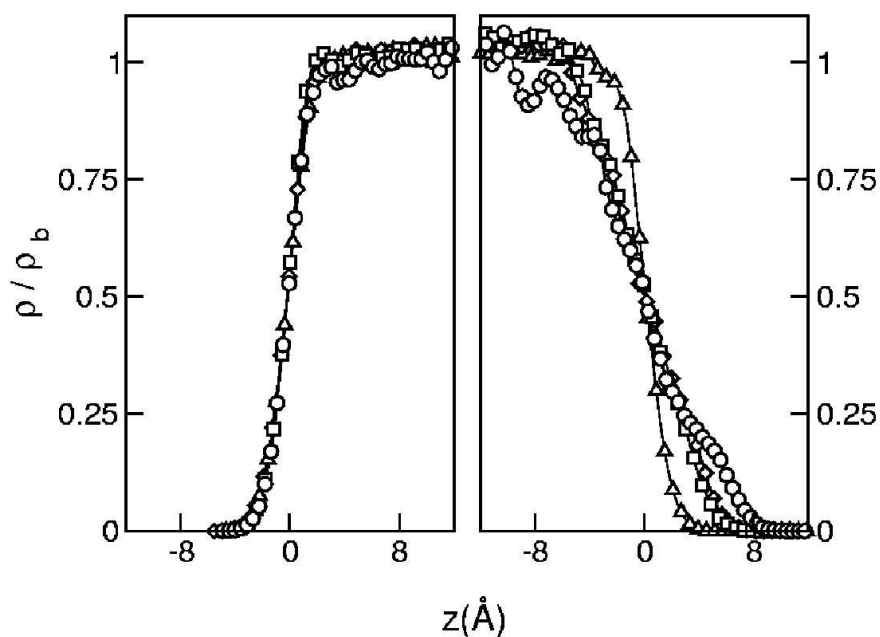


Figura 6.2: Densidad local de agua en la vecindad de las superficies divisorias de Gibbs para las interfaces del bloque de agua, sin surfactante (izquierda), con surfactante (derecha). Circulos: $\rho_s = 0,024 \text{ \AA}^{-2}$; cuadrados: $\rho_s = 0,022 \text{ \AA}^{-2}$; rombos: $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$; triángulos: interfaz desnuda. Los orígenes de los ejes z coinciden con las posiciones de las superficies divisorias de Gibbs correspondientes.

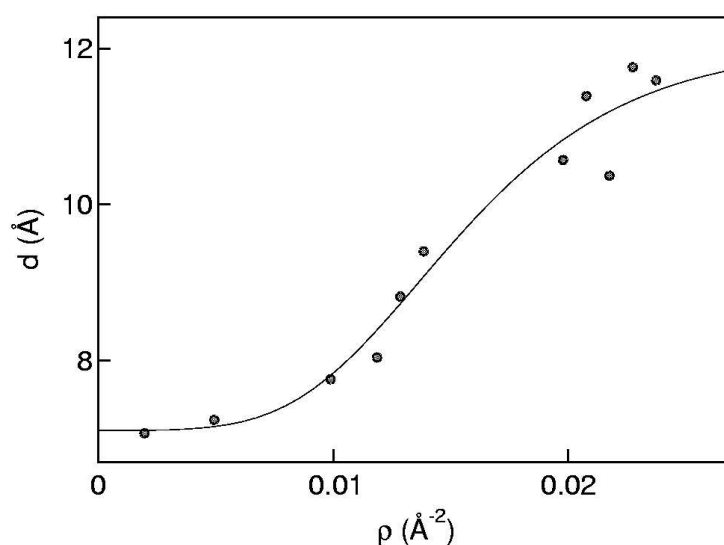
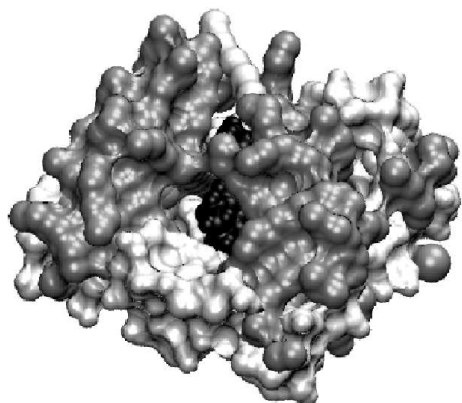


Figura 6.3: Proyección en el eje z de la distancia entre el grupo terminal metilo y el átomo de azufre de la cabeza polar del surfactante (d_z) en función de la densidad superficial de SDS (ρ_s). La línea es un ajuste polinómico de los puntos.

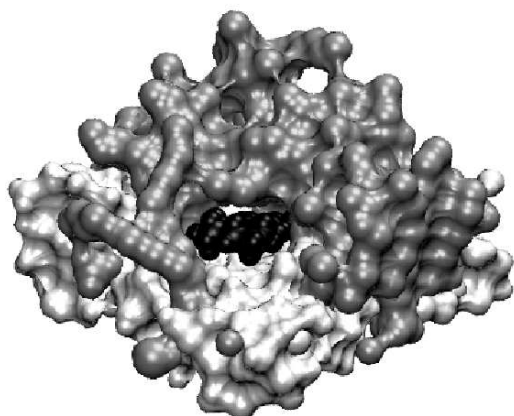
la mitad, $\rho_w \sim 0,007 \text{ \AA}^{-3}$, en el caso de mayor cubrimiento considerado (ver panel inferior derecho en la misma figura). Más interesante aún es constatar el hecho de que la pérdida de contacto con el sustrato modifica de manera no previsible, la orientación de la sonda. La figura 6.5 muestra las distribuciones para la orientación fuera del plano de la sonda. A $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$,



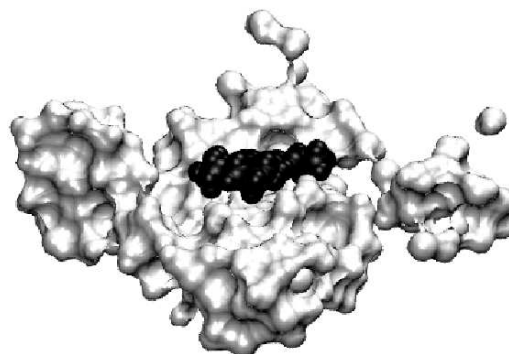
(a) $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-3}$



(b) idem. (a), sin SDS



(c) $\rho_s = 0,022 \text{ \AA}^{-3}$



(d) idem. (c), sin SDS

Figura 6.4: Instantáneas del sistema aire/agua/surfactante a dos densidades de surfactante distintas. Los surfactantes, la Cumarina-314 y las moléculas de agua son representadas en gris, negro, y blanco respectivamente. Para la fase acuosa como para los surfactantes (cuando se muestran) no se representan detalles atómicos.

todavía pueden apreciarse rastros de las distribuciones bimodales observadas en el régimen de bajo cubrimiento (ver figura 5.4 en la página 52). Sin embargo, en un segundo experimento realizado a idénticas condiciones de cubrimiento, pero iniciados en distintos puntos del espacio de las fases, la distribución angular resultó unimodal y centrada en un valor intermedio. En el caso de mayor cubrimiento mostrado ($\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-3}$, panel superior), resultó imposible

obtener distribuciones bimodales. La consecuencia física que parece desprenderse de estas observaciones y del análisis directo de un gran número de configuraciones de solvatación de la sonda sugiere que, en este régimen de recubrimiento, los dos estados de solvatación parecen estar separados por una barrera de energía libre considerablemente mayor que las energías térmicas características y que, por ende, los tiempos característicos que describen estas fluctuaciones son mucho mayores que la duración de nuestros experimentos.

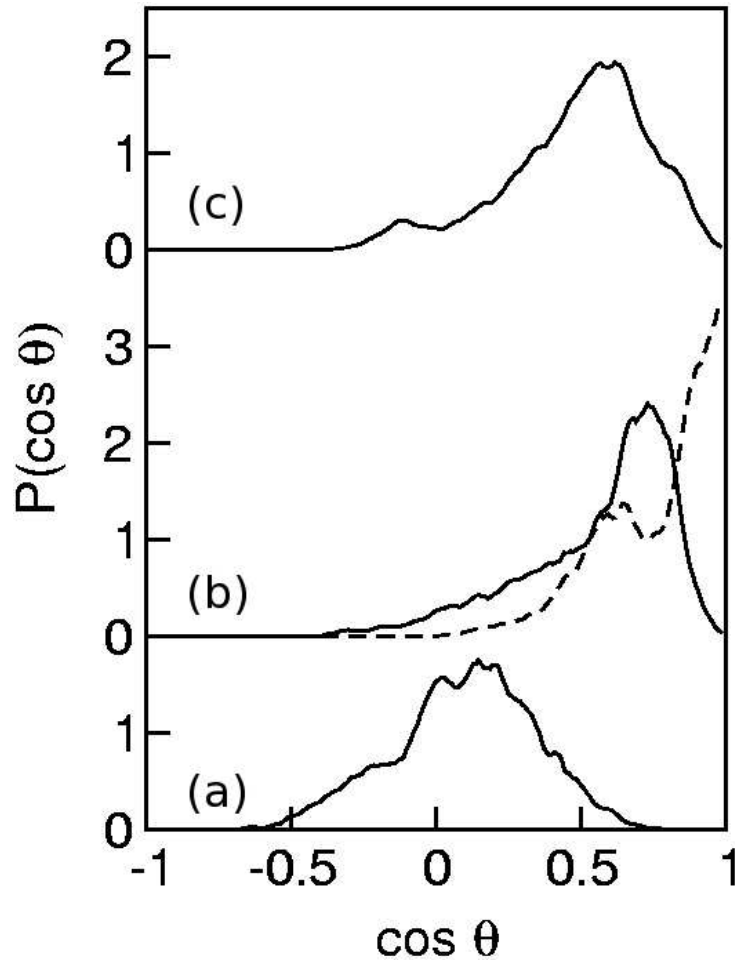


Figura 6.5: Distribuciones de probabilidad para la orientación fuera del plano de Cumarina-314 adsorbida a diferentes concentraciones de surfactante; (a): interfaz desnuda; (b): $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$, la línea punteada y la continua representan dos experimentos distintos; (c): $\rho_s = 0,022 \text{ \AA}^{-2}$.

En este régimen, también analizamos la polarización local de la interfaz a lo largo del eje z . Resultados en ausencia y en presencia de surfactante aparecen en las figura 6.6. Más específicamente la función representada en estos gráficos es $P_\mu(z)$, definida como:

$$P_\mu(z) = \frac{1}{A} \left\langle \sum_i^{N_w} \delta(Z_i - Z_{CM} - z) \hat{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{z}} \right\rangle ; \quad (6.1)$$

donde $\hat{\mu}_i$ es el versor en la dirección del momento dipolar de la i -ésima molécula de agua. En

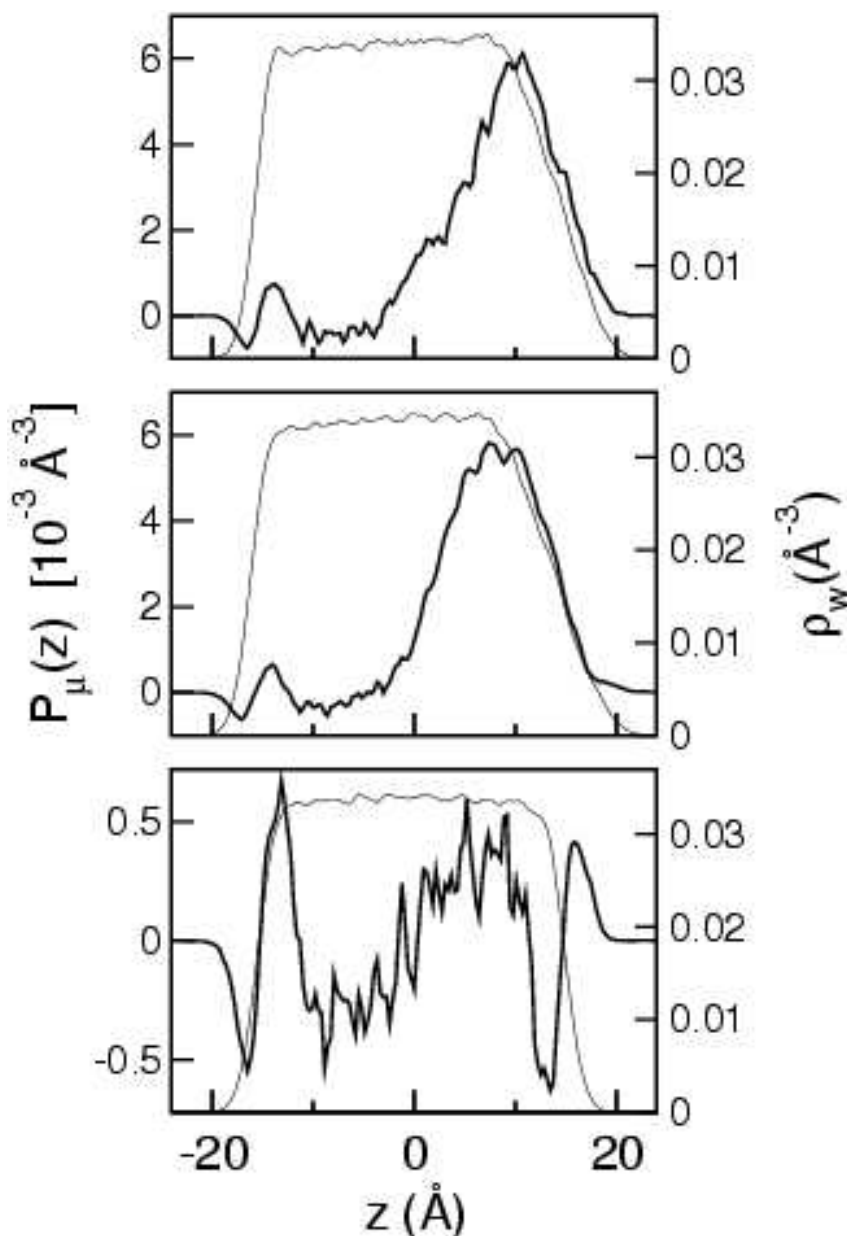


Figura 6.6: Polarización local de la interfaz (línea sólida gruesa, eje de la izquierda) y densidad local del bloque de agua (línea sólida fina, eje de la derecha) a través de la dirección perpendicular a la interfaz. Panel inferior: interfaz desnuda; panel intermedio: $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$; panel superior: $\rho_s = 0,022 \text{ \AA}^{-2}$.

ausencia de detergente, ambas interfaces presentan perfiles caracterizados por una capa externa localizada en $z \pm 16 \text{ \AA}$ con $\hat{\mu}_i$ apuntando hacia la fase gaseosa, seguida por un substrato de solvente a $z \sim 13 \text{ \AA}$, en el que se observa una inversión en la orientación dipolar. La presencia de surfactante provoca importantes asimetrías en los perfiles originales. Nótese primeramente el cambio en prácticamente un orden de magnitud en la escala de las ordenadas. En segundo lugar, el campo eléctrico provisto por el surfactante es suficientemente grande como para generar una importante polarización hacia el exterior de la interfaz, en prácticamente la mitad de la

muestra acuosa simulada ($Z_i > 0$).

6.2. Aspectos Dinámicos.

La figura 6.7 muestra resultados para la respuesta de equilibrio de solvatación $C_s(t)$ (ver ecuación 5.7 en la página 56), para una interfaz con alto contenido de surfactante ($\rho = 0,022 \text{ \AA}^{-3}$). Comparados con el caso de la interfaz sin surfactante (también mostrado en la figura), la respuesta aparece como mucho más lenta. Mediante un ajuste biexponencial, los tiempos característicos de estas respuestas son: 220 fs y 10,6 ps. Consignamos al pasar, que la desaparición del régimen dual de solvatación descrito en el capítulo anterior, a causa de transiciones menos frecuentes aún que en aquellos casos, posibilita la obtención de funciones de autocorrelación temporal con un nivel de incerteza menor que en los casos anteriores. Con todo, resta evaluar el peso estadístico de la contribución del estado de solvatación que no ha sido visitado a lo largo de las experiencias. Desgraciadamente, no existe información experimental en este régimen de densidades de surfactante. De todas maneras, la respuesta de la interfaz cargada aparece como más lenta (lo cual guarda relación con lo observado a menores cubrimientos).

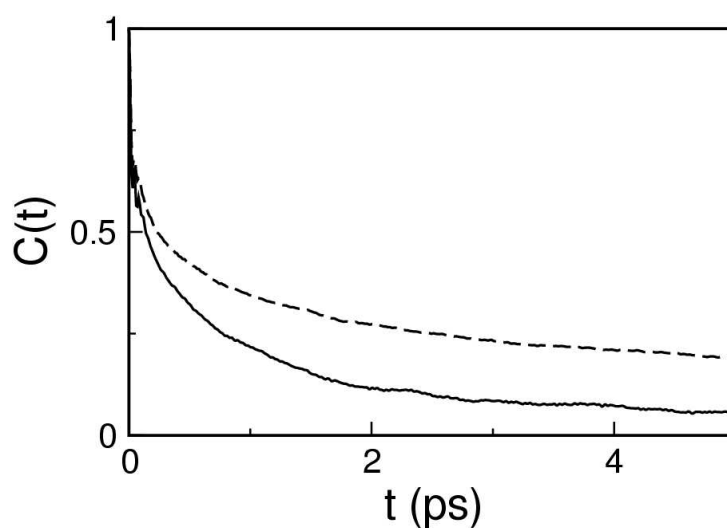


Figura 6.7: Funciones de correlación temporal de equilibrio para el salto de energía del solvente en presencia y ausencia de surfactante. Línea continua: interfaz Desnuda; línea de trazos: $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$.

En estos últimos casos, se ha postulado que una posible explicación para el comportamiento más lento de la interfaz cargada habría de ser encontrado en modificaciones importantes en la dinámica de formación y ruptura de las uniones hidrógeno (UH) en las vecindades de la interfaz [101]. Siguiendo esta hipótesis, investigamos la dinámica de UH. Normalmente, ésta puede ser estudiada a partir de funciones de correlación dinámicas, lo que requiere previamente definir un parámetro de orden que permita identificar cuando dos moléculas de agua están unidas por un enlace de tipo de hidrógeno. En nuestro caso consideramos que tal unión existe si lo siguiente se cumple:

- (i) la distancia R_{OO} entre oxígenos es menor que un valor umbral R_{OO}^c ,
- (ii) la distancia R_{OH} entre el oxígeno “ceptor”(O $_{\beta}$) y el hidrógeno “donor” (H $_{\alpha}$) es menor que un segundo valor umbral R_{OH}^c ,
- (iii) el ángulo $\varphi \equiv \widehat{O_{\beta}O_{\alpha}H_{\alpha}}$, es menor que φ^c .

Los valores de las distancias umbrales fueron establecidos en $R_{OO}^c = 3,4 \text{ \AA}$ y $R_{OH}^c = 2,4 \text{ \AA}$, mientras que el ángulo umbral fue elegido como $\varphi^c = 30^{\circ}$. Habiendo establecido esta definición, consideramos dos variables h_{ij} y H_{ij} asociadas con el estado de conectividad intermolecular entre el par (i, j) de acuerdo con la siguiente convención:

$$h_{ij}(t) = \begin{cases} 1 & \text{si las moléculas } i \text{ y } j \text{ forman una UH a tiempo } t \\ 0 & \text{de otra manera} \end{cases}$$

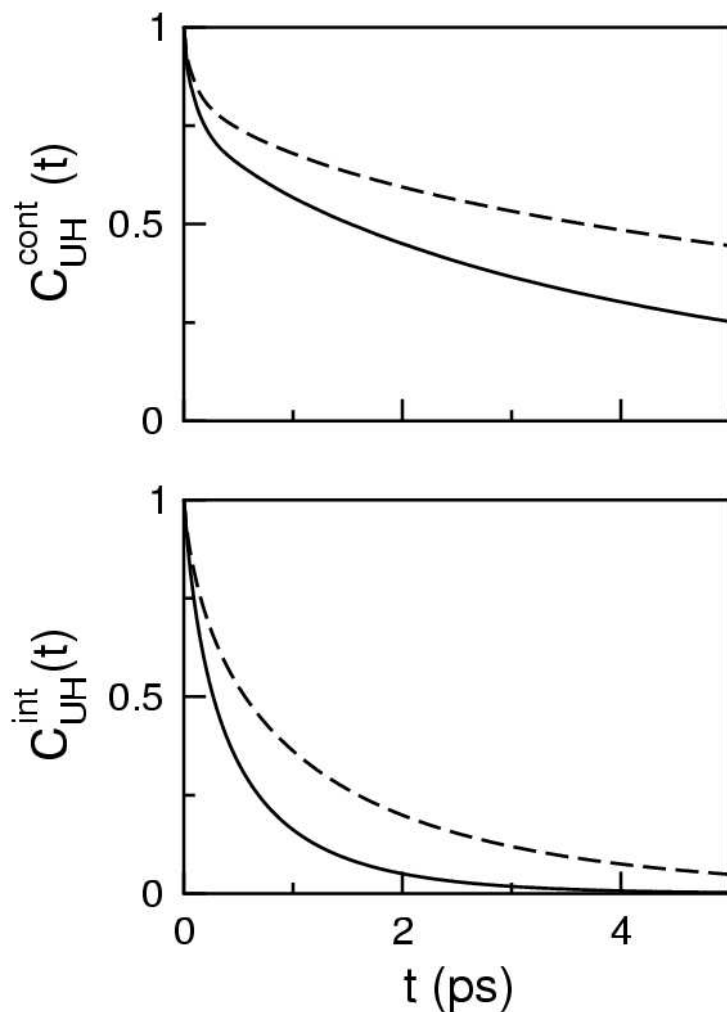


Figura 6.8: Funciones de correlación temporal de equilibrio para los puentes de hidrógeno en presencia o ausencia de surfactante. Línea continua: interfaz desnuda; línea de trazos: $\rho_s = 0,020 \text{ \AA}^{-2}$;

$$H_{ij}(t) = \begin{cases} 1 & \text{si las moléculas } i \text{ y } j \text{ permanecen formando una} \\ & \text{UH a tiempo } t \text{ desde } t = 0 \\ 0 & \text{de otra manera} \end{cases}$$

En este contexto, es útil definir dos funciones de autocorrelación de tiempos de vida de UH $C_{\text{UB}}^{\text{cont}}(t)$ y $C_{\text{UB}}^{\text{int}}(t)$ definidas como:

$$C_{\text{UB}}^{\text{cont}}(t) \equiv \sum_{i,j} \frac{\langle h_{ij}(0) H_{ij}(t) \rangle}{\langle h_{ij}^2 \rangle}, \quad (6.2)$$

$$C_{\text{UB}}^{\text{int}}(t) \equiv \sum_{i,j} \frac{\langle h_{ij}(0) h_{ij}(t) \rangle}{\langle h_{ij}^2 \rangle}. \quad (6.3)$$

Podemos interpretar estas funciones diciendo:

- $C_{\text{UB}}^{\text{cont}}(t)$ representa la *aproximación continua* para la vida de las UH *i.e.* no se consideran rupturas y subsecuentes formaciones de UH en el intervalo temporal $[0, t]$.
- $C_{\text{UB}}^{\text{int}}(t)$ representa la *aproximación intermitente* para la vida de las UH, es decir que considera a todas las UH que existen a tiempo t , sin importar las múltiples rupturas y los procesos de formación en el curso de su historia temporal previa.

La figura 6.8 muestra resultados para las correlaciones temporales correspondientes a la dinámica de las uniones hidrógeno. El panel superior incluye resultados para la vida media tomando en cuenta la aproximación continua mientras que en panel inferior aparecen los correspondientes a la aproximación intermitente. En ambos casos, las UH son más duraderas en las vecindades de la interfaz cargada que en las desnuda. Esto parecería dar soporte a la especulación de Eissenthal sobre el posible origen de la respuesta de solvatación más lenta observada en presencia de surfactante. La corroboración final de esta afirmación, sin embargo, requiere de un análisis mucho más pormenorizado que está fuera de los objetivos de este trabajo.

Parte III

El Cielo

CONCLUSIONES

*Más, ay, qué engañado estoy,
que vuelas, corres y ruedas;
tú eres, tiempo, el que te quedas,
y yo soy el que me voy.*

Góngora, Por las estrellas.

Los resultados presentados en este trabajo proveen un nuevo enfoque para tratar estados superficiales de una sonda poliatómica en una interfaz agua/aire. Nuestra principal meta fue ir más allá de los modelos simplificados, incorporando mayor nivel de detalle geométrico en la descripción de las distribuciones electrónicas del soluto en el estado fundamental y primer excitado. Con estos hamiltonianos más elaborados logramos no sólo acercarnos más a la situación real que predomina en la interfaz agua/aire sino que también pudimos obtener interpretaciones microscópicas para algunos fenómenos caracterizados mediante experimentos de óptica no líneal. De esta manera, extrajimos información sobre la naturaleza de la dinámica orientacional en la interfaz, las escalas de tiempo características que gobiernan estos movimientos y cómo se ve afectada la dinámica del solvente por la asimetría impuesta por la presencia de una superficie libre y de un surfactante aniónico. No conocemos ningún estudio de simulación sobre dinámica de solvatación en interfaces que haya sido desarrollado con tal nivel de detalle.

Sistemas agua/aire. Podemos resumir las conclusiones más relevantes de nuestro trabajo con estos sistemas en los siguientes puntos.

- Nuestras simulaciones muestran que los estados de solvatación estables de C-314 están caracterizados por una orientación horizontal del plano molecular a lo largo de la interfaz. Las distribuciones orientacionales de los estados electrónicos fundamental y del primer

excitado están caracterizadas por una variedad de orientaciones que van desde $\cos \theta \sim 0,1$ hasta $\cos \theta \sim 0,5$ con valores promedio de θ cercanos a 80° .

- Desde el punto de vista dinámico, se ha logrado describir de manera global los movimientos de la sonda en función de los grados de libertad dentro y fuera del plano. Los primeros se caracterizan por segmentos difusivos lentos interrumpidos por saltos repentinos que se correlacionan con episodios en los cuales la C-314 rota sobre la superficie. Por otro lado, la dinámica fuera del plano se caracteriza por rotaciones de gran amplitud, que tienen lugar en escalas de tiempo de unas pocas decenas de picosegundos, moduladas por oscilaciones mucho más rápidas y de mayor amplitud. Además, los episodios de volteo parecen ser disparados por movimientos fuera del plano de gran amplitud, durante los cuales la molécula pivota manteniendo el extremo cargado negativamente hundido en la fase acuosa. Al pasar, consignamos que se han sugerido mecanismos similares para la interpretación de las constantes (más rápidas) de isomerización de carbocianinas superficiales [93]; en este caso, la penetración en la fase gaseosa llevaría a una reducción de la fricción generada por la interfaz, acelerando el proceso de isomerización.
- A pesar de la relativamente compleja distribución de carga de la C-314 –comparada por ejemplo, con la de especies iónicas simples– la respuesta de solvatación global de la interfaz luce aún similar a la del agua *bulk*, lo cual confirma lo hallado experimentalmente. Los tiempos característicos y las tendencias observadas en la solvatación interfacial y en fase macroscópica obtenidos mediante nuestras simulaciones se comparan razonablemente bien con los resultados de experimentos de óptica no líneal. La descomposición de la respuesta en contribuciones de diferentes sitios, proveyó información sobre la naturaleza de las características espaciales y la susceptibilidad de la interfaz. Se muestra que la respuesta de la interfaz está dominada por contribuciones de dos pares de sitios, con cambios de carga locales Δq_α opuestos.
- Finalmente, más allá de las relaciones no triviales entre contribuciones de distintos sitios del soluto, las teorías líneales siguen ofreciendo una excelente descripción de las respuestas globales superficiales y en fases macroscópicas. Somos proclives a creer que las razones para esta remarkable característica deberían ser encontradas en las significativas cancelaciones entre las no línealidades observadas.

Sistemas agua/aire/surfactante. Para estos sistemas consideramos importante remarcar los siguientes puntos.

- Las simulaciones computacionales presentadas en este trabajo demuestran que la adición de surfactantes iónicos, aún a bajas densidades superficiales, afectan la solvatación de las sondas adsorbidas en la interfaz agua/aire de una manera evidente.
- La presencia de dos ambientes interfaciales \mathcal{A} y \mathcal{B} bien diferenciados es una de las características centrales de nuestros resultados. Estos estados pueden ser razonablemente

bien discriminados mediante el seguimiento apropiado de parámetros de orden orientacionales y energéticos.

- Para concentraciones de surfactante similares a $\rho_s \approx 0,010 \text{ \AA}^{-2}$ es posible describir estos estados en términos de la posición de la C-314 con respecto a los dominios espaciales de surfactante. Este estado de solvatación dual es el producto de grandes fluctuaciones de concentración de surfactante, que prevalecen a bajas concentraciones superficiales, un régimen que es normalmente referido como la región de coexistencia bidimensional gas-líquido [109]. Lógicamente, atravesamos dificultades similares a aquéllas usualmente encontradas cuando se intentan caracterizar, mediante simulación computacional, aspectos dinámicos y de equilibrio de fluctuaciones de densidad en la región de coexistencia gas-líquido de fluidos ordinarios. Bajo estas circunstancias, el muestreo estadístico apropiado de la amplia variedad de longitudes y escalas de tiempo relevantes, normalmente requiere recolectar estadística de sistemas prohibitivamente grandes y durante períodos de tiempo excesivamente largos. En el contexto presente, no descartamos que debido a efectos de finitud temporal, nuestras predicciones cuantitativas pueden estar afectadas por un grado de incerteza no despreciable. Estos efectos deberían ser más pronunciados en el nivel de cobertura más bajo, donde la cantidad de surfactante se reduce a sólo dos moléculas. Como tal, el acuerdo entre los datos experimentales y de simulación para la orientación de la sonda mostrado en la tabla 5.1 de la página 56 para $\rho_s = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$ puede ser fortuito.
- Hemos verificado que la presencia de surfactante modifica las correlaciones orientacionales de la sonda comparadas con aquellas encontradas en la interfaz desnuda. Como resultado, las distribuciones de la orientación dipolar de la C-314 devienen más angostas y gradualmente se desplazan hacia un alineamiento más paralelo del dipolo con respecto a la normal a la superficie. Dos razones pueden invocarse para justificar esta característica:
 - (i) para estados de tipo \mathcal{A} , el aumento de la rugosidad de la interfaz y la persistencia de grandes áreas de contacto entre la sonda y la fase acuosa;
 - (ii) para estados de solvatación tipo \mathcal{B} , la competencia por el contacto con el sustrato acuoso entre la sonda y las cabezas polares de los surfactantes.

También notamos que un análisis similar, enfocado sobre las modificaciones de la localización de la sonda en la interfaz, muestra efectos de surfactante menos marcados.

- Nuestras simulaciones también proveen información dinámica relacionada con la solvatación de la sonda. La presencia de surfactante conduce a una reducción de su velocidad de reorientación, muy probablemente debido a las interacciones con los surfactantes cercanos. La dinámica de solvatación para estados \mathcal{A} es poco afectada por el grado de cubrimiento superficial del surfactante y presenta tiempos característicos cercanos a 0,8 ps. La dinámica de solvatación para estados de tipo \mathcal{B} , sin embargo, se tornó mucho más compleja y gobernada, aparentemente, por una rica variedad de mecanismos dinámicos,

los cuales requerirían un análisis mucho más abarcador para ser comprendidos completamente. A pesar de esto, nuestros resultados sugieren que la dinámica de las fluctuaciones de densidad de los dominios de surfactante y los movimientos de la sonda misma son elementos clave en la correcta interpretación de las respuestas de solvatación de estos sistemas interfaciales cargados.

- El análisis de la solvatación de la C-314 en condiciones de recubrimiento cercanas a la monocapa, permitió concluir que la interfaz continúa deformándose y exhibe un ancho cercano a los 15 Å. Esto va acompañado por una pérdida gradual de contacto con el substrato acuoso, tanto por la C-314 como así también por las cabezas polares de surfactante. Con respecto a éstos últimos, el aumento de la densidad superficial trae aparejado cambios importantes en la orientación global de la fracción hidrofóbica. En cuanto a la orientación de la sonda, la identificación de los estados superficiales \mathcal{A} y \mathcal{B} resulta más ambigua y la conversión entre los mismos parece estar gobernada por el pasaje sobre una barrera de energía libre que excede largamente los valores de las energías térmicas. Como consecuencia, las distribuciones obtenidas dependen fuertemente de la “preparación” del sistema y por consiguiente son el resultado de un muestreo parcial del espacio de las fases. El aumento en la concentración superficial de surfactante va de la mano de importantes modificaciones en la densidad de polarización y en los casos de máximo recubrimiento afecta a casi la mitad de la muestra acuosa considerada.
- En lo que a aspectos dinámicos se refiere, fue posible obtener estimaciones más precisas de las constantes temporales que describen la respuesta de la interfaz en este régimen de cubrimiento. En acuerdo con las medidas experimentales, la respuesta global resulta en estos casos más lenta, como así también lo son los tiempos de vida media intermitentes y continuos que describen la dinámica de enlaces tipo hidrógeno en las vecindades de las interfaces cargadas. Este hecho parecería corroborar hipótesis sugeridas en experimentos previos realizados en sistemas similares a los que nos ocuparon.

Perspectivas futuras. Dado el presente estado de nuestras investigaciones, podemos pensar en algunas importantes preguntas que aún no tienen respuesta y cuya elucidación conducirá a una imagen más acabada de la solvatación en interfaces cargadas.

- Como primera medida creemos que el empleo potenciales más realistas, (*i.e.* sumas de Ewald) nos ayudará a eliminar algunos de los resultados “artificiales” observados especialmente a altos niveles de cobertura.
- También deberemos concentrarnos en la naturaleza de los dominios espaciales bidimensionales de surfactante en ausencia de la sonda. Más específicamente, será necesario un detallado análisis de las distribuciones de tamaño y forma de los dominios, sumado a una evaluación de las escalas de tiempo que gobiernan las interconversiones entre ellos.
- Igualmente importante será el análisis de la estabilización relativa de las sondas en cada ambiente de solvatación.

Como grupo de investigación, esto nos conduce a planear nuevos futuros experimentos de simulación en los que puedan llevarse a cabo estos items, y en lo personal me alegra el hecho de pensar mi tesis como catapulta hacia nuevos desafíos y no como réquiem.

REFERENCIAS

- [1] Adamson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc., 1990. 5th ed.
- [2] Laidler, K. J. *The World of Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1993, Capítulo 9.
- [3] Myers D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principle and Applications*. VCH Publishers, Inc., 1990.
- [4] Gaines, G. L. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. Interscience Publishers, 1965, Capítulo 1.
- [5] Adam, N. K. *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Oxford University Press, 1930.
- [6] (a) Somorjai, G.A. *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*. Cornell University Press, 1981; (b) Somorjai, G. A. *Chem. Rev.*, **1996**, 96, p1223-1235. (c) Zangwill A. *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, 1988. (d) Roy Morrison S. *The Chemical Physics of Surfaces*. Plenum Press, 1990. (e) Somorjai, G.A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley and Sons, 1993.
- [7] Binnig, G. B.; Rohrer, H.; Gerber, C. & Weibel, E. *Phy. Rev. Letts.*, **1982**, 49, p57.
- [8] (a) Binnig, G. B.; Quate, C. F. & Gerber, C. *Phy. Rev. Letts.*, **1986**, 12, p930. (b) Drake, B. *et al. Science*, **1989**, 243, p1586. (c) Martin, Y.; Williams, C. C. & Wickramasinghe, H. K. J. *Appl. Phys.*, **1989**, 61, p4723-9; Zhong Q. *et al. Surf. Sci. Letts.*, **1993**, 290, L688.
- [9] Guethner, P.; Mamin, H. J. & Rugar, D. *Magnetic Force Microscopy*, en *Scanning Probe Microscopy II*. Springer-Verlag, 1991.
- [10] (a) Betzig, E.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Weiner, J. S. & Kostelak, R. L. *Science*, **1991**, 251, p1468. (b) Tan, W. & Kopelman, R.; *Nanoscale Imaging and Sensing by Near-Field Optics*, en *Fluorescence Imaging Spectroscopy and Microscopy*, ed. by Wang, X. F. & Herman, B. *Chemical Analysis*, Vol. 137, John Wiley & Sons, Inc, 1996.

REFERENCIAS

- [11] (a) Ullman, A. *Charaterization of Organic Thin Films*. Butterworth-Heinemann, 1995. (b) Ullman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Inc., 1991.
- [12] Volkov, A. G. & Deamer, D. W. *Liquid-Liquid Interfaces Theory and Methods*, CRC Press, 1996.
- [13] Dwayne Miller, R. J.; McLendon, G. L.; Nozik, A. J.; Schmickler W. & Willig, F. *Surface Electron Transfer Processes*, VCH Publishers, Inc., 1995.
- [14] Langevin, D. *Light Scattering by Liquid Surfaces and Complementary Techniques*. Marcel Dekker, Inc., 1992.
- [15] Tredgold, R. H. *Order in Thin Films*. Cambridge University Press, 1994.
- [16] MacRitchie, F. *Chemistry at Interfaces*. Academic Press, Inc., 1990.
- [17] (a) Haynes, D. H. J. *Membr. Biol.*, **1974**, 17, p341. (b) Fromherz, P. & Kotulla, R. *Ber. Buns.-Ges. Phys. Chem.*, 1984, 88, p1106. (c) Petrov, J. G. & Möbius, D. *Langmuir*, **1990**, 6, p746-51.
- [18] (a) Azzam, R. M. A. & Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, 1977. (b) McCrackin, F. L. & Colson, J. P. *Ellipsometry in the Measurement of Thin Films*, ed. by Passaglia, E. Stromberg, R. R. & Kruger, J. National Bureau of Standards Misc. Pub., 256, p61, 1964.
- [19] Dutta, P. en Ref. [11, (a)], Capítulo 7.
- [20] (a) Liu, J. R.; Simister, E. A.; Lee, E. M.; Thomas, R. K.; Rennie, A. R. & Penfold, J. *Langmuir*, **1992**, 8, p1837. (b) Liu, J. R.; Li, Z. X.; Smallwood, J.; Thomas, R. K. & Penfold, J. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, p8233-43.
- [21] (a) Lösche, M. & Möhwald, H. *Rev. Sci. Instrum.*, **1984**, 55, p1968. (b) Knobler, C. M. *Science*, **1990**, 249, p470.
- [22] (a) Hönon, S. & Meunier, J. *Rev. Sci. Instrum.*, **1991**, 62, p936. (b) Hönig, D. & Möbius, D. *Thin Solid Films*, **1992**, 210/211, p64-8.
- [23] (a) McConnell, H. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1991**, 42, p171-95. (b) Knobler, C. M. & Desai, R. C. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1992**, 43, p207-36.
- [24] (a) Zachariasse, K. A.; Van Phuc, N. & Kozankiewicz, B. *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, p2676-83. (b) Warr, G. G. & Evans, D. F. *Langmuir*, **1988**, 4, p217-224. (c) Ueda, M. & Schelly, Z. A. *Langmuir*, **1989**, 5, p1005-8. (d) Varadaraj, R.; Bock, J.; Valint J. & Brons, N. *Langmuir*, 1990, 6, p1376-8. (e) Zhu, D. & Schelly, Z. A. *Langmuir*, **1992**, 8, p48-50.
- [25] Langevin, D. *Ber. Buns. Phys. Chem.*, **1996**, 100, p336-43.
- [26] Shen, Y. R. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1989**, 40, p327.

- [27] Richmond, G. L.; Robinson, J. M. & Shannon, V. L. *Prog. Surf. Sci.*, **1988**, 28, p1.
- [28] Eisenthal, K. B.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1992**, 43, p627.
- [29] Corn, R. M. & Higgins, D. A. *Chem. Rev.*, **1994**, 94, p107-25.
- [30] Brevet, P. F. & Girault, H. H. en Ref. [12], Capítulo 6.
- [31] Shen, Y. R. *Nature*, **1989**, 337, p519.
- [32] Dai, H. L. & Ho, W. *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces*, Part I. World Scientific, 1995.
- [33] (a) Bloembergen, N. & Pershan, P. S. *Phys. Rev.*, **1962**, 128, p606. (b) Bloembergen, N.; Chang, R. K.; Jha, S. S. & Lee, C. H. *Phys. Rev.*, **1968**, 174, p813. (c) Bloembergen, N.; *Nonlinear Optics*. Benjamin, 1965.
- [34] Shen, Y. R. *The principle of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, 1984.
- [35] Heinz, T. F. *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, ed. by Ponath, H. E. & Stegeman, G. I. North-Holland, 1991, p353-416.
- [36] (a) Heinz, T. F.; Tom, H. W. K. & Shen, Y. R. *Phys. Rev. A*, **1983**, 28, p1883. (b) Tom, H. W. K.; Mate, C. M.; Zhu, X. D.; Crowell, J. E.; Heinz, T. F.; Somorjai, G. A. & Shen, Y. R. *Phys. Rev. Letts.*, **1984**, 52, p348.
- [37] Bhattacharyya, K.; Sitzmann, E. V. & Eisenthal, K. B. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 87, p1442.
- [38] Castro, A.; Bhattacharyya, K. & Eisenthal, K. B. *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95, p1310.
- [39] (a) Heinz, T. F.; Chen, C. K.; Ricard, D. & Shen, Y. R. *Phys. Rev. Letts.*, **1982**, 48, p478. (b) Rasing, T.; Shen, Y. R.; Kim, M. W.; Valint, P. & Bock, J. *Phys. Rev. A*, **1985**, 31, p537.
- [40] Hicks, J. M.; Kimnitz, K.; Eisenthal, K. B. & Heinz, T. F. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, p560.
- [41] Zhang, D.; Gutow, J. H. & Eisenthal, K. B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, 92, p539-43.
- [42] Kemnitz, K.; Bhattacharyya, K.; Hicks, J. M.; Pinto, G. R.; Eisenthal, K. B. & Heinz, T. F. *Chem. Phys. Letts.*, **1986**, 131, p285.
- [43] Higgins, D. A.; Abrams, M. B.; Byerly, S. B. & Corn, R. M. *Langmuir*, **1992**, 8, p1994.
- [44] Heskett, D.; Song, K. J.; Burns, A.; Plummer, E. W. & Dai, H. L. *J. Chem. Phys.*, 1986, 85, p7490-2.
- [45] Zhao, X.; Cynthia Goh, M.; Subrahmanyam, S. & Eisenthal, K. B. *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, p3370-3.

REFERENCIAS

- [46] . (a) Flörsheimer, M.; Looser, H.; Köpfer, M. & Günter, P. *Thin Solid Films*, **1994**, 244, p1001-6. (b) Flörsheimer, M.; Jundt, D. H.; Looser, H.; Sutter, K.; Köpfer, M. & Günter, P. *Ber. Buns. Phys. Chem.*, **1994**, 98, p521-5.
- [47] Zhao, X. & Eiseenthal, K. B. *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, p5818-26.
- [48] Shank, C. V.; Yen, R. & Hirlmann, C. *Phys. Rev. Letts.*, **1983**, 51, p900.
- [49] Sitzmann, E. V. & Eiseenthal, K. B. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 2831-2.
- [50] (a) Harris, A. L.; Rothberg, L.; Dubois, L. H.; Levinos, N. J. & Dhar, L. *Phys. Rev. Letts.*, **1990**, 64, p2086-9. (b) Harris, A. L.; Rothberg, L.; Dhar, L.; Levinos, N. J. & Dubois, L. H. *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, p2438-47.
- [51] Meech, S. R. & Yoshihara, K. *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, p4913.
- [52] Castro, A.; Sitzmann, E. V.; Zhang, D. & Eiseenthal, K. B. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, p6752-3.
- [53] Shi, X.; Borguet, E.; Tarnovsky, A. N. & Eiseenthal, K. B. *Chem. Phys.*, **1996**, 205, p167.
- [54] Yeh, I.C. & Berkowitz, M. *J. Electroanalytical Chem.*, **1998**, 450.
- [55] Berkowitz, M. L.; Yeh, I. C. & Spohr, E. Capítulo en *Interfacial Electrochemistry*. CRC Press, A. Wieckowski ed., 1999.
- [56] Senapati, S. & Berkowitz, M. L. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, 176101.
- [57] Faeder, J. & Ladanyi, B. M. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 1033-1046.
- [58] Faeder, J. & Ladanyi, B. M. *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 11148-11158.
- [59] Faeder, J.; Albert, M. V. & Ladanyi, B. M. *Langmuir*, **2003**, 19, 2514-2520.
- [60] Harpham, M. R.; Ladanyi, B. M.; Levinger, N. E. & Herwig, K. W. *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 7855-7868.
- [61] Faeder, J. & Ladanyi, B. M. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 6732-6740.
- [62] Essmann, U. & Berkowitz, M. L. *Biophys. J.*, **1999**, 76, p2081-2089.
- [63] Pastor, R. W. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **1994**, 4, p486-492.
- [64] Mouritsen, O. G. & Jorgensen, K. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **1997**, 7, p518-527
- [65] Tieleman, D. P.; Marrink, S. J. & Berendsen, H. J. C. *Biochim. Biophys. Acta.*, **1997**, 1331, 235-270
- [66] Tobias, D. J.; Tu, K. & Klein, M. L. 1997. *Colloid Interface Sci.*, **1997**, 2, 15-26
- [67] Alder, B. J; Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 1208.

- [68] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1087.
- [69] Verlet, L. *Phys. Rev.* **1967**, 159, 98.
- [70] Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H. & Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, 67, 637-649.
- [71] Martyna, G. J.; Tuckerman, M. E.; Tobias, D. J. & Klein, M. L. *Mol. Phys.*, **1996**, 87(5), 1117-1157.
- [72] Para ver recientes artículos de revisión: Benjamin, I. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1449. Benjamin, I. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 48, 407. Benjamin, I. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 233.
- [73] Eienthal, K. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 627.
- [74] Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley: New York 1990.
- [75] Kumar, P. V.; Maroncelli, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 3038. Reynolds, L.; Gardecki, J. A.; Frankland, S. J. V.; Horng, M. L.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10337.
- [76] Bhattacharyya, K.; Sittzmann, E. V.; Eienthal, K. B. *J. Phys. Chem.* **1988**, 87, 1442.
- [77] Benderskii, A. V.; Eienthal, K. B. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 103, 11723. Benderskii, A. V.; Eienthal, K. B. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 6698.
- [78] Zimdars, D.; Dadap, J. I.; Eienthal, K. B.; Heinz, T. F. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 3425.
- [79] Zimdars, D. J.; Dadap, I.; Eienthal, K. B.; Heinz, T. F. *Chem. Phys. Lett.* **301**, 112 (1999).
- [80] Zimdars, D.; Eienthal, K. B. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 10567.
- [81] Zimdars, D.; Eienthal, K. B. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 3393.
- [82] Ver Ref. [72] y citas allí.
- [83] Benjamin, I. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3698.
- [84] AMSOL 5.4.1, G. D. Hopkins AMPAC 5.0, Semichem. Inc., 7128 Summit, Shawnee, KS 66216. Oxford University Press: New York, 1986.
- [85] McCarthy, P. K.; Blanchard, G. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12205.
- [86] Rechthaler, K.; Köhler, G. *Chem. Phys.* **1994**, 189, 99.
- [87] Una parametrización similar a la utilizada aquí fue empleada en la Ref [78]
- [88] Tamashiro, A.; Rodriguez, J.; Laria, D. *J. Phys. Chem.* **2002**, 106, 215.
- [89] Moylan, C. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13513.

REFERENCIAS

- [90] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Von Gunsteren, W. F.; Hermans, J. *Intermolecular Forces*. Reidel: Dordrecht, 1981.
- [91] Allen M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of Liquids*. Clarendon, Oxford, 1987.
- [92] Chandler, D. *An Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press: New York, 1987. Chap. 8.
- [93] Sitzmann, E. V.; Eissenthal, K. B. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4579.
- [94] Eissenthal, K. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 627.
- [95] Goh, M. C.; Hicks, J. M.; Kemnitz, K.; Pinto, G. R.; Heinz, T. F.; Eissenthal, K. B.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5074.
- [96] Zimdars, D.; Dadap, J. I.; Eissenthal, K. B.; Heinz, T. F. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *301*, 112.
- [97] Zimdars, D.; Dadap, J. I.; Eissenthal, K. B.; Heinz, T. F. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 3425.
- [98] Zimdars, D.; Eissenthal, K. B. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10567.
- [99] Zimdars, D.; Eissenthal, K. B. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 3393.
- [100] Benderskii, A. V.; Eissenthal, K. B. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *103*, 11723. Benderskii, A. V.; Eissenthal, K. B. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 6698.
- [101] Benderskii, A. V.; Eissenthal, K. B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7482.
- [102] Schweighofer, K. J.; Essman, U.; Berkowitz, M. J. *Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3793.
- [103] Schweighofer, K. J.; Essman, U.; Berkowitz, M. J. *Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10775-10780
- [104] Dominguez, H.; Berkowitz, M. L. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 5302.
- [105] Pantano, D. A.; Laria, D. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 297.
- [106] Feller, S. E.; Pastor, R. W.; Rojnucharin, A.; Bogusz, S.; Brooks, B. R. *J. Phys. Chem.* , **1996**, *100*, 17011.
- [107] Jungwirth, P.; Tobias, D. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 7702. Jungwirth, P.; Tobias, D. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 10468.
- [108] Carter, E. A.; Hynes, J. T. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5961. See also, Chandler, D. *An Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press: New York, 1987. Chap. 8.
- [109] Gaines, F. L., Jr. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; J. Wiley & Sons: New York, 1966.