



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y QUIMICA-FISICA

# Polaridad de nanoagregados acuosos Deflexión eléctrica en haces moleculares

Autor:

**Gustavo Moriena**

Director de Tesis:

**Ernesto José Marceca**

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

**-2006-**



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Nanoagregados	4
1.1.1. ¿Qué es un nanoagregado?	4
1.1.2. Tipos de agregados	4
1.1.3. ¿Por qué estudiarlos?	5
1.1.4. Relevancia	6
1.2. Agregados acuosos	6
1.2.1. Agregados puros	6
1.2.2. Agregados mixtos	7
1.3. Momentos eléctricos de agregados	7
1.3.1. Introducción	7
1.3.2. Definiciones	8
1.3.3. Estructura y momentos eléctricos	8
1.3.4. Sistemas estudiados	9
1.3.5. Propiedades dinámicas - Rigidez	10
1.4. Objetivo del trabajo	11
<b>2. Método experimental</b>	<b>13</b>
2.1. El experimento	14
2.2. Método para generar agregados	16
2.2.1. Haces moleculares	16
2.2.2. Formación y crecimiento de agregados	23
2.2.3. Enfriamiento de los grados libertad del agregado	30
2.2.4. Tipos de fuentes supersónicas	31

2.3.	Deflexión eléctrica. Trayectoria de vuelo . . . . .	34
2.3.1.	Introducción . . . . .	34
2.3.2.	Los electrodos de deflexión . . . . .	35
2.3.3.	Magnitud de la deflexión . . . . .	37
2.3.4.	Partículas no polares . . . . .	39
2.3.5.	Partículas polares rígidas . . . . .	41
2.3.6.	Partículas polares no rígidos . . . . .	43
2.4.	Medida de la velocidad del haz . . . . .	44
2.5.	Determinación del momento dipolar . . . . .	46
2.5.1.	Análisis de la forma del perfil de intensidad . . . . .	47
2.5.2.	Efecto de la rotación del agregado . . . . .	50
2.5.3.	Evaluación del momento dipolar del agregado . . . . .	59
2.6.	Detección. Selección por tamaño . . . . .	60
2.6.1.	Compensación espacial . . . . .	60
2.6.2.	Calibración del espectrómetro de masa . . . . .	66
2.7.	Sincronización del experimento . . . . .	70
<b>3.</b>	<b>Arreglo experimental</b>	<b>73</b>
3.1.	Introducción . . . . .	74
3.2.	Fuente de generación de agregados . . . . .	74
3.2.1.	Fuente continua . . . . .	75
3.2.2.	Fuente pulsada . . . . .	78
3.3.	Electrodos de deflexión . . . . .	81
3.4.	Cámara de impacto electrónico . . . . .	82
3.4.1.	Componentes del cañón electrónico . . . . .	83
3.4.2.	Ubicación de la cámara de impacto electrónico . . . . .	85
3.4.3.	Deformación del perfil de intensidad . . . . .	86
3.5.	Espectrómetro de masa . . . . .	87
3.5.1.	Componentes del espectrómetro de masa . . . . .	87
<b>4.</b>	<b>Simulación computacional</b>	<b>93</b>
4.1.	Introducción . . . . .	94

---

4.2. Sistemas modelo empleados . . . . .	95
4.2.1. Modelo de agua TIP4P . . . . .	95
4.2.2. Modelo para el par iónico $K^+I^-$ . . . . .	97
4.3. Simulaciones . . . . .	98
4.4. Propiedades calculadas . . . . .	99
4.4.1. Momento dipolar de agregados $(H_2O)_N$ . . . . .	99
4.4.2. Momento dipolar de agregados $K^+I^-(H_2O)_N$ . . . . .	100
4.4.3. Momento de inercia de agregados $(H_2O)_N$ . . . . .	101
4.4.4. Número de uniones de hidrógeno . . . . .	102
4.4.5. Estado de agregación del agregado . . . . .	103
4.4.6. Función de distribución radial . . . . .	103
4.4.7. Energía libre de asociación iónica en $K^+I^-(H_2O)_N$ . . . . .	104
<b>5. Resultados</b>	<b>105</b>
5.1. Medidas experimentales . . . . .	106
5.1.1. Distribución de especies en el haz . . . . .	106
5.1.2. Medida de la velocidad de las partículas en el haz . . . . .	110
5.1.3. Determinación del perfil de intensidad . . . . .	111
5.2. Simulaciones de dinámica molecular . . . . .	116
5.2.1. Agregados $(H_2O)_N$ . . . . .	116
5.2.2. Agregados $K^+I^-(H_2O)_N$ . . . . .	121
<b>6. Discusión y Conclusiones</b>	<b>127</b>
6.1. Momento dipolar y estructura . . . . .	128
6.1.1. Resultados experimentales y de simulación . . . . .	128
6.1.2. El momento dipolar como parámetro estructural . . . . .	130
6.1.3. Estado de agregación a partir del momento dipolar . . . . .	134
6.1.4. Momento dipolar en agregados mixtos . . . . .	135
6.2. Aspectos experimentales . . . . .	139
6.2.1. Magnitud de la interacción dipolar con el campo externo . . . . .	139
6.2.2. Dinámica a partir de medidas de momento dipolar . . . . .	143
6.3. Proyección del trabajo . . . . .	144

6.4. Conclusiones . . . . .	144
<b>Bibliografía</b>	<b>153</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>157</b>

# Índice de figuras

1.1. Ordenes de magnitud de los sistemas materiales . . . . .	5
2.1. Distribución de velocidades en la celda de efusión . . . . .	17
2.2. Esquema de la estructura de un jet supersónico . . . . .	18
2.3. Propiedades de un jet en función de la distancia . . . . .	21
2.4. Comparación entre distribuciones de velocidad . . . . .	23
2.5. Tamaño de los agregados en función de las condiciones de expansión . . . . .	28
2.6. Efecto del gas de siembra en la formación de agregados . . . . .	30
2.7. Experimento de Stern-Gerlach. Deflexión magnética de átomos de plata . . . . .	34
2.8. Configuración de “2 alambres” en su versión magnética . . . . .	35
2.9. Configuración de “2 alambres” en su versión eléctrica . . . . .	36
2.10. Perfiles del campo eléctrico y del gradiente de campo . . . . .	38
2.11. Esquema que muestra la desviación del haz molecular . . . . .	38
2.12. Deflexión de partículas no polares . . . . .	40
2.13. Cambio en el perfil de intensidad $I(z)$ de un haz de partículas no polares . . . . .	41
2.14. Ensanchamiento del perfil de intensidad de un haz de partículas polares rígidas . . . . .	43
2.15. Configuración experimental para medir la velocidad de vuelo . . . . .	45
2.16. Esquema del manómetro de ionización . . . . .	45
2.17. Curva de la corriente iónica en el manómetro . . . . .	46
2.18. Trayectoria de las partículas que atraviesan el deflector . . . . .	48
2.19. Perfiles de intensidad del haz de agregados y del haz de electrones . . . . .	49
2.20. Ejemplo de una función de rotación . . . . .	55
2.21. Direcciones de rotación del agregado y de su momento dipolar . . . . .	57
2.22. Función de rotación isotrópica . . . . .	58

2.23. Perfiles de intensidad calculados . . . . .	60
2.24. Compensación espacial . . . . .	62
2.25. Esquema del espectrómetro de masa . . . . .	63
2.26. Función de tiempo de vuelo del espectrómetro de masa . . . . .	64
2.27. Espectro de masa de SF <sub>6</sub> . . . . .	64
2.28. Señal de tiempo de vuelo de los iones SF <sub>5</sub> <sup>+</sup> y (H <sub>3</sub> O) <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>20</sub> . . . . .	65
2.29. Simulación de la trayectoria de los iones en el espectrómetro de masa . . . . .	67
2.30. Espectro de masa del gas residual . . . . .	68
2.31. Histograma que representa a un pico del espectro de masa . . . . .	69
2.32. Secuencia de disparos de sincronización . . . . .	71
3.1. Equipo de haces moleculares . . . . .	74
3.2. Vista lateral de la fuente continua . . . . .	75
3.3. Zona de mezclado y tobera . . . . .	76
3.4. Espectro de masa del haz generado con la fuente continua . . . . .	77
3.5. Esquema de la fuente pulsada . . . . .	79
3.6. Circuito de control de la fuente pulsada . . . . .	81
3.7. Corte transversal de los electrodos de deflexión eléctrica. . . . .	81
3.8. Cámara de impacto electrónico . . . . .	82
3.9. Ubicación de la cámara de ionización frente al espectrómetro . . . . .	85
3.10. Desviación magnética de la trayectoria de los agregados . . . . .	86
3.11. Trayectoria de un ion pesado en el espectrómetro de masa . . . . .	87
3.12. Zona de aceleración de iones del espectrómetro de masa . . . . .	88
3.13. Vista superior de los electrodos en el tubo de vuelo . . . . .	89
3.14. Detector de iones . . . . .	90
4.1. Modelo de agua TIP4P . . . . .	96
4.2. Contribuciones a la energía potencial del modelo TIP4P . . . . .	97
4.3. Criterio usado para definir una unión de hidrógeno . . . . .	103
5.1. Espectro de masa de agregados de agua pequeños . . . . .	107
5.2. Serie de espectros de masa para distintos voltajes de corrección . . . . .	110

5.3. Respuesta del manómetro de ionización en función del tiempo . . . . .	111
5.4. Histograma que representa una señal en el espectro de masa . . . . .	112
5.5. Perfiles de intensidad de agregados de agua . . . . .	114
5.6. Función de diferencias cuadráticas para ajustar el valor de $\mu$ . . . . .	116
5.7. Módulo del momento dipolar promedio de los agregados $(\text{H}_2\text{O})_N$ . . . . .	119
5.8. Evolución temporal del módulo del momento dipolar a $T = 100$ K . . . . .	120
5.9. Evolución temporal del módulo del momento dipolar a $T = 200$ K . . . . .	120
5.10. Energía libre de asociación iónica de $\text{K}^+\text{I}^-$ en agregados acuosos . . . . .	122
5.11. Módulo del momento dipolar de agregados $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ . . . . .	123
5.12. Contribuciones vectoriales al momento dipolar . . . . .	124
5.13. Funciones de distribución radial . . . . .	125
6.1. Momento dipolar promedio de los agregados de agua . . . . .	129
6.2. Evolución temporal del cociente de momentos de inercia en $(\text{H}_2\text{O})_5$ . . . . .	131
6.3. Evolución temporal de parámetros estructurales en agregados grandes . . . . .	132
6.4. Evolución temporal del número de uniones de hidrógeno en $(\text{H}_2\text{O})_5$ . . . . .	133
6.5. Número de uniones de hidrógeno en función del tamaño $N$ . . . . .	135
6.6. Proyección del momento dipolar a lo largo del eje interiónico vs $N$ . . . . .	136
6.7. Proyección del momento dipolar perpendicular al eje interiónico vs $N$ . . . . .	137
6.8. Contribuciones interna y superficial al momento dipolar de $(\text{H}_2\text{O})_N$ . . . . .	138
6.9. Contribuciones al momento dipolar en función del tamaño . . . . .	140
6.10. Funciones de rotación para distintas temperaturas . . . . .	141
6.11. Función de rotación a $T = 100$ K y función de rotación isotrópica . . . . .	143



# Índice de cuadros

2.1. Parámetros de la ecuación de Beijerinck y Verster . . . . .	23
2.2. Constantes para el cálculo del número de Mach . . . . .	26
2.3. Parámetros de ajuste de función de rotación isotrópica . . . . .	59
2.4. Voltajes aplicados al espectrómetro de masa . . . . .	67
4.1. Parámetros de Lennard-Jones del modelo TIP4P . . . . .	97
4.2. Parámetros de interacción de los iones $K^+$ y $I^-$ . . . . .	97
5.1. Momentos dipolares de agregados $(H_2O)_N$ medidos experimentalmente . . . . .	115
5.2. Parámetros de Lindemann de los agregados $(H_2O)_N$ . . . . .	117
5.3. Momentos principales de inercia de los agregados $(H_2O)_N$ . . . . .	118
5.4. Número de uniones de hidrógeno en agregados $(H_2O)_N$ . . . . .	121
5.5. Número de uniones de hidrógeno en los agregados $K^+I^-(H_2O)_N$ . . . . .	123
5.6. Contribuciones al momento dipolar de los agregados $K^+I^-(H_2O)_N$ . . . . .	124
5.7. Contribución dipolar de la primera esfera de solvatación iónica . . . . .	126
6.1. Esfericidad de los agregados de agua . . . . .	131
6.2. Número de moléculas de agua en la región interna y en la superficie . . . . .	138



## Resumen

El objetivo de este trabajo de tesis es el estudio de las propiedades eléctricas de agregados moleculares del tipo  $(\text{H}_2\text{O})_N$  y  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$  (con  $N < 100$ ) y su relación con la estructura de los mismos.

Durante el desarrollo del presente trabajo se realizaron estudios experimentales y de simulación computacional con el objeto de determinar momentos dipolares permanentes de los agregados.

En la parte experimental de este trabajo se realizaron experimentos de ensanchamiento de los perfiles de intensidad de haces moleculares de agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$  en presencia de campos inhomogéneos estáticos, de gradiente constante. La técnica experimental aquí utilizada constituye la versión electrostática del experimento de Stern-Gerlach. A partir de estas medidas se determinaron los momentos dipolares permanentes de las partículas, de los cuales puede extraerse cierta información estructural. Estas propiedades físicas se evalúan en función del tamaño de las partículas, ya que la detección de las mismas se realiza utilizando un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo.

En la parte de simulación computacional se realizaron cálculos de dinámica molecular de agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$  y  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ . Las interacciones fueron representadas mediante potenciales clásicos.

**Palabras clave:** agregados, haces moleculares, momento dipolar, espectrometría de masa de tiempo de vuelo, dinámica molecular.

## Abstract

The goal of this thesis is the study of the electric properties of molecular clusters, like  $(\text{H}_2\text{O})_N$  and  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$  ( $N < 100$ ), and the relationship existing between these properties and the geometric structure of the particles.

During the present work, experimental studies and molecular dynamic calculations were carried out in order to determine the dipole moments of the clusters.

In the experimental part of this work, we performed size-selective broadening experiments of the intensity profiles of clusters beams caused by the effect of an inhomogeneous electric field. This experimental technic is the electrostatic version of the Stern-Gerlach experiment. From these measurements, we determined the permanent dipole moments of the clusters, from which certain details about the structure of the particles can be derived. The magnitud of the dipole moment can be assigned to a specific cluster size by use of a time-of-flight mass spectrometer.

In the computational part of this work, we have performed molecular dynamics runs of  $(\text{H}_2\text{O})_N$  and  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$  clusters. The interactions were represented using classical potentials.

**Keywords:** clusters, molecular beams, dipole moment, time-of-flight mass spectrometry, molecular dynamics.

# Capítulo 1

## Introducción

## 1.1. Nanoagregados

### 1.1.1. ¿Qué es un nanoagregado?

Los agregados (clusters, en inglés) son sistemas materiales compuesto por un número pequeño de átomos o moléculas, y que por tener tamaños restringidos a unos pocos angstrom, no presentan las mismas propiedades que la fase macroscópica correspondiente. Para dar un ejemplo, el cambio de estado sólido-líquido en un agregado molecular no se da en forma abrupta a una temperatura definida, sino que se manifiesta en un ámbito de energía cinética. Numerosos trabajos de simulación computacional determinan la transición sólido-líquido en un agregado siguiendo la evolución de un parámetro que tiene en cuenta las fluctuaciones de las distancias interatómicas (parámetro de Lindemann<sup>1</sup>). Dichos trabajos muestran que esta evolución se produce en forma suave<sup>2</sup>. La alta relación de moléculas en la superficie del agregado respecto a las internas es uno de los factores que determina las propiedades peculiares de estos sistemas.

El número de átomos o moléculas constituyentes de un agregado puede variar entre 2 y  $10^6$ . En la figura 1.1 se presenta un esquema que clasifica a los sistemas en función de ese número  $N$ . A la izquierda de la figura se ubican los sistemas macroscópicos con  $N > 10^{10}$ . Si bien este número es varios órdenes de magnitud inferior al número de Avogadro, las propiedades de estos sistemas coinciden con las de aquellos que poseen mucho mayor número de constituyentes. Moviéndose hacia la derecha en la figura se ubican los sistemas mesoscópicos coloidales con  $N \sim 10^4 - 10^{10}$ , posteriormente se encuentran los nanoagregados (con  $N \sim 10 - 10^4$ ) y finalmente, en el extremo derecho de la figura, los átomos, moléculas y agregados de tamaño subnanométrico (con  $N < 10$ ). Los sistemas estudiados en esta tesis comprenden sistemas que pueden clasificarse entre estas dos últimas categorías.

### 1.1.2. Tipos de agregados

Los agregados pueden estudiarse adsorbidos sobre una superficie<sup>3;4</sup>, en solución<sup>5-7</sup> o en fase gaseosa en un haz molecular<sup>8-10</sup>. El objetivo de trabajar con agregados depositados sobre superficies persigue un sentido práctico, como generar estructuras complejas, producir modificaciones superficiales, etc. Por otra parte, el estudio de agregados en haces moleculares

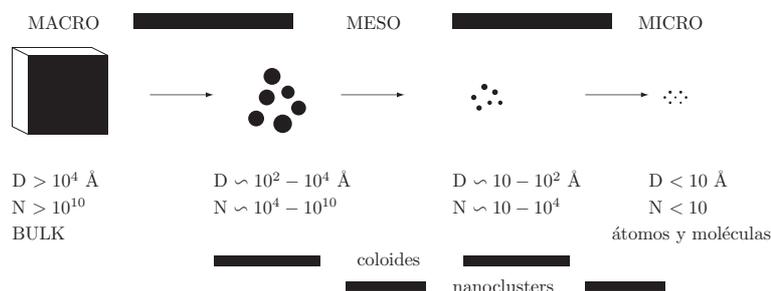


Figura 1.1: Ordenes de magnitud de los sistemas materiales. En el extremo izquierdo se ubican los sistemas macroscópicos y moviéndose hacia la derecha se encuentran: sistemas mesoscópicos, nanoagregados, agregados subnanométricos, y finalmente átomos y moléculas.

permite caracterizar las propiedades del sistema aislado, sin ninguna interferencia por parte de solventes, matrices o medios soporte<sup>11;12</sup>.

Una primera clasificación que puede hacerse consiste en analizar la variedad de componentes presentes en el agregado. Si los mismos corresponden a una misma especie química decimos que el agregado es puro, por ejemplo, los agregados de agua  $(\text{H}_2\text{O})_N$  estudiados en esta tesis. En caso contrario, hablamos de agregados mixtos, por ejemplo, los agregados del tipo  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$  estudiados en esta tesis, que incorporan en su estructura un par iónico de yoduro de potasio.

Una segunda forma de clasificar a los agregados es basándose en el tipo de especie química que los constituye, y el tipo de unión que se establece entre aquellas. En este caso se habla de agregados metálicos, de semiconductores, iónicos, de uniones de hidrógeno y de Van der Waals. Dentro de estas dos últimas categorías se ubican los agregados moleculares del tipo  $(\text{H}_2\text{O})_N$  y  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$  estudiados aquí.

### 1.1.3. ¿Por qué estudiarlos?

La investigación fisicoquímica de agregados ha despertado un gran interés en los últimos años, tanto desde el punto de vista computacional<sup>13-17</sup>, como experimental<sup>18;19</sup>. La razón de esto es que ellos proveen una excelente herramienta para estudiar un gran número de fenómenos físicos y químicos desde el punto de vista molecular. El conocimiento adquirido ha abierto atractivas posibilidades para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas como la construcción de nanodispositivos, etc. Esto se debe principalmente a la posibilidad

de sintonizar las propiedades del sistema modificando el tamaño del mismo; en particular, los agregados de semiconductores dan origen a materiales con propiedades electrónicas y magnéticas muy particulares. En muchos casos, la “sintonización” de propiedades (ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.) puede realizarse partiendo del valor en fase gaseosa hasta alcanzar el valor en fase condensada en forma gradual, aunque no siempre monótonamente.

Estas y otras razones, junto con la tendencia actual de miniaturizar dispositivos que trae la tecnología moderna, llevaron a la creación de nuevas áreas de investigación como son la nanociencia y la nanotecnología.

#### 1.1.4. Relevancia

Otra importante característica que cabe destacar es que los agregados no solamente son estudiados por sus propiedades particulares, sino también porque sirven como sistemas modelo para entender fenómenos como la solvatación de moléculas o iones, ya que contribuyen a describir el nanoentorno del soluto<sup>20</sup>. Los agregados también han sido usados para estudiar la dinámica de procesos químicos elementales como, por ejemplo, la transferencia de protones en solventes próticos como el  $\text{NH}_3$ , por medio de la utilización de láseres de pulsos ultracortos<sup>21</sup>, etc.

## 1.2. Agregados acuosos

Los agregados unidos por uniones de hidrógeno<sup>22;23</sup> presentan un particular interés ya que a través de su estudio puede explicarse el comportamiento inusual de solventes como los alcoholes y el agua. El último caso es de gran relevancia debido al rol que el agua juega como solvente y a la importancia que tienen los agregados acuosos en la física, biología y en la química atmosférica<sup>24;25</sup>.

### 1.2.1. Agregados puros

La exploración de las propiedades estructurales de agregados del tipo  $(\text{H}_2\text{O})_N$  provee un instrumento clave para la comprensión de las propiedades del agua, tanto en el estado sólido como en el líquido. Modernas técnicas espectroscópicas<sup>26</sup> y estudios de simulación compu-

tacional<sup>27;28</sup> han podido establecer dinámicas interconversión entre estructuras conforméricas de los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$ .

### 1.2.2. Agregados mixtos

El fenómeno de solvatación de sales en fase macroscópica se conoce desde fines del siglo XIX a partir de la teoría de Arrhenius. Por otra parte, la descripción a nivel molecular de este fenómeno ha sido un importante tema de discusión en la última década. Se destaca la pregunta de cómo afecta el número de moléculas de solvente presentes en el sistema a la reacción de separación de cargas de solutos salinos<sup>29</sup> y a otro tipo de reacciones químicas como la transferencia de carga soluto-solvente. En particular, la estructura de solvatación de especies iónicas ha sido muy estudiada debido su importancia fundamental en la química<sup>30</sup>, la biología<sup>31</sup> y las ciencias del ambiente<sup>32</sup>. Con respecto al estudio de la interacción de solutos iónicos y agua, existe una gran cantidad de información en la literatura realizada empleando agregados acuosos<sup>33;34</sup>. Los trabajos a cerca de las propiedades de equilibrio y la dinámica de solvatación de sales de metales alcalinos en agregados acuosos han capturando especial atención<sup>35</sup>.

Es bien conocido que el carácter único del agua como solvente es debido a su facilidad para formar redes tridimensionales extendidas de uniones de hidrógeno. Si un soluto iónico se disuelve en agua, la interacción ion-agua es lo suficientemente fuerte como para producir la ruptura de la red de uniones de hidrógeno de las moléculas de agua más próximas a los iones, y alterar su orientación.

## 1.3. Momentos eléctricos de agregados

### 1.3.1. Introducción

La polarizabilidad y el momento dipolar eléctrico son magnitudes que brindan información sobre las propiedades electrónicas de átomos, moléculas y agregados. A su vez, la estructura electrónica es la responsable de la geometría que adoptan los agregados, de sus propiedades espectroscópicas, etc. Esta también determina de qué manera interactúan entre sí las especies que forman parte del agregado, lo que resulta relevante para estudiar, por

ejemplo, el fenómeno de solvatación.

### 1.3.2. Definiciones

El dipolo eléctrico para un sistema de  $N$  cargas puntuales se define como,

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \quad (1.1)$$

por otra parte, si las cargas se encuentran distribuidas en forma continua la definición de  $\boldsymbol{\mu}$  debe modificarse según,

$$\boldsymbol{\mu} = \iiint \mathbf{r}_i \rho(\mathbf{r}_i) dV \quad (1.2)$$

donde  $\rho(\mathbf{r}_i)$  es la densidad de carga del elemento de volumen  $dV$  en la posición  $\mathbf{r}_i$ . Como se desprende de las ecuaciones 1.1 y 1.2, el dipolar está directamente vinculado con la distribución de cargas (configuración electrónica) de los agregados. El vector momento dipolar puede escribirse como una suma de varias contribuciones,

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{E} + \frac{1}{2} \overleftrightarrow{\boldsymbol{\beta}} \mathbf{E}^2 + \dots \quad (1.3)$$

La primera de ellas es el momento dipolar permanente  $\boldsymbol{\mu}_0$ . Esta es una propiedad intrínseca del sistema y no depende del campo eléctrico que se aplica externamente al sistema. Por otra parte, los siguientes términos del miembro derecho de la ecuación 1.3 son funciones del campo. Las magnitudes que acompañan a las potencias del campo son magnitudes tensoriales de distinto orden y se las conoce como:  $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}$ , polarizabilidad;  $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\beta}}$ , primera hiperpolarizabilidad; etc. Cuando se trabaja con campos de baja a mediana intensidad, las contribuciones cuadráticas y de orden superior en el campo eléctrico pueden despreciarse. Por otro lado, para un sistema isótropo, el tensor de polarizabilidad  $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}$  se reduce a un escalar. En cambio, para un sistema que no presenta isotropía, la polarizabilidad de la partícula que se determina experimentalmente viene dada por la traza del tensor  $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}$ ,<sup>36</sup>

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} Tr(\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}) = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (1.4)$$

### 1.3.3. Estructura y momentos eléctricos

En agregados de Niobio del tipo  $Nb_N$ , con  $N = 2 \rightarrow 15$ , se ha logrado encontrar<sup>37</sup> una correlación entre ciertos parámetros estructurales, como los momentos de inercia, y

el momento dipolar de las partículas. Por otro lado, en agregados acuosos conteniendo un ion  $\text{Na}^+$ , se han observado importantes contribuciones al momento dipolar por parte de las moléculas de solvente que son atribuidas a la reorientación de las mismas debida a la presencia del ion<sup>38</sup>. Finalmente, la medida de la polarizabilidad del sistema compuestos por una unidad de fullereno y un átomo de potasio  $\text{KC}_{60}$  se ha empleado para confirmar que el átomo metálico se ubica en la superficie de la esfera establecida por los 60 átomos de carbono y que, dependiendo de la temperatura del agregado, el metal podría moverse sobre esa superficie<sup>39;40</sup>.

### 1.3.4. Sistemas estudiados

En este trabajo se estudiaron los agregados acuosos puros  $(\text{H}_2\text{O})_N$  y los mixtos  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ , con  $N = 5 \rightarrow 100$ .

#### Agregados $(\text{H}_2\text{O})_N$

La primera determinación experimental de los momentos dipolares de agregados de agua fue realizada por Dyke<sup>41;42</sup>. En estos experimentos, la trayectoria de un haz de partículas polares se reenfoca utilizando un campo cuadrupolar variable, de manera tal que éstas esquiven un obstáculo que interrumpe el camino hacia el detector. Mediante estos experimentos se logró medir el momento dipolar de agregados de agua de pequeño tamaño como  $(\text{H}_2\text{O})_2$  y  $(\text{H}_2\text{O})_3$ . Posteriormente el trabajo de Saykally<sup>26</sup> basado en una técnica de espectroscopía láser de vibración-rotación-tuneo pudo determinar con mayor precisión los valores del momento dipolar de  $(\text{H}_2\text{O})_2$  y  $(\text{H}_2\text{O})_3$ <sup>43;44</sup>, como así también para el caso de agregados de mayor tamaño como:  $(\text{H}_2\text{O})_4$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_5$  y  $(\text{H}_2\text{O})_6$ <sup>44-47</sup>. Muy recientemente, Kresin *et al.*<sup>48</sup> intentaron medir el momento dipolar de los agregados de agua de tamaños  $N = 3 \rightarrow 18$  empleando la técnica de deflexión eléctrica (la misma que se usa en este trabajo de tesis), pero las condiciones de este estudio habrían generado agregados líquidos, cuya polaridad no se manifiesta en este tipo de experimento, como se explica más adelante. Este trabajo aporta entonces las primeras medidas experimentales de momentos dipolares de agregados de agua con tamaños entre 40 y 100 moléculas.

Desde el punto de vista computacional se han realizado una gran cantidad de estudios

acerca de la estructura<sup>49;50</sup> y la dinámica<sup>51</sup> de estos agregados. Por último, existen algunos estudios<sup>52</sup> en los que se calculan propiedades dinámicas y de relajación estructural de agregados acuosos frente a campos eléctricos, aunque los valores de campo empleados son muy elevados como para poder efectuar alguna comparación con los sistemas estudiados en esta tesis.

### Agregados $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$

En el caso de agregados mixtos, Hynes *et al.*<sup>38</sup> utilizaron el método de Monte Carlo para estudiar agregados acuosos que contienen iones individuales  $\text{Na}^+$  y  $\text{I}^-$ , como así también pares iónicos  $\text{Na}^+\text{I}^-$ . Las simulaciones computacionales llevadas a cabo por estos autores encontraron que el momento dipolar de un agregado  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_N$  presenta valores significativos, que fueron explicados en términos de la perturbación introducida por la presencia del ion en el agregado y la ruptura de algunas uniones que conforman la red de uniones de hidrógeno. La misma observación fue realizada por Svanberg *et al.* para el agregado  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_8$ <sup>53</sup> utilizando métodos híbridos de dinámica molecular QM/MM, quienes encontraron que la presencia de una molécula de HCl produce la ruptura en la red de uniones de hidrógeno, perdiéndose la estructura cúbica del agregado acuoso de ocho moléculas de agua.

El momento dipolar del entorno de solvatación de un par iónico en un solvente dipolar fue discutido en términos de la estructura del entorno por Ciccotti *et al.*, a partir de simulaciones de dinámica molecular. Estos autores encuentran que las moléculas de solvente ubicadas entre los iones orientan sus dipolos de manera de oponerse al dipolo establecido por el par iónico, mientras que aquellas moléculas más alejadas orientan sus dipolos en la misma dirección del dipolo del par iónico.

### 1.3.5. Propiedades dinámicas - Rigidez

Para un agregado sometido a un campo eléctrico, el Hamiltoniano del sistema se escribe como,

$$H = H_0 - \mu_z E_z \quad (1.5)$$

donde el término  $\mu_z E_z$  corresponde a la energía de interacción del dipolo con el campo eléctrico aplicado en la dirección  $z$ , y  $H_0$  corresponde al término de energía en ausencia de

campo. Este término puede a su vez puede ser separado en sus contribuciones vibracional y rotacional de la siguiente manera,

$$H_0 = H_{\text{vib}} + H_{\text{rot}} \quad (1.6)$$

donde  $H_{\text{rot}}$  se refiere a la energía de rotación que resulta de considerar al agregado como un sólido rígido y  $H_{\text{vib}}$  tiene en cuenta a todos los demás grados de libertad internos. Como veremos más adelante, la determinación de propiedades eléctricas de un agregado por empleo de la técnica de deflexión de haces moleculares requiere que siempre deba tenerse en cuenta explícitamente a la rotación del sistema. Para el caso más simple, cuando el agregado es rígido, puede desecharse el término  $H_{\text{vib}}$  en la ecuación anterior, mientras que para sistemas que presentan algún tipo de flexibilidad, el acoplamiento de estos modos con la rotación del sistema entran en juego y deben considerarse al interpretar los resultados del experimento. Esto hace que ciertas propiedades dinámicas de los agregados puedan estudiarse a partir de estas medidas.

## 1.4. Objetivo del trabajo

El objetivo de este trabajo es emplear las propiedades eléctricas de los agregados acuosos de tamaño nanoscópico para obtener información estructural del sistema. Se llevaron a cabo medidas experimentales y cálculos del momento dipolar de estos agregados en función del tamaño de los mismos. Los sistemas estudiados consisten en agregados del tipo  $(\text{H}_2\text{O})_N$  y  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ , con  $5 < N < 100$ .

Este estudio se llevó a cabo utilizando dos tipos de herramientas, una de ellas basada en simulaciones computacionales de dinámica molecular, y la otra en experimentos de deflexión eléctrica de haces moleculares. Una buena parte de este trabajo se invirtió en la construcción completa y puesta a punto del arreglo experimental.

La motivación de este trabajo es lograr contribuir a responder las siguientes preguntas:

- ¿El momento dipolar de un agregado provee información estructural del sistema?
- ¿Los agregados de moléculas de agua  $(\text{H}_2\text{O})_N$  ( $N = 40 \rightarrow 100$ ) son polares?

- ¿Cómo varía el momento dipolar del agregado con su tamaño (número de moléculas de agua)?
- ¿Cómo contribuyen al momento dipolar las moléculas de agua superficiales en un agregado acuoso de gran tamaño?
- ¿Cómo se ve afectada la red de uniones de hidrógeno de las moléculas de agua al introducirse un par iónico  $K^+I^-$  en un agregado  $(H_2O)_N$ ?
- ¿Cómo son las contribuciones del soluto y del solvente al momento dipolar total?
- ¿La polaridad de un sistema acuoso de tamaño restringido presenta diferencias con las propiedades dieléctricas de la fase macroscópica?

## Capítulo 2

### Método experimental

## 2.1. El experimento

El empleo de haces moleculares consiste en un método bien establecido para determinar una gran cantidad de magnitudes físicas de nanoagregados aislados. En líneas generales, el experimento consiste de 3 etapas: i) generar el sistema molecular de interés en un extremo de una cámara de vacío de manera tal que las partículas formadas adquieran una trayectoria rectilínea en condiciones de vuelo libre, ii) estudiar el comportamiento de los nanoagregados al tiempo que éstos atraviesan la cámara (alrededor de 1 ms) y iii) emplear un procedimiento de detección que sea selectivo a la masa de la partícula para poder correlacionar el resultado de la medida con el tamaño (masa) del sistema.

En este tipo de experiencias, se hace necesario interponer la selección por masa antes de la etapa de detección debido a que los métodos que se emplean para generar los agregados moleculares que se desean estudiar no resultan muy específicos y suelen dar lugar a una distribución de tamaños de nanoagregados, en un ámbito que va desde el tamaño molecular hasta el correspondiente a algunos nanómetros. Si bien a primera vista la agregación de moléculas (o átomos) que se produce en la etapa de generación de nanoagregados puede considerarse un inconveniente, esta característica resulta de invaluable importancia para realizar estudios de solvatación desde un punto de vista microscópico. En estos casos, el método permite analizar el comportamiento del sistema en función del número  $N$  de moléculas de solvente que forman parte de cada agregado en distribuciones del tipo  $(sv)_N$  o  $X(sv)_N$ , sin necesidad de cambiar las condiciones de generación. Aquí,  $X$  y  $sv$  representan a las moléculas del soluto y del solvente que se desean estudiar.

Una de las formas más eficientes para generar un haz de nanoagregados aislados entre sí en fase gaseosa consiste en co-expandir una mezcla gaseosa de la sustancia de interés en un gas de siembra (generalmente He, en una proporción 1:100) hacia el interior del sistema de vacío. Las condiciones de esta expansión se controlan experimentalmente de manera tal que puede considerarse que el proceso es isoentrópico, produciéndose un violento enfriamiento del baño térmico que conforma el He, lo que facilita la agregación de las moléculas de solvente que da lugar a la distribución de congeries y asimismo extrae energía de todos los grados de libertad de las partículas formadas.

Hay distintas formas de efectuar la expansión adiabática mencionada para generar los

agregados, siendo éstas muy dependientes del sistema que se desea estudiar. El dispositivo empleado para producir la expansión de material en el sistema de vacío se denomina fuente. El diseño de estas fuentes de nanoagregados debe tener en cuenta de qué manera se va a volatilizar el material con el que se desea trabajar. Una discusión más detallada de los tipos de fuentes de nanoagregados y de sus principales características se desarrollará en la sección 3.2.

Como se mencionó anteriormente, una vez que los nanoagregados se han formado y su estructura se ha estabilizado, se determina la propiedad física de interés sobre la partícula en vuelo libre. En esta etapa el nanoagregado es perturbado de alguna manera y la respuesta a esa perturbación brinda la información buscada. Dependiendo de la propiedad que se desee medir, el sistema se somete a perturbaciones de tipo eléctrica, magnética, óptica, etc. El experimento desarrollado en esta tesis permitió determinar la polaridad de agregados acuosos a partir del comportamiento exhibido por éstos ante la presencia de un campo eléctrico inhomogéneo (ver sección 2.3.3). Como resultado de esta interacción, el perfil de intensidad del haz de partículas experimenta cambios notorios en la dirección en que fue aplicado el campo; esto es, la densidad de partículas varía a lo largo de la coordenada  $z$  en el haz. En la sección 2.3 se explica el procedimiento empleado para determinar la magnitud del momento dipolar de los nanoagregados, a partir del análisis de los cambios registrados en el perfil de intensidad de los agregados en función de su masa y del campo eléctrico aplicado.

Finalmente, el arreglo experimental debe disponer de un espectrómetro de masa que permite discriminar el resultado de las medidas de polaridad de los agregados de acuerdo con su tamaño (masa). Las mediciones de momento dipolar en función de la masa de los agregados fueron realizadas mediante un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo que fue construido a lo largo de este trabajo. Este tipo de espectrómetro resulta apto para determinar la masa de partículas de alto peso molecular, por lo que es muy adecuado para el trabajo con agregados de gran tamaño.

Como se verá mas adelante, también resulta necesario medir la velocidad a la que se desplazan los nanoagregados en el haz, ya que esta magnitud participa en la determinación del momento dipolar de dichas partículas.

El tiempo que insume el desarrollo de estas tres etapas del experimento es de aproximadamente 2 ms. Sin embargo, la información colectada en cada una de estas instancias

individuales es insuficiente como para determinar un valor significativo de la propiedad medida, por lo que deben acumularse una gran cantidad de ellas.

## 2.2. Método para generar agregados

### 2.2.1. Haces moleculares

En la literatura puede encontrarse fuentes para generar nanoagregados de una gran diversidad de compuestos. Entre ellas se puede mencionar por ejemplo las fuentes para generar agregados de sustancias puras que presentan una elevada presión de vapor a temperatura ambiente (por ejemplo:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , etc.)<sup>54-56</sup>, aquellas capaces de generar agregados de sustancias de mediana volatilidad (como Na, K, etc.)<sup>57-60</sup>, y las fuentes que se emplean para preparar agregados de materiales refractarios o de muy baja volatilidad (como Si, Se, Nb, etc.)<sup>61-64</sup>.

La generación de agregados comprende una serie de etapas que incluyen la vaporización del material, su nucleación, el crecimiento de esos núcleos y el proceso de relajación que estabiliza la estructura de los mismos.

Entre las fuentes que son utilizadas para producir haces moleculares cabe citar la celda de efusión de Knudsen<sup>65,66</sup>. Esta celda consiste en un horno, provisto generalmente de calentamiento eléctrico, en cuyo interior se introduce el material a vaporizar. La temperatura de la celda debe adecuarse para que en el interior las moléculas presentes en la fase gaseosa se encuentren en equilibrio térmico (para ello, en el horno deben alcanzarse presiones del orden de 1 mbar). El horno cuenta con un pequeño orificio que comunica directamente con la cámara de vacío, a través del cual las partículas pueden abandonar la celda por un fenómeno efusivo e ingresar en la zona de vuelo libre del equipo de haces moleculares. Este procedimiento da como resultado que las moléculas del haz adquieran una distribución de velocidades del tipo de Maxwell-Boltzmann, con una velocidad promedio cercana a la velocidad del sonido a la temperatura del horno. En la figura 2.1 se muestra esta distribución para gas helio a distintas temperaturas. Los haces generados de esta forma tiene una baja o nula concentración de dímeros o de agregados de mayor tamaño. Esto se debe principalmente a que la energía que resulta del proceso de agregación no puede ser removida eficientemente

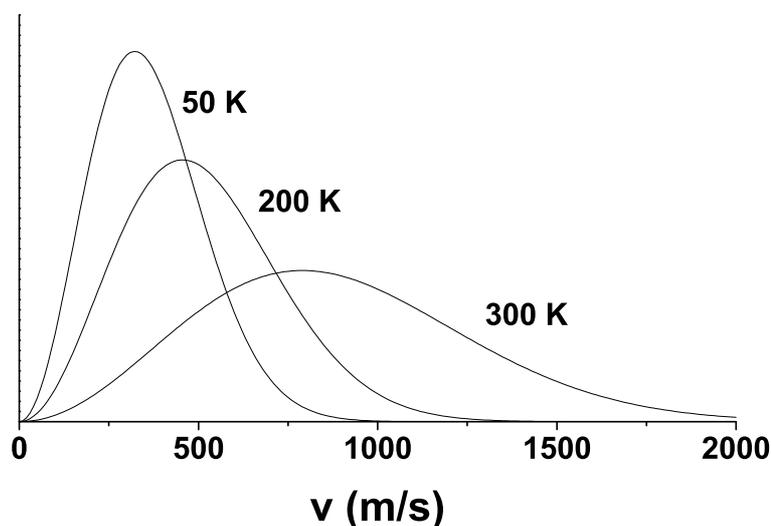


Figura 2.1: Distribución de velocidades del tipo de Maxwell-Boltzmann en una celda de efusión de Knudsen, a distintas temperaturas.

como consecuencia del bajo número de colisiones entre partículas que caracterizan al régimen de expansión efusivo.<sup>1</sup> El enfriamiento insuficiente propio de estas fuentes se suma al hecho de que generalmente se hace necesario calentar el recipiente para favorecer la vaporización de la sustancia.

Aún en el caso en el que se desee trabajar con haces de moléculas o átomos individuales, la distribución de velocidades, según la teoría cinética, que alcanzan las partículas emitidas presenta desventajas adicionales al tiempo de efectuar experimentos con este tipo de haces. Esto es debido a que generalmente resulta conveniente que la energía cinética de las partículas en la dirección del haz posea la menor dispersión posible; en esos casos, se habla de haces moleculares de alta resolución energética.

La forma más adecuada para generar haces moleculares es mediante el empleo de otro tipo de fuente, denominadas de manera genérica fuentes supersónicas. Este tipo de fuente puede producir no sólo átomos y moléculas, sino también agregados que pueden alcanzar tamaños nanométricos. En su forma más simple este tipo de fuentes consta de un recipiente cilíndrico que contiene el vapor del material a expandir. En un extremo del cilindro se dispone la entrada para el acceso del gas y en el otro una salida en forma de tobera que garantiza las

---

<sup>1</sup>El término efusión refiere a un proceso de expansión en el cual el camino libre medio de las moléculas que atraviesan el poro es mayor que el diámetro del mismo.

condiciones de expansión supersónica. El diseño de la tobera es de suma importancia para lograr haces supersónicos con alta resolución energética. Regularmente, las paredes internas de la tobera convergen suavemente hacia un pequeño orificio de diámetro  $d$ , a través del cual las partículas dejan el recipiente. Un esquema de una fuente de este tipo se observa en la figura 2.2.

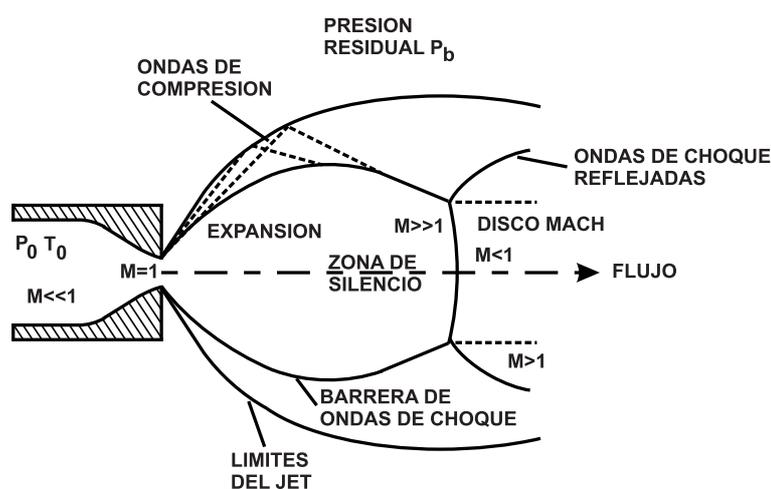


Figura 2.2: Esquema de la estructura de un jet supersónico.

Describiremos a continuación las características del haz molecular producido por este tipo de fuentes. Inicialmente, el material de interés se dispone en estado gaseoso dentro del recipiente, que se encuentra a una temperatura  $T_0$  y a una presión  $p_0$ , siendo la distribución de velocidades de las partículas la correspondiente a la ecuación de Maxwell-Boltzmann. La fuente debe ubicarse de manera tal que el flujo que abandona la tobera penetre en el interior de una cámara; en general, la fuente misma se suele disponer en la región de alto vacío del equipo de haces moleculares. La presión en la zona de alto vacío, que llamaremos presión residual  $p_b$ , depende del tipo bombas de vacío que se emplee para evacuar el sistema. Si se emplean únicamente bombas mecánicas,  $p_b$  toma un valor del orden de  $10^{-3}$  mbar; por otra parte,  $p_b$  alcanza valores por debajo de  $10^{-5}$  mbar si se emplean bombas difusoras o turbomoleculares de alta capacidad.

El flujo de partículas que ingresa a la tobera se va acelerando debido a la diferencia de presión establecida entre el interior y el exterior del recipiente ( $p_0 - p_b$ ) y a que la sección interna del mismo disminuye a medida que éstas se acercan a la salida. En este punto, el flujo

habrá alcanzado velocidades supersónicas si el cociente  $p_0/p_b$  supera el valor crítico<sup>67</sup>  $G \equiv [(\gamma+1)/2]^{\gamma/(\gamma-1)}$ , donde  $\gamma = \bar{C}_p/\bar{C}_v$ .<sup>ii</sup> Si  $p_0/p_b$  es menor que  $G$ , el flujo presentará velocidades inferiores a la del sonido y la presión a la salida de la tobera será del orden de  $p_b$ . Por otra parte, cuando el cociente  $p_0/p_b$  es mayor que  $G$ , las partículas que abandonan la tobera lo hacen a velocidades supersónicas (número Mach  $M \gg 1$ ). En esta condición, la presión a la salida de la tobera, “zona de silencio” en la figura 2.2, es mayor que  $p_b$  y se dice que el flujo está subexpandido.

Sin embargo, el hecho que la fuente emita partículas supersónicas que atraviesan la zona de silencio no garantiza que se haya establecido un haz molecular intenso. Esto se debe a que al generarse la estructura del jet se forman ondas de compresión características (en la figura 2.2 se muestran barreras y disco Mach), contra las cuales chocan y se dispersan las partículas del haz. Estas estructuras de alta densidad pueden debilitarse si se disminuye la presión en la zona ubicada por delante de la tobera. En particular, estas estructuras desaparecen cuando la presión residual en la cámara ha disminuido lo suficiente como para que el camino libre medio de las partículas supere al espesor de las ondas de compresión (algunos milímetros). Esta situación se logra cuando se trabaja con bombas difusoras o turbomoleculares de alta capacidad operando en la cámara de expansión<sup>iii</sup>.

Cuando se trabaja con sustancias poco volátiles resulta dificultoso alcanzar la condición  $P_0/P_b > G$ , ya que necesariamente debería incrementarse la temperatura de la fuente hasta valores muy elevados. Sin embargo, aún pueden generarse haces supersónicos con este tipo de sustancias si previamente a la expansión se mezcla el vapor del compuesto de interés con otro componente gaseoso en mayor proporción. El sembrado de sustancias poco volátiles en gases portadores antes de la expansión permite que la relación  $P_0/P_b > G$  se cumpla fácilmente.

Para calcular las velocidades que puede alcanzar un haz supersónico debe hacerse un análisis termodinámico de la expansión. Para ello, primero se plantea una ecuación que representa la primera ley de la termodinámica en función de flujos de materia,

$$\tilde{H}_0 = \tilde{H} + \frac{v^2}{2} \quad (2.1)$$

<sup>ii</sup>Por ejemplo, para el caso de gases monoatómicos  $\gamma = 5/3$ , por lo que  $G = 2,05$ .

<sup>iii</sup>El empleo de bombas difusoras o turbomoleculares permite alcanzar una presión residual  $p_b$  inferior a  $10^{-5}$  mbar, con lo cual un valor típico  $p_0 = 100$  mbar ( $p_0/p_b = 10^7 \gg G$ ) produce una expansión supersónica intensa. El camino libre medio del He en esas condiciones es de 93 m.

donde  $\tilde{H}_0$  es la entalpía total por unidad de masa, cantidad que se mantiene constante para toda la expansión. Suponiendo que es válida la aproximación del gas ideal tenemos que  $d\tilde{H} = \tilde{C}_p dT$ , con lo que la ecuación 2.1 puede reescribirse como,

$$v^2 = 2(\tilde{H}_0 - \tilde{H}) = 2 \int_T^{T_0} \tilde{C}_p dT. \quad (2.2)$$

Para el caso donde  $\tilde{C}_p$  pueda considerarse constante entre  $T_0$  y  $T$  (lo cual es válido para gases monoatómicos)  $v = \sqrt{2\tilde{C}_p(T_0 - T)}$ . Para el gas ideal  $\tilde{C}_p = (\gamma/\gamma - 1)R/W$ , donde  $W$  es la masa molar del gas. En este caso, la velocidad puede escribirse como,

$$v = \sqrt{\frac{2R}{W} \frac{\gamma}{\gamma - 1} (T_0 - T)}. \quad (2.3)$$

Si se produce un enfriamiento substancial, tal que  $T_0 \gg T$ , entonces la aceleración producida es máxima alcanzándose una velocidad terminal,

$$v_\infty = \sqrt{\frac{2R}{W} \frac{\gamma}{\gamma - 1} T_0}. \quad (2.4)$$

Un análisis de la ecuación anterior muestra que la velocidad terminal conserva la dependencia con la raíz cuadrada de la temperatura (aquí la temperatura de la fuente) dividido por la masa molar, que es propia de la teoría cinética de los gases. En estas fuentes supersónicas una proporción muy alta de las moléculas que conforman el haz alcanza esta velocidad límite. Como se dijo antes, esto resulta muy beneficioso ya que el haz molecular generado posee una distribución de velocidades muy estrecha, y con ello una alta resolución energética. Sin embargo, en lo que concierne a los experimentos de deflexión, como los llevados a cabo en esta tesis, el hecho de que las partículas se desplacen a altas velocidades aumenta la incerteza en la medida de las propiedades eléctricas. Esto último se debe a que si las partículas atraviesan los electrodos de deflexión a gran velocidad, el cambio en la trayectoria de las mismas es menos notorio; a pesar de esta pequeña desventaja, el empleo de haces supersónicos en experimentos de deflexión sigue siendo la mejor opción.

La figura 2.3 muestra la dependencia de la velocidad y de la temperatura del flujo de un gas monoatómico a medida que procede la expansión. En el gráfico se muestra la velocidad del jet reducida por  $v_\infty$  y la temperatura del mismo reducida por  $T_0$ , en función de la distancia de propagación  $Y$ , en unidades del diámetro,  $d$ , del orificio de salida de la tobera. Se

observa que se alcanza la velocidad terminal  $v_\infty$  una vez que el jet ha recorrido una distancia equivalente a  $5d$  mientras que, por otro lado, el enfriamiento prosigue ininterrumpidamente. Cuando se generan jets a partir de la expansión de mezclas gaseosas, los cálculos se efectúan

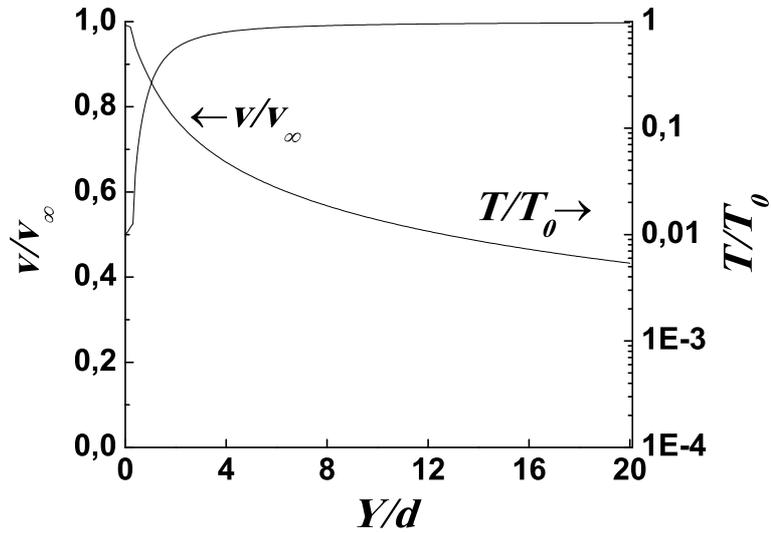


Figura 2.3: Propiedades termodinámicas de un jet en función de la distancia. La velocidad está reducida por  $v_\infty$  y la temperatura por  $T_0$ . La distancia se mide en unidades del diámetro del orificio de salida,  $d$ . El gráfico corresponde a un gas con  $\gamma = 5/3$ .

empleando la capacidad calorífica molar promedio, que se calcula según  $\bar{C}_p = \sum X_i C_{p_i} = \sum X_i (\gamma_i / \gamma_i - 1) R$ , y la masa molar promedio, que se calcula según  $\bar{W} = \sum X_i W_i$ , donde  $X_i$  es la fracción molar. En este caso  $\tilde{C}_p = \bar{C}_p / \bar{W}$ . En aquellos casos en los que las mezclas gaseosas son muy mayoritarias en uno de los componentes, la velocidad terminal que alcanza el haz es aproximadamente la del componente mayoritario puro. La velocidad a la que se desplaza una dada partícula de interés en el haz puede entonces incrementarse o disminuirse según ésta se siembre en un gas más ligero o más pesado, respectivamente.

Para fines prácticos resulta conveniente considerar que en cada punto de la expansión el sistema de interés (agregados en formación, de diferentes tamaños) se encuentra en equilibrio con un baño térmico conformado por el gas de siembra a la temperatura  $T$ . A medida que procede la expansión, y mientras la densidad de partículas sea suficiente como para que las colisiones mantengan el equilibrio del sistema, la temperatura disminuye de acuerdo a como se indica en la figura 2.3. Durante esta etapa, el haz puede considerarse como un medio continuo, por lo que la temperatura del sistema se encuentra bien definida en cada punto

de la expansión. En este régimen se promueven los procesos de agregación y de enfriamiento de todos los grados de libertad de las partículas. Esta situación se mantiene unos pocos micrómetros después de haberse abandonado la tobera.

Pasada esta distancia (que dependerá de la forma y el diámetro del orificio de salida de la tobera, de la capacidad de succión y de las condiciones de la fuente), las partículas entran en un nuevo régimen donde ya no experimentan colisiones (zona de vuelo libre). El crecimiento de los agregados y el enfriamiento de los grados de libertad de los mismos se detienen en este punto y las partículas quedan aisladas. En este régimen no es tan sencillo definir una temperatura en el sentido clásico del término, debido a la condición de no-equilibrio del sistema. Sin embargo, resulta frecuente definir dos temperaturas:  $T_{\parallel}$ , denominada temperatura paralela, y  $T_{\perp}$ , temperatura perpendicular. Estas están relacionadas respectivamente con la dispersión de la distribución de las velocidades del haz en el sentido de la expansión  $v_{\parallel}$  y en el sentido transversal a la misma  $v_{\perp}$ . Esta función de distribución está dada por,

$$f(v_{\parallel}) = \left( \frac{m}{2\pi k T_{\parallel}} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{m}{2k T_{\parallel}} (v_{\parallel} - v)^2 \right). \quad (2.5)$$

donde  $v$  es la velocidad media de las moléculas del haz en el interior de la fuente. En el gráfico 2.4 se representan las funciones de distribución de velocidades para helio a 300 K en dos condiciones: i) una expansión supersónica (ecuación 2.5) y ii) un régimen efusivo (distribución de Maxwell-Boltzmann). Un simple análisis visual permite observar que para el primer caso la dispersión en la velocidad es mucho más estrecha y por lo tanto la resolución energética del haz supersónico<sup>IV</sup> será mucho mayor.

Con el objeto de estimar un valor para  $T_{\parallel}$  haremos uso de la siguiente igualdad  $T_{\parallel, \infty} = (5/2)(T_0/S_{\parallel})$ , donde  $S_{\parallel}$  es la resolución energética del haz y se calcula haciendo uso de la siguiente correlación introducida por Beijerinck y Verster<sup>68</sup>,

$$S_{\parallel, \infty} = A \left[ \sqrt{2} \rho_0 d \left( \frac{53C_6}{kT_0} \right)^{1/3} \right]^B. \quad (2.6)$$

La variable  $\rho_0$  representa la densidad numérica del gas en el interior del recipiente y los parámetros restantes para el caso del helio están reunidos en la tabla 2.1. Conocido el valor

<sup>IV</sup>Una manera de evaluar la resolución energética del haz es a través del cociente de la velocidad media del mismo y la dispersión de la velocidad térmica, dada por  $S = \bar{v}/\sqrt{2kT/m}$ . La dispersión en la velocidad térmica se obtiene a partir del ancho a media altura de la distribución de velocidad.

$C_6/k$	A	B
$10^{-43} \text{ K cm}^6$		
0.154	0.527	0.545

Cuadro 2.1: Parámetros de la ecuación de Beijerinck y Verster<sup>67</sup> para gases con  $\gamma = 5/3$ .

de  $T_{\parallel}$  y  $v$  (que se calcula con la ecuación 2.3) puede determinarse la función de distribución de  $v_{\parallel}$ . Una representación de la misma se puede ver en la figura 2.4.

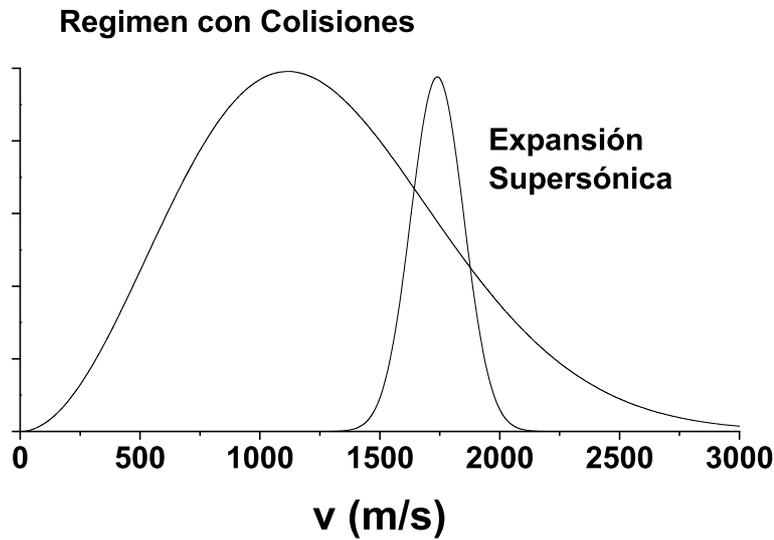


Figura 2.4: Comparación entre distribuciones de velocidad de helio a 300 K: régimen efusivo (distribución de Maxwell-Boltzmann), curva izquierda; distribución proveniente de una expansión supersónica (ecuación 2.5), curva derecha.

### 2.2.2. Formación y crecimiento de agregados

La expansión que experimenta el gas a la salida de la fuente puede considerarse adiabática. Como consecuencia de ello la temperatura del jet sufre un marcado descenso. Este hecho es responsable de que ocurran dos fenómenos. El primero de ellos consiste en la agregación de algunas de las moléculas que componen el gas, fenómeno que se conoce como *clustering*. El segundo fenómeno, denominado frecuentemente *cooling*, se produce simultáneamente con el primero y provoca el enfriamiento de los grados de libertad del nanoagregado en formación. Explicaremos a continuación a cada fenómeno en mayor detalle.

Un modelo que describe el proceso de formación incipiente de agregados es el propuesto por Knuth<sup>69</sup> para dímeros,



que propone la necesidad de que exista una colisión con un tercer cuerpo (ecuación 2.7) que retire la energía excedente que resulta al formarse la unión (energía de formación del dímero).

La cinética de crecimiento de agregados puede describirse a partir de una serie de leyes de escalado propuesta hace algunos años por O. Hagena<sup>70;71</sup>; dichas leyes relacionan las condiciones de la fuente dadas esencialmente por  $p_0$ ,  $T_0$  y  $d$  con la composición del haz molecular.

La sección eficaz de colisión, el tiempo de vida y la probabilidad de reacción de las diferentes especies presentes en el haz son cantidades cuya dependencia con la temperatura en general no es conocida, por lo que no resulta posible estudiar la cinética de la expansión de manera global. El análisis se restringe entonces a una fracción del proceso que ocurre en una zona de longitud  $dy$ , donde la temperatura solo varía entre  $T$  y  $(T - dT)$ . Las siguientes reacciones fueron propuestas por Hagena para describir el crecimiento y la disociación de los agregados. El primero de estos procesos fue planteado como una serie de reacciones bimoleculares entre monómeros y agregados de mayor tamaño,



y el segundo proceso consiste en una reacción unimolecular,



Para un dado agregado  $A_N$  la reacción 2.10 de disociación dependerá del intervalo de tiempo  $dt$  en el que se produce el descenso de temperatura entre  $T$  y  $(T - dT)$ . De esta manera, la inversa de ese lapso temporal  $(dt)^{-1}$  puede interpretarse entonces como una medida de la velocidad de enfriamiento del jet a lo largo de la expansión. Por otra parte, la reacciones 2.9 de crecimiento del agregado dependerán del número de colisiones entre el monómero y

el agregado  $dZ_{1 \rightarrow N}$ . Analizaremos cómo estas dos variables  $dt$  y  $dZ_{1 \rightarrow N}$  se relacionan con las condiciones de la fuente, y de esta manera ver cómo puede controlarse la distribución de tamaños de los agregados una vez finalizada la expansión. Empezaremos determinando como se modifica el intervalo temporal  $dt$  al cambiar las condiciones de la fuente. Suponiendo que los gases se comportan idealmente,

$$p = \rho RT \quad (2.11)$$

las variables termodinámicas  $p$  y  $\rho$  en una zona “corriente abajo” del jet se relacionan con las correspondientes en el interior del recipiente, a través de las ecuaciones que rigen una expansión isoentrópica, de la siguiente manera,

$$\frac{p}{p_0} = \left( \frac{T_{\parallel}}{T_0} \right)^{\gamma/\gamma-1} = \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{\frac{-\gamma}{(\gamma-1)}} \quad (2.12)$$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left( \frac{T_{\parallel}}{T_0} \right)^{1/\gamma-1} = \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{\frac{-1}{(\gamma-1)}}. \quad (2.13)$$

Además, la siguiente expresión permite calcular la temperatura del jet en un dado punto de la expansión, y viene dada en función del número Mach  $M = v/a$ , donde  $a = \sqrt{\gamma RT/W}$  es la velocidad del sonido en ese gas y  $v$  está dado por la expresión, 2.3:

$$T_{\parallel} = \frac{T_0}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2}. \quad (2.14)$$

Una estimación de  $M$  en función de la distancia  $y$ , que separa a la región del jet bajo análisis de la tobera, puede calcularse haciendo uso de las correlaciones propuestas por Murphy<sup>72</sup>,

$$M = \left( \frac{y}{d} \right)^{\gamma-1} \left[ C_1 + \frac{C_2}{\left( \frac{y}{d} \right)} + \frac{C_3}{\left( \frac{y}{d} \right)^2} + \frac{C_4}{\left( \frac{y}{d} \right)^3} \right]. \quad (2.15)$$

Para valores de  $y/d > 1$ , donde  $d$  representa el diámetro de la tobera, el valor de  $M$  puede calcularse considerando solamente el primer término de la ecuación 2.15, con lo que la temperatura puede escribirse en función de la distancia como,

$$T_{\parallel} = \frac{T_0}{1 + \frac{\gamma-1}{2} \left( \frac{y}{d} \right)^{2\gamma-2} C_1^2} \approx \frac{2T_0}{(\gamma-1)C_1^2} \left( \frac{y}{d} \right)^{2-2\gamma}. \quad (2.16)$$

Utilizando esta última expresión puede calcularse el gradiente de temperatura a lo largo de la coordenada de expansión,

$$\frac{dT_{\parallel}}{dy} = \frac{2}{\gamma-1} \frac{(2-2\gamma)T_0}{C_1^2} \frac{1}{d} \left( \frac{T_0}{T_{\parallel}} \right)^{\frac{2}{1-2\gamma}}. \quad (2.17)$$

Finalmente, combinando la ecuación anterior con la expresión para la velocidad,

$$\frac{dy}{dt} = v \approx v_\infty = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{2RT_0}{W}} \quad (2.18)$$

se puede obtener una relación entre la magnitud buscada  $dt$  y las variables termodinámicas del gas en la fuente,

$$dt = \sqrt{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \left( \frac{(\gamma-1)C_1^2}{2} \right)^{\frac{1}{2-2\gamma}} \sqrt{\frac{W}{2RT_{\parallel}}} d \left( \frac{dT}{T_{\parallel}} \right) \left( \frac{T_0}{T_{\parallel}} \right)^{\frac{2-\gamma}{2\gamma-2}}. \quad (2.19)$$

Nos detendremos un momento para analizar esta última ecuación. Como puede verse, la magnitud  $dt$  depende linealmente del diámetro de la tobera  $d$  y del factor  $(T_0/T)^{(2-\gamma)/(2\gamma-2)}$  —  $(T_0/T)^{1/4}$  para el caso de gases monoatómicos —, manteniéndose independiente de la densidad  $n_0$ . Si se desea incrementar el enfriamiento producido en la expansión (disminuir  $dt$ ), deberá por ejemplo emplearse diámetros de tobera  $d$  más pequeños y de ser posible bajar la temperatura del reservorio  $T_0$ . Si bien un valor pequeño de  $dt$  indica que la expan-

$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
3.232	-0.7563	0.3937	-0.0729

Cuadro 2.2: Constantes para el cálculo del número Mach  $M$ . Los valores corresponden a gases con  $\gamma = 5/3$  y para fuentes supersónicas con orificio de salida circular.

sión ha producido un intenso enfriamiento, esto no significa necesariamente que con ello se haya favorecido la generación de agregados. Para predecir cómo depende el tamaño de los agregados en función de las condiciones en la fuente también debe considerarse la frecuencia de colisiones entre el monómero y un agregado de tamaño  $N$ , que se define como,

$$f_{1 \rightarrow N} = \frac{dZ_{1 \rightarrow N}}{dt} \propto \rho v_{\text{rel}}, \quad (2.20)$$

donde  $Z_{1 \rightarrow N}$  es el número de colisiones por unidad de área del agregado,  $\rho$  es la concentración de monómeros en el haz y  $v_{\text{rel}} = \sqrt{8RT/\pi W}$  es la velocidad relativa entre el monómero y el agregado. Despejando, el número de choques puede calcularse como,

$$dZ_{1 \rightarrow N} \propto \rho d \sqrt{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \left( \frac{(\gamma-1)C_1^2}{2} \right)^{\frac{1}{2-2\gamma}} \frac{dT_{\parallel}}{T_{\parallel}} \left( \frac{T_0}{T_{\parallel}} \right)^{\frac{2-\gamma}{2\gamma-2}}, \quad (2.21)$$

donde  $\rho$  puede reemplazarse por su valor en la fuente  $\rho_0$  utilizando la ecuación 2.13 para dar,

$$dZ_{1 \rightarrow N} \propto \rho_0 d \sqrt{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \left( \frac{(\gamma - 1)C_1^2}{2} \right)^{\frac{1}{2-2\gamma}} \frac{dT_{\parallel}}{T_{\parallel}} \left( \frac{T_0}{T_{\parallel}} \right)^{\frac{\gamma}{2\gamma-2}}. \quad (2.22)$$

Esta ecuación refleja que el número de colisiones crece al aumentarse el diámetro de la tobera  $d$ , aunque según vimos este efecto desfavorece al mismo tiempo el enfriamiento producido en la expansión. Consecuentemente, la variable  $d$  no es adecuada para controlar la distribución de tamaños de los agregados en el haz, ya que su efecto es difícil de prever. El valor de  $d$  se elige generalmente de acuerdo con la capacidad de succión de que se disponga. La proporción de agregados de distintos tamaños en el haz molecular puede controlarse seleccionando adecuadamente las variables termodinámicas de la fuente  $\rho_0$  y  $T_0$ . Dicha selección de las condiciones iniciales de la expansión debe tener en cuenta que ambas variables se encuentran relacionadas y que su variación depende de las condiciones de la expansión. A continuación desarrollaremos este punto en mayor detalle.

### Composición del haz en función de las variables $\rho_0$ y $T_0$

Para estudiar el efecto que presentan las variables termodinámicas de la fuente  $\rho_0$  y  $T_0$  en la formación de agregados en el haz debemos analizar simultáneamente las ecuaciones 2.19 y 2.22. Para ello consideraremos una cierta condición inicial de expansión (indicada con I en la figura 2.5) y analizaremos los cambios ocurridos en el haz al alterar la temperatura y la densidad del gas en la fuente. Estudiaremos 2 situaciones extremas: En la primera de ellas se modifican los valores de  $\rho_0$  y  $T_0$  en la fuente de manera tal que la expansión siempre comience desde la curva que representa a una adiabática reversible, esto es  $\rho_0 \propto T_0^{1/\gamma-1}$ . Si comparamos estas expansiones entre si en el mismo intervalo de temperatura  $T$   $dT$ , la densidad del flujo  $\rho$  es la misma en todas ellas; es decir, todas estas condiciones corresponden a distintos puntos de partida de la misma expansión. Sin embargo, de todas ellas, aquellas que posean tiempos de tránsito  $dt$  mayores (mayor temperatura en la fuente  $T_0$ , ver ecuación 2.19) verán incrementado el número de colisiones entre partículas descrito en la ecuación 2.9, formándose agregados de mayor tamaño. En la figura 2.5 se muestra que al desplazarse las condiciones iniciales  $(\rho_0, T_0)$  a lo largo de la adiabática reversible ( $\rho_0 \propto T_0^{3/2}$  para gases monoatómicos) aumenta el tamaño promedio de los agregados en el haz. Esta curva constituye el límite superior para generar agregados de gran tamaño<sup>71</sup>. La segunda

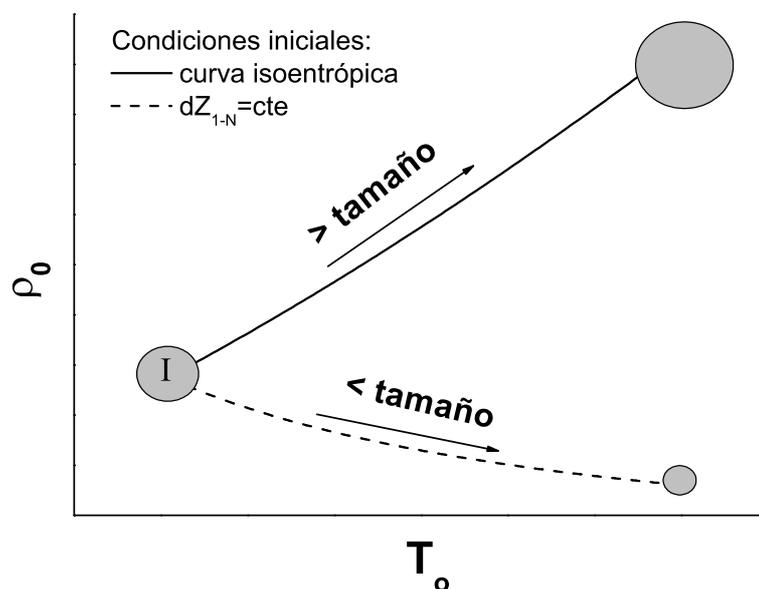


Figura 2.5: Distribución de tamaños de los agregados en función de la variación de las condiciones de expansión  $\rho_0$  y  $T_0$ , a partir de una dada condición inicial.

situación que analizaremos corresponde variar las condiciones iniciales de la fuente de manera tal que  $\rho_0 T_0^{\gamma/2\gamma-2} = \text{cte}$  ( $\rho_0 \propto T_0^{-5/4}$  para gases monoatómicos). Este caso corresponde a la curva inferior de la figura 2.5. A lo largo de esta curva las expansiones comparten el mismo valor del número de choques  $dZ_{1 \rightarrow N}$ , razón por la cual un aumento en la temperatura de la fuente  $T_0$  debe estar acompañado por una disminución en la densidad  $\rho_0$  (ver ecuación 2.22). Esto favorece la evaporación de monómeros, y con ello se incrementa la proporción de agregados más pequeños<sup>71</sup>.

Finalmente, puede concluirse que una vez fija la temperatura de la fuente (quedando esta elección muchas veces sujeta a la volatilidad que presenta la sustancia o a la velocidad que se desea imprimir al haz), un incremento en la densidad (presión) del vapor a expandir promueve la formación de agregados de mayor tamaño (ver figura 2.5).

### Uso de un gas de siembra

Es sabido que la incorporación de un gas de siembra inerte a la mezcla de expansión promueve la formación de agregados, ya que al incrementarse el número de colisiones la energía en exceso que queda en el agregado debida a la formación de las uniones es más fácilmente removida. En muchos casos esto resulta una condición esencial para que el proceso

de nucleación/crecimiento ocurra apreciablemente. De manera similar a lo señalado en la ecuación 2.9, si la mezcla que se expande contiene un gas de siembra puede escribirse,



En esta ecuación,  $T$  representa tanto a las moléculas del monómero  $A$  como a las del gas de siembra, aunque el intercambio de energía se dará mayoritariamente con estas últimas debido a que se encuentran en mayor proporción. Ya fue mencionado que el empleo de una alta proporción de gases de siembra en la mezcla de expansión incrementa la velocidad de las partículas presentes en el haz hasta alcanzar prácticamente la velocidad terminal del gas de siembra. Esta característica es particularmente útil cuando se trabaja con haces de agregados, ya que resulta conveniente que todos ellos posean la misma velocidad y que además todos compartan una idéntica distribución de velocidades, lo más estrecha posible.

El gas de siembra más comúnmente empleado es He, no solamente porque se alcanzan las mayores velocidades terminales (debido a la pequeña masa atómica del He), sino que además los átomos de He presentan la ventaja de no incorporarse a la estructura del agregado en estudio. Esto es debido a la dificultad de formar uniones que exhiben los átomos de He.

Resultados experimentales han mostrado que la formación de agregados de argón, nitrógeno y CO<sub>2</sub> de un cierto tamaño  $N$  requiere una muy baja densidad (presión) de estas sustancias cuando se expande una mezcla que contiene un 95 % de un gas de siembra (ver figura 2.6). Por ejemplo, para el caso del argón, se obtienen distribuciones de tamaños similares centradas en el agregado Ar<sub>200</sub> cuando se expande a través de la misma tobera : i) argón puro a  $\sim 1000$  Torr y ii) una mezcla de  $\sim 0,1$  Torr de argón en 2 Torr de helio<sup>71</sup>.

Este tipo de consideración es de suma importancia cuando se quieren formar agregados en un sistema experimental que posee una limitada capacidad de succión. En este trabajo se empleó helio como gas portador, que es frecuentemente utilizado debido a que su pequeña masa permite generar haces moleculares veloces (alta resolución energética) de hasta 1700 m/s a temperatura ambiente.

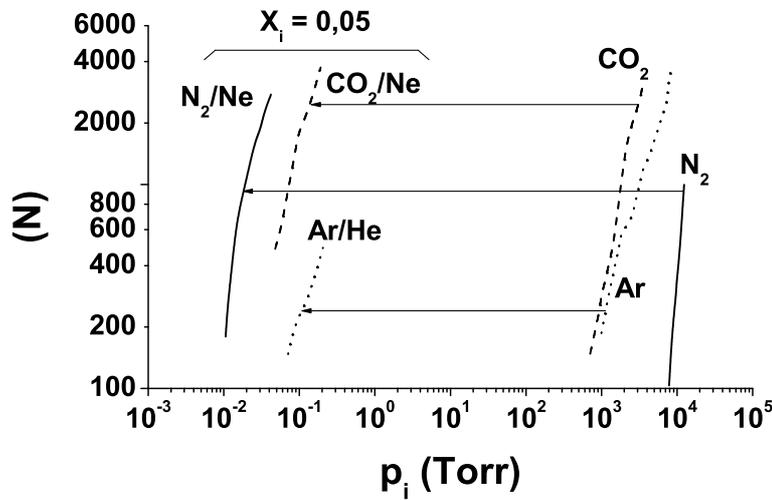


Figura 2.6: Efecto del gas de siembra en la formación de agregados. El tamaño de los agregados,  $N$ , se grafica en función de la presión parcial de la sustancia en la expansión, en ausencia y en presencia de gas de siembra (fracción molar de la mezcla  $X = 0,05$ ): Ar (He),  $N_2$  (Ne),  $CO_2$  (Ne).<sup>71</sup>.

### 2.2.3. Enfriamiento de los grados libertad del agregado

La energía cinética asociada a los grados de libertad translacionales de un agregado aislado en un haz supersónico es muy baja y puede estimarse a partir de la función de distribución de la velocidad transversal  $v_{\perp}$  de la partícula. Los grados de libertad translacionales se enfrían muy eficientemente durante la expansión, razón por la cual los haces supersónicos, una vez colimados a lo largo del eje de propagación, no se dispersan apreciablemente. Por otro lado, una cantidad de energía algo mayor permanece en los grados de libertad rotacionales del agregado, presentando temperaturas rotacionales todavía muy bajas. Por ejemplo, la temperatura rotacional de un haz de moléculas de  $N_2$  fue estimada en 50 K por mediciones realizadas empleando técnicas de fluorescencia<sup>73</sup> y de ionización resonante multifotónica<sup>74</sup>. Sin embargo, los grados de libertad rotacionales y los vinculados a la translación del centro de masa no son útiles al momento de estudiar los procesos de interés que ocurren en estos sistemas aislados. En todos los casos, son los modos internos vibracionales los que determinan *la temperatura* del agregado. Para las condiciones habituales de expansión, el enfriamiento de estos modos alcanza temperaturas de 100 – 200 K, de forma que se verifica<sup>75</sup>:

$$T_{\text{fuente}} > T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} > T_{\perp}, \text{ con } T \equiv T_{\text{vib}}.$$

El enfriamiento de los diferentes grados de libertad de las partículas presentes en el haz se produce simultáneamente con el proceso de agregación. El enfriamiento producido durante la expansión se explica<sup>67</sup> en base a 2 tipos de mecanismos: el primero de ellos propone que las colisiones del agregado con otras partículas (generalmente átomos de He) son responsables de la relajación de los grados de libertad, y el segundo considera que la disminución de  $T$  es debida a la evaporación de fragmentos (disociación unimolecular). Este último continúa hasta mucho tiempo después de que el enfriamiento colisional haya cesado. El mecanismo de enfriamiento por evaporación es particularmente importante en agregados con baja energía de cohesión, como son los agregados de Van der Waals.

#### 2.2.4. Tipos de fuentes supersónicas

Las fuentes supersónicas pueden clasificarse según produzcan haces de intensidad constante, denominadas fuentes continuas, y aquellas que producen haces limitados temporalmente, que se conocen como fuentes pulsadas.

##### Fuentes pulsadas

Si consideramos que un haz molecular es un flujo colimado de moléculas que se mueven esencialmente en condiciones de vuelo libre en el vacío, entonces un haz molecular pulsado puede definirse como un haz que es espacial y temporalmente discreto. La longitud  $\Delta x$  del pulso y su duración  $\Delta t$  están relacionadas con la velocidad del haz  $v$  de la siguiente manera:

$$\Delta x = v\Delta t \quad (2.25)$$

Sin embargo, esta relación es más complicada para el caso real donde está involucrada una distribución de velocidades. Consideraremos un haz pulsado solamente si  $\Delta t$  es lo suficientemente pequeño como para que  $\Delta x$  sea menor que las dimensiones habituales de una cámara de vacío. En estas condiciones, las características especiales que adopta un haz molecular pulsado se vuelven importantes. Para una velocidad típica de un haz molecular de  $10^3$  m/s y para una cámara de vacío de 1 m de longitud, esta condición implica que la duración del pulso de partículas debe ser inferior a 1 ms. Si el tiempo que demoran las moléculas en atravesar la cámara es mayor que este tiempo característico, estos haces deberían ser

llamados “modulados” en lugar de pulsados. Los haces moleculares que no son ni modulados ni pulsados se denominan “continuos”.

Se pueden distinguir dos formas de generar este tipo de haces moleculares pulsados; una de ellas es empleando una válvula cuyo accionamiento permita emitir pulsos gaseosos cortos y la otra es mediante el control de un interruptor mecánico que impida/permita el paso de un haz molecular continuo establecido previamente. En este trabajo se empleó la primera de estas técnicas debido a que presenta una serie de ventajas.

A continuación se muestran algunas ventajas propias de los haces moleculares pulsados que surgen como consecuencia de que la fuente permanece cerrada durante la mayor parte del tiempo y solo se abre por un breve lapso.

### Comparación entre haces pulsados y continuos

Antes de describir el dispositivo experimental diseñado y construido en este trabajo para generar haces moleculares pulsados (ver capítulo 3), es útil marcar las ventajas que éstos presentan frente a los continuos. Demostraremos que la principal motivación para el uso de haces moleculares pulsados es sin dudas la mayor intensidad que puede alcanzarse mediante este tipo de expansión.

Compararemos una fuente de haces moleculares pulsada y una continua. Supongamos que ambas se encuentran a temperatura ambiente, en una cámara de vacío idéntica de volumen  $V$  sometida a una velocidad de bombeo  $Z$ . Los diámetros de los orificios de salida de las partículas son  $d_p$  y  $d_c$ , respectivamente. Consideremos que ambas fuentes operan con el mismo gas, en el mismo régimen dinámico de flujo supersónico; además, asumamos que la conductancia de las toberas de la fuente pulsada y continua  $C_p$  y  $C_c$  es proporcional a las respectivas secciones transversales, e independientes de la presión en las fuentes  $P_{op}$  y  $P_{oc}$ . Si a continuación decimos que los números Mach terminales de los haces emitidos por ambas fuentes son lo suficientemente grandes como para que la velocidad media no cambie, e ignorando cualquier posible diferencia en la distribución angular del jet, la relación de las densidades instantáneas  $\rho$  (o intensidades  $I$ ) está dada por,

$$\frac{\rho_p}{\rho_c} = \frac{I_p}{I_c} = \frac{P_{op}C_p}{P_{oc}C_c} = \frac{P_{op}d_p^2}{P_{oc}d_c^2}. \quad (2.26)$$

Igualando el flujo másico que ingresa a través de la tobera con el que es succionado por la

bomba de vacío, en estado estacionario, tenemos para la presión residual  $P_{bc}$  en la fuente continua,

$$P_{bc} = P_{oc} \left( \frac{C_c}{Z} \right). \quad (2.27)$$

En el caso de la fuente pulsada, la presión residual  $P_{bp}$  es, por supuesto, una función del tiempo. Debe introducirse entonces un factor  $f$  que tenga en cuenta la relación entre los tiempos que la válvula permanece abierta y cerrada, dado por:

$$f = \nu \Delta t = \frac{\Delta t}{\beta}, \quad (2.28)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de repetición de pulsos y  $\beta$  es el período entre pulsos. La presión residual *promedio* para el caso de fuentes pulsadas viene dado entonces por:

$$P_{bp} = f P_{op} \left( \frac{C_p}{Z} \right). \quad (2.29)$$

Debe notarse aquí que el uso del factor  $f$  en la ecuación 2.29 asume que los pulsos de gas son idealmente cuadrados (la intensidad  $I_p$  se mantiene constante dentro del intervalo  $\Delta t$ ). Para haces reales, la intensidad presenta una funcionalidad más compleja, pero ésto no afecta el alcance de esta discusión.

Antes de proceder con la comparación, es necesario distinguir los experimentos en los que la medida se encuentra limitada por la intensidad de la señal de aquellos en los que la limitación es consecuencia de una presión residual elevada. En los experimentos limitados por la intensidad de la señal, la relación señal-ruido<sup>v</sup> solo depende de la magnitud de la señal. Es decir que la relación señal-ruido queda determinada por el cociente de la “integral” de la intensidad de partículas con respecto a la presión residual “promedio”. Consecuentemente, en estos casos la relación señal-ruido en experimentos pulsados y continuos no presentará diferencias, ya que la elevada intensidad instantánea del haz pulsado será compensada aproximadamente por su pequeño factor de servicio  $f$ . En cambio, cuando los experimentos son limitados por la presión residual en el sistema, el uso de haces pulsados resulta muy ventajoso. Esto puede verse claramente al comparar las relaciones señal-ruido de haces pulsados y continuos de la siguiente manera:

$$\frac{\langle S_p \rangle}{S_c} = \frac{\frac{I_p}{P_{bp}}}{\frac{I_c}{P_{bc}}} = f^{-1}. \quad (2.30)$$

---

<sup>v</sup>La relación señal-ruido  $S$  se define como el cociente entre la intensidad del haz y la presión residual:  $S = I/P_b$ .

Lo que se desprende de la ecuación anterior es que la relación señal-ruido de haces pulsados resulta en este caso mayor que la de haces continuos en un factor  $f^{-1}$ , que fácilmente puede alcanzar valores muy superiores que uno. Por ejemplo, para un ancho de pulso de  $100 \mu\text{s}$  proveniente de una fuente que opera a 10 Hz, se obtiene  $\langle S_p \rangle / S_c = 10^3$ .

## 2.3. Deflexión eléctrica. Trayectoria de vuelo

### 2.3.1. Introducción

La polaridad de los agregados aislados puede determinarse en función de su tamaño (masa) mediante la medida del ángulo con que emergen estas partículas desde una región en la que se aplica un campo eléctrico inhomogéneo, interpuesto en su trayectoria. Como dijimos, este experimento es la versión electrostática del conocido experimento de Stern-Gerlach <sup>76</sup>, en el cual se midió el momento magnético de los átomos de plata, comprobándose experimentalmente la existencia de dos estados de espín para el electrón. En la figura 2.7 las

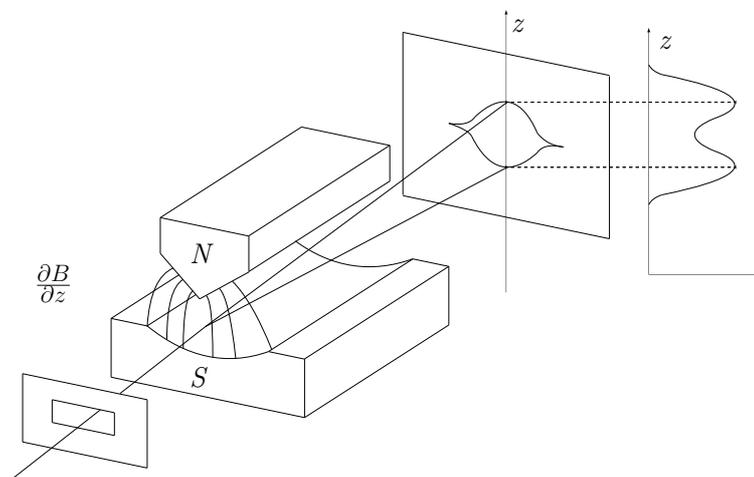


Figura 2.7: Esquema del experimento de Stern-Gerlach. Deflexión magnética de átomos de plata. De izquierda a derecha las partículas atraviesan una rendija de colimación, los polos de un campo magnético inhomogéneo y finalmente se detectan sobre una placa.

partículas se desplazan de izquierda a derecha, pasan a través de una rendija de colimación, vuelan entre los polos magnéticos y finalmente se depositan sobre una placa. El experimento de Stern-Gerlach reveló que la intensidad de los átomos de plata se repartía entre 2 zonas a

lo largo de la dirección del gradiente de campo magnético, demostrando que el haz estaba formado por 50 % de átomos con  $s = 1/2$  y 50 % de átomos con  $s = -1/2$ .

Los experimentos de deflexión eléctrica poseen arreglos muy similares al de Stern-Gerlach, reemplazándose los polos magnéticos por un par de electrodos sobre los cuales se aplica una elevada diferencia de potencial que establece un intenso campo eléctrico inhomogéneo<sup>77;78</sup>.

### 2.3.2. Los electrodos de deflexión

La forma de los electrodos (configuración de “dos alambres”<sup>79;80</sup>) es tal que el campo generado posee un gradiente constante según el eje  $z$ . El análogo magnético de esta configuración<sup>vi</sup> es generado haciendo circular una corriente eléctrica (en sentido opuesto) a través de dos alambres paralelos. En la figura 2.8 se muestra la disposición de los dos alambres, separados a una distancia  $2a$ . En ausencia de materiales ferromagnéticos, el campo magnético en todo punto del espacio puede calcularse utilizando la ecuación de Ampere. Ubicando el eje de coordenadas en la mediatriz del segmento que une los centros de ambos alambres, el campo magnético y su gradiente pueden expresarse según:

$$\begin{aligned} H &= 2I \frac{2a}{r_1 r_2} \\ \frac{\partial H}{\partial z} &= -2I \frac{2a}{r_1^3 r_2^3} (r_1^2 + r_2^2) z. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Para el caso electrostático, los alambres no están físicamente presentes: el campo se genera

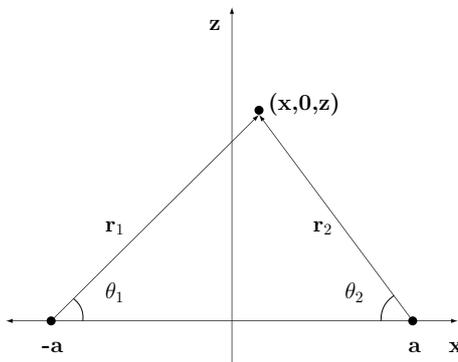


Figura 2.8: Configuración de “2 alambres” en su versión magnética. El valor del campo magnético en  $(x, 0, z)$  puede calcularse mediante la ecuación 2.31

<sup>vi</sup>Desarrollado previamente por Rabi<sup>81</sup> y utilizado para determinar el momento magnético del protón.

por medio de dos electrodos metálicos que tienen una forma adecuada que coincide con las superficies equipotenciales. Para un punto  $(x, z)$  (ver la figura 2.9) el valor de campo eléctrico puede determinarse utilizando la siguiente ecuación,

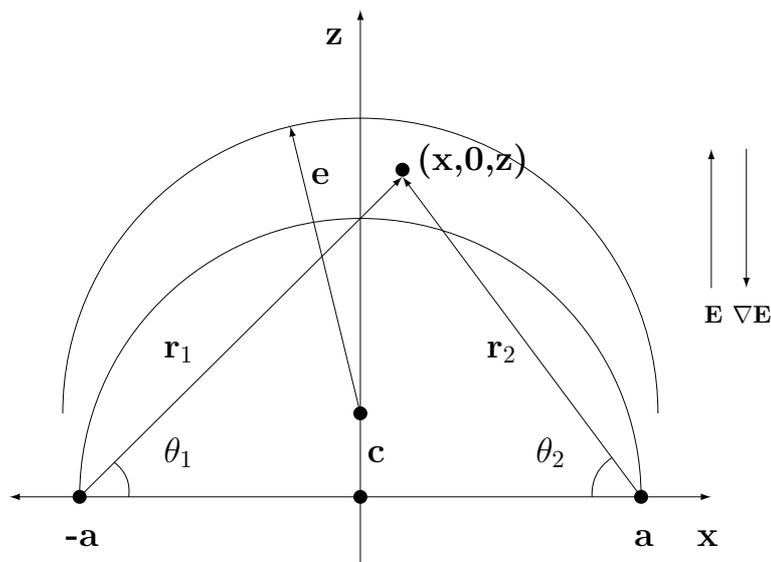


Figura 2.9: Configuración de “2 alambres” en su versión eléctrica.  $c$  es la separación entre los centros de curvatura de los dos electrodos y  $e$  es el radio del electrodo concavo.

$$\mathbf{E} = \frac{A}{2} \left[ \frac{(-z, 0, x+a)}{r_1^2} + \frac{(z, 0, -[x-a])}{r_2^2} \right] \quad (2.32)$$

$$E = \frac{Aa}{r_1 r_2}, \quad (2.33)$$

donde  $2a$  esta vez representa la distancia entre la posición virtual de los alambres y  $A$  puede expresarse en términos de las dimensiones de los electrodos (ver figura 2.9 y de la diferencia de potencial aplicada  $V$  de la siguiente forma,

$$A = \frac{-V}{\arctan(a/a) - \arctan((c+e)/a)}. \quad (2.34)$$

Descomponiendo  $\mathbf{E}$  en sus tres componentes tenemos,

$$\begin{aligned}
 E_x &= -\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right| = \frac{A}{2} \left[ \frac{-z}{(x+a)^2} \frac{1}{1 + \frac{z^2}{(x+a)^2}} + \frac{z}{(x-a)^2} \frac{1}{1 + \frac{z^2}{(x-a)^2}} \right] \\
 &= \frac{A}{2} \left[ \frac{-z}{r_1^2} + \frac{z}{r_2^2} \right] = \frac{A}{2r_1^2 r_2^2} [z(r_2^2 - r_1^2)] = \frac{A}{2r_1^2 r_2^2} 4zax \\
 E_y &= -\left. \frac{\partial U}{\partial y} \right| = 0 \\
 E_z &= -\left. \frac{\partial U}{\partial z} \right| = \frac{A}{2} \left[ \frac{1}{y+a} \frac{1}{1 + \frac{z^2}{(x+a)^2}} - \frac{1}{x-a} \frac{1}{1 + \frac{z^2}{(x-a)^2}} \right] \\
 &= \frac{A}{2} \left[ \frac{x+a}{r_1^2} + \frac{x-a}{r_2^2} \right] = \frac{A}{2r_1^2 r_2^2} [(x+a)r_2^2 - r_1^2(x-a)] = \frac{A}{2r_1^2 r_2^2} 2a[z^2 - x^2 + a^2].
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Finalmente derivando la ecuación 2.33 respecto a las 3 componentes cartesianas se obtiene,

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E}{\partial z} &= \frac{-Aa}{r_1^2 r_2^2} = \frac{-Aa}{r_1^3 r_2^3} (r_1^2 + r_2^2) z \\
 \frac{\partial E}{\partial y} &= 0 \\
 \frac{\partial E}{\partial x} &= \frac{-Aa}{r_1^3 r_2^3} (r_1^2(x-a) + r_2^2(x+a)).
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

Esta configuración de electrodos presenta la ventaja de que tanto el campo eléctrico como su gradiente son poco dependientes de la coordenada  $x$ , lo que permite trabajar con haces moleculares extendidos en esa coordenada (haces en forma de cinta).

A la izquierda de la figura 2.10 se grafican los valores de  $E_z$ ,  $dE/dz$  y del producto de ambas cantidades calculados según las ecuaciones 2.35 y 2.36 representadas en función de las 2 coordenadas transversales al desplazamiento del haz. La medida experimental que se llevó a cabo en este trabajo de tesis requiere que estas 3 magnitudes se mantengan invariantes en la zona por donde pasan los agregados ( $x = 0$  y  $z = 1,2a$ ).

### 2.3.3. Magnitud de la deflexión

Cuando una partícula neutra se encuentra en un campo eléctrico no homogéneo ésta se ve sometida a una fuerza dada por,

$$F_z = \mu_z \frac{\partial E}{\partial z}. \tag{2.37}$$

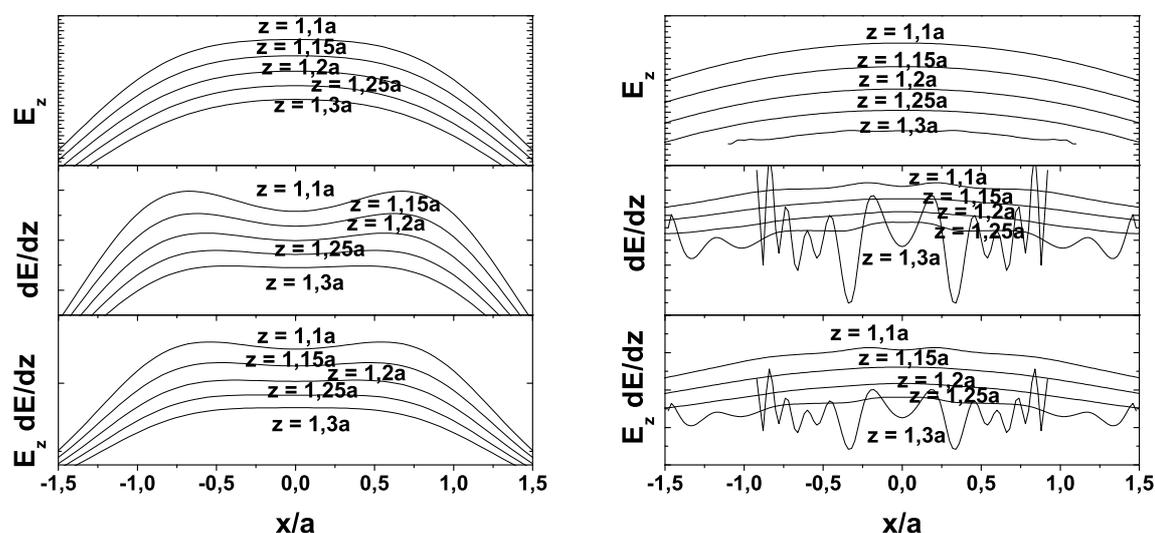


Figura 2.10: Variación de las magnitudes  $E_z$ ,  $dE_z/dz$  y el producto de ambas en función de las coordenadas  $x$  y  $z$ . Panel izquierdo: valores calculados con las ecuaciones 2.35 y 2.36. Panel derecho: resultados de una simulación realizada con el programa Simion (véase la página 66.)

La necesidad de que el campo no sea homogéneo puede verse en la ecuación 2.37, ya que si el mismo tuviera un gradiente nulo no se aplicaría fuerza alguna sobre la partícula y su trayectoria sería una recta. Por otra parte, en presencia de un campo eléctrico como el descrito en la sección 2.3.2, la fuerza determinada por la ecuación 2.37 provocará un alejamiento de la trayectoria rectilínea como se observa en la figura 2.11. La desviación que el campo le

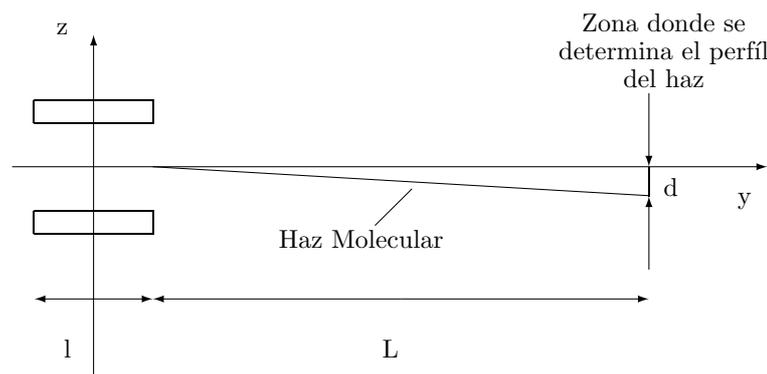


Figura 2.11: Esquema que muestra la desviación del haz molecular.  $l$ , longitud de los electrodos de deflexión;  $L$  distancia que separa la zona de deflexión de aquella donde se determina el perfil del haz molecular.  $l$  y  $L$  no se encuentran en escala.

imprime a la partícula ( $d$  en la figura 2.11) es la magnitud que se mide experimentalmente, a partir de la cual se obtienen los momentos eléctricos. Esta cantidad  $d$  se relaciona con

los parámetros del experimento a través de la masa  $m$  de la partícula, la proyección de su momento dipolar en la misma dirección del campo y su velocidad en el haz,  $v_y$  a través de la ecuación,

$$d = K \frac{F_z}{mv_y^2} = K \frac{\mu_z \partial E / \partial z}{mv_y^2}, \quad (2.38)$$

donde la constante  $K = l(l + 2L)/2$  es una constante geométrica que depende de las dimensiones del equipo de haces moleculares. Consideraremos a continuación cómo se modifica el perfil de intensidad del haz que emerge del deflector en 2 situaciones distintas: i) partículas que no presentan polaridad y ii) partículas polares.

### 2.3.4. Partículas no polares

Para una partícula que no presenta momento dipolar permanente la única contribución al dipolo eléctrico proviene de su polarizabilidad electrónica  $\alpha$ . Esto corresponde a tener en cuenta solamente el segundo término del miembro derecho de la ecuación 1.3. La dirección que adopta el momento dipolar inducido electrónico coincide<sup>vii</sup> con la del campo aplicado externamente y su magnitud es proporcional a éste.

En el caso de un agregado de forma esférica, el tensor de polarizabilidad es simplemente un escalar, por lo que el momento dipolar inducido está dado por  $\mu_z = \alpha E_z$ . Consecuentemente, la fuerza a la que está sometida la partícula puede escribirse como,

$$F_z = \alpha E \frac{\partial E}{\partial z}. \quad (2.39)$$

que para nuestra configuración experimental de campo eléctrico de 2 alambres es,

$$F_z = \alpha E \frac{\partial E}{\partial z} = -\alpha \frac{(Aa)^2 2z [z^2 + x^2 + a^2]}{[(z^2 + x^2 + a^2)^2 - 4a^2 x^2]^2}. \quad (2.40)$$

Reemplazando la ecuación anterior en 2.38 se obtiene una expresión para la distancia que se apartó la partícula de la trayectoria original en la zona donde se determina el perfil del haz,

$$d = K \frac{\alpha E \partial E / \partial z}{mv_y^2}. \quad (2.41)$$

La ecuación anterior refleja que existe una relación lineal entre la polarizabilidad de una partícula y la magnitud de la desviación. La medida precisa de este ángulo de desviación

---

<sup>vii</sup>La fluctuación de la densidad electrónica por interacción con un campo eléctrico posee tiempos característicos muy cortos, en el orden de las frecuencias ópticas.

permite entonces determinar la polarizabilidad de la partícula, si se conocen los valores del campo eléctrico aplicado, su gradiente, la constante  $K$ , como así también la velocidad y la masa de la partícula.

Si en lugar de considerar la trayectoria de una única partícula consideramos ahora que estamos en presencia de un haz donde existe un gran número de ellas (todas ellas, sin embargo, aisladas entre sí) el tratamiento debe ser modificado ligeramente. Para el caso más sencillo, puede considerarse que todas las partículas tienen la misma masa, la misma velocidad y que vuelan en un haz de espesor infinitesimal en la dirección  $z$ . Para este caso, la ecuación 2.41 es igualmente aplicable para determinar la polarizabilidad de las partículas.

La figura 2.12 es una representación esquemática de la trayectoria de las partículas en el caso de considerar un haz molecular de espesor finito en la dirección  $z$ . En este caso, el perfil de intensidad puede descomponerse en infinitos haces de ancho infinitesimal, pudiéndose aplicar a cada uno de ellos la ecuación 2.41 si se supone que  $E_z$  no varía sensiblemente. En la

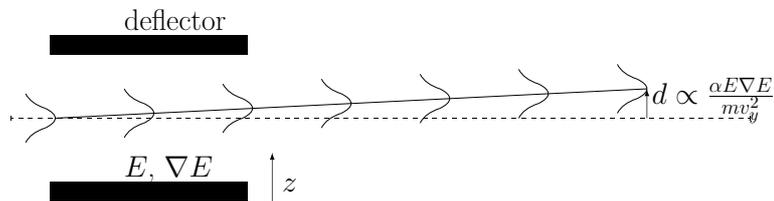


Figura 2.12: Deflexión de un haz de partículas no polares en un campo eléctrico estático, inhomogéneo, de gradiente constante. La curva representa el perfil de intensidad del haz  $I(z)$ .

figura se observa que después de atravesar el campo, el máximo del perfil de intensidad del haz  $I(z)$  se aparta de la trayectoria inicial, sin alterarse sensiblemente su forma, buscando la zona donde el campo es más elevado. Una vez que se ha producido el cambio de trayectoria, las partículas no polares continuarán desplazándose en vuelo libre, alejándose del eje central de la cámara. La determinación de  $I(z)$  se realiza después de haberse recorrido una cierta distancia, esperándose obtener un patrón para el perfil de intensidad como el mostrado en la figura 2.13. Esta figura muestra más claramente que como consecuencia de la deflexión eléctrica, el perfil de intensidad las partículas no polares se desplaza de su posición original, pero conserva su forma inalterada.

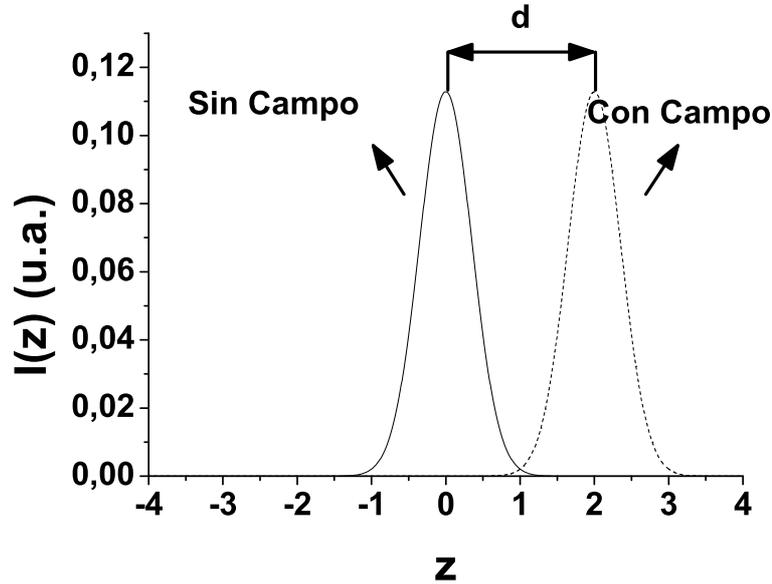


Figura 2.13: Cambio en el perfil de intensidad  $I(z)$  de un haz de partículas no polares medido a una cierta distancia después de que las partículas abandonaron el deflector.

### 2.3.5. Partículas polares rígidas

Si los agregados poseen momento dipolar permanente distinto de cero, se debe tener en cuenta la totalidad del miembro derecho de la ecuación 1.3. En general, para los valores de campo eléctrico normalmente empleados en el laboratorio, la principal contribución al momento dipolar de partículas polares proviene del momento dipolar permanente. Esto puede comprobarse calculando el momento dipolar inducido de los agregados. Por ejemplo, para los agregados de agua esto puede hacerse extrapolando los  $\alpha$  calculados por Ghanty *et al.*<sup>82</sup> para  $N = 2 \rightarrow 20$  hasta alcanzar los tamaños determinados en este trabajo. Este cálculo arroja que para el agregado mayor  $(\text{H}_2\text{O})_{100}$  y para el campo eléctrico de mayor intensidad estudiado ( $6,77 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$ ), el momento dipolar inducido corresponde a 0.024 D. Ello permite despreciar el primer término del miembro derecho de la ecuación 1.3. Los agregados acuosos que fueron estudiados en el marco de este trabajo cumplen esta característica, tal como surge de la comparación de los valores de  $\mu$  que hemos obtenido (ver tabla 5.1 en la página 115).

La fuerza a la que está sometida una partícula polar rígida en presencia de un gradiente de campo eléctrico viene dada por la ecuación,

$$F_z = \mu_{0z} \frac{\partial E}{\partial z}, \quad (2.42)$$

que para nuestra configuración experimental de campo eléctrico de 2 alambres es,

$$F_z = -\frac{Aa\mu_{0z}2z[x^2 + a^2 + z^2]}{\{[(x+a)^2 + z^2][(x-a)^2 + z^2]\}^{3/2}}. \quad (2.43)$$

En este punto debe considerarse que la orientación del vector que representa el momento dipolar permanente de la partícula no es fija, sino que se modifica a lo largo del tiempo debido a la rotación de la misma. Debido a que la técnica experimental empleada en este trabajo sólo es capaz de determinar el valor medio de la fuerza eléctrica que actúa sobre las partículas durante su vuelo a través de los electrodos, debe contarse con información acerca de la distribución de los estados rotacionales del sistema para obtener la magnitud  $\mu_0$  buscada,

$$\langle F_z \rangle = \langle \mu_{0z} \rangle \frac{\partial E}{\partial z} = \langle \cos \theta \rangle \mu_0 \frac{\partial E}{\partial z}. \quad (2.44)$$

La distribución de estados rotacionales es necesaria para evaluar la cantidad  $\langle \cos \theta \rangle$  en la ecuación anterior, que corresponde al valor medio que adopta el coseno del ángulo entre la dirección del gradiente de campo y el momento dipolar de la partícula, para cada estado rotacional.

Al abandonar la fuente, cada partícula posee un dado estado rotacional que se conserva durante su vuelo libre a través de las cámaras de vacío<sup>viii</sup>. El valor de  $\langle \cos \theta \rangle$  es diferente para cada estado rotacional, por lo que debe hacerse un tratamiento estadístico sobre un ensamble de estas condiciones iniciales<sup>ix</sup>. Una vez que se conoce el valor de  $\langle \cos \theta \rangle$ , se puede emplear la ecuación 2.44 para calcular cuánto se ha apartado una dada partícula del eje central, en la dirección  $z$ ,

$$d = K \frac{\langle F_z \rangle}{mv_y^2} = K \frac{\langle \mu_z \rangle \partial E / \partial z}{mv_y^2} = K \frac{\mu \langle \cos \theta \rangle \partial E / \partial z}{mv_y^2}, \quad (2.45)$$

donde también se requiere conocer el valor de la masa del agregado  $m$  y de su velocidad de vuelo  $v_y$ . En este punto debe recordarse que  $d$  en la ecuación anterior es el resultado

---

<sup>viii</sup>Formalmente, la energía rotacional de una partícula se verá afectada cuando ésta atraviese el deflector, debido a la interacción entre el dipolo y el campo eléctrico externo. Sin embargo, para los valores de campo empleados en el laboratorio, puede asumirse que el estado rotacional no es alterado en el deflector (ver sección 2.5.2).

<sup>ix</sup>El haz está compuesto por un gran número de partículas independientes, cada una de las cuales posee un estado rotacional dado. El conjunto de ellas conforma un ensamble de estados rotacionales.

de haber considerado un único estado rotacional, por lo que para obtener la forma global del perfil de intensidad resta efectuarse una operación de pesado estadístico que tenga en cuenta a todas las partículas (y estados rotacionales) presentes en el haz. Si como dijimos anteriormente, asumimos que la energía cinética asociada a la rotación de las partículas no se ve modificada en el transcurso del experimento, puede considerarse que no habrá ángulos privilegiados para la rotación de las partículas. Consecuentemente, la deflexión que sufre cada agregado individual (ecuación 2.45) estará repartida simétricamente a ambos lados de la trayectoria original, dando lugar a un notorio ensanchamiento del perfil de intensidad. En la figura 2.14 se muestra esta característica, que será discutida en mayor detalle en las secciones siguientes.

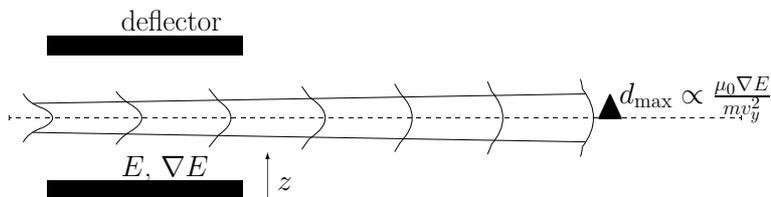


Figura 2.14: Ensanchamiento del perfil de intensidad de un haz de partículas polares rígidas en un campo eléctrico estático, inhomogéneo y de gradiente constante.

### 2.3.6. Partículas polares no rígidos

La situación en la cual los núcleos se encuentran a distancias fijas unos de otros ya ha sido analizada para agregados rígidos. En ese caso, el Hamiltoniano del sistema en presencia de un campo eléctrico está dado por la ecuación 1.6 en la cual no se considera el término correspondiente a  $H_{\text{vib}}$ . Para describir el movimiento de rotación de un rotor no rígido no puede despreciarse el término correspondiente a  $H_{\text{vib}}$  de la ecuación 1.6. Este término involucra a todos los movimientos de los núcleos que componen el agregado, que incluye a las vibraciones intramoleculares, a las intermoleculares y a las rotaciones de moléculas (individuales o grupos de ellas) dentro del agregado.

El caso límite de este comportamiento se da cuando la energía de interacción entre el campo eléctrico aplicado y los dipolos individuales es lo suficientemente fuerte como para superar las interacciones dipolo-dipolo<sup>83</sup>. En este caso, todas las moléculas rotan en el interior del agregado y se alinean en la dirección del campo eléctrico. El momento dipolar total

del agregado en esta condición será  $N$  veces el dipolo de cada molécula individual. Esto corresponde al límite de campo alto en la función de Langevin,

$$\mu_{\text{tot}} = N\mu \left[ \coth \left( \frac{\mu E}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu E} \right]. \quad (2.46)$$

Una condición menos extrema corresponde a un agregado en el cual el campo eléctrico no puede producir un alineamiento de todas las moléculas que lo componen, sino de sólo unas pocas que se encuentran más débilmente unidas. Esto corresponde a un Hamiltoniano de vibración que no contempla a todas las coordenadas nucleares, ya que la mayoría permanecen fijas. Estas pocas moléculas seguirán el movimiento de rotación del agregado, pero intentarán alinearse con el campo. Dugourd *et al.* estudiaron este caso para el dímero de ácido *p*-aminobenzoico<sup>84</sup> y determinaron que la principal contribución a la deflexión proviene de la alta fluctuación del dipolo permanente debida a la vibración de un modo intermolecular del dímero.

## 2.4. Medida de la velocidad del haz

Como se puede ver en la ecuaciones 2.41 y 2.64 la medida de las propiedades eléctricas de nanoagregados empleando esta técnica requiere conocer la velocidad de vuelo de las mismas. Es frecuente encontrar en la bibliografía<sup>85</sup> que la determinación de esta velocidad se realiza utilizando un sistema de dos discos coaxiales con ranuras (*choppers*). Estos discos se montan sobre un mismo eje, separados entre sí una distancia determinada y al mismo tiempo ubicándose las ranuras de manera tal que se encuentren desplazadas un cierto ángulo. Los discos se hacen girar a velocidad constante permitiendo el paso sólo de aquellas partículas que poseen una cierta velocidad. La precisión en la determinación de la velocidad con este tipo de dispositivo viene dada por la disposición de las ranuras entre sí y por sus dimensiones. Para permitir el paso de partículas con otras velocidades, debe modificarse la velocidad de giro de los discos.

En nuestro experimento la medida de velocidad de los agregados se realizó empleando otro método, cuyo arreglo experimental se muestra en la figura 2.15. A tiempo  $t_m = 0$  se abre la fuente pulsada generando un tren de partículas (mayormente átomos de He del gas de siembra) de algunos microsegundos de duración. El pulso de átomos viaja una distancia

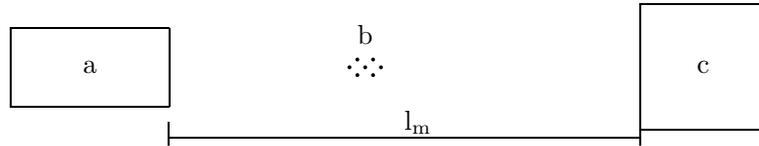


Figura 2.15: Configuración experimental para medir la velocidad de vuelo de las partículas: a), fuente pulsada; b), haz de partículas; c), manómetro con respuesta temporal de microsegundos;  $l_m$ ) distancia fuente-manómetro.

$l_m$  hasta llegar a la posición de un manómetro de ionización. Este dispositivo fue construido basándose en un modelo diseñado por Gentry<sup>54</sup>. El dispositivo permite medir el tiempo  $t_m$  que demora el pulso gaseoso en arribar al manómetro con una resolución de algunos microsegundos. La detección de partículas del dispositivo se basa en medir la corriente de iones proveniente de la ionización de las partículas que componen el pulso de gas. La ionización se efectúa por impacto electrónico, empleando electrones generados por emisión termoiónica a partir de un cátodo de tungsteno **d**. Los iones positivos formados son colectados en el electrodo central del manómetro, **c**. La corriente es convertida a tensión por medio de un circuito amplificador operacional en la configuración que se muestra en el panel izquierdo de la figura 2.16. Debido a que la fuente pulsada demora un cierto tiempo en producir la apertura de

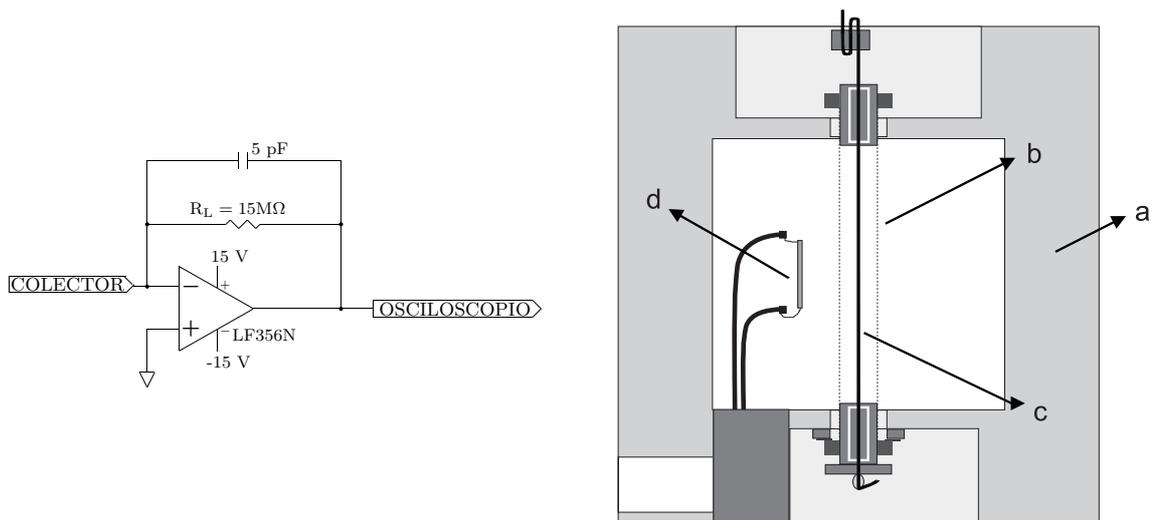


Figura 2.16: Panel izquierdo: esquema del circuito conversor corriente-tensión. El capacitor de 5 pF cumple la función de disminuir el ruido de la señal. Panel derecho: manómetro de ionización con respuesta temporal de  $\mu s$ : a), cuerpo del manómetro; b), red; c), electrodo colector; d), cátodo emisor de electrones.

la válvula solenoide y permitir el paso del pulso gaseoso, el tiempo  $t_m$  debe corregirse antes de efectuar el cálculo de velocidad. Para ello se varía la posición del manómetro ubicándolo a distintas distancias de la fuente. En la figura 2.17 se observa la curva obtenida a partir de la corriente iónica obtenida en función del tiempo, que se corresponde con el perfil temporal de haz de partículas, para una dada posición del manómetro. La velocidad del haz se obtiene

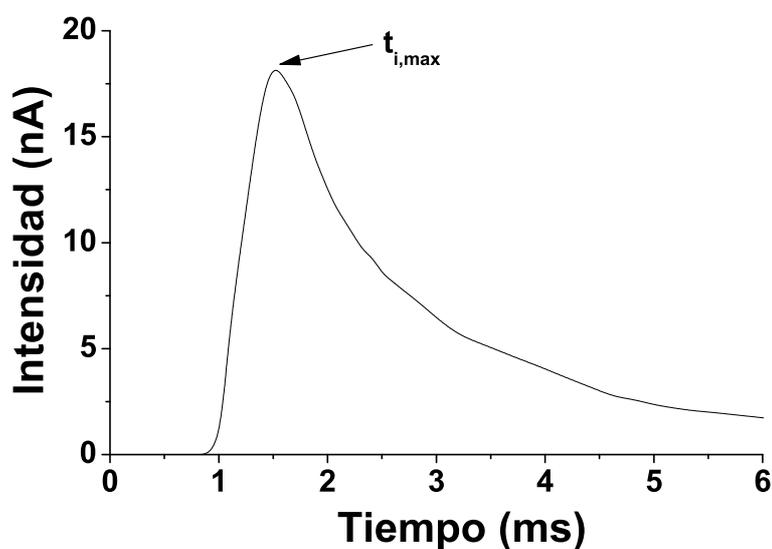


Figura 2.17: Curva de la corriente iónica en el manómetro rápido. El tiempo que corresponde al máximo de la curva lo denominamos  $t_m$ .

a partir de la pendiente de la curva de los máximos de los perfiles temporales  $t_m$  como el de la figura 2.17 en función de las distancia  $l_m$ .

## 2.5. Determinación del momento dipolar

En esta sección abordaremos el método empleado para, a partir del experimento, determinar el valor del momento dipolar de los agregados acuosos analizados en este trabajo. El método considera explícitamente la deflexión eléctrica de agregados polares rígidos que ocupan una dada distribución de estados rotacionales.

### 2.5.1. Análisis de la forma del perfil de intensidad

El perfil de intensidad del haz  $I(z)$  representa cómo varía la densidad de partículas en el haz con la coordenada  $z$ . La determinación precisa de los perfiles de intensidad de los agregados en función de su tamaño es fundamental, ya que la medida del momento dipolar de estos sistemas se basa en el análisis de cómo se modifica la forma de la función  $I(z)$  al encender el campo eléctrico. La forma del perfil medido experimentalmente resulta de la combinación de distintos factores. Por un lado, el perfil original emitido por la fuente se ve modificado debido a la interrupción mecánica que imponen los electrodos de deflexión. A su vez, debe considerarse la posibilidad de que el procedimiento de detección haya alterado el perfil experimental. En nuestro experimento la detección de partículas y su selección por masa requiere una etapa de ionización, que en este caso fue realizada mediante un haz de electrones de ancho finito, que no es uniforme. Para determinar el perfil de intensidad experimental se coloca el ionizador de impacto electrónico (ver sección 3.4) de manera tal que el haz de electrones atraviese el haz a distintas alturas  $z$  y se determina un espectro de masa en cada caso. A partir de este conjunto de espectros de masa puede construirse el perfil de intensidad global, es decir, de todos los agregados en conjunto, como así también puede obtenerse el perfil para cada tamaño (masa) de agregado.

#### Area del perfil de intensidad

La integral de un pico en el espectro de masa correspondiente a un ion  $M^+$  resulta proporcional a su densidad numérica en el pequeño volumen inspeccionado por el ionizador, a una dada posición  $z$ . Los perfiles de intensidad  $I(z)$  para cada agregado  $M^+$  se obtienen a partir de una serie de espectros de masa registrados a distintos valores de  $z$ . El área de cada uno de estos perfiles debe conocerse para aplicar el procedimiento de cálculo del momento dipolar de los agregados que se explica en la siguiente sección. La integración numérica de cada uno de los picos del espectro de masa se realizó mediante un programa de computadora escrito en lenguaje Qbasic. Se evaluaron  $\approx 1900$  picos correspondientes a 3 condiciones de campo eléctrico, 9 posiciones  $z$  y alrededor de 70 picos en el espectro de masa (agregados de distinto tamaño). El área del perfil global se obtiene sumando las integrales correspondientes a todos los picos de masa. Terminado este procedimiento, cada uno de los iones  $M^+$  cuenta

con 3 perfiles de intensidad, uno por cada voltaje aplicado a los electrodos de deflexión.

### Forma del perfil de intensidad a campo nulo $I(z, E = 0)$

Empezaremos considerando que la forma del haz a la salida de la fuente es gaussiana. El haz se encuentra en su camino hacia el deflector con una serie de *skimmers* (véase página 75) que recortan la parte central del mismo. Esto altera la forma del perfil original, presentando en los extremos una caída abrupta de la intensidad. Cuando los agregados arriban al deflector (ubicado a 1 m de la fuente), el paso de las partículas se ve restringido por una rendija de 1.6 mm de altura en la dirección  $z$  y unos 4 mm de espesor, impuesta por la forma y la separación de los electrodos de deflexión. Puede considerarse entonces que la porción central de  $I(z)$  conserva una intensidad constante a lo largo de 1.6 mm de la coordenada  $z$  (vuelo franco a través de los electrodos), cabiendo la posibilidad de que un menor número de partículas atraviesen los electrodos con dirección no-coaxial, provocando que la base del perfil se ensanche. Tomando en cuenta las dimensiones de los electrodos de deflexión y la distancia que separa a estos del ionizador es posible trazar las trayectorias límite de las partículas que se desplazan en dirección no-coaxial (ver figura 2.18), y a partir de ellas estimar la forma que tomará  $I(z)$  una vez que se ha alcanzado la cámara de ionización. Bajo estas consideraciones

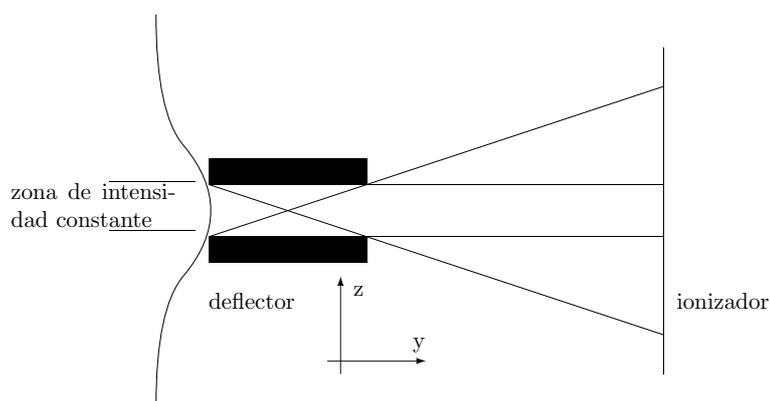


Figura 2.18: Trayectoria de las partículas que atraviesan el deflector. Se indican las trayectorias límite de las partículas.

$I(z)$  adoptaría una forma similar a la de un trapecio con una base mayor de 3.3 mm y una menor de 1.6 mm, asumiendo además que el haz de electrones de la cámara de ionización posee un espesor infinitesimal. Sin embargo, resulta más apropiado considerar que el haz

de electrones posee un espesor finito y de forma gaussiana. En este caso,  $I(z)$  resulta de la convolución de la función trapezoidal esperada a partir de las consideraciones geométricas y la función gaussiana que representa el perfil del haz de electrones.

El ancho a media altura FWHM de la función gaussiana que representa la intensidad del haz de electrones, se ajusta empleando el perfil de intensidades obtenido experimentalmente a campo cero. Para ello, la función trapezoidal normalizada fijada por la configuración del aparato se convoluciona con funciones gaussianas normalizadas que poseen distintos FWHM, hasta alcanzar el mejor ajuste con la medida de  $I(z)$ . Se obtuvo un valor de FWHM = 0.59 mm para el cañón de electrones diseñado en este trabajo. Una vez que han quedado

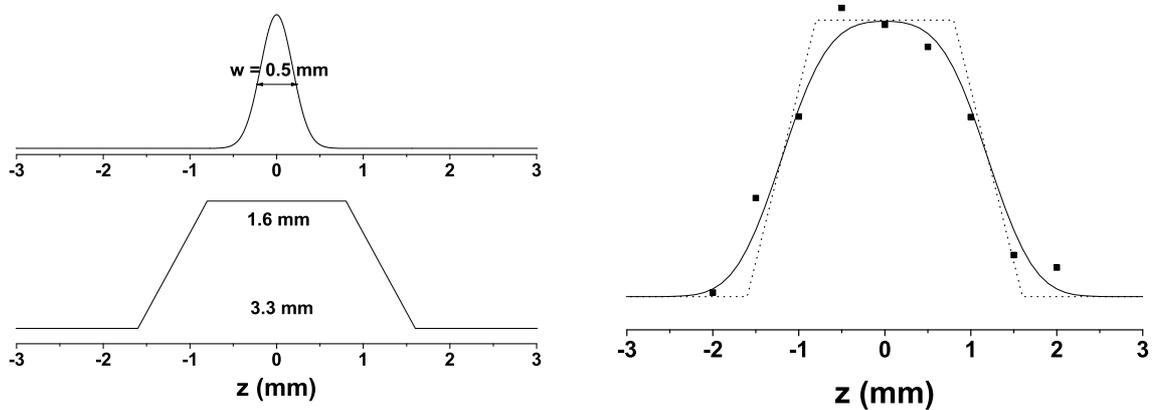


Figura 2.19: Perfiles de intensidad del haz de agregados y del haz de electrones. Panel izquierdo: arriba, función gaussiana que representa el perfil del haz de electrones; abajo, función trapezoidal; de agregados luego de pasar por el deflector. Panel derecho: puntos, medida experimental de  $I(z)$  en ausencia de campo eléctrico del perfil del haz agregados, línea continua, convolución de las dos funciones representadas a la izquierda; línea de trazos, función trapezoidal original dibujada con el propósito de observar la deformación de la misma.

determinadas las funciones que definen la forma de  $I(z, E = 0)$ , la medida del momento dipolar de los agregados resulta de analizar como se modifica el perfil al encender el campo.

### Forma del perfil de intensidad $I(z, E \neq 0)$

Después de haber encendido el campo eléctrico, nuevamente debe recogerse el perfil de intensidad  $I(z, E \neq 0)$  de cada agregado, efectuando una serie de espectros de masa para las distintas posiciones  $z$  del ionizador. La curva experimental medida  $I(z, E \neq 0, \text{exp})$  se emplea a continuación para ajustar una función equivalente  $I(z, E \neq 0, \text{calc})$  que resulta

de aplicar el siguiente procedimiento de cálculo: i) se asume un valor de  $\mu$  para un dado agregado, ii) se determina el valor de  $\langle \cos \theta \rangle$  (ver sección 2.3.5) para ese agregado y para cada estado rotacional, iii) a partir de los valores de  $\langle \cos \theta \rangle$  se construye una función  $f^{\text{rot}}$  (ver sección siguiente) que otorga un dado peso estadístico a los diferentes estados rotacionales y iv) se convoluciona  $f^{\text{rot}}$  con el perfil en ausencia de campo  $I(z, E = 0)$ . Este procedimiento de ajuste se realiza mediante un programa de computadora elaborado en lenguaje Labview, y es la etapa final de la medida experimental. El programa da como resultado los valores de  $\mu$  (y eventualmente alguna información a cerca de la distribución de los estados rotacionales) de los agregados, en función de su tamaño.

En la sección siguiente se desarrolla en detalle el método empleado para determinar el efecto de la distribución de las orientaciones del vector momento dipolar respecto del campo eléctrico externo.

Los valores de campo eléctrico empleados en este estudio son lo suficientemente bajos como para restringir el tratamiento de datos exclusivamente a la interacción del gradiente del campo con el momento dipolar del agregado. Esto significa que no tomaremos en cuenta aquí el efecto que éste tiene sobre la polarizabilidad del agregado. Tal como se discutió en la página 41 La deflexión debida a  $\alpha$  esperada para nuestro arreglo experimental (en las condiciones de campo de mayor intensidad) es de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  para el agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ . Este valor está muy por debajo de nuestra resolución espacial para determinar el perfil de intensidad  $I(z)$ .

### 2.5.2. Efecto de la rotación del agregado

Para analizar la influencia de las rotaciones en la proyección del momento dipolar en el eje  $z$ , utilizaremos el análisis realizado por *P. Dugourd et al.*<sup>86</sup>. En este caso se considerará al agregado como un rotor rígido con simetría de trompo simétrico. El Lagrangiano de este sistema puede considerarse similar al correspondiente a un cuerpo simétrico sometido a un campo gravitatorio cuando un punto en el eje de simetría está fijo en el espacio.

Mantendremos la elección del sistema de coordenadas del laboratorio  $(xyz)$  de tal manera que  $z$  representa la dirección del campo eléctrico y de su gradiente. Consideraremos un segundo sistema de coordenadas  $(x'y'z')$  fijo a la estructura del agregado, de modo que la

dirección del momento dipolar permanente del agregado sea  $z'$ . Si llamamos  $I_1$  al mayor momento de inercia del rotor y  $I_3$  al menor, el Lagrangiano del sistema está dado por,

$$L = T - V, \quad (2.47)$$

y donde  $T$  y  $V$  vienen dados por,

$$T = \frac{I_1}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta) + \frac{I_3}{2} (\dot{\psi} + \dot{\varphi} \cos \theta)^2 \quad (2.48)$$

$$V = -\mu E \cos \theta, \quad (2.49)$$

donde  $\theta$ ,  $\varphi$  y  $\psi$  son los ángulos de Euler del sistema. En particular,  $\theta$  define el ángulo entre los ejes  $z$  y  $z'$ , y constituye la variable de interés. Los momentos conjugados están dados por,

$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = I_1 \dot{\theta} \quad (2.50)$$

$$p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = (I_1 \sin^2 \theta + I_3 \cos^2 \theta) \dot{\varphi} + I_3 \dot{\psi} \cos \theta = I_1 b \quad (2.51)$$

$$p_\psi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}} = I_3 (\dot{\psi} + \dot{\varphi} \cos \theta) = I_1 a, \quad (2.52)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes, porque  $\varphi$  y  $\psi$  representan coordenadas cíclicas de movimiento. Combinando estas ecuaciones obtenemos la ecuación para la energía,  $\mathcal{E}$ ,

$$\mathcal{E} = T + V = \frac{I_1}{2} \dot{\theta}^2 + \frac{I_1}{2} \frac{(b - a \cos \theta)^2}{\sin^2 \theta} + \frac{1}{2} \frac{I_1^2}{I_3} a^2 - \mu E \cos \theta, \quad (2.53)$$

y realizando el siguiente cambio de variables:

$$u \equiv -\cos \theta \quad (2.54)$$

$$\beta \equiv 2 \left( \frac{\mathcal{E}}{I_1} - \frac{1}{2} \frac{I_1}{I_3} a^2 \right) \quad (2.55)$$

$$\gamma \equiv \frac{2\mu E}{I_1}, \quad (2.56)$$

la ecuación 2.53 puede reescribirse de la siguiente forma más conveniente,

$$g(u) = \left( \frac{du}{dt} \right)^2 = (\beta - \gamma u)(1 - u^2) - (b + au)^2, \quad (2.57)$$

en la cual,

$$dt = \frac{du}{\sqrt{g(u)}}. \quad (2.58)$$

Para el caso en el cual  $\gamma \neq 0$ ,  $g(u)$  tiene tres raíces reales que llamamos  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$  ( $-1 \leq u_1 \leq u_2 \leq 1 \leq u_3$ )<sup>87</sup>. La función  $g(u)$  es positiva entre  $u_1$  y  $u_2$ , mientras que  $u_3$  no corresponde a un ángulo real. Si  $\gamma = 0$ , las dos raíces son:  $u_1$  y  $u_2$  ( $-1 \leq u_1 \leq u_2 \leq 1$ ).

Cuando el potencial depende del tiempo, la energía del sistema no es una constante de movimiento. Sin embargo, si la variación del potencial es lenta, los invariantes adiabáticos (ecuación 2.59) pueden ser usados para determinar la energía del sistema.

En un experimento de deflexión de haces moleculares el potencial eléctrico al que está sometida la partícula cambia en el momento en que la misma entra y sale del deflector. El tiempo característico de este cambio depende de la geometría del deflector y de la velocidad de la partícula. Este tiempo es del orden de  $10^{-5}$  s, que es varios órdenes de magnitud mayor que el tiempo característico de rotación de la partículas. En este caso, la aproximación adiabática resulta adecuada. Las tres invariantes adiabáticas del sistema son<sup>87</sup>:

$$I_\varphi = \oint p_\varphi d\varphi, \quad I_\psi = \oint p_\psi d\psi \quad y \quad I_\theta = \oint p_\theta d\theta \quad (2.59)$$

Utilizando las ecuaciones 2.50, 2.57 y 2.59 se obtiene,

$$I_\theta = \frac{I_1}{2\pi} = \oint \frac{1}{1-u^2} \left( \frac{du}{dt} \right) du = \frac{I_1}{2\pi} = \oint \frac{\sqrt{g(u)}}{1-u^2} du. \quad (2.60)$$

Esta integral es función de  $\mathcal{E}$ ,  $p_\varphi$ ,  $p_\psi$  y  $E$ . La energía  $\mathcal{E}$  de una partícula en presencia de un campo eléctrico puede obtenerse en función de la energía en ausencia de campo,  $\mathcal{E}_0$  resolviendo la siguiente ecuación:

$$I_\theta = I_\theta^0, \quad (2.61)$$

donde  $I_\theta^0$  se calcula para  $E = 0$ . La resolución de la ecuación 2.61 permite conocer la función  $g(u)$  y el valor de la energía del sistema  $\mathcal{E}$ . Una vez encontrada la función  $g(u)$ , los valores de sus raíces  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$  permiten calcular la magnitud deseada  $\langle \cos \theta \rangle$ . Este valor medio se determina utilizando,

$$\langle \cos \theta \rangle = -\langle u \rangle = \frac{\oint (-u du) / \sqrt{g(u)}}{\oint (du) / \sqrt{g(u)}}, \quad (2.62)$$

Es conveniente expresar la ecuación 2.62 para  $\alpha \neq 0$  en términos de integrales elípticas. Realizando el cambio de variable  $u = u_1 + (u_2 - u_1) \sin^2 \chi$  y  $k^2 = (u_2 - u_1) / (u_3 - u_1)$ , dicha ecuación se puede escribir como,

$$\langle \cos \theta \rangle = - \left( u_3 + (u_1 - u_3) \frac{\int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \chi} d\chi}{\int_0^{\pi/2} d\chi / \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \chi}} \right), \quad (2.63)$$

donde  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$  son las raíces de la ecuación 2.57.

Una vez que se ha determinado el valor de  $\langle \cos \theta \rangle$  para un ensamble de partículas de un dado tamaño y para un dado valor de campo  $E$ , debe introducirse en el cálculo el valor del módulo del momento dipolar permanente de dicha partícula  $\mu_0$ . En este punto puede calcularse lo que llamaremos la función de rotación  $f^{\text{rot}}(z')$ , que otorga un peso estadístico a los diferentes estados rotacionales de la partícula mediante un factor de Boltzmann, y viene dada por,

$$f^{\text{rot}}(z') = \frac{\iiint \delta(z' - \langle \cos \theta \rangle) \exp(-\mathcal{E}_0/kT) dp_\theta dp_\varphi dp_\psi d\theta}{\iiint \exp(-\mathcal{E}_0/kT) dp_\theta dp_\varphi dp_\psi d\theta}, \quad (2.64)$$

En la ecuación anterior  $f^{\text{rot}}$  fue escrita en función de una coordenada  $z$  adimensionalizada, que llamaremos  $z'$ , que se define según,

$$z' = z \left( \frac{mv_y^2}{K\mu\nabla E} \right). \quad (2.65)$$

La variable  $z'$  puede tomar valores entre  $-1$  y  $1$ , correspondiendo estos límites a la situación de máxima deflexión  $\langle \cos \theta \rangle = \pm 1$ , es decir cuando el vector momento dipolar de las partículas se encuentra permanentemente apuntando en el sentido del campo o en el sentido opuesto (el dipolo y el eje de rotación son colineales con  $z$ ). Para  $|z'| \geq 1$  la función de rotación debe anularse (para más detalles, ver sección siguiente).

Finalmente, tal como se mencionó en la sección 2.5.1, es necesario convolucionar a la función  $f^{\text{rot}}(z')$  con el perfil en ausencia de campo  $I(z, E = 0)$ ; por medio de esta operación se toma en cuenta que el perfil del haz molecular posee un ancho finito.

### Procedimiento para obtener $f^{\text{rot}}$

Para resolver la ecuación 2.61 se empleó un programa de computadora escrito en lenguaje fortran 77. En un primer paso, el programa establece un estado rotacional para una partícula, asignándole valores a las variables  $p_\theta$ ,  $p_\varphi$  y  $p_\psi$  y  $\theta$ . Estos valores son asignados teniendo en cuenta que la energía en ausencia de campo  $\mathcal{E}_0$  determinada sumando los tres primeros términos de la ecuación 2.53 no supere el valor de  $4kT$ . Para calcular las variables  $a$  y  $b$  a partir de los momentos conjugados se deben conocer los valores de los momentos de inercia  $I_1$  e  $I_3$ . Los mismos son extraídos de los valores promedio de una simulación de dinámica molecular<sup>88</sup>. Esta información permite determinar el valor de la función  $g(u)$  en ausencia

de campo. Como se dijo anteriormente, la función  $g(u)$  en ausencia de campo es cuadrática y por lo tanto pueden calcularse sus raíces en forma analítica. En particular, la función es positiva entre estas dos raíces y es por ello que en ese ámbito se debe realizar la integración de  $I_\theta^0$ .

Para determinar el valor de  $I_\theta$  y verificar que cumpla con la igualdad 2.61 se introduce un valor para el campo eléctrico y uno para el módulo de momento dipolar permanente (la magnitud que se desea determinar).

El cálculo de la función  $g(u)$  en presencia de campo requiere, además de las variables ya establecidas, un valor para la energía  $\mathcal{E}$  en presencia de campo, que no es conocido. Se propone entonces un valor inicial para dicha variable y a partir de éste se determina  $g(u)$  (que se convierte en una función cúbica en este caso). Las raíces de esta función también se calculan analíticamente utilizando el método de Tartaglia. De las tres raíces obtenidas, las dos que se encuentran dentro del intervalo  $(-1, 1)$  son las que tienen sentido físico y, por lo tanto, éstas se eligen como límites de integración para el cálculo de la función  $I_\theta$ .

A continuación se comparan las funciones  $I_\theta$  y  $I_\theta^0$  (ecuación 2.61) y se comprueba si se cumple la igualdad, para una incerteza prefijada. Si dicha condición no se cumple, se propone un nuevo valor para  $\mathcal{E}$  y se repite el proceso. Cuando se cumple la igualdad 2.61, la ecuación 2.62 permite calcular  $\langle \cos \theta \rangle$  para este estado rotacional particular, definido por los tres momentos conjugados y por el ángulo  $\theta$ . Los valores  $p_\theta$ ,  $p_\varphi$ ,  $p_\psi$ ,  $\langle \cos \theta \rangle$  y  $E_0$  son escritos en un archivo y el proceso comienza nuevamente para una nueva serie de momentos conjugados de forma de calcular unos 25000 estados.

Otro programa de computadora, también escrito en Fortran 77, lee la información contenida en el archivo mencionado y realiza una integración numérica de la ecuación 2.64 para obtener la función de rotación  $f^{\text{rot}}$ . Esta función, como se desprende del procedimiento de cálculo (ver ecuación 2.65), sólo es válida para un dado valor de  $\mu$  y  $E$ , y para un agregado específico.

Con este procedimiento se calcularon las funciones  $f^{\text{rot}}$  para 7 tamaños de agregados, y para cada uno de ellos se evaluaron 5 valores de módulo de momento dipolar permanente y 2 condiciones de campo eléctrico (las empleadas en el experimento):

- Tamaños:  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , para  $n = 40, 50, 60, 70, 80, 90$  y  $100$ .

- Momentos dipolares: 2 D, 4 D, 6 D, 8 D y 10 D.
- Campos:  $E = 3,38 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$  y  $E = 6,77 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$  (correspondientes a voltajes en los electrodos de deflexión de 5000 V y 10000 V).

A modo de ejemplo, en la figura 2.20 se representa la función  $I^{\text{rot}}(z')$  obtenida para el caso

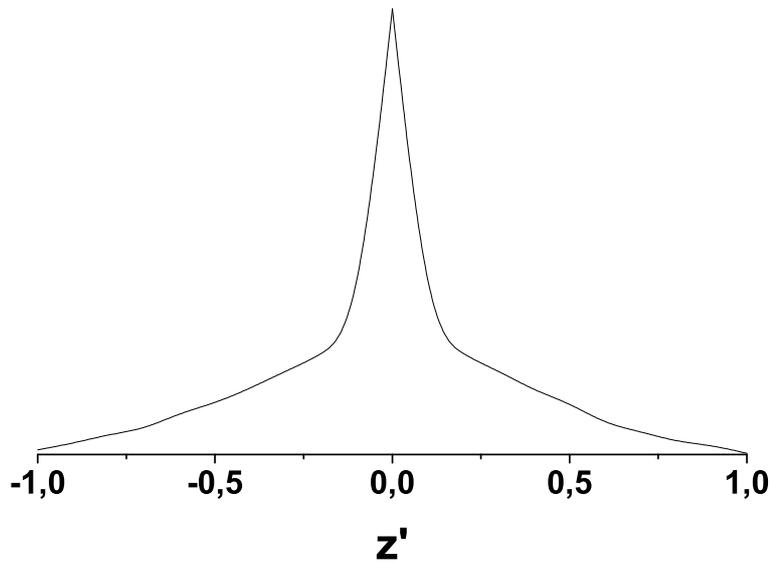


Figura 2.20: Función de una rotación  $f^{\text{rot}}$  vs la variable adimensional  $z'$ , calculada para el agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{70}$ .  $E = 3,38 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$ ,  $\mu = 6 \text{ D}$  y una temperatura  $T = 100 \text{ K}$ .

particular del agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{70}$ , sometido a la condición de campo eléctrico  $3,38 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$ , habiéndole asignado a dicho agregado un momento dipolar de 6 D y a una temperatura de 100 K.

### Otro procedimiento para obtener $f^{\text{rot}}$

Como puede deducirse de lo expuesto en la sección anterior, la determinación de las funciones de rotación requiere de un tiempo de cálculo considerable. La etapa más lenta de este procedimiento es la generación de los estados rotacionales. A modo de ejemplo, el cálculo de 25000 estados rotacionales para un único agregado, en una única condición de campo  $E$  y para un único valor de momento dipolar  $\mu$ , requiere de 1 hora en una computadora personal con un procesador de 2.0 GHz. Por otra parte, si se desea muestrear más eficazmente el espacio de configuraciones rotacionales, el número de estados debería aumentarse a 1000000,

con lo cual el tiempo de cálculo se elevaría a 24 horas para cada condición. Esto hace que este procedimiento resulte poco práctico para analizar todas las condiciones que requiere nuestro experimento ( $\approx 40$  agregados, para 2 condiciones de campo, y tomando unos pocos valores de momento dipolar para cada caso).

Una alternativa más económica desde el punto de vista computacional desarrollada en este trabajo consiste en considerar que la energía rotacional del agregado es mucho mayor que la correspondiente a la interacción con el campo ( $\mu E/kT \ll 1$ ). Este límite se alcanza cuando el campo aplicado es de muy baja intensidad, que hace referencia a una condición poco interesante; esto se debe a que utilizando siempre la misma geometría de electrodos, una condición de bajo campo implica también un gradiente de campo bajo y, por lo tanto, una deflexión muy pequeña y difícil de determinar. Sin embargo, puede darse el caso que tras el proceso de enfriamiento asociado a la expansión adiabática, la temperatura rotacional característica de los agregados resulte lo suficientemente elevada como para mantener la validez del límite ( $\mu E/kT \ll 1$ ), aún para valores de campo compatibles con una deflexión considerable. En este caso, todos los estados rotacionales del agregado tendrían igual probabilidad de ser ocupados, y la acción del campo eléctrico podría resultar insuficiente como para modificar dicha distribución de estados.

A continuación, calcularemos la función  $\langle \cos \theta \rangle$ , bajo la condición límite mencionada. Primeramente, establecemos un sistema de coordenadas fijo en el agregado y en el mismo definimos una dirección arbitraria dada por el versor  $\mathbf{R}$ , que define el eje de rotación de la partícula (ver figura 2.21). Si ahora definimos un segundo versor  $\mathbf{M}$  que indique la orientación del momento dipolar de la partícula (ubicada en el origen), éste precesionará alrededor de  $\mathbf{R}$ , manteniendo un ángulo  $\alpha$  con el mismo. El ángulo  $\alpha$  puede variar entre 0 y  $\pi$ .

Bajo la condición que se considera ( $\mu E/kT \ll 1$ ) es esperable que la energía cinética asociada a la rotación del agregado sea lo suficientemente elevada como para proponer que la fuerza efectiva (ver ecuación 2.37) a la que está sometida la partícula viene dada por,

$$F_z = \mu M_{\text{ef}} \cos \theta \frac{\partial E}{\partial z}, \quad (2.66)$$

donde  $M_{\text{ef}}$  puede reemplazarse por  $\cos \alpha$  (ver panel derecho de la figura 2.21) para dar,

$$F_z = \mu \cos \alpha \cos \theta \frac{\partial E}{\partial z}. \quad (2.67)$$

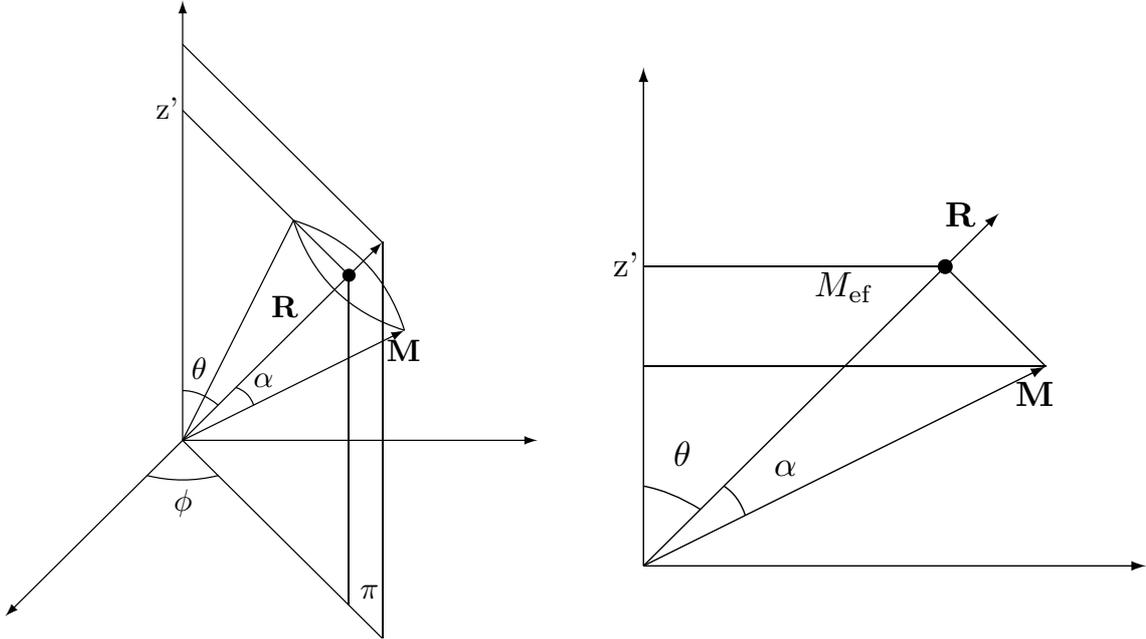


Figura 2.21: Panel izquierdo: Definición de las direcciones de rotación (versor  $\mathbf{R}$ ) y del momento dipolar (versor  $\mathbf{M}$ ) del agregado (ubicado en el origen) en las coordenadas del laboratorio. El campo eléctrico se aplica en la dirección  $z$  del laboratorio. El plano  $\pi$  contiene a los versores  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{M}$ . El ángulo  $\alpha$  señala la precesión del momento angular durante la rotación. Panel derecho: Proyección en el plano  $\pi$  del gráfico de la izquierda.

En la ecuación anterior, el producto de cosenos puede identificarse con la variable adimensional  $z'$  (ver figura 2.21) discutida en la página 53 según,

$$z' = \frac{\mu_z}{\mu} = \cos \alpha \cos \theta. \quad (2.68)$$

La función de distribución de  $z'$  (en función de  $z'$ ) debe interpretarse entonces como una función de rotación isotrópica  $f_{\text{iso}}^{\text{rot}}(z')$ , que debería ser idéntica a la función de rotación  $f^{\text{rot}}(z')$  definida previamente, si es válida la condición  $(\mu E/kT \ll 1)$ .

Si tenemos en cuenta que bajo la condición  $(\mu E/kT \ll 1)$  los cosenos  $\cos \alpha$  y  $\cos \theta$  son variables independientes y se distribuyen de manera equiprobable, la función  $f_{\text{iso}}^{\text{rot}}(z')$  puede calcularse fácilmente mediante el producto de 2 números aleatorios generados dentro del intervalo  $[-1, 1]$  y realizando un histograma con los valores encontrados. La figura 2.22 muestra la función  $f_{\text{iso}}^{\text{rot}}(z')$  generada a partir de 65000 productos. Se observa que la función  $f_{\text{iso}}^{\text{rot}}(z')$  es simétrica por construcción y posee un valor máximo<sup>x</sup> de 4 correspondiente a

<sup>x</sup>En el límite  $z' \rightarrow 0$ , la función  $z'$  corresponde a una hipérbola de longitud 4.

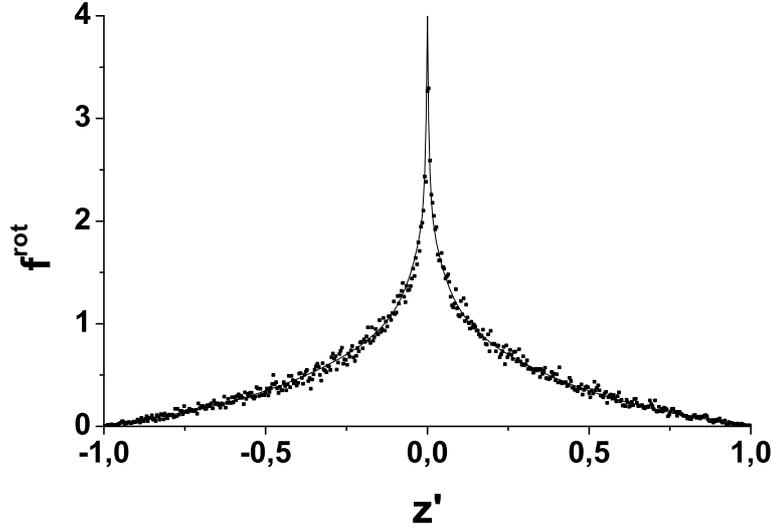


Figura 2.22: Función de rotación isotrópica  $f_{\text{iso}}^{\text{rot}}(z')$ . Los puntos representan el histograma calculado y la línea continua es una función de ajuste.

$z' = 0$ . El hecho que la función de rotación presente un máximo en  $z' = 0$  significa que la mayor parte de los agregados casi no son desviados por el gradiente de campo impuesto en el experimento; esto se debe a que existe una baja probabilidad de que los rotores polares (los agregados) posean simultáneamente su eje de rotación y su dipolo orientados según  $z$ .

Si se comparan las figuras 2.20 y 2.22 se observa que la función  $f_{\text{iso}}^{\text{rot}}$  resulta una buena aproximación a la función  $f^{\text{rot}}$  en nuestras condiciones experimentales. Debe tenerse en cuenta que la función de rotación isotrópica es universal y no depende del agregado en cuestión, ni de la magnitud de la interacción eléctrica, lo que representa una enorme ventaja. Su empleo queda entonces restringido a casos en los que la energía cinética rotacional sea lo suficientemente elevada.

Para poder realizar los procesos de convolución en forma más cómoda, es conveniente ajustar  $f_{\text{iso}}^{\text{rot}}$  por una función analítica de 7 parámetros de la forma,

$$f = a_1 + a_2 \exp(-|(z'/a_3)|) + a_4 \exp(-|(z'/a_5)|) + a_6 \exp(-|(z'/a_7)|). \quad (2.69)$$

Los parámetros de este ajuste se muestran en la tabla 2.3. En la figura 2.22 este ajuste es representado por la línea continua.

Cuando las condiciones para emplear la función  $f_{\text{iso}}^{\text{rot}}$  no están dadas, deberán calcularse los estados rotacionales de las partículas y considerar su interacción con el campo de manera explícita, como fue explicado en la sección anterior. En estos casos, la temperatura rotacional

$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$
-0,1827	1,06034	0,04904	1,66393	0,00498	1,45309	0,4948

Cuadro 2.3: Parámetros de ajuste de función de rotación isotrópica.

es lo suficientemente baja como para que la interacción eléctrica participe en las ecuaciones de movimiento de la partícula; este efecto se manifiesta en el experimento cuando los perfiles de intensidad presentan asimetría (sección 6.2.1).

### 2.5.3. Evaluación del momento dipolar del agregado

Tal como se adelantó en la página 49, la evaluación del momento dipolar del agregado requiere de una última operación. A partir del procedimiento de cálculo descrito, se construye una serie de funciones que representan el perfil de intensidad  $I(z, E \neq 0, \text{calc})$ , correspondiéndose cada una de ellas con un valor diferente para el momento dipolar de la partícula. La evaluación del momento dipolar del agregado se realiza comparando las funciones anteriores con el perfil de intensidad experimental  $I(z, E \neq 0, \text{exp})$ .

Las funciones  $I(z, E \neq 0, \text{calc})$  se calculan por convolución de las siguientes funciones normalizadas: i) trapezoidal (descrita en la sección 2.5.1); ii) de rotación (dados 2 procedimientos de cálculo en la sección 2.5.2) y iii) del haz de electrones (discutida en la sección 2.5.1). En la figura 2.23 se observan diversos perfiles de intensidad simulados para una serie de funciones de rotación, correspondientes a diversos valores de momento dipolar permanente y de campo eléctrico, en función de  $z$ . Con el objeto de considerar simultáneamente las 2 condiciones de campo empleadas en el experimento para efectuar la evaluación del momento dipolar de cada agregado, se construye una función que llamaremos  $h(\mu)$  definida como,

$$h(\mu_j) = \left( \sum_i (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{sim } \mu_j})^2 \right)_{5\text{kV}} + \left( \sum_i (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{sim } \mu_j})^2 \right)_{10\text{kV}}, \quad (2.70)$$

donde  $y_i$  corresponde al valor de la intensidad del perfil (experimental o simulado) en la posición  $i$ -ésima de la coordenada  $z$ . Esta función da cuenta de la diferencia cuadrática que existe entre los perfiles experimental y calculado, para un dado valor de momento dipolar  $\mu_j$ , y para un agregado específico. La función  $h(\mu)$  presenta un valor mínimo, a partir del cual se obtiene el valor de momento dipolar permanente del agregado.

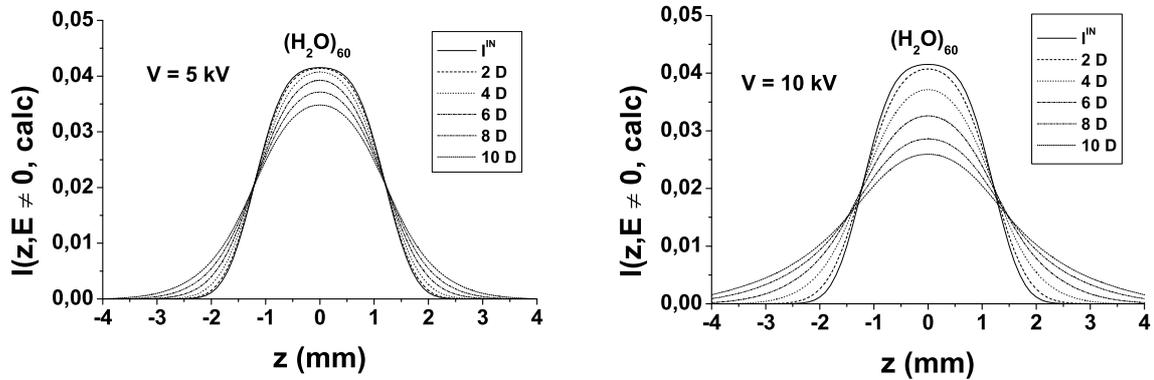


Figura 2.23: Perfiles de intensidad calculados para el agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ , en distintas condiciones de  $E$  y para valores  $\mu_0$  entre 0 y 10 D. Panel izquierdo,  $E = 3,38 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$ ; panel derecho,  $E = 6,77 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$ .

## 2.6. Detección. Selección por tamaño

Los primeros experimentos de haces moleculares se basaban en estudiar el comportamiento del haz de partículas en si mismo, debido a que los métodos de detección no permitían discriminar el resultado de la medida de acuerdo a cada uno de los sistemas constituyentes del haz. Es por ello que originalmente los experimentos de haces moleculares se diseñaban de manera tal de tener un único componente; por ejemplo, en el famoso experimento de Stern-Gerlach el haz estaba constituido únicamente por átomos de plata. Sin embargo, actualmente, es posible estudiar simultáneamente amplias distribuciones de *congeries* generadas en la expansión, si la detección se lleva a cabo empleando un método que permita seleccionar a los sistemas por su masa. El método más extendido consiste en emplear un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo, debido a que esta técnica resulta adecuada para seleccionar sistemas de gran tamaño, como los que se estudiaron en este trabajo.

En las secciones siguientes se presentan algunos detalles específicos que fueron tenidos en cuenta en el diseño, la construcción y la calibración del instrumento.

### 2.6.1. Compensación espacial

La resolución de un espectrómetro de masa frecuentemente se define como  $m/\delta m$ , donde  $m$  es la masa de la partícula. Para los espectrómetros de tiempo de vuelo es más habitual

trabajar con la resolución de tiempos de vuelo  $T/\delta T$ , que se relaciona con la anterior según,

$$\frac{m}{\delta m} = \frac{1}{2} \frac{T}{\delta T}. \quad (2.71)$$

En todo experimento de espectrometría de masa se busca tener la máxima resolución para poder discriminar el pico de interés de los demás. Una de las formas de incrementar la resolución de un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo es minimizar la cantidad  $\delta T$ . La misma se define frecuentemente tomando el ancho a mitad de altura de un pico. Uno de los principales factores que contribuye a incrementar  $\delta T$ , y por lo tanto empeoran la resolución, es la dispersión en la posición inicial de los iones. Es intuitivo pensar que los iones de la misma masa que parten desde distintas posiciones iniciales  $z_0$  arribarán al detector a tiempos ligeramente distintos, lo que provocará un ensanchamiento del pico y la consecuentemente pérdida de resolución.

La forma de minimizar el valor de  $\delta T$  es utilizar una combinación particular de voltajes aplicados en diversos electrodos (dispuestos en determinada forma) que causa que el tiempo de vuelo  $T$  de un dado ion sea muy poco dependiente de la posición inicial del mismo. Cuando se da esta condición se dice que el tiempo de vuelo se encuentra compensado respecto de la región del espacio donde se encuentran los iones. La idea de la compensación espacial se basa en localizar al detector de iones en el foco primario del sistema electrostático. De esta manera, los iones más alejados del detector se acelerarán durante más tiempo, adquiriendo mayor velocidad que aquellos iones que se encontraban más próximos, arribando todos ellos al mismo tiempo. En la figura 2.24 puede verse un esquema del vuelo de tres iones que parten de tres posiciones iniciales distintas. Al momento de encender los electrodos de extracción a tiempo  $t_1$ . A tiempo  $t_2$ , los iones han dejado la zona de extracción y los más retrasados, como se mencionó, se aceleran más y comienzan a alcanzar a los más adelantados. A tiempo  $t_3$ , aún no se ha completado el proceso de compensación espacial.

A tiempo  $t_4$  los tres iones impactan simultáneamente con el detector. Para estudiar cómo puede alcanzarse esta condición primeramente determinaremos la función tiempo de vuelo  $T$  de un ion de masa  $m$  y carga  $q$ , que se encuentra a una distancia  $Z$  desde el primer electrodo (denominado electrodo de extracción) y con una componente de velocidad inicial en la dirección del eje del espectrómetro de masa  $v_{0z}$ . El tiempo de vuelo total  $T(Z, v_{0z})$  será la suma de los tiempos que demora el ion en atravesar cada una de las regiones (3 en nuestro

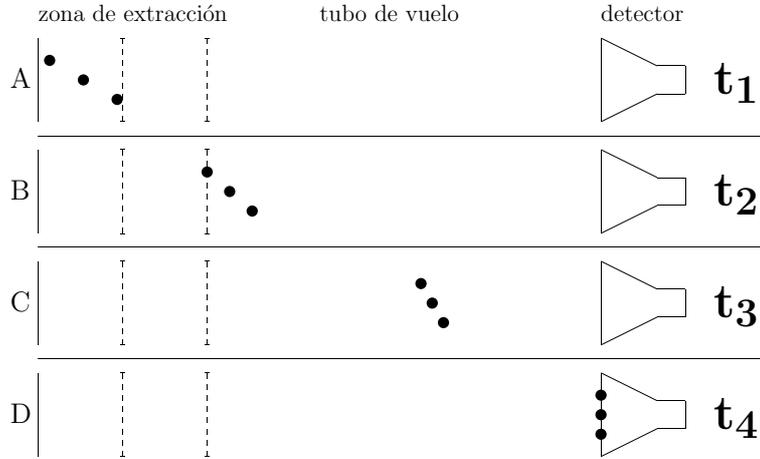


Figura 2.24: A: a tiempo  $t_1$  los iones se encuentran en posiciones diferentes al momento de encender los electrodos de extracción. B: a tiempo  $t_2$  los iones han dejado la zona de extracción y los más retrasados comienzan a alcanzar a los más adelantados. C: a tiempo  $t_3$  el proceso de compensación espacial aún no se ha completado. D: a tiempo  $t_4$  los tres iones impactan simultáneamente con el detector.

equipo) que componen el espectrómetro de masa. En las ecuaciones que siguen  $T_i(Z, v_{0z})$  representa el tiempo de vuelo en la  $i$ -ésima región, cada una de las cuales posee un arreglo electrostático distinto. Las expresiones de los tiempos de vuelo  $T_1$  y  $T_2$ , que corresponden dos etapas de aceleración vinculadas a los campos eléctricos  $E_1$  y  $E_2$ , están dadas por,

$$T_1(Z, v_{0z}) = \frac{m}{qE_1} \left( \sqrt{v_{0z}^2 - \frac{2q}{m} \left[ (V_a - V_b) \frac{(Z-A)}{A} \right]} - v_{0z} \right) \quad (2.72)$$

$$T_2(Z, v_{0z}) = \frac{m}{qE_2} \left( \sqrt{v_{0z}^2 + \frac{2q}{m} \left[ -(V_a - V_b) \frac{(Z-A)}{A} + V_b \right]} - \sqrt{v_{0z}^2 - \frac{2q}{m} \left[ (V_a - V_b) \frac{(Z-A)}{A} \right]} \right) \quad (2.73)$$

Por otro lado, el tiempo que demoran los iones en atravesar la región de vuelo libre de longitud  $C$  viene dada por una expresión del tipo,

$$T_3(Z, v_{0z}) = \frac{C}{\sqrt{v_{0z}^2 + \frac{2q}{m} \left[ -(V_a - V_b) \frac{(Z-A)}{A} + V_b \right]}}, \quad (2.74)$$

Los significados de las variables  $V_a$ ,  $V_b$ ,  $\mathbf{E}_1$ ,  $\mathbf{E}_2$ ,  $Z$ ,  $A$ ,  $B$  y  $C$  pueden encontrarse en la figura 2.25.

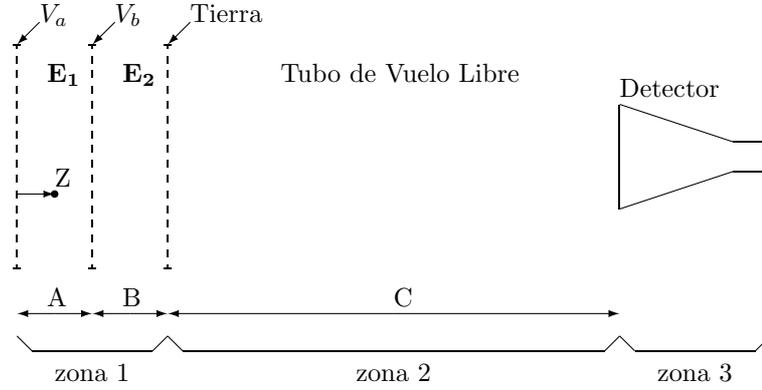


Figura 2.25: Esquema del espectrómetro de masa. *A*: distancia que separa las redes que conforman el primer y segundo electrodo, entre ellas hay un campo  $\mathbf{E}_1$  establecido por las tensiones  $V_a$  y  $V_b$ . *B*: distancia entre las redes que conforman el segundo y tercer electrodo, entre ellas hay un campo  $\mathbf{E}_2$  establecido por la tensión  $V_b$  aplicada al segundo electrodo y tierra aplicada al tercer electrodo. *C* distancia entre la red que conforma el tercer electrodo y el detector, es una zona de vuelo libre en el cual las partículas no sufren la acción de ningún campo.

Sumando estos tres tiempos se llega a la siguiente expresión para el tiempo de vuelo total,

$$T(Z, v_{0z}) = C \sqrt{\frac{m}{2qV_{\text{det}}}} f(z, S), \quad (2.75)$$

donde  $q/m$  es la relación carga/masa del ion,  $C$  es la longitud del tubo de vuelo libre,  $V_{\text{det}}$  es la tensión aplicada en el detector de iones y  $f(z, S)$  es una función adimensional<sup>89</sup>, definida en términos de la posición inicial reducida del ion  $z = Z/C$  y de la velocidad inicial reducida  $S = v_{0z} \sqrt{m/(2qV_{\text{det}})}$  a lo largo del eje del espectrómetro. La función  $f(z, S)$  contiene la información acerca de toda la configuración electrostática del espectrómetro.

Obtenida la función  $f(z, S)$  se busca la condición de compensación espacial dada por el primer criterio de Wiley-McLaren<sup>90</sup>,

$$\left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{z_0} = 0, \quad (2.76)$$

ajustando los voltajes y las dimensiones de las distintas regiones del espectrómetro de masa de forma tal que el máximo de la función  $f$  coincida con el centro de orificio de ingreso de iones  $Z_0$  (ver figura 2.26). También se debe buscar que el máximo de la función  $f$  no sea muy agudo, de manera que los iones que no ingresen exactamente por el centro del orificio también arriben al detector al mismo tiempo. En la figura 2.26 se representa la función  $f$

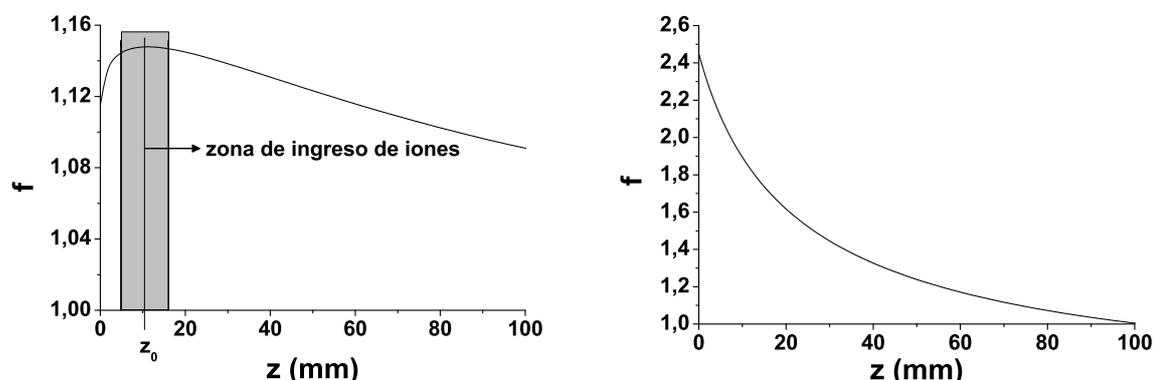


Figura 2.26: Panel izquierdo: función de tiempo de vuelo  $f$  del espectrómetro de masa en función de la coordenada  $z$ . El tiempo de vuelo de los iones comprendidos en la zona sombreada alrededor del máximo de  $f$  se encuentra compensado;  $z_0$  indica la posición del orificio de ingreso de iones. Panel derecho: las tensiones aplicadas en el mismo arreglo electrostático son inadecuadas, dando lugar a una función  $f$  que no satisface el primer criterio de Wiley-McLaren ver ecuación 2.76

cuando se modifican levemente las tensiones aplicadas sobre los electrodos, el panel de la derecha muestra una función  $f$  que no satisface el primer criterio de Wiley-McLaren.

Para evaluar el grado de compensación espacial alcanzado en nuestro espectrómetro de masa se utilizó un haz molecular de  $\text{SF}_6$ , el cual era irradiado por impacto electrónico justo antes de ingresar a la zona de extracción. Es conocido que las moléculas de  $\text{SF}_6$  se fragmentan durante el impacto electrónico produciendo iones que corresponden a sucesivas pérdidas de átomos de fluor (ver el espectro de masa obtenido en la figura 2.27). Mediante

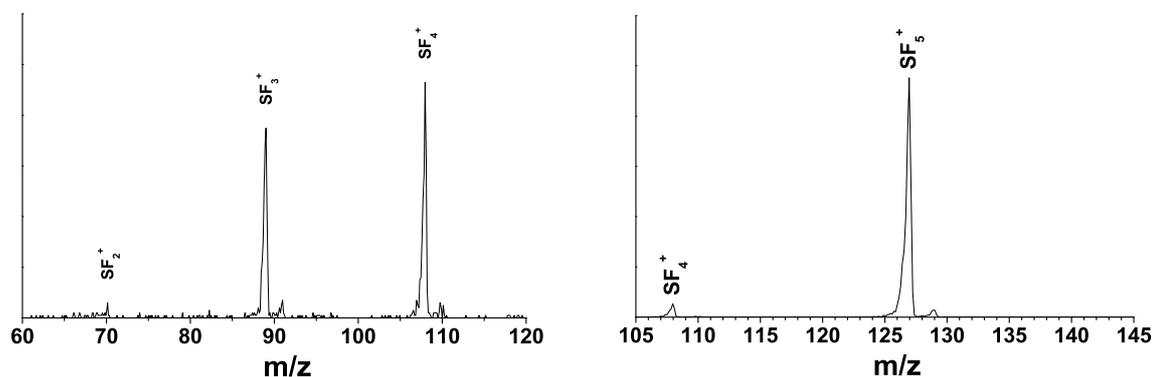


Figura 2.27: Espectro de masa de  $\text{SF}_6$ . El pico correspondiente al ión molecular no se observa. El pico mayoritario corresponde al ion  $\text{SF}_5^+$ ; el resto de las señales corresponden a sucesivas pérdidas de átomos de fluor:  $\text{SF}_4^+$ ,  $\text{SF}_3^+$  y  $\text{SF}_2^+$ .

el uso de las ecuaciones desarrolladas en esta sección, puede emplearse la forma de una señal

de tiempo de vuelo para determinar la posición inicial (en el eje  $z$ ) de los iones en la cámara de extracción. Nos detendremos a analizar la forma del pico correspondiente al fragmento  $\text{SF}_5^+$  que se muestra en el panel superior de la figura 2.28 en una escala ampliada. En el mismo gráfico se muestra que la señal de los agregados de agua exhibe una forma similar. Se observa que la forma de la señal puede descomponerse en dos contribuciones con forma

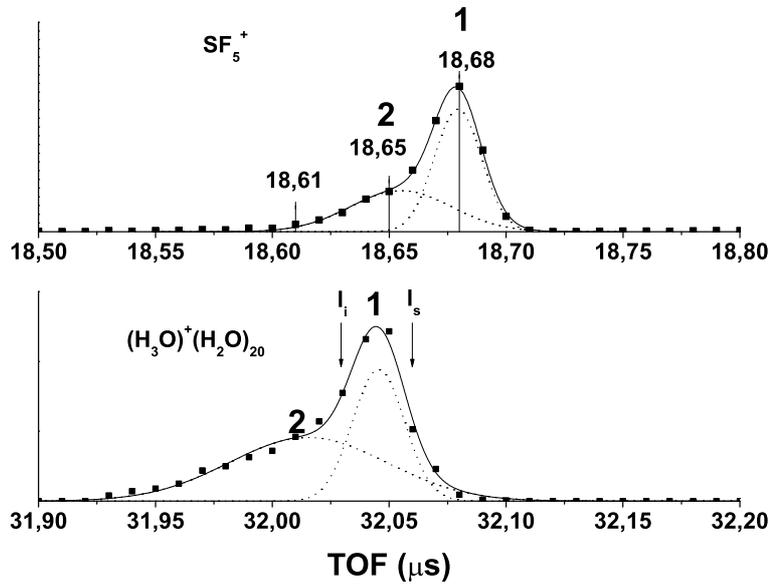


Figura 2.28: Señal de tiempo de vuelo de los iones  $\text{SF}_5^+$  y  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$ . Contribución de iones acelerados en: **a** zona compensada; **b** fuera de ella. Se indica con flechas los límites entre los cuales se efectúa la integración del pico para determinar su intensidad (véase sección 2.5.1).

gaussiana. La de mayor tiempo de vuelo **1** corresponde a los iones que en el momento de ser acelerados se encontraban en la zona compensada espacialmente. Esta zona se ubica a una altura  $z_{\text{max}} = 11$  mm, coincidente con la dirección de propagación del haz,  $z = 0$ . El mayor tiempo de vuelo de esta contribución a la señal se explica en base a la forma de la función  $f$  (ver figura 2.26). Por otro lado, la contribución a la señal de menor tiempo de vuelo **2** corresponde a aquellos iones que fueron acelerados desde fuera de la zona compensada.

El ancho a media altura de la contribución **1** es de 20 ns, por lo que la altura de la zona compensada de nuestro espectrómetro queda limitada a  $\approx \pm 3$  mm por encima y por debajo del plano que contiene al haz molecular.

## 2.6.2. Calibración del espectrómetro de masa

### Ajuste de la resolución

Como parte del proceso de puesta a punto del espectrómetro de masa se realizaron determinaciones de la composición del gas residual de la cámara de vacío. Estos experimentos permiten hacer un ajuste tanto de los voltajes de los electrodos del espectrómetro de masa como también de los electrodos del ionizador (ver detalles del cañón electrónico en la sección 3.4). La correcta elección de los primeros aumenta la resolución del espectrómetro de masa y la de los segundos incrementa la intensidad de iones colectados. A continuación, describiremos el proceso usado para optimizar los voltajes de aceleración del espectrómetro de masa hasta alcanzar la mejor compensación espacial posible.

Inicialmente se aplica en los electrodos una combinación de voltajes que resulta de las simulaciones realizadas empleando el programa de computadora Simion 7<sup>91</sup>. Dicho programa, usado también durante de diseño y la construcción del aparato, permite representar la configuración electrostática y magnetostática del espectrómetro en el espacio tridimensional mediante una serie de puntos equiespaciados. Algunos de estos puntos representan a los electrodos (o a los polos magnéticos) del dispositivo, mientras que otros el espacio entre ellos. Debido a que el número total de puntos está limitado por la memoria de la computadora en la que se realiza la simulación, la separación entre ellos debe establecerse con cuidado, pudiéndose modelar con mayor detalle algunas zonas críticas del espectrómetro.

Una vez establecido el arreglo geométrico, el programa utiliza un algoritmo de elementos finitos que resuelve numéricamente las ecuaciones de Laplace del sistema, obteniéndose el potencial eléctrico en todo punto del espacio. Conocidos los potenciales del arreglo, el programa puede simular la trayectoria de los iones a partir de la resolución de las ecuaciones de la mecánica clásica. En la figura 2.29 se muestra la trayectoria de un grupo de iones, originados en distintas posiciones de la región de extracción, que atraviesan el arreglo electrostático simulado por el programa. A la izquierda, el cambio de dirección abrupto que experimentan los iones coincide con el encendido de los electrodos de extracción en la simulación. A la derecha de la figura se muestra el arribo simultáneo de los iones al detector. La zona de extracción de iones y el detector se encuentran separadas aproximadamente 1 metro de distancia.

Seguidamente se aplican los valores de voltaje obtenidos de la simulación y se efectúa

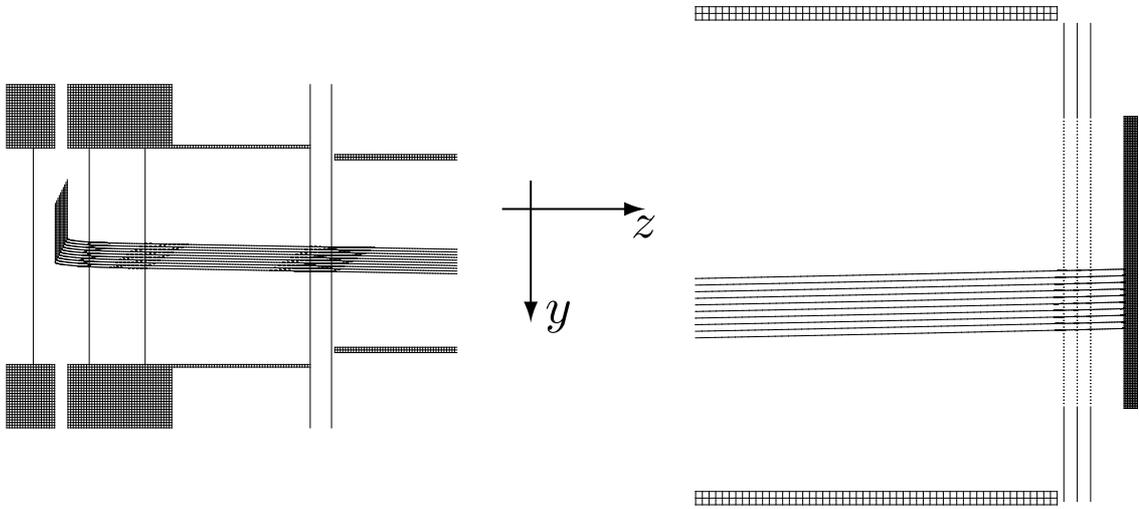


Figura 2.29: Simulación de la trayectoria de los iones en el espectrómetro de masa mediante el programa Simion. Los iones ingresan desde la parte superior de la figura siguiendo trayectorias verticales. Cuando se aplica voltaje sobre los electrodos de extracción, dichas trayectorias cambian bruscamente debido a la fuerza eléctrica en la dirección  $z$  a la que son sometidos los iones. Panel izquierdo: Zona de extracción de iones; panel derecho: detector.

un espectro de masa del gas residual en la cámara (ver figura 2.30). Se utiliza el ancho a mitad de altura de los picos detectados (correspondientes a las especies  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  y  $\text{O}_2^+$ ) para optimizar la combinación de voltajes. El mejor ajuste de voltajes obtenido para los electrodos del espectrómetro de tiempo de vuelo se muestra en la tabla 2.4; dichas condiciones se mantuvieron a lo largo de todas las experiencias. La resolución alcanzada

$V_a$	$V_b$	$V_{\text{detIN}}$
3000 V	2625 V	-2600 V

Cuadro 2.4: Voltajes aplicados a los electrodos del espectrómetro de masa de tiempo de vuelo.

por nuestro espectrómetro de masa puede derivarse del pico correspondiente al agua en el espectro de gas residual, para el cual se midió un ancho a mitad de altura de 22 ns, que corresponde a una resolución  $m/\delta m \approx 180$ .

### Forma de los picos. Intensidad de la señal

En el caso de una compensación espacial ideal, todos los iones que poseen la misma relación masa/carga llegan al detector al mismo tiempo. En este caso, la función que representa

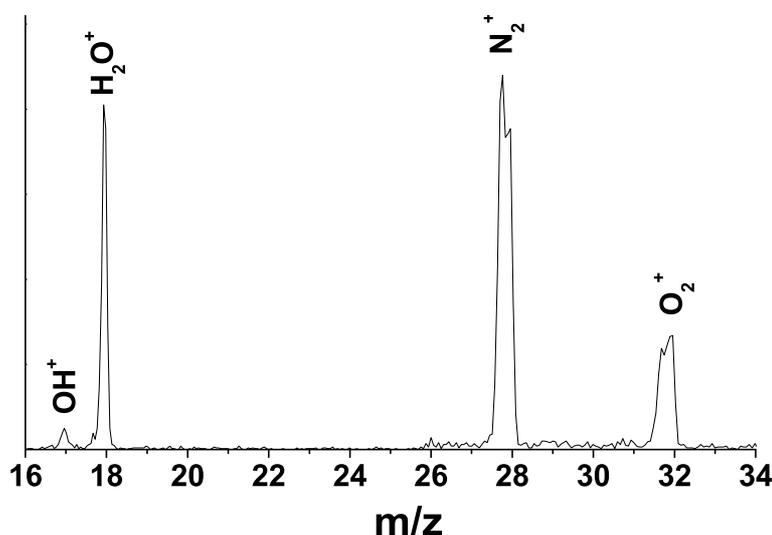


Figura 2.30: Espectro de masa del gas residual en la cámara del espectrómetro de masa. Se observan los picos correspondientes a los iones  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  y  $\text{O}_2^+$ , presentes en el gas residual.

a dicho pico es una función delta de Dirac,  $\delta(t - t_0)$ , donde  $t_0$  corresponde al tiempo de vuelo y la altura del pico es proporcional al número de iones acumulados.

En un caso más realista, no todos los iones arriban al detector simultáneamente, sino que los iones se distribuyen alrededor de un dado  $t_0$  (en general en una forma gaussiana) a lo largo de varios canales temporales<sup>XI</sup>. Un dispositivo electrónico cuenta el número de iones que arriban al detector, para cada canal. De esta manera, un pico en el espectro de masa está representado por un histograma del número de iones colectados por cada canal temporal, dispuestos en forma consecutiva (ver figura 2.31). Tal como se muestra en la figura, los picos presentan formas similares a funciones gaussianas. La distribución que adoptan los picos se ven afectadas por la forma de la función  $f$  de tiempo de vuelo, por lo que no es esperable obtener señales exactamente gaussianas.

Si analizamos la figura 2.31 se ve que la forma de la señal depende del tiempo durante el cual se lleva a cabo la acumulación de iones. Esto se debe a que el número de iones registrados en cada canal temporal debe cumplir ciertos requerimientos estadísticos para que este resulte proporcional a la intensidad. Esto significa que para bajos tiempos de acumulación, el número de iones recolectados en cada canal puede resultar insuficiente, requiriéndose extender el tiempo de adquisición.

<sup>XI</sup>El sistema de conteo de iones de nuestro espectrómetro de masa posee canales de 10 ns.

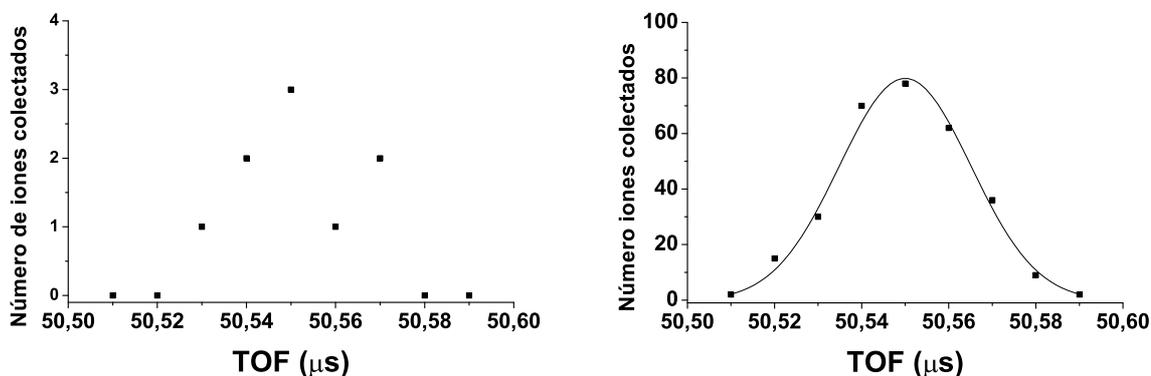


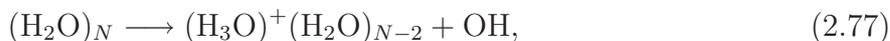
Figura 2.31: Histograma que representa a un pico del espectro de masa (número de iones colectados en de cada canal temporal dispuestos en forma consecutiva). Todos los iones poseen la misma relación  $m/q$ . Tiempo de recolección de iones: panel izquierdo, corto; panel derecho, largo.

### Error en la asignación de la masa. Fragmentación

Dentro de la espectrometría de masa, la ionización por impacto electrónico presenta la enorme desventaja de producir fragmentaciones, es decir, el ion primario se disocia dando lugar a iones secundarios de masa menor. Si esto ocurre, se comete un error por defecto al asignar la masa de la partícula al valor de intensidad medido. Este efecto puede minimizarse empleando láseres pulsados UV, que pueden sintonizarse hasta coincidir con el umbral de ionización de la partícula. Sin embargo, en el caso particular de los agregados acuosos, ambos métodos de ionización conducen necesariamente a algún grado de fragmentación<sup>92,93</sup>, debido a que éstas partículas poseen un elevado potencial de ionización ( $> 12$  eV) y una baja energía de cohesión (uniones de hidrógeno).

Para minimizar los errores introducidos por la fragmentación, se diseñó una cámara de impacto electrónico (ver sección 3.4) que es capaz de emitir altas intensidades de electrones de baja energía. Sin embargo, aún trabajando cerca del umbral de ionización de los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$ , se ha observado<sup>94</sup> que el impacto electrónico genera inicialmente una especie  $\text{H}_2\text{O}^+$  que queda inmersa en una estructura formada por el resto de las moléculas de agua, en un estado de energía no relajado. Muy rápidamente ocurre la reacción de transferencia de un protón:  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}$ , que deja en el sistema alrededor de 1 eV de energía. A continuación, algo más lentamente, la energía de reorganización del solvente aporta 1 eV adicional. Por lo tanto, en los primeros ns, el radical OH se desprende del agregado, con el cual se mantenía unido débilmente, dando lugar a la serie de iones  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_{N-2}$

observadas experimentalmente<sup>95</sup>, según la reacción,



Sin embargo, no todo el excedente de energía de 2 eV es removido en forma de energía cinética por la especie OH. Si se toma en cuenta que la energía de unión de las moléculas de agua en el agregado es del orden de unos 400 meV ( $\approx 2$  uniones de hidrógeno<sup>96</sup>), es esperable que se produzca inevitablemente la evaporación de un pequeño número de ellas. El número de moléculas de agua evaporadas disminuye apreciablemente al incrementarse el tamaño del agregado, debido a que éstos poseen mayor número de grados de libertad internos en donde distribuir la energía. En este trabajo, se trabajó con agregados de más de 40 moléculas de agua para minimizar el error relativo que se comete en la asignación de la masa. Para tener en cuenta el error que introduce la evaporación de monómeros es razonable asignar un error por defecto ( $\sigma_N \approx +2$ ) en todas las medidas del tamaño de los agregados (ver figura 6.1).

## 2.7. Sincronización del experimento

Como se destacó en las secciones anteriores, cada una de las instancias del experimento de haces moleculares debe ocurrir en un tiempo perfectamente determinado. El accionamiento de la fuente pulsada, por dar un ejemplo, debe dispararse con una precisión de 10  $\mu\text{s}$ , y su apertura debe mantenerse por un período de unos cientos de microsegundos. Algunos milisegundos después, con una precisión de 1  $\mu\text{s}$ , debe encenderse el pulso de electrones en el ionizador y, unos microsegundos más tarde y con una precisión de 1  $\mu\text{s}$ , debe aplicarse un pulso cuadrado de tensión sobre los electrodos de extracción de iones del espectrómetro de masa. La sincronización de estos eventos se lleva a cabo utilizando un generador de disparos de tipo TTL, de 4 canales independientes, con 0,2  $\mu\text{s}$  de resolución.

Un esquema de la secuencia de disparos empleada para sincronizar el experimento se muestra en la figura 2.32. Tal como fuera discutido en la página 68, la secuencia de disparos de la figura debe repetirse cada 100 ms, es decir a una frecuencia de 10 Hz. De esta forma se extiende tiempo de conteo de iones y con ello la relación señal/ruido del experimento.

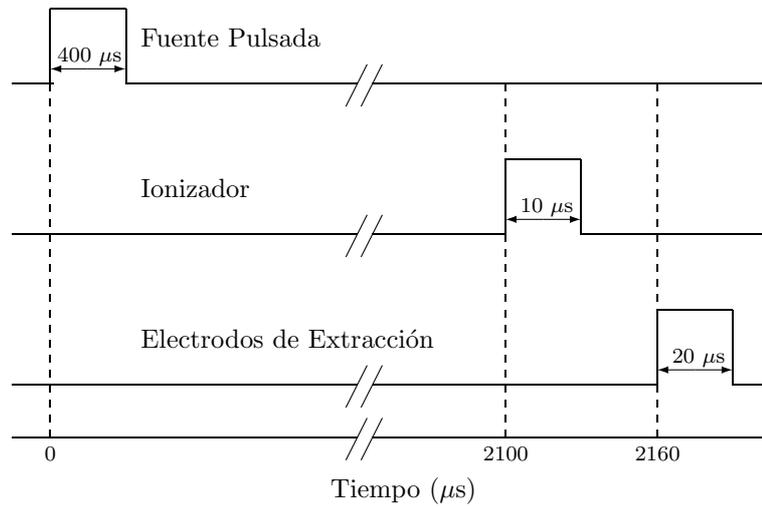


Figura 2.32: Secuencia de disparos empleada para sincronizar el experimento.



## Capítulo 3

### Arreglo experimental

### 3.1. Introducción

En la figura 3.1 se muestra un esquema del equipo de haces moleculares que consta

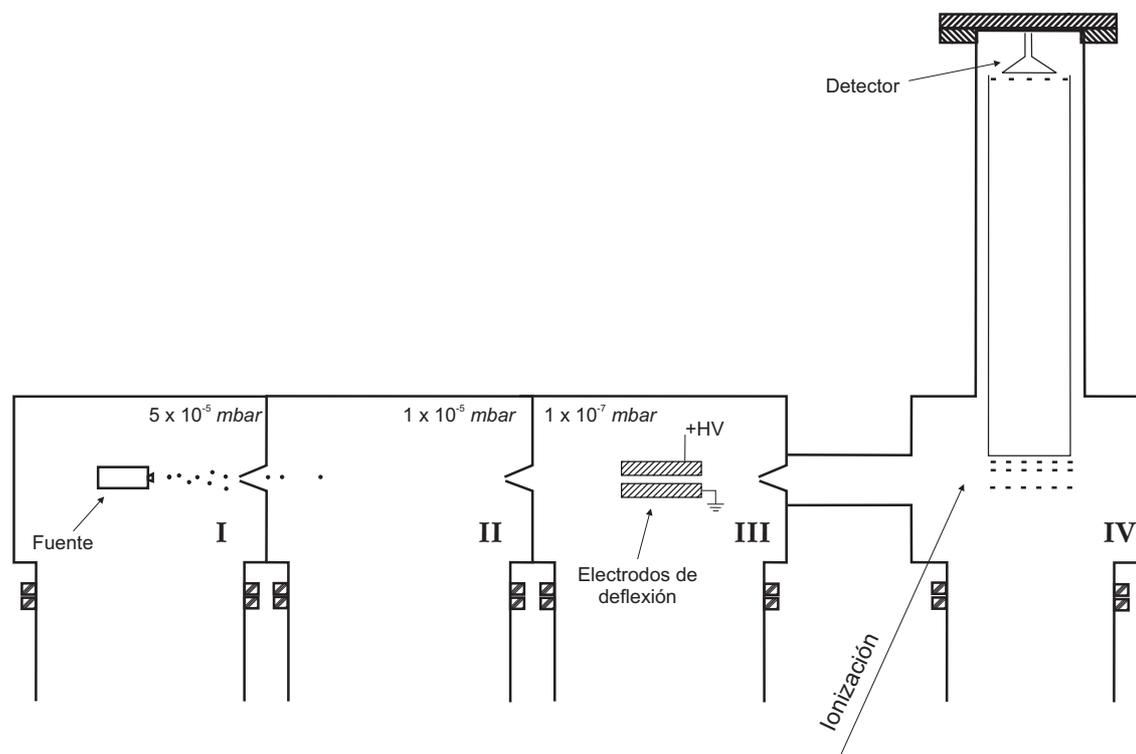


Figura 3.1: Esquema general del equipo de haces moleculares.

esencialmente de cuatro cámaras de alto vacío dispuestas en forma consecutiva. Se aseguran las condiciones del vacío diferencial entre ellas por medio del uso de *skimmers* en la línea de propagación del haz. Con I se indica la cámara donde se aloja la fuente de formación de agregados. En la cámara III se ubican los electrodos de deflexión y en la IV se ubica el espectrómetro de masa.

### 3.2. Fuente de generación de agregados

Durante el desarrollo de este trabajo se diseñaron y construyeron 2 fuentes para generar agregados: una continua y una pulsada. A continuación se describen brevemente las características de ambas versiones de fuente, que constituyen una parte esencial del arreglo experimental empleado.

### 3.2.1. Fuente continua

Un esquema de la fuente se presenta en la figura 3.2. El dispositivo se instala en la primera cámara de expansión (ver esquema general del equipo de haces moleculares en la figura 3.1) empleando la brida de montaje e; lo que está a la derecha de la brida queda en alto vacío, lo que está a la izquierda permanece fuera de la cámara, a presión atmosférica.

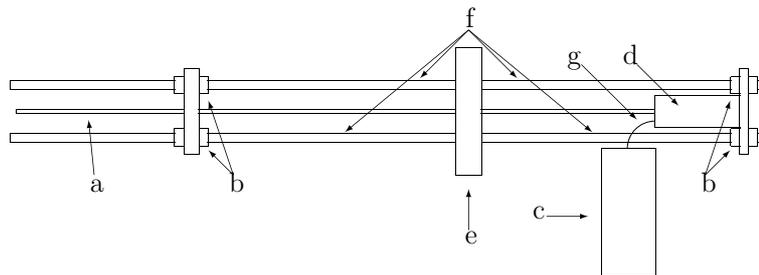


Figura 3.2: Vista lateral de la fuente continua. Entrada del gas de siembra, a; rodamientos axiales, b; reservorio, c; zona de mezclado y tobera, d; brida de montaje, e; guía de desplazamiento, f; conexión entre el reservorio y la tobera, g.

En esta fuente, un recipiente **c** se emplea para almacenar unos pocos gramos de agua líquida. Este puede ser calentado eléctricamente de manera de regular la presión de vapor del agua, y con ello la composición de la mezcla gaseosa con que se genera la expansión (el vapor de agua se mezcla en **d** con el gas de siembra (He) hasta alcanzar la presión total deseada de hasta 5 bar. La expansión supersónica se produce cuando la mezcla gaseosa pasa a través de la tobera y el gas experimenta un violento cambio de presión, desde varios cientos de mbar en **d** hasta aproximadamente  $10^{-4}$  mbar en la primera cámara de vacío. Las toberas empleadas son pequeños discos de acero inoxidable denominados *pinholes* que cuentan con una perforación central de distintos diámetros, del orden de unos pocos  $\mu\text{m}$ , realizada por ablación láser.

Una vez producida la expansión en la primera cámara, sólo se permite que la parte central del haz molecular pase a la segunda cámara de vacío. Esto se logra mediante el empleo de un skimmer (ver figura 3.1. Esta pieza posee una forma cónica y una perforación central con bordes muy agudos. En total, el jet atraviesa varias cámaras de vacío separadas entre sí por skimmers alineados axialmente, que además coliman el haz de manera eficiente. Debe garantizarse una baja presión en las cámaras para que el vuelo de las partículas no se

vea perturbado por colisiones con el gas residual<sup>1</sup> y mantener un régimen de vuelo libre.

A ambos lados de la brida **e** se monta un sistema de desplazamiento **f** que emplea una serie de rodamientos axiales **b**. Este dispositivo permite controlar externamente la distancia de la tobera al primer skimmer, que está fijo a la primera cámara. Un tubo **a** de acero inoxidable AISI 316 pasa por el centro del conjunto de guías a través de la brida y se introduce en la zona de mezclado **d** de la fuente. Por este tubo ingresa el gas de siembra al sistema. El reservorio de agua **c** de acero inoxidable es calentado por medio de resistencias eléctricas (no mostradas en el esquema). Este recipiente se conecta por la parte superior con la zona de mezclado de la fuente a través de **g**.

La parte fundamental de la fuente es la zona de mezclado y la tobera; un detalle de la misma se muestra en la figura 3.3.

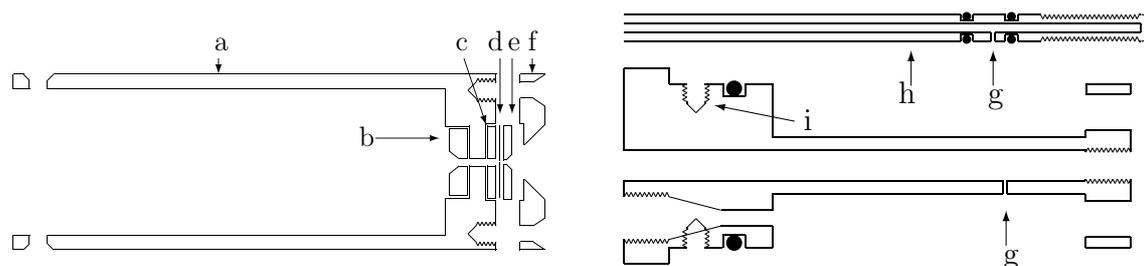


Figura 3.3: Corte transversal de la zona de mezclado y tobera. Cuerpo principal, a; disco de cierre, b; alojamiento y sello del pinhole, c; pinhole, d; placa con perforación cónica de salida, e; tapa, f; ingreso de gas, g; tubo-válvula de gas, h; alojamiento para tornillos de sujeción, i.

Esta parte de la fuente consta de 3 piezas: las dos piezas de mayor tamaño conforman la cavidad donde se produce la mezcla del gas de siembra con el vapor de agua, y la tercera es el tubo de acceso del gas, que también cumple la función de válvula (**h** en la figura 3.3). El cuerpo principal de la fuente **a** posee en su parte externa un disco de PTFE **c** que actúa como sello del pinhole **d**. Finalmente, una placa con una perforación cónica de salida **e** y una tapa **f** mantienen en posición todo el conjunto que conforma la tobera de salida del jet.

El tubo de ingreso de gas **h** penetra dentro del cuerpo principal, pudiéndose controlar la posición del mismo mediante una rosca. En una primera posición, el extremo redondeado del tubo obtura el orificio cónico de un disco de cierre **b** de PTFE, cerrado el acceso a la cámara de vacío. En una segunda posición, el tubo se retrae permitiendo que la mezcla de

<sup>1</sup>El camino libre medio de las partículas debe superar la dimensión de las cámaras de vacío.

vapor de agua y helio se expanda a través del pinhole. En una tercera posición (5 vueltas) ya no se permite el ingreso de He en la zona de mezclado; esta condición se emplea para expandir vapor de agua en ausencia de He.

### Pruebas de funcionamiento

Con el objetivo de conseguir un haz molecular con alta intensidad de agregados de agua, se llevaron a cabo diversas pruebas de funcionamiento con esta fuente modificando las distintas condiciones de expansión: i) distancia entre la fuente y el primer skimmer (de 1 a 50 mm), ii) presión de He (de 1 a 7 bar), iii) presión de vapor del agua (temperatura del reservorio, de 25 °C a 50 °C), iv) temperatura de la zona de la tobera (de 5 °C a 50 °C por encima de la temperatura del reservorio para evitar que se produzca condensación de líquido), v) el diámetro del pinhole (de 10  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ ). La figura 3.4 muestra un espectro de masa típico de los obtenidos en estos experimentos. Para todas las condiciones

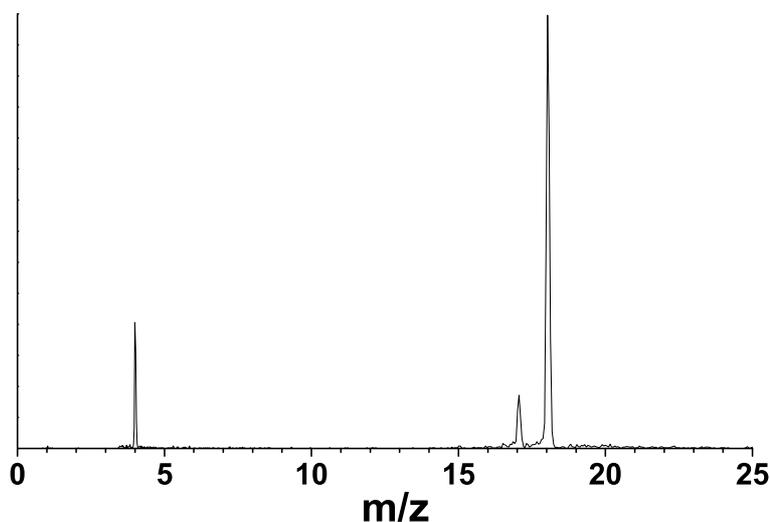


Figura 3.4: Espectro de masa del haz generado con la fuente continua. Las señales corresponden a los iones  $\text{He}^+$ ,  $\text{OH}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}^+$

ensayadas la composición del haz fue similar a la del espectro de la figura. Las señales obtenidas provenían de la ionización de los componentes gaseosos de la mezcla (He y  $\text{H}_2\text{O}$ ), sin observarse en ningún caso la presencia de picos correspondientes al dímero, trímero, o agregados acuosos de mayor tamaño.

Aunque las condiciones de expansión empleadas garantizaban un número suficiente de

colisiones como para producir la agregación de moléculas y aseguraban el enfriamiento necesario de los grados de libertad de las partículas formadas (ver sección 2.2.2, los resultados obtenidos sugieren fuertemente que no se logró evitar la formación de barreras de choque que impidieron la estabilización del haz molecular. Nuestra evidencia indica que el sistema de succión no alcanzó a remover lo suficientemente rápido la densidad local de partículas acumuladas frente a la tobera, por más que la presión estacionaria en la cámara nunca superó los  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar.

Después de los resultados negativos con la fuente continua se decidió diseñar y construir una fuente pulsada con un ciclo de servicio aproximado del 1 %, con esta fuente logró reducir fuertemente la presión residual frente a la tobera antes del pulso de gas, y con ello conseguir la producción de agregados. Esta segunda fuente se describe a continuación.

### 3.2.2. Fuente pulsada

Numerosos diseños de fuentes pulsadas han sido informados en la literatura. Estos dispositivos son esencialmente válvulas de gas, cuyo tiempo de apertura y cierre deben ser rápidos (del orden de  $50 \mu\text{s}$ ). Existen diversos mecanismos de apertura de estas válvulas basados en la aplicación de: i) intensos lazos de corriente<sup>54</sup>, ii) campos magnéticos generados por solenoides<sup>55;56</sup> o iii) altas tensiones sobre elementos piezoeléctricos<sup>97</sup>. La fuente pulsada construida en este trabajo es del segundo tipo, y su operación se controla mediante la corriente aplicada sobre un solenoide.

#### Características

En la figura 3.5 se puede ver un esquema de la válvula desarrollada para este trabajo. De igual forma que la fuente continua, la fuente pulsada se fija a un soporte, y éste a su vez a una brida, que se ubica axialmente en la boca de acceso de la primera cámara de expansión. La fuente está construída casi en su totalidad en acero inoxidable. El cuerpo principal **a** posee en su parte posterior un conector para el ingreso del gas que se desea expandir. Dentro del cuerpo se aloja un pistón de níquel **d** que constituye la parte móvil de sistema y es responsable de la apertura y cierre de la válvula. En la parte exterior del cuerpo se coloca un solenoide **i** construído bobinando 100 vueltas de un alambre de cobre de 0.5 mm de diámetro

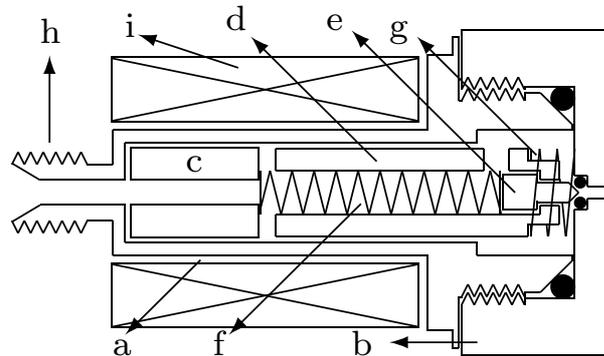


Figura 3.5: Esquema de la fuente pulsada basada en una válvula a solenoide. Cuerpo principal, a; tapa, b; suplemento de níquel, c; pistón de níquel, d; poppet, e; resorte de cierre, f; resorte de apertura, g; conector de entrada de gas, h; solenoide, i.

sobre un carretel de PTFE. El campo magnético que genera el solenoide al circular una corriente produce la fuerza necesaria para retraer el pistón. El suplemento de níquel **c** que se coloca detrás del pistón cumple la función de aumentar la inductancia del solenoide para alcanzar fuerzas magnéticas mayores. El pistón se construyó en níquel debido a que este metal presenta las propiedades ferromagnéticas requeridas y al mismo tiempo es resistente al ataque químico producido por el agua. Como sellos se utilizaron o-rings de vitón.

Esta fuente pulsada se empleó en todos los experimentos con agregados de agua realizados en esta tesis, empleando una presión parcial de agua de 25 mbar y presiones de He de hasta 4 bar. Si bien con este dispositivo se logró obtener una amplia distribución de agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$  de gran intensidad, existen evidencias que indican que las estructuras de choque no fueron eliminadas en su totalidad. La primera de ellas es el hecho que la intensidad del haz era muy dependiente de la distancia de separación entre la fuente y el skimmer<sup>ii</sup>. El segundo indicio es el hecho de nunca haberse podido alcanzar la velocidad terminal del gas de siembra (ver ecuación 2.4 y la sección 5.1.2)<sup>iii</sup> Por otro lado, el empleo de una presión de He menor, que indudablemente contribuye a debilitar las estructuras de choque frente a la tobera, no necesariamente se traduce en un incremento de intensidad de agregados de agua de gran tamaño. Esto se debe a que al disminuirse el número de colisiones con el gas de siembra,

<sup>ii</sup>En las condiciones de óptimo funcionamiento, el orificio de salida de la válvula debía ubicarse a unos 3 mm del primer skimmer.

<sup>iii</sup>La medida de la velocidad del haz molecular arrojó un resultado de 920 m/s, mientras que la velocidad terminal del He a temperatura ambiente es  $v_\infty = 1700$  m/s.

también se dificulta el proceso de formación de agregados.

### Funcionamiento

La circulación de corriente por el solenoide genera un campo magnético que es proporcional a ella. La presencia de un suplemento de níquel colocado detrás del pistón produce un efecto amplificador del campo; esto es necesario para poder vencer la fuerza ejercida por el resorte de cierre  $f$ . La fuerza magnética atrae al pistón, retrayendo una punta denominada poppet  $e$ , lo que permite la expansión del gas a través del orificio de salida. Este orificio de 1 mm de diámetro constituye la tobera del sistema. Cuando la corriente es interrumpida, el resorte de cierre no tiene más oposición, empuja al pistón hacia adelante y el poppet cierra el paso del gas.

Las velocidades de apertura y cierre están limitadas por distintas variables. La de apertura está básicamente controlada por la intensidad de corriente que circula por el solenoide, la que a su vez depende de la tensión aplicada, la resistencia de la bobina y su inductancia. La velocidad de cierre, por otro lado, depende de la constante del resorte  $f$  y de la masa del pistón. Con el objeto de lograr pulsos cortos se emplearon corrientes elevadas, un pistón pequeño y un resorte de constante grande. El requisito de emplear corrientes muy elevadas presenta el inconveniente de que se produce el calentamiento de la bobina, que se agrava por el hecho de la misma opera en una cámara de vacío, donde la pérdida de calor por disipación es muy baja.

### Circuito de control

Para controlar la apertura y el cierre de la fuente pulsada se construyó un circuito como el esquematizado en la figura 3.6. Este circuito permite aplicar al solenoide un pulso rápido de alta corriente, unos pocos microsegundos después de que el disparo de sincronización abra el optoacoplador 6N137, que a su vez está conectado a las bases de sendos transistores de alta ganancia TIP122 conectados en paralelo. El colector de los transistores se conecta a una fuente de 90 V. Cuando la señal de control llega a la base de estos transistores circula una corriente de unos 10 A a través del solenoide, lo que produce la apertura de la válvula.

En paralelo con el solenoide debe introducirse un circuito auxiliar constituido por un diodo y una resistencia en serie, que cumple la función de derivar a tierra la corriente de

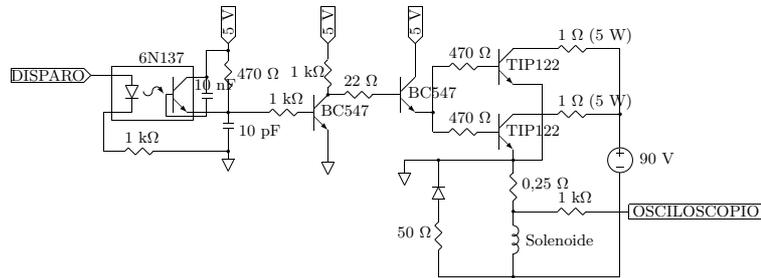


Figura 3.6: Diagrama del circuito de control de la fuente pulsada.

retroceso que se produce cuando se interrumpe abruptamente la tensión en la bobina. Una resistencia de  $0,25 \Omega$  de alta potencia se coloca en serie con el solenoide, a través de la cual puede medirse, con un osciloscopio, una tensión de control que es proporcional a la corriente que circula por el solenoide.

### 3.3. Electrodo de deflexión

Para generar el campo eléctrico de deflexión con las características requeridas por el experimento (ver sección 2.9) se construyeron 2 electrodos de 240 mm de largo, cuyos cortes transversales se muestran en la figura 3.7. Estos electrodos fueron construídos en acero

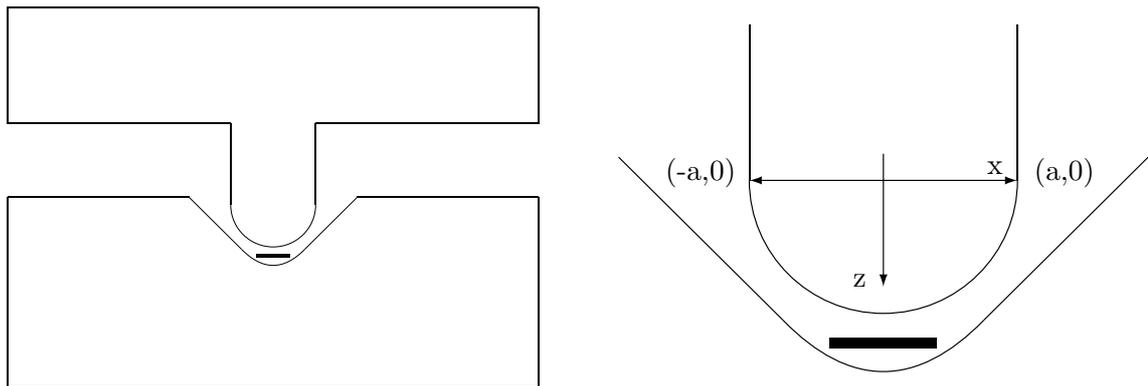


Figura 3.7: Corte transversal de los electrodos de deflexión eléctrica. El rectángulo negro indica la región donde el gradiente del campo eléctrico se mantiene constante dentro de 1%. El haz de partículas pasa por el pequeño espacio que dejan los electrodos.

inoxidable empleando una máquina con control numérico, cuya precisión mecánica asegura que se respetaron las medidas de la pieza dentro de  $\pm 5 \mu$  m. Esto garantiza que puedan

utilizarse las ecuaciones 2.35 y 2.36 para determinar los valores de campo eléctrico y de su gradiente entre los electrodos.

Para minimizar la adsorción partículas en las caras internas de los electrodos y la generación de arcos eléctricos por efecto de la alta tensión aplicada, la superficie fue pulida utilizando polvo de alúmina de  $1 \mu\text{m}$ .

### 3.4. Cámara de impacto electrónico

Con el objeto de efectuar la selección por masa y la detección de partículas, éstas deben ionizarse previamente. Debido a que el potencial de ionización que presentan los agregados de agua es elevado, el método de impacto electrónico puede resultar adecuado si se toman las medidas necesarias como para minimizar la detección de fragmentos iónicos secundarios (ver sección 2.6.2). En el marco de este trabajo se construyó una cámara de impacto electrónico adaptando el diseño original de Collins *et al.*<sup>98</sup> a los requerimientos particulares de nuestra técnica experimental.

La cámara de ionización consta esencialmente de un cañón electrónico que produce un haz electrónico de baja energía (en el rango de 10-20 eV para minimizar la fragmentación de los agregados) que es enfocado en el interior de una zona isopotencial donde se produce la interacción con el haz de partículas. El haz de electrones se extiende en 2 dimensiones para maximizar la interacción con el haz de partículas. En la figura 3.8 se muestra un esquema de las distintas partes que componen la cámara de ionización, las que serán descritas en detalle en la sección siguiente. El ensamble completo de la cámara de ionización se monta

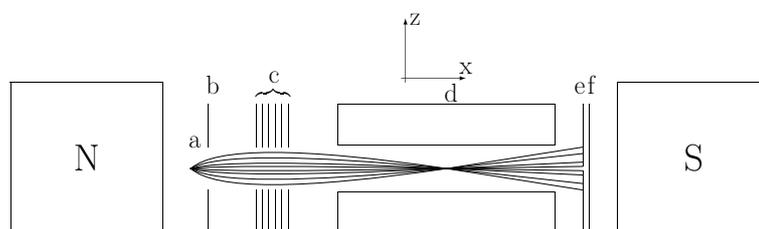


Figura 3.8: Corte transversal de la cámara de impacto electrónico. Cátodo, a; escudo térmico, b; lente Einzel, c; zona isopotencial donde se produce la interacción entre electrones y agregados, d; rendija, e; ánodo, f; polos del campo magnético, N y S.

frente al espectrómetro de masa, sobre un motor de desplazamiento lineal que posee  $0.1 \mu\text{m}$

de precisión y es controlado por una computadora. De esta manera, la región de ionización puede desplazarse con alta precisión a lo largo de la dirección  $z$ , pudiéndose barrer todo el perfil del haz, de acuerdo con los requerimientos que imponen los experimentos de deflexión.

Todo el conjunto de la cámara de ionización debe además ubicarse entre los polos de un potente imán en formada de herradura, que produce un campo magnético de 1000 gauss en la dirección  $x$  en la que viajan los electrones (ver figura 3.8). La presencia de este campo magnético incrementa la eficiencia del proceso de ionización debido a dos motivos: i) la dispersión de electrones producida por la elevada carga espacial es compensada por acción del campo, verificándose que el espesor de la cinta de electrones que impacta contra el ánodo es menor que 1 mm, y ii) la sección eficaz de impacto electrónico aumenta sensiblemente debido a que el campo hace que los electrones describan apretadas trayectorias helicoidales mientras se desplazan en dirección al ánodo.

### 3.4.1. Componentes del cañón electrónico

A continuación se describen brevemente los detalles de cada parte de la cámara de impacto electrónico.

#### Cátodo

Se empleó un cátodo de tungsteno<sup>IV</sup> (**a** en la figura 3.8) con forma de filamento lineal, sometido a un calentamiento directo, empleando para ello una corriente continua de 2.7 A. El haz de electrones, que se genera por emisión termoiónica tiene forma de cinta, debido a la geometría del cátodo. La energía de los electrones se regula ajustando el potencial del cátodo respecto de la zona isopotencial **d**, que es la región de interacción con el haz de partículas y regularmente se mantiene a masa.

#### Escudo térmico

Consiste en una lámina de tungsteno **b** colocada muy próxima al cátodo, que cumple dos funciones: i) actuar como un escudo térmico para evitar el sobrecalentamiento de las demás

---

<sup>IV</sup>No fue posible emplear cátodos con mayor eficiencia de emisión electrónica como los recubiertos por óxidos de metales alcalinotérreos, debido a su fuerte reactividad química con el agua.

piezas del cañón de electrones, y ii) actuar como compuerta electrostática para controlar la emisión de electrones desde el cátodo. El potencial que se aplica entre el cátodo y el escudo térmico, controlado mediante un circuito de sincronización con resolución temporal mejor que  $1 \mu\text{s}$ , posibilita que la emisión de electrones se haga de manera pulsada para mejorar la relación señal/ruido de la colección de iones en el espectrómetro de masa. El escudo térmico posee una ranura rectangular en su parte central que permite el paso del haz de electrones con forma de cinta.

### Lente Einzel

Consiste en tres pares de electrodos de tungsteno **c**, que también poseen una ranura rectangular en su parte central, ubicados a continuación del escudo térmico. El par central de electrodos se conecta a masa, mientras que los electrodos ubicados en los extremos se mantienen a un potencial positivo. Esta configuración de electrodos corresponde a una lente electrostática del tipo *Einzel*, mediante la cual se puede ajustar la posición del foco del haz de electrones de manera tal de ubicarlo en el centro de la zona de interacción **d**. El voltaje aplicado debe modificarse de acuerdo con el valor de energía de los electrones, para evitar que se modifique la posición del foco de la lente.

### Zona isopotencial

Consiste en un electrodo masivo **d** que posee 4 aberturas rectangulares, 2 de ellas sobre el eje  $x$  y las otras 2 sobre el eje  $y$ , que conducen a una zona isopotencial ubicada en el centro del bloque. En esta zona se produce la interacción entre el haz de electrones (eje  $x$ ) y el haz molecular (eje  $y$ ). El corte transversal de la figura sólo permite ver el canal correspondiente al haz de electrones, siendo la orientación del haz molecular perpendicular a la figura. Como resultado de la interacción ocurrida en esta zona isopotencial se produce la ionización de los agregados, que conservan su trayectoria de vuelo hacia el espectrómetro de masa.

### Anodo

La recolección de los electrones emitidos se realiza mediante los ánodos de tungsteno **e** y **f**, ubicados inmediatamente después de la zona de interacción. Una función adicional de

este arreglo de ánodos consiste en emplearlo para determinar la energía cinética media de los electrones, mediante la aplicación de potenciales de frenado sobre el electrodo **f** manteniendo la rendija **e** a masa. Este método consiste en registrar la corriente electrónica que arriba al ánodo **f** en función del potencial de frenado aplicado entre **e** y **f**. La curva de corriente obtenida posee forma sigmoidea, obteniéndose el valor medio y la dispersión de la energía electrónica a partir de la derivada de dicha curva.

### 3.4.2. Ubicación de la cámara de impacto electrónico

Para eliminar del espectro de masa las señales de iones espurios provenientes del gas residual, se configuró el arreglo experimental para que la ionización de partículas se lleve a cabo fuera de la región de extracción de iones del espectrómetro de masa. En la figura 3.9 se muestra la ubicación de la cámara de impacto electrónico en una vista lateral de la zona de extracción de iones del espectrómetro de masa. En nuestro arreglo experimental, la cámara

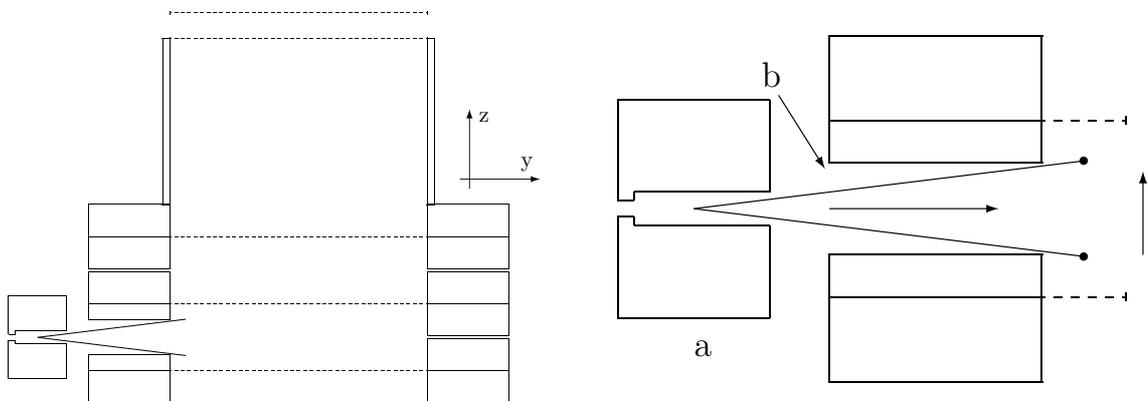


Figura 3.9: Ubicación de la cámara de ionización **a** frente a la boca de acceso **b** a la zona de extracción de iones del espectrómetro de masa (vista completa y detalle). Se indica el ángulo máximo que puede adoptar la trayectoria de los iones formados en el centro de la cámara de impacto electrónico.

de ionización **a** está separada unos 7 mm de la boca de acceso de iones **b**. Esta disposición hace improbable la recolección de iones que emergen de la cámara de impacto electrónico con ángulos mayores que  $15^\circ$ , descartándose así la mayor parte de los iones espurios, que no poseen una dirección de desplazamiento única como es el caso de las partículas del haz molecular.

### 3.4.3. Deformación del perfil de intensidad

Tal como fue mencionado en el capítulo anterior, la medida del momento dipolar se basa en determinar el mínimo de la función  $h(\mu)$  de diferencias cuadráticas definida por la ecuación 2.70. Para los agregados de menor tamaño estudiados ( $N \approx 40$ ), se observaron diferencias significativas entre los perfiles de intensidad experimental y calculado (ver sección 5.1.3), debido a la asimetría que exhiben los perfiles experimentales<sup>V</sup>. El valor relativamente alto de la función  $h(\mu)$  puede atribuirse a la perturbación causada por el campo magnético existente en las cercanías de la cámara de impacto electrónico sobre la trayectoria de los iones.

La magnitud de la interacción entre el campo magnético y las partículas cargadas en movimiento puede calcularse empleando la ecuación de Lorentz,

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (3.1)$$

a partir de la cual puede determinarse de qué manera se altera la trayectoria del ion antes de ser acelerados por los electrodos de extracción. Por ejemplo, la desviación a lo largo del eje  $z$  calculada para el agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{40}$  alcanzaría valores de hasta  $\delta z = \pm 6$  mm respecto de la posición central del haz. Esto provoca que algunas partículas que se encontraban en la parte inferior del haz no puedan ingresar al espectrómetro de masa, tal como se indica en el panel izquierdo de la figura 3.10. Este efecto hace que el perfil de intensidad de los agregados

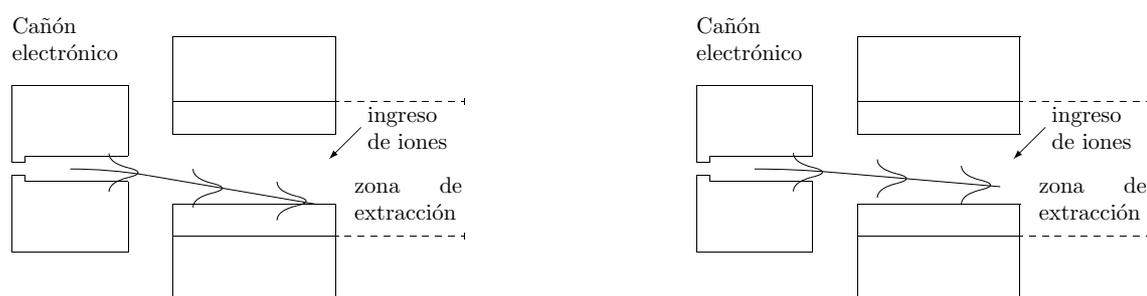


Figura 3.10: Desviación magnética máxima de la trayectoria de los agregados:  $(\text{H}_2\text{O})_{40}$  (izquierda) y  $(\text{H}_2\text{O})_{80}$  (derecha).

más livianos muestre una leve pérdida de intensidad hacia  $z < 0$  (abajo). Por otro lado, el

<sup>V</sup>Los perfiles de intensidad simulados mediante el segundo método descritos en la sección 2.5.2 son claramente simétricos, ya que se obtienen por sucesivas convoluciones de funciones simétricas.

agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{80}$  (ver panel derecho de la figura) se aparta de su trayectoria original menos que  $\delta z = 3$  mm, ingresando normalmente a la zona compensada del espectrómetro de masa y por lo tanto mostrando perfiles más simétricos.

### 3.5. Espectrómetro de masa

Para el desarrollo de este trabajo se construyó un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo en la configuración lineal, desarrollada originalmente por Wiley y McLaren<sup>99</sup>. Un esquema completo del mismo y una breve reseña de su funcionamiento puede encontrarse en la sección 2.6. A continuación haremos una breve descripción de las 3 partes que conforman el espectrómetro de masa utilizado: i) zona de aceleración de iones, ii) zona de vuelo libre y iii) zona de detección de iones (ver figura 3.11).

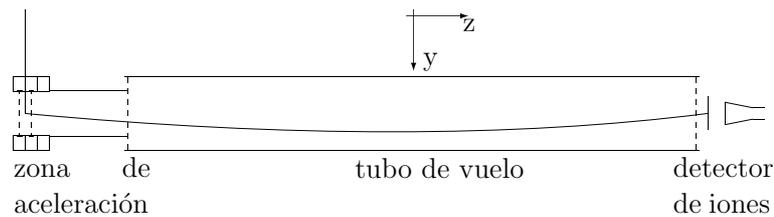


Figura 3.11: Trayectoria de un ion pesado en el espectrómetro de masa en presencia de una tensión de corrección  $\Delta V$ . Se indican la zona de aceleración, el tubo de vuelo y el detector.

#### 3.5.1. Componentes del espectrómetro de masa

##### Zona de aceleración de iones

La figura 3.12 representa el diagrama correspondiente a la zona de aceleración de iones. La zona de aceleración de iones posee una altura global de 120 mm y un diámetro interno de 80 mm. Se encuentra dividida en cuatro regiones, separadas entre sí por medio de grillas de níquel sobre las cuales se aplican los potenciales. En este trabajo las 3 grillas superiores se mantienen a 0 V. Por esta razón, las 2 regiones superiores pueden considerarse como parte del tubo de vuelo libre (ver el próximo apartado). Consecuentemente, la aceleración de iones se lleva a cabo en las 2 primeras etapas, mediante la aplicación de los potenciales  $V_a$  y  $V_b$  sobre las 2 grillas inferiores (ver figura). Los iones ingresan desde la izquierda (eje  $y$ ) provenientes

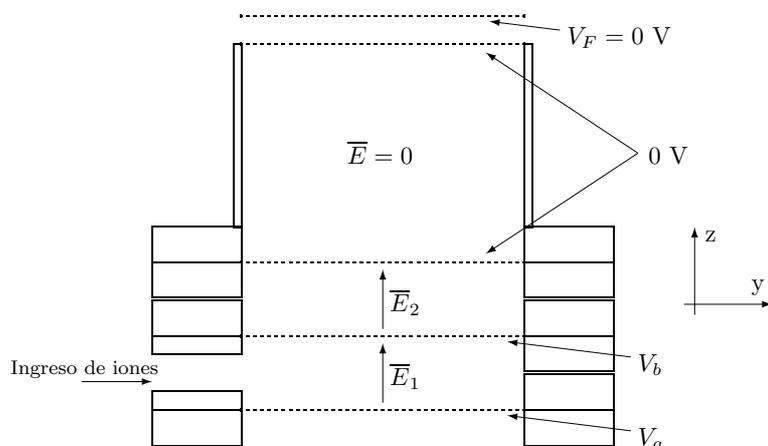


Figura 3.12: Corte lateral de la zona de aceleración de iones. Las líneas de puntos corresponden a las grillas donde se aplican los potenciales:  $V_a$ ,  $V_b$ ,  $0\text{ V}$ ,  $0\text{ V}$  y  $V_F = 0\text{ V}$ , desde abajo hacia arriba. Los iones ingresan desde la izquierda (eje  $y$ ) provenientes de la cámara de impacto electrónico; al aplicarse el potencial cambian violentamente su trayectoria en dirección al detector (eje  $z$ ).

de la cámara de impacto electrónico a través del orificio de entrada ( $\approx 10\text{ mm}$  de diámetro) a la primera región. Luego de un pequeño lapso de tiempo, los iones ya han alcanzado la parte central y el sistema de sincronización aplica simultáneamente los potenciales  $V_a$  y  $V_b$ . La presencia del campo  $\vec{E}_1$  cambia violentamente la trayectoria de los iones en dirección al detector (eje  $z$ ). Cuando éstos ingresan a la segunda región vuelven a acelerarse por acción del campo  $\vec{E}_2$ . Como fue discutido anteriormente en la sección 2.6.1, el espectrómetro debe contar con al menos 2 etapas de aceleración para alcanzar una buena resolución en masa.

La resolución en masa del espectrómetro es fuertemente dependiente de la forma temporal del pulso de voltaje aplicado sobre las grillas, siendo un pulso de forma cuadrada la condición ideal. Esto se logra conectando las fuentes de alto voltaje a través de interruptores rápidos de alto voltaje del tipo “push-pull”, que poseen un flanco temporal de subida y de bajada inferior a  $10\text{ ns}$ . Las grillas que limitan las distintas regiones de la zona de aceleración de iones consisten en plantillas de níquel de  $10\ \mu\text{m}$  de espesor, que han sido electrograbadas por un haz de electrones, y poseen una transmitancia de  $90\%$ .

### Zona de vuelo libre

Esta zona, también denominada tubo de vuelo, es esencialmente un tubo de gran longitud (aproximadamente  $1\text{ m}$ ) que comunica la zona de aceleración con la zona de detección de

iones. El tubo de vuelo puede considerarse como una caja de Faraday cilíndrica, ya que sus extremos se encuentran cubiertos por sendas grillas electrograbadas conectadas a masa.

Los iones provenientes de la zona de aceleración ingresan, provistos de cierta velocidad  $v_z$ , en esta zona libre de campos eléctricos. Como las condiciones de aceleración son iguales para todos los iones,  $v_z$  depende exclusivamente de su relación carga/masa. Cuanto mayor sea la masa de un ion de carga  $+1$ , menor será la velocidad  $v_z$  con que éste atravesará el tubo, y mayor será su tiempo de vuelo hasta alcanzar el detector. La velocidad de los iones en el tubo de vuelo no solamente posee el componente  $v_z$  vinculado a la aceleración electrostática; éstos conservan además el componente  $v_y$ , de menor magnitud, en la dirección de propagación del haz. En algunos casos, especialmente para iones pesados, el desplazamiento según  $y$  debe ser contrarrestado para que los iones no se alejen del centro del tubo de vuelo y puedan ser detectados. Con el objeto de reducir la velocidad  $v_y$ , el tubo de vuelo está provisto de un arreglo de electrodos que se extienden a lo largo de todo el tubo. La figura 3.13 muestra la vista superior del tubo de vuelo. El arreglo de electrodos consta de 2 placas rectangulares de

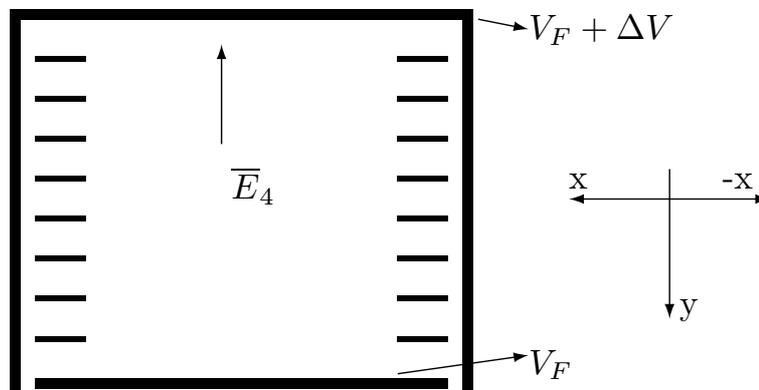


Figura 3.13: Vista superior de los electrodos en el tubo de vuelo. Al aplicarse una tensión  $\Delta V$  sobre el sistema de electrodos, el movimiento de los iones en el sentido de propagación del haz  $y$  se frena y cambia de sentido.  $V_F = 0$  en este trabajo.

acero inoxidable (1000 mm de largo, 100 mm de ancho y 1 mm de espesor) separadas entre sí por una distancia de 90 mm. Entre estas dos placas se disponen 8 pares de electrodos equidistantes con forma de tira (1000 mm de largo, 10 mm de ancho y 1 mm de espesor), de manera de dejar libre la zona central del tubo (ver figura 3.13). La placa inferior de la figura se conecta eléctricamente a masa ( $V_F = 0$ ), mientras que la placa del extremo opuesto se conecta a un potencial  $\Delta V < 0$ . Esto establece un campo eléctrico  $\mathbf{E}_4$  en la dirección

( $-y$ ) que permite corregir la trayectoria de los iones. El empleo de electrodos intermedios mejora la homogeneidad del campo  $\mathbf{E}_4$ . Todo el arreglo se conecta en cascada por medio de 9 resistencias de  $10.2 \text{ k}\Omega$ .

En la figura 3.11 puede observarse la trayectoria probable de un ion pesado en el espectrómetro de masa en presencia de una tensión de corrección  $\Delta V$ , que redirige a las partículas pesadas para que impacten en el detector.

### Zona de detección de iones

Al salir del tubo de vuelo, los iones son acelerados nuevamente hasta alcanzar el detector. En la figura 3.14 se muestra un corte transversal de la zona de detección de iones que fue construida en el marco de este trabajo.

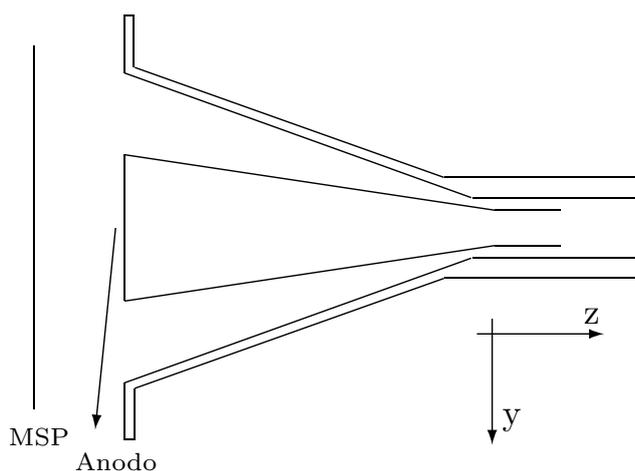


Figura 3.14: Corte transversal del detector de iones. Se indican la placa de microesferas MSP y el ánodo colector de electrones.

El componente principal del detector de iones consiste en una placa de microesferas MSP. Este elemento consiste en un disco muy delgado de material aislante, en cuyo interior posee una alta densidad de cavidades esféricas microscópicas, muy próximas entre sí. Las 2 caras de la placa se encuentran metalizadas, lo que permite aplicar entre ellas una diferencia de tensión de  $\approx 2,5 \text{ kV}$ . Normalmente, los iones son acelerados hacia una de las caras de la placa, cuyo potencial  $V_{\text{det}}$  es elevado y negativo. En nuestro caso,  $V_{\text{det}} = -2,6 \text{ kV}$  y la cara opuesta de la placa se mantiene a una tensión de  $-100 \text{ V}$ . La cara de menor tensión de la placa se dispone muy cerca de un ánodo metálico (ver figura 3.14), que se conecta al sistema de detección a través de una resistencia de  $50 \Omega$ . La colisión de partículas de alta energía

contra la superficie interna de las microesferas del elemento MSP provoca la emisión de algunos electrones. Debido al intenso campo eléctrico presente entre las caras de la placa, los electrones se desplazan en dirección hacia el ánodo colector por el interior de la MSP. En su camino, éstos chocan contra la superficie de otras microesferas, emitiéndose mayor número de electrones, los que a su vez repetirán el proceso antes mencionado. Como resultado final, una enorme cantidad de electrones abandonan la placa MSP ( $\approx 10^7$  electrones por cada ion) y son colectados por el ánodo. Este último proceso es muy eficiente debido a la existencia de una diferencia de potencial de 100 V entre la placa MSP y el ánodo.

El pulso electrónico colectado por el ánodo produce una señal de  $\approx -2$  mV sobre una resistencia de  $50 \Omega$ , de menos de 1 ns de duración. La amplitud de esta señal es incrementada en un factor 10 por un amplificador rápido de 200 MHz de ancho banda y  $50 \Omega$  de impedancia. La salida del amplificador se conecta a un sistema electrónico que registra la aparición de cada evento de detección al tiempo de vuelo correspondiente (medido desde el comienzo de la aceleración de iones). La información que resulta del conteo de eventos en función del tiempo de vuelo se graba acumulativamente en una memoria rápida. Todo el proceso se repite con una frecuencia de 10 Hz (ver sección 2.7) hasta alcanzar la relación señal/ruido deseada. Finalmente, el espectro de masa se confecciona a partir de la información acumulada en la computadora.



# Capítulo 4

## Simulación computacional

## 4.1. Introducción

Los primeros experimentos de dinámica molecular fueron realizados por Alder y Wainright en 1957<sup>100</sup>. Este tipo de experimentos, junto con los comúnmente conocidos como de Monte Carlo, constituyen las técnicas más frecuentemente utilizadas para realizar simulaciones computacionales de sistemas moleculares. En particular los métodos de Dinámica Molecular permiten acceder no sólo a estimaciones de propiedades termodinámicas de equilibrio (energías potenciales, correlaciones espaciales en líquidos, momentos dipolares, etc.) sino que también pueden calcularse propiedades dinámicas tales como viscosidad, difusión, etc.

En un experimento de simulación de dinámica molecular clásica, el estado microscópico del sistema de  $N$  partículas queda especificado mediante  $6N$  coordenadas representadas por las de las posiciones y de los momentos de las mismas. Bajo estas circunstancias, el Hamiltoniano  $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  del sistema puede escribirse como,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathcal{K}(\mathbf{p}) + \mathcal{V}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

con,

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \quad (4.2)$$

En las ecuaciones anteriores,  $\mathbf{r}$  representa las posiciones de las partículas,  $\mathbf{p}$  sus momentos y  $m$  sus respectivas masas. La energía cinética está representada por el término  $\mathcal{K}(\mathbf{p})$ , que depende solamente de los momentos mientras que el término de energía potencial  $\mathcal{V}(\mathbf{r})$  es función de las posiciones. Este último contiene la información sobre las interacciones de las partículas.

Efectuar una simulación de dinámica molecular requiere integrar en forma iterativa las ecuaciones de movimiento de Newton. Las fuerzas a la que están sometidas las partículas se calculan a partir del gradiente de energía potencial,

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i = -\nabla_i \mathcal{V}(\mathbf{r}). \quad (4.3)$$

La integración de estas ecuaciones se lleva a cabo en forma numérica, mediante la discretización de la variable tiempo. Entre las diversas formas de integrar numéricamente estas ecuaciones, el algoritmo de Verlet<sup>101</sup> es quizás el más utilizado, y es el que empleamos en

nuestras simulaciones. Para su implementación, este algoritmo requiere conocer los valores de las posiciones y de las aceleraciones a un tiempo  $t$ , como así también de las posiciones a un tiempo  $(t - \delta t)$ .

## 4.2. Sistemas modelo empleados

En esta sección se describen brevemente los sistemas modelo empleados para efectuar las simulaciones de dinámica molecular de agregados de agua  $(\text{H}_2\text{O})_N$ ,  $N < 100$ , en condiciones cercanas a las experimentales, como así también de agregados  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ . Como veremos, la incorporación de un par iónico  $\text{K}^+\text{I}^-$  a los agregados de agua promueve importantes cambios estructurales y de polaridad en los agregados.

### 4.2.1. Modelo de agua TIP4P

Como se dijo en la sección anterior, una simulación de dinámica molecular requiere conocer los potenciales de interacción entre las partículas. Para la molécula del agua numerosos modelos han sido desarrollados para predecir adecuadamente las propiedades termodinámicas tanto de agua en fases condensadas macroscópicas, como también formando parte de agregados acuosos. La molécula modelo de agua consta de un número de sitios (normalmente intermedio entre 3 y 5 dependiendo del modelo) que interactúan mediante fuerzas coulómbicas y/o de tipo Lennard-Jones. La eficacia de un modelo en particular está principalmente supeditada a su capacidad de reproducir la estructura tetraédrica local de la fase líquida, establecida por las uniones de hidrógeno.

El modelo aquí utilizado es el denominado Potencial Transferible Intermolecular de 4 Puntos (TIP4P, acrónimo de su nombre en inglés)<sup>102;103</sup>. Este modelo posee tres sitios coincidentes con las posiciones atómicas y un cuarto sitio auxiliar M ubicado sobre la bisectriz del ángulo  $\theta$  H-O-H, a una distancia  $d_2$  del átomo de oxígeno, tal como se indica en la figura 4.1. Las 2 distancias  $d_1$  entre los átomos O-H y el ángulo  $\theta$  H-O-H son mantenidos en valores fijos por medio del uso del algoritmo SHAKE<sup>104</sup>. Las interacciones entre las moléculas de agua poseen dos contribuciones. La primera de ellas consiste en un potencial

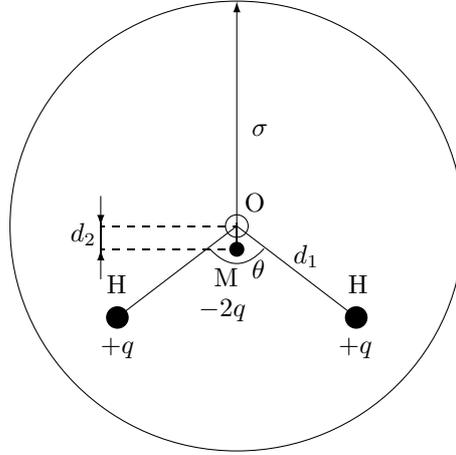


Figura 4.1: Modelo de agua TIP4P. Sitio correspondiente al átomo de oxígeno, círculo vacío; sitios con carga  $+q$  sobre los átomos de hidrógeno, círculos llenos; cuarto sitio con carga  $-2q$ , indicado con M. Esfera de Lennard-Jones de radio  $\sigma$ , centrada en el sitio correspondiente al átomo de oxígeno.

del tipo Lennard-Jones, centrado en el átomo de oxígeno, del tipo,

$$V_{L-J} = 4\epsilon_O \left[ \left( \frac{\sigma_O}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_O}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.4)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia de separación entre los átomos de oxígeno de moléculas de agua  $i$  y  $j$  y,  $\sigma_O$  y  $\epsilon_O$  corresponde a la distancia de mínima energía y a la energía en el fondo del pozo, respectivamente.

La segunda contribución a la interacción intermolecular incluye términos de interacción coulombica del tipo,

$$V_c = c \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (4.5)$$

donde  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas asignadas a los sitios  $i$  y  $j$  y,  $r_{ij}$  es la distancia de separación entre los sitios. El modelo posee 2 cargas parciales  $+q$  ubicadas sobre los átomos de hidrógeno y una carga negativa  $-2q$  sobre el cuarto sitio M (ver figura 4.1). Los valores de la carga y de los parámetros de Lennard-Jones del modelo TIP4P se encuentran en la tabla 4.1.

La figura 4.2 muestra las curvas para distintas contribuciones a la energía potencial en función de la distancia entre sitios. El potencial total es la suma de todas las contribuciones entre sitios,

$$V_{\text{TIP4P}}(\mathbf{r}) = V_{LJ}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}). \quad (4.6)$$

Parámetro	Valor
$\epsilon_O$ (kJ/mol)	0.6479
$\sigma_O$ (Å)	3.1540
$d_1$ (Å)	0.9572
$d_2$ (Å)	0.1500
$\theta$ (grados)	104.52
$+q$	0.52
$-2q$	-1.04

Cuadro 4.1: Parámetros de Lennard-Jones del modelo TIP4P.

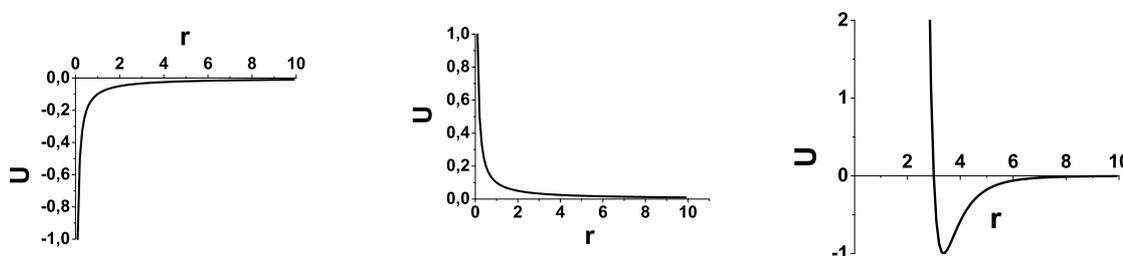


Figura 4.2: Contribuciones a la energía potencial del modelo TIP4P. Izquierda, potencial coulombico atractivo; centro, potencial coulombico repulsivo; derecha, potencial de Lennard-Jones.

Esta molécula modelo de agua presenta un momento dipolar  $\mu = 2,18$  D, algo menor que el correspondiente al valor experimental para agua en fase líquida (2.5 D).

#### 4.2.2. Modelo para el par iónico $K^+I^-$

Los iones  $K^+$  y  $I^-$  fueron representados como cargas puntuales, incorporándose un potencial de Lennard-Jones centrado sobre cada ion. Los parámetros correspondientes a los potenciales utilizados para estos iones se presentan en la tabla 4.2

Parámetro	$I^-$	$K^+$
$\epsilon$ (kJ/mol)	0.4184	0.4184
$\sigma$ (Å)	5.1680	3.3320
$q$	-1.000	+1.000

Cuadro 4.2: Parámetros de interacción de los iones  $K^+$  y  $I^-$ . Los datos fueron extraídos de la referencia<sup>105</sup>.

### 4.3. Simulaciones

Las simulaciones de dinámica molecular fueron realizadas empleando un programa de cálculo existente<sup>106</sup>, e incluyeron dos etapas: a la primera de ellas la llamaremos “termalización” y a la segunda “corrida”.

La etapa de termalización requiere una configuración inicial que, en nuestro caso, fue generada utilizando el programa HyperChem<sup>107</sup>. Resulta habitual que al dejar evolucionar el sistema desde esta configuración inicial, la temperatura del sistema aumente lo suficiente como para provocar la desestabilización estructural del agregado. Es por ello que en esta etapa, las velocidades de todas las partículas fueron re-escaladas (modificando su dirección y su magnitud) cada 100 pasos de simulación. Esta reasignación debe cumplir con la restricción impuesta por la ecuación,

$$\frac{1}{2}m_i v_i^2 = \frac{3}{2}kT, \quad (4.7)$$

donde  $m_i$  y  $v_i$  son la masa y la velocidad de la  $i$ -ésima partícula,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura a la cual se desea llevar a cabo la simulación. El proceso de termalización del sistema se mantuvo por un lapso del orden de 300 ps para todos los tamaños de agregado.

Las corridas de dinámica molecular se iniciaron a partir de las configuraciones finales de los experimentos de termalización. Estas configuraciones han relajado lo suficiente como para que sea muy improbable que el sistema se desensamble. Esta segunda etapa incluyeron típicamente  $5 \times 10^6$  pasos de simulación, separados entre sí por un intervalo  $\delta t$  de 1 fs. En este caso, las velocidades de las moléculas no son re-escaladas, por lo que el sistema evoluciona naturalmente siguiendo las ecuaciones de Newton. Debido a que no se aplican fuerzas y/o torques externos al sistema, el mismo conserva su energía a lo largo de la corrida (corrida microcanónica).

Cada 400 pasos de simulación, las posiciones y las cargas de todos los átomos que componen el agregado son acumuladas en un archivo para su posterior procesamiento y cálculo de las propiedades de interés del sistema. La duración de las corridas fue normalmente del orden de 5 ns; algunas corridas se prolongaron hasta 20 ns con el objeto de verificar que los valores promedio de las propiedades de interés hayan convergido.

### Determinación de la temperatura de $(\text{H}_2\text{O})_N$

Como se mencionó en la sección 4.3, las corridas de dinámica molecular fueron realizadas manteniendo la energía constante, lo que provoca que la temperatura del agregado fluctúe debido al intercambio que existe entre la energía potencial y cinética. En estas simulaciones no se aplican fuerzas ni torques externos sobre el agregado. Los únicos modos considerados para evaluar la energía cinética son los internos de translación y rotación individuales de las moléculas que componen el agregado. Cabe recordar que el modelo utilizado para representar a la molécula de agua (sección 4.2.1) no permite que se modifique la distancia de enlace O-H ni el ángulo H-O-H, por lo que en estas simulaciones la vibración molecular no contribuye a la energía cinética. En este contexto, la temperatura del sistema se define como,

$$T = \frac{1}{G_f k} \sum_i m_i v_i^2, \quad (4.8)$$

donde  $G_f$  es el número de grados de libertad del sistema (en nuestro caso  $6N - 6$ ) y la suma se extiende a todos los átomos que componen el agregado de  $N$  moléculas.

## 4.4. Propiedades calculadas

### 4.4.1. Momento dipolar de agregados $(\text{H}_2\text{O})_N$

El cálculo del momento dipolar de los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$  se lleva a cabo utilizando la información acumulada de las posiciones y las cargas de los todos los átomos que componen el sistema. Para ello se utiliza la siguiente ecuación:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{s=1}^n \mathbf{r}_s q_s, \quad (4.9)$$

donde  $q_s$  es la carga del  $s$ -ésimo sitio (átomo de hidrógeno con carga positiva o el sitio M con carga negativa) y  $\mathbf{r}_s$  la coordenada del sitio  $s$ -ésimo. Los componentes de este vector proyectados sobre un sistema de ejes cartesianos arbitrario pueden a su vez calcularse

utilizando,

$$\begin{aligned}\mu_x &= \sum_{s=1}^n x_s q_s \\ \mu_y &= \sum_{s=1}^n y_s q_s \\ \mu_z &= \sum_{s=1}^n z_s q_s,\end{aligned}\tag{4.10}$$

y finalmente, el módulo de este vector se calcula como,

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}.\tag{4.11}$$

#### 4.4.2. Momento dipolar de agregados $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$

Para el caso de agregados del tipo  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$  resulta conveniente, además de calcular el momento dipolar total descrito por la ecuación 4.9, conocer la contribución individual que sobre esa magnitud aportan: por un lado el par iónico, y el conjunto de moléculas de agua por otro. De esta forma, definimos y calculamos dichas contribuciones como,

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{KI}} = \mu_{x,\text{KI}} \hat{i} + \mu_{y,\text{KI}} \hat{j} + \mu_{z,\text{KI}} \hat{k}.\tag{4.12}$$

donde por ejemplo,

$$\mu_{x,\text{KI}} = x_{\text{K}} q_{\text{K}} + x_{\text{I}} q_{\text{I}}.\tag{4.13}$$

y por otro lado, la contribución al momento dipolar del solvente está dada por,

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{sv}} = \sum_{s=1}^n \mathbf{r}_s q_s,\tag{4.14}$$

donde la suma se efectúa sobre todos los sitios cargados de las moléculas del modelo de agua.

A diferencia de lo que ocurre con los agregados de agua pura, en estos agregados mixtos el eje interiónico establece una coordenada interna sobre la cual pueden calcularse proyecciones del momento dipolar total  $\boldsymbol{\mu}$  (o del solvente  $\boldsymbol{\mu}_{\text{sv}}$ ). Las expresiones para estas proyecciones pueden obtenerse si se conocen los ángulos formados por la orientación de  $\boldsymbol{\mu}$  (o  $\boldsymbol{\mu}_{\text{sv}}$ ) respecto de la de  $\boldsymbol{\mu}_{\text{KI}}$ . Los ángulos  $\alpha_{\text{tot-KI}}$  y  $\alpha_{\text{sv-KI}}$  pueden escribirse como,

$$\cos \alpha_{\text{tot-KI}} = \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\text{KI}}}{|\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\text{KI}}|}\tag{4.15}$$

$$\cos \alpha_{\text{sv-KI}} = \frac{\boldsymbol{\mu}_{\text{sv}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\text{KI}}}{|\boldsymbol{\mu}_{\text{sv}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\text{KI}}|},\tag{4.16}$$

y a partir de ello se pueden definir las contribuciones perpendicular y paralela a la coordenada definida por el par iónico según,

$$\begin{aligned}\mu_{\parallel} &= \mu \cos(\alpha_{\text{tot-KI}}) & \mu_{\text{sv}\parallel} &= \mu_{\text{sv}} \cos(\alpha_{\text{sv-KI}}) \\ \mu_{\perp} &= \mu \sin(\alpha_{\text{tot-KI}}) & \mu_{\text{sv}\perp} &= \mu_{\text{sv}} \sin(\alpha_{\text{sv-KI}}).\end{aligned}$$

#### 4.4.3. Momento de inercia de agregados (H<sub>2</sub>O)<sub>N</sub>

La dinámica molecular brinda la posibilidad de calcular la variación de ciertos parámetros estructurales del nanoagregado durante la simulación; esto puede hacerse debido a que se conocen las posiciones instantáneas de todos los átomos. Uno de los parámetros estructurales estudiados en el curso de la dinámica fue el conjunto de los momentos principales de inercia de los agregados (H<sub>2</sub>O)<sub>N</sub>. Además de brindar información estructural, la elección de este parámetro obedeció al hecho de que puede ser utilizado para determinar funciones de rotación  $f^{\text{rot}}$  de acuerdo con el método discutido en la página 53.

Para calcular los momentos de inercia conviene considerar un sistema centrado en el centro de masa del agregado. Las coordenadas del centro de masa se calculan como,

$$\mathbf{R}_{\text{CM}} = \frac{\sum_i^{3N} \mathbf{r}_i m_i}{\sum_i^{3N} m_i}, \quad (4.17)$$

donde la suma se extiende sobre todos los átomos del agregado. Una vez determinada la posición del centro de masa, el cambio de coordenadas mencionado se realiza según,

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\text{CM}}. \quad (4.18)$$

A continuación se considera el tensor de inercia del sistema,

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} = \begin{vmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{vmatrix}, \quad (4.19)$$

donde de los 9 componentes del tensor de inercia, solamente 6 son independientes ya que el tensor es simétrico. Los componentes independientes se calculan a partir de las coordenadas

empleando las relaciones,

$$\begin{aligned}
 I_{xx} &= \sum_i^{3N} m_i (r_i - x'_i)^2 \\
 I_{yy} &= \sum_i^{3N} m_i (r_i - y'_i)^2 \\
 I_{zz} &= \sum_i^{3N} m_i (r_i - z'_i)^2 \\
 I_{xy} &= \sum_i^{3N} -m_i x'_i y'_i \\
 I_{xz} &= \sum_i^{3N} -m_i x'_i z'_i \\
 I_{yz} &= \sum_i^{3N} -m_i y'_i z'_i
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

donde,

$$r_i = \sqrt{x_i'^2 + y_i'^2 + z_i'^2}. \tag{4.21}$$

Finalmente, los momentos principales de inercia  $I_1$ ,  $I_2$  y  $I_3$  de los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$  se calculan obteniendo las raíces del polinomio característico del tensor de inercia. Este polinomio es de tercer grado, por lo que para su resolución se utilizó el método de Tartaglia. Como se mencionará en la sección 5.2.1, los momentos principales de inercia de los agregados pueden usarse como indicadores de la forma geométrica que presenta el nanosistema, consideración que resulta importante para establecer la fracción de moléculas que pertenecen a la superficie.

#### 4.4.4. Número de uniones de hidrógeno

Para definir cuando 2 moléculas de agua participan en una unión de hidrógeno se adopta el criterio geométrico que se describe en la referencia<sup>108</sup> y que fija valores umbrales para la distancia entre los dos átomos de oxígeno ( $R_{\text{OO}} \leq 3,0 \text{ \AA}$ ) y para el ángulo O-H-O ( $\alpha \leq 30^\circ$ ). El significado de estos parámetros están especificados en la figura 4.3. Este criterio se empleó para conocer el número total de uniones de hidrógeno  $n_H$  en el agregado, a lo largo de la simulación. El número de uniones  $n_H$  es un indicador de la fracción de moléculas en

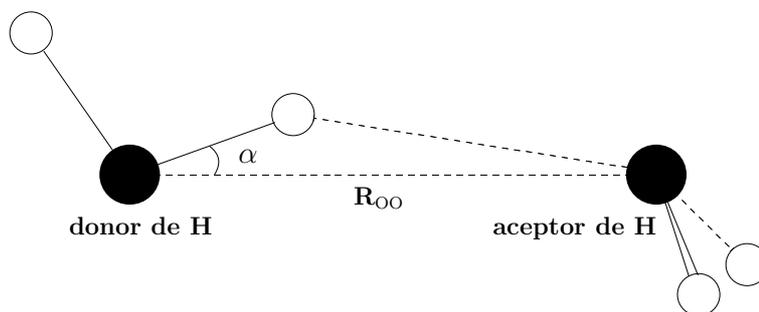


Figura 4.3: Criterio usado para definir una unión de hidrógeno.

la superficie<sup>1</sup> (ver sección 6.1.4) y eventualmente puede señalar cuando ha ocurrido algún cambio estructural de importancia que pudiera ser reflejado por una variación del momento dipolar global del agregado.

#### 4.4.5. Estado de agregación del agregado

Para determinar el estado de agregación de los agregados se utilizó un criterio basado en la magnitud del parámetro  $\delta$  conocido como parámetro de Lindemann<sup>1</sup>. Este criterio es uno de los más comúnmente empleados para determinar transiciones sólido-líquido en agregados moleculares<sup>27</sup>. El cálculo de  $\delta$  considera las fluctuaciones relativas de las distancias entre partículas según la siguiente definición,

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{\langle (\sigma_{\mathbf{r}_{ij}})^2 \rangle^{1/2}}{\langle \mathbf{r}_{ij} \rangle}, \quad (4.22)$$

donde  $r_{ij}$  representa la distancia entre los átomos de oxígeno  $i$  y  $j$ ,  $\sigma_{\mathbf{r}} = r - \langle r \rangle$  y la notación  $\langle \dots \rangle$  indica que se ha efectuado un promedio sobre el “ensamble” termodinámico correspondiente. Un criterio empleado usualmente considera que el sistema es sólido cuando  $\delta \leq 0,1$  y líquido en cualquier otro caso.

#### 4.4.6. Función de distribución radial

La función de distribución radial  $g(r)$  se utiliza en este trabajo para determinar las correlaciones espaciales entre las moléculas de agua con respecto a las especies iónicas  $\text{K}^+$  o

<sup>1</sup>Las moléculas de agua superficiales presentan un número menor de uniones de hidrógeno que las moléculas internas.

$I^-$  en los agregados mixtos. Esta función es proporcional al número medio de moléculas de agua que se encuentran a una distancia  $r$  de un determinado ión. La misma puede calcularse a partir de una corrida de dinámica molecular como,

$$g_{\text{H}_2\text{O}-\text{Ion}}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \left\langle \sum_j (|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\text{Ion}}| - r) \right\rangle, \quad (4.23)$$

donde  $\mathbf{r}_j$  representa la posición del átomo de oxígeno correspondiente a la  $j$ -ésima molécula de agua y  $\mathbf{r}_{\text{Ion}}$  la posición del ion.

#### 4.4.7. Energía libre de asociación iónica en $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$

La energía libre de asociación iónica  $F_{\text{asoc}}(r_{ij})$  es una función de la distancia interiónica  $r_{ij}$ . La distancia o distancias a la cual aparece un mínimo en esta función caracteriza a una estructura de solvatación estable. En este tipo de agregados se encuentran estructuras que poseen: i) pares iónicos de contacto (CIP), ii) pares iónicos separados por moléculas de solvente (SSIP) y iii) iones solvatados individualmente. La aparición de estas estructuras a lo largo de las simulaciones depende de la temperatura y del tamaño del agregado (sección 6.1.4)

Para construir esta función se debe registrar primeramente la distancia entre los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{I}^-$  a lo largo de la dinámica, y posteriormente elaborar un histograma que represente el número de configuraciones en que la distancia interiónica adopta un valor  $r_{ij}$ . Este histograma representa la probabilidad de encontrar al par iónico a una distancia  $r_{ij}$ . La función  $F_{\text{asoc}}$  asociada se obtiene mediante el logaritmo de esta función de distribución de probabilidad a partir de la expresión,

$$F(r_{ij}) \propto -kT \ln(P(r_{ij})). \quad (4.24)$$

# Capítulo 5

## Resultados

## 5.1. Medidas experimentales

### 5.1.1. Distribución de especies en el haz

#### Ajuste de las condiciones de expansión

Un gran número de ensayos fueron realizados con la fuente pulsada con el objeto de obtener un haz de agregados estable, con una distribución de tamaños amplia. Las condiciones de expansión fueron modificadas hasta obtener una distribución que alcance agregados de gran tamaño, ya que estas *congeries* constituyen el sistema de interés en esta tesis. Las expansiones se efectuaron a partir de mezclas gaseosas de helio saturado en vapor de agua a 25 °C, a una presión total de 4.1 bar. Dado que la presión de vapor de agua a esa temperatura es de 23 Torr, la proporción de agua en las mismas era de aproximadamente 1 %. El empleo de esta mezcla gaseosa en ciertas condiciones de operación de la fuente pulsada garantizaron que el número de colisiones en la expansión fueran suficientes como para generar agregados de más de un centenar de moléculas de agua, de aproximadamente de 1 nm de diámetro.

El funcionamiento de la fuente pulsada (ver sección 3.2.2) debió ajustarse cuidadosamente, ya que se dan situaciones de compromiso en ciertas variables que regulan la expansión. Por ejemplo, por un lado se requiere una elevada densidad de gas en el pulso como para estabilizar la generación de agregados de gran tamaño, y al mismo tiempo debe asegurarse que el sistema de succión pueda remover rápidamente el gas acumulado frente a la fuente luego de cada pulso, como para evitar la formación de barreras de choque que puedan disminuir la intensidad del haz molecular.

A pesar de haberse realizado, en el transcurso de este trabajo de tesis, diversas modificaciones en el diseño, de la fuente continua de generación de agregados nunca pudo alcanzarse con ella la distribución de agregados buscada en el haz molecular. Sólo al momento de incorporar la fuente pulsada al sistema, y con ello limitar el acceso de gas al sistema, se logró evitar la formación de barreras de choque en el jet y así producir haces de agregados moleculares con la intensidad requerida<sup>1</sup>. Sin embargo, el empleo de haces pulsados no logró remover por completo las estructuras de choque frente a la tobera, debido a la gran cantidad de He

---

<sup>1</sup>Cabe destacar que los experimentos de deflexión requieren haces moleculares particularmente intensos debido a la gran longitud que deben recorrer las partículas antes de ser detectadas.

introducida en cada pulso. Esto se reflejó en 2 hechos experimentales: i) la intensidad del haz se mostró dependiente de la distancia entre la fuente y el primer skimmer (ver diagrama del equipo en la página 74); este efecto no debió haberse observado si las condiciones de vuelo libre hubiesen sido establecidas rápidamente y ii) la velocidad medida para el haz molecular en las condiciones de trabajo según el método descrito en la sección 2.4 arrojó el valor de 920 m/s, que es inferior a la velocidad terminal del He (ver ecuación 2.4) a esa temperatura, que es de 1700 m/s.

La expansión fue optimizada en base a los siguientes parámetros: composición de la mezcla gaseosa, presión de He, temperatura de la fuente, diámetro y forma de la tobera, constantes de fuerza de los resortes de la válvula (ver sección 3.2.2), cantidad de corriente aplicada al solenoide, tiempo de apertura de la fuente, alineación ( $xz$ ) de la fuente en el eje definido por la secuencia de skimmers del aparato de haces moleculares, y la proximidad de la tobera al primer skimmer. En la figura 5.1 se puede observar un espectro de masa correspondiente a la parte central del haz molecular, obtenido para las condiciones mencionadas. En el espectro se observa la serie de iones  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_N$ , con  $N$  entre 14 y 35, que proviene

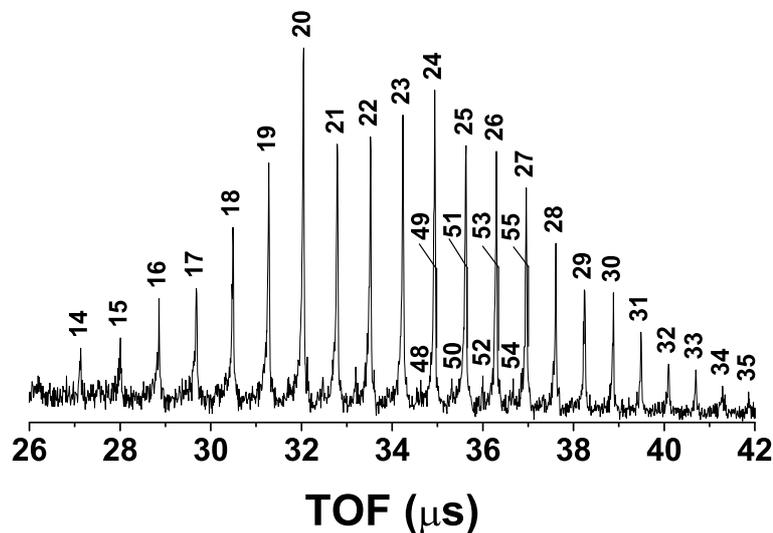


Figura 5.1: Espectro de masa de agregados de agua obtenido para una mezcla gaseosa compuesta por 1% de vapor de agua en helio a 25 °C. La serie principal corresponde a iones del tipo  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_N$ , destacándose el pico de correspondiente al ion  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$ . Los picos de menor intensidad que se observan entre los picos principales corresponden a los iones doblemente cargados del tipo  $(\text{H}_3\text{O})^{2+}(\text{H}_2\text{O})_N$ .

de la distribución de agregados presentes en el haz molecular.

### Asignación picos en el espectro de masa

La figura 5.1 muestra un típico espectro de masa de agregados de agua dominado por una serie de iones protonados del tipo  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_N$  que se producen durante el proceso de ionización y que es el resultado de reacciones rápidas que han ocurrido en el interior del agregado. Se han reportado anomalías en la distribución (números mágicos) para el ion  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , que ha sido atribuída<sup>109</sup> a la formación de una estructura particularmente estable que contiene a la especie  $(\text{H}_3\text{O})^+$  en la superficie. En general ha quedado demostrado que los agregados moleculares cuya cohesión se basa en uniones hidrógeno, sufren descomposición (evaporación de monómeros) tras el proceso de ionización.

Como fue discutido en la sección 2.6.2 la ionización vertical de agregados acuosos  $(\text{H}_2\text{O})_N$  de gran tamaño produce mayormente iones  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_{N-2}$  y, en menor medida, iones más pequeños que resultan de la evaporación unas pocas moléculas de agua. A lo largo de este trabajo, consideraremos que la fracción de agregados con  $N > 40$  que sufren evaporación de monómeros es lo suficientemente baja como para que la intensidad correspondiente a la masa del ion  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_{N-2}$  pueda asignarse a la concentración de  $(\text{H}_2\text{O})_N$  en el volumen de observación (la región del espacio sometida a ionización por impacto electrónico).

La figura 5.1 muestra una distribución de agregados relativamente simétrica, centrada en la masa del ion  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_{24}$ . En el espectro también pueden observarse otros canales dissociativos, de menor intensidad, ubicados a tiempos de vuelo intermedios entre los picos principales; esta serie es característica de iones doblemente cargados del tipo  $(\text{H}_3\text{O})^{2+}(\text{H}_2\text{O})_N$ , con  $N$  par. Por ejemplo, en el espectro se identifica fácilmente la serie de picos con relaciones masa/carga: 441.5, 459.5, 477.5, 495.5, etc., que corresponden a iones de masas: 883 ( $N = 48$ ), 919 ( $N = 50$ ), 955 ( $N = 52$ ), 991 ( $N = 54$ ) respectivamente. La serie de iones doblemente cargados con  $N$  impar, por ejemplo  $(\text{H}_3\text{O})^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{53}$ , no puede verse en el espectro debido a que su relación masa/carga = 486,5 es muy similar a la del ion mayoritario monocargado  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_{26}$  (masa/carga = 487). Esta pequeña diferencia de 0.5 unidades de masa entre los agregados doblemente cargados con  $n = 2k + 1$  y la serie principal con  $n = k$  no puede resolverse, aunque contribuye levemente con el ensanchamiento de la base de los picos principales.

El gran número de colisiones que ocurre con las condiciones de expansión empleadas no permite que se observen agregados más pequeños que el correspondiente a  $N = 15$ . Con el objeto de extender la distribución de agregados hacia especies de mayor tamaño, se modificaron las condiciones de expansión de la fuente de manera de incrementar el número de colisiones con el gas de siembra y así favorecer el crecimiento de los agregados; para ello se elevó la presión de He hasta 7 bar.

El diseño del espectrómetro de masa también fue adaptado para trabajar con agregados de mayor tamaño. Sin la introducción de estas modificaciones, los iones más pesados siguen trayectorias que no terminan en la superficie activa del detector de iones y por lo tanto no aparecen las señales correspondientes. Antes de explicar los cambios realizados en el espectrómetro de masa, debemos considerar lo siguiente: al entrar en la zona de vuelo libre, los iones poseen una componente de velocidad  $v_z$ , como resultado de la aceleración electrostática, y además poseen una componente de velocidad  $v_y$ , que es la velocidad de propagación del haz molecular. Como se mencionó en el capítulo 2, la coexpansión de partículas con una alta proporción de He hace que la velocidad  $v_y$ , sea prácticamente independiente de la masa del agregado, mientras que  $v_z$  disminuye notoriamente para los iones más pesados. Entonces, cuanto mayor sea la masa del agregado, más se alejará el ion del eje central del tubo de vuelo (donde se ubica el detector), debido a que en términos relativos la componente  $v_y$  se va haciendo cada vez más importante. A partir de un cierto tamaño crítico, el ángulo de desviación en el plano ( $yz$ ) es tal que los iones ya no son detectados.

Para corregir este efecto se instalaron electrodos a lo largo del tubo de vuelo que desaceleran a los iones en la dirección  $y$ , reduciendo el valor de  $v_y$  en la misma proporción que lo hace  $v_z$ . La forma del arreglo de electrodos y los voltajes aplicados sobre ellos está explicado en la sección 3.5.1.

En la figura 5.2 se muestra como cambia la intensidad relativa de las señales en el espectro de masa, en función de los distintos valores de voltaje aplicados sobre los electrodos de corrección, manteniendo inalteradas las condiciones de expansión. Si se emplean valores de voltaje del orden de 60 V sobre estos electrodos del tubo de vuelo, la desaceleración impuesta sobre los agregados de mayor tamaño evita que éstos se alejen del eje central, y consecuentemente estas partículas se revelan en el espectro de masa. Sin embargo, en las mismas condiciones, la desaceleración aplicada sobre los agregados de menor tamaño resulta

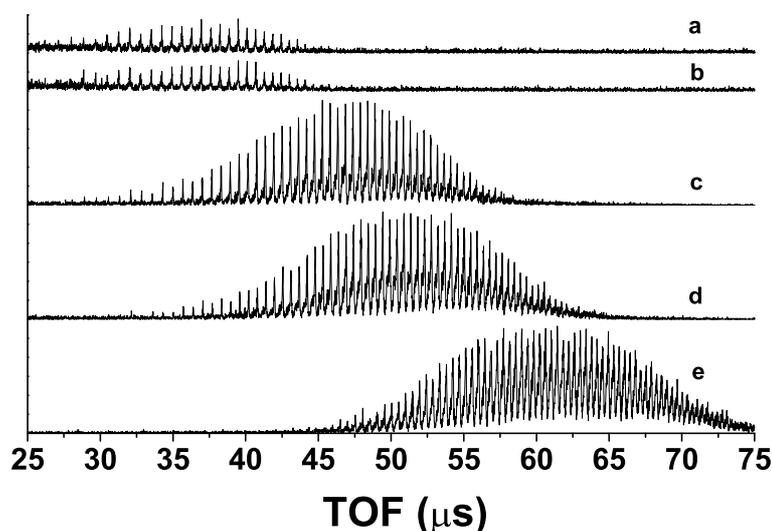


Figura 5.2: Serie de espectros de masa para distintos voltajes de corrección, manteniendo inalteradas las condiciones de expansión: a = 10 V, b = 20 V, c = 30 V, d = 40 V y e = 60 V.

excesiva (debido a su masa menor) y las señales correspondientes desaparecen del espectro. Por otro lado, si se emplean valores de voltaje del orden de 10-20 V la situación es inversa, obteniéndose espectros de masa con gran número de picos en la región de masas bajas, perdiéndose la información a cerca de los agregados más pesados presentes en el haz. El ajuste de este campo de corrección debe hacerse de manera tal de que el espectro de masa revele los tamaños de los agregados que se desee estudiar.

### 5.1.2. Medida de la velocidad de las partículas en el haz

Utilizando el método explicado en la sección 2.4 se determinó la velocidad del haz molecular. En la figura 5.3 puede observarse la señal medida en el manómetro de ionización para dos distancias medidas respecto de la fuente de generación. La velocidad del haz obtenida fue de 920 m/s, calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$v = \frac{l_2 - l_1}{t_2 - t_1}. \quad (5.1)$$

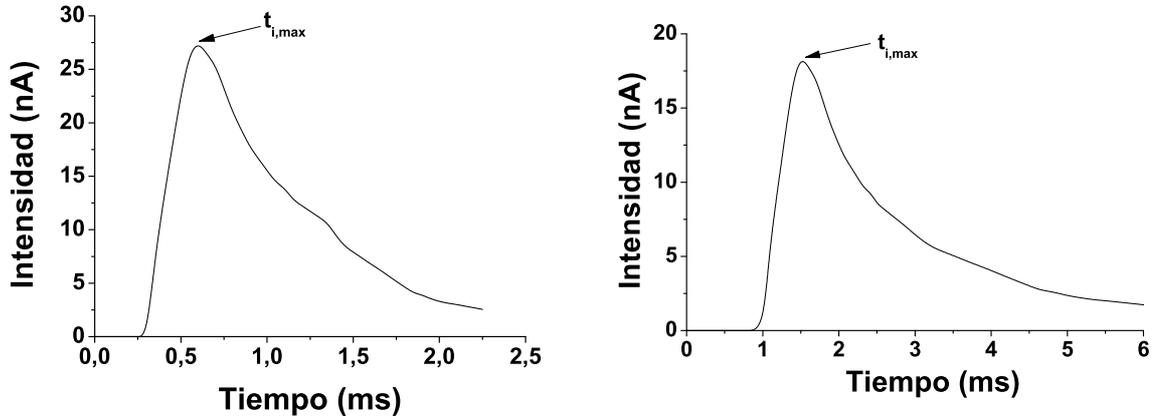


Figura 5.3: Señal medida en el manómetro de ionización en función del tiempo. Distancias respecto de la fuente: panel izquierdo,  $l_1 = 0,567$  m; panel derecho:  $l_2 = 1,40$  m. Las flechas indican el tiempo al cual aparece el máximo de la curva  $t_{i,max}$  y que fue utilizado para el cálculo de la velocidad.

### 5.1.3. Determinación del perfil de intensidad

Una vez seleccionado en el espectro de masa un determinado canal<sup>ii</sup>, correspondiente a un ion  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_{N-2}$  proveniente del agregado de interés  $(\text{H}_2\text{O})_N$ , y manteniendo las condiciones de expansión, ionización y adquisición invariantes, definimos como *intensidad* del agregado a la suma del número de iones colectados por el detector en ese canal. Si observamos la figura 5.4 vemos, por ejemplo, el histograma que representa el número de iones colectados en función del tiempo de vuelo, que en conjunto representa el pico en el espectro de masa de  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , que aparece a  $32.00 \mu\text{s}$ . El canal de masa consiste en este caso en 5 casillas de observación del sistema de adquisición, limitadas entre  $l_i$  y  $l_s$ . La intensidad del pico es el área del histograma entre esos límites, que toma en cuenta sólo a los iones que se encuentran en la zona compensada espacialmente.

La intensidad de partículas depende de la región del espacio inspeccionada por el ionizador. Generalmente, un pulso de partículas en un haz molecular de 1 dimensión (skimmer circular) posee perfiles de intensidad según las coordenadas  $z$  y  $x$  idénticos. En una expansión adiabática convencional es esperable que estos perfiles de intensidad adopten la forma de una función gaussiana, cuyo ancho a mitad de altura está determinado por las restricciones mecánicas de colimación y por la energía translacional transversal remanente en el agregado

<sup>ii</sup>Intervalo de tiempo de vuelo donde aparece el pico.

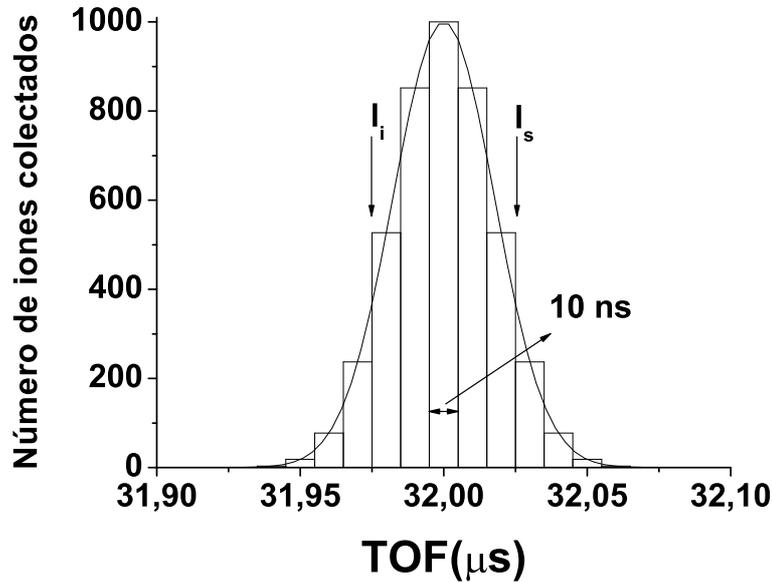


Figura 5.4: Histograma que representa una señal para un dado canal en el espectro de masa. El canal de masa corresponde al intervalo de tiempo de vuelo donde aparece el pico. La intensidad de la señal corresponde al área del histograma entre los límites inferior  $l_i$  y superior  $l_s$ . En el gráfico se indica la ventana temporal de observación (10 ns) del sistema electrónico de detección.

al finalizar los procesos de enfriamiento de la expansión. A 2 metros de la fuente (en el punto de ionización) y después de atravesar 3 skimmers, los perfiles según  $z$  y  $x$  poseen un ancho a mitad de altura del orden de 2 mm.

Por otro lado, el perfil de intensidad en la dirección de propagación del haz  $y$  queda establecido por las condiciones de apertura de la fuente pulsada, que determinan la distribución de energía cinética en la dirección de propagación. El perfil del haz según  $y$  poseen un ancho a mitad de altura del orden de 6 mm, que queda determinado a partir de las medidas de la velocidad de las partículas y del perfil temporal del haz (ver sección 2.4).

De estos 3 perfiles espaciales de intensidad, centraremos nuestra atención en el perfil según  $z$ , ya que la propiedad medida en nuestro experimento (momento dipolar del agregado) se obtiene justamente a partir de la cuantificación del cambio producido sobre dicho perfil cuando se aplica un gradiente de campo eléctrico en la dirección  $z$ .

La determinación de los perfiles de intensidad (ver sección 2.5) se realizó de manera selectiva al tamaño del agregado y para 3 condiciones de campo eléctrico (correspondientes a aplicar tensiones de 0, 5 y 10 kV entre los electrodos de deflexión).

En la figura 5.5 los puntos corresponden a la medida experimental de la intensidad de 4 agregados seleccionados:  $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_{70}$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_{80}$  y  $(\text{H}_2\text{O})_{90}$ , realizadas en 9 posiciones equiespaciadas a lo largo del eje  $z$ , para las 3 condiciones de campo ensayadas. Para cada condición el conjunto de 9 puntos define el perfil de intensidad correspondiente. Las curvas  $I(z)$  que representan los perfiles de intensidad en la figura 5.5 fueron calculadas de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.5.1, para las condiciones de campo  $E = 0$  y  $E \neq 0$  respectivamente.

Para obtener los perfiles  $I(z, E \neq 0)$  al aplicar las tensiones de 5 kV y 10 kV sobre los electrodos, se calcularon distintas funciones de rotación para el agregado, según se le atribuyera a la partícula diferentes momentos dipolares elegidos arbitrariamente entre de 2 D y 10 D. Cada una de estas funciones se utilizó para construir la función  $h(\mu)$  de diferencias cuadráticas entre los perfiles experimental y calculado (ecuación 2.70) y proceder según lo explicado en la sección 2.5.3. En la figura 5.6 se representa la función  $h(\mu)$  para el agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ , que ha sido evaluada para 7 valores de momento dipolar. El mínimo de esta función de errores cuadráticos corresponde al momento dipolar  $\mu$  que finalmente es asignado al agregado en cuestión. Debido a la fluctuación que existe en la colección de iones en el detector a lo largo del tiempo característico de un experimento de deflexión completo (varias horas), resulta conveniente trabajar con perfiles de intensidad normalizados. Para cada canal de masa, el perfil de intensidad experimental  $I_z^{\text{exp}}$  (conjunto de puntos de intensidad en función de  $z$ ) se multiplica por un factor hasta obtener el mejor ajuste con la curva normalizada del perfil de intensidad para campo nulo  $I(z, E = 0)$ . El mismo factor se emplea para normalizar los perfiles  $I_z^{\text{exp}}$  correspondientes a las otras 2 condiciones de campo.

Finalmente, se agrupan los resultados obtenidos para el momento dipolar de todos los agregados de agua estudiados en la tabla 5.1. Además, en la tabla se presenta una estimación del error que es posible asignar a la medida, conjuntamente con el valor mínimo de la diferencia cuadrática  $h(\mu)$  que resulta del ajuste del perfil de intensidad calculado con los datos experimentales. La estimación del error cometido en el tratamiento de los datos para obtener el valor del momento dipolar de cada agregado se efectuó de la manera siguiente: i) se genera un conjunto de  $s$  valores  $\mu$  distribuidos aleatoriamente alrededor del valor de momento dipolar asignado para el agregado, ii) para cada uno de esos valores se calcula la función de rotación y, aplicando el procedimiento descrito en 2.5.3, se obtiene el perfil de

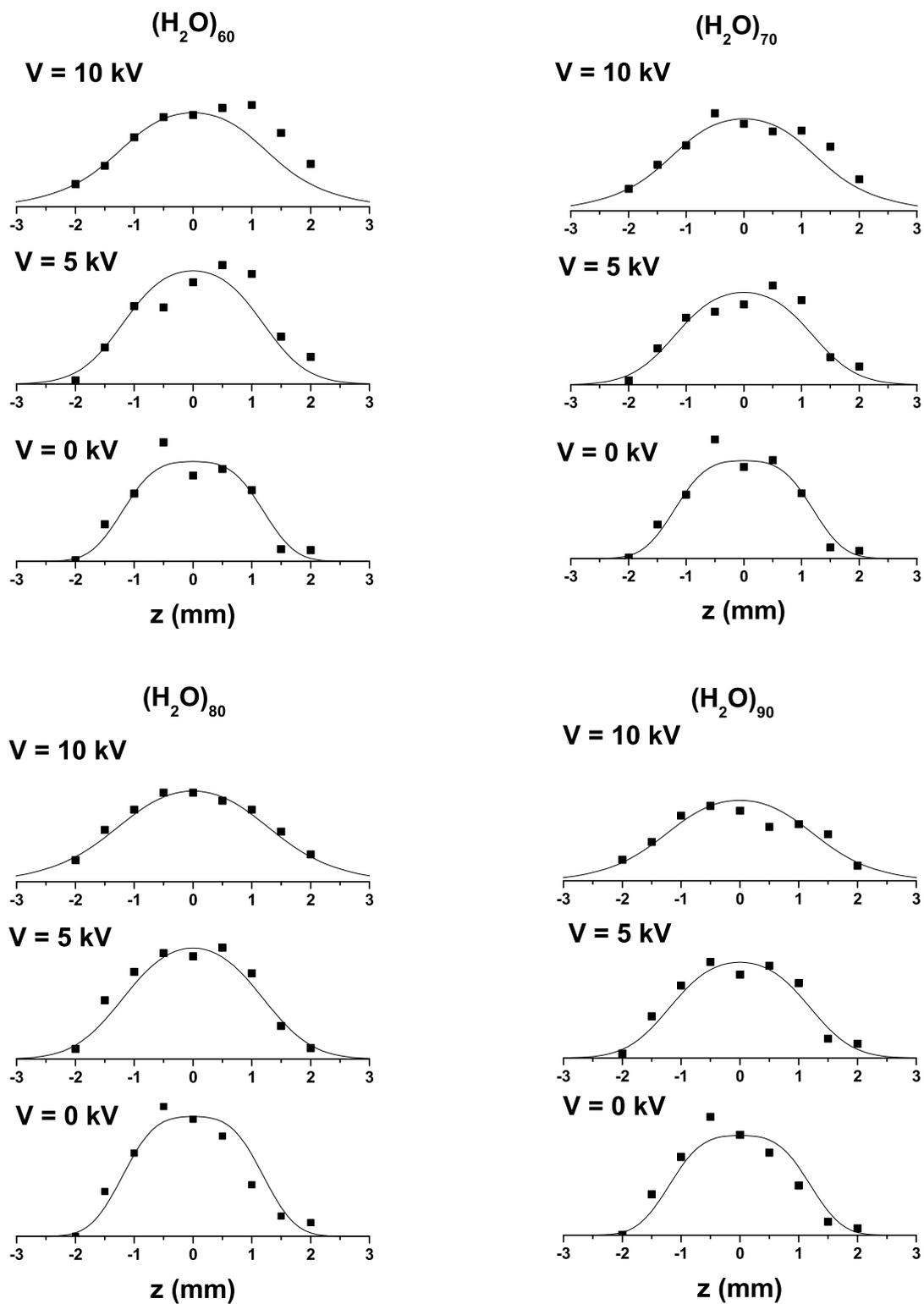


Figura 5.5: Perfil de intensidad de 4 agregados seleccionados:  $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_{70}$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_{80}$  y  $(\text{H}_2\text{O})_{90}$ , para 3 condiciones de campo. — Perfil de intensidad  $I(z)$  calculado, según el procedimiento de la sección 2.5, ■ intensidad de las partículas  $I_z^{\text{exp}}$  medida en función de la posición  $z$ .

$N$	$\mu$ (D)	$h(\mu)_{\min}$	$\delta\mu$ (D)	$N$	$\mu$ (D)	$h(\mu)_{\min}$	$\delta\mu$ (D)
38	4.8	$1.3 \cdot 10^{-5}$	3.5	69	7.3	$2.4 \cdot 10^{-6}$	1.2
39	4.2	$8.9 \cdot 10^{-6}$	2.9	70	7.5	$2.5 \cdot 10^{-6}$	1.2
40	4.3	$1.3 \cdot 10^{-5}$	3.5	71	7.3	$2.2 \cdot 10^{-6}$	1.2
41	4.3	$1.3 \cdot 10^{-5}$	4.2	72	7.3	$2.8 \cdot 10^{-6}$	1.4
42	4.8	$1.9 \cdot 10^{-5}$	4.3	73	7.4	$3.1 \cdot 10^{-6}$	1.6
43	5.2	$9.5 \cdot 10^{-6}$	3.5	74	7.4	$2.3 \cdot 10^{-6}$	1.4
44	5.5	$9.5 \cdot 10^{-6}$	3.5	75	7.0	$2.1 \cdot 10^{-6}$	1.6
45	4.9	$8.9 \cdot 10^{-6}$	3.5	76	7.4	$1.9 \cdot 10^{-6}$	1.2
46	5.2	$1.2 \cdot 10^{-5}$	4.0	77	7.4	$2.2 \cdot 10^{-6}$	1.2
47	5.5	$8.6 \cdot 10^{-6}$	2.9	78	7.5	$2.0 \cdot 10^{-6}$	1.3
48	5.6	$1.1 \cdot 10^{-5}$	4.0	79	7.4	$1.9 \cdot 10^{-6}$	1.3
49	4.9	$1.1 \cdot 10^{-5}$	4.0	80	7.7	$9.3 \cdot 10^{-7}$	0.7
50	5.7	$8.5 \cdot 10^{-6}$	2.3	81	8.4	$2.1 \cdot 10^{-6}$	1.2
51	5.8	$7.6 \cdot 10^{-6}$	2.4	82	8.0	$2.4 \cdot 10^{-6}$	1.4
52	6.2	$6.3 \cdot 10^{-6}$	2.4	83	8.2	$1.9 \cdot 10^{-6}$	1.2
53	5.8	$6.7 \cdot 10^{-6}$	2.4	84	9.3	$2.4 \cdot 10^{-6}$	1.4
54	6.1	$7.7 \cdot 10^{-6}$	2.1	85	7.8	$1.5 \cdot 10^{-6}$	1.2
55	6.5	$6.8 \cdot 10^{-6}$	2.4	86	7.3	$1.7 \cdot 10^{-6}$	1.3
56	6.4	$5.0 \cdot 10^{-6}$	2.0	87	8.1	$3.2 \cdot 10^{-6}$	1.7
57	6.2	$4.9 \cdot 10^{-6}$	2.0	88	8.3	$2.5 \cdot 10^{-6}$	1.6
58	6.4	$4.5 \cdot 10^{-6}$	1.9	89	9.0	$2.4 \cdot 10^{-6}$	1.5
59	6.5	$6.1 \cdot 10^{-6}$	2.3	90	9.1	$2.0 \cdot 10^{-6}$	1.5
60	5.8	$4.2 \cdot 10^{-6}$	1.9	91	8.6	$3.1 \cdot 10^{-6}$	1.8
61	6.8	$4.8 \cdot 10^{-6}$	1.9	92	8.7	$3.1 \cdot 10^{-6}$	1.8
62	6.0	$3.9 \cdot 10^{-6}$	1.6	93	9.4	$3.9 \cdot 10^{-6}$	1.9
63	6.1	$5.1 \cdot 10^{-6}$	1.9	94	9.0	$4.5 \cdot 10^{-6}$	2.0
64	6.8	$2.5 \cdot 10^{-6}$	1.2	95	8.6	$1.8 \cdot 10^{-6}$	1.3
65	7.6	$3.3 \cdot 10^{-6}$	1.4	96	7.8	$3.2 \cdot 10^{-6}$	2.2
66	7.4	$3.0 \cdot 10^{-6}$	1.4	97	8.5	$3.4 \cdot 10^{-6}$	2.2
67	7.2	$3.4 \cdot 10^{-6}$	1.5	98	9.4	$3.2 \cdot 10^{-6}$	2.1
68	7.4	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.9				

Cuadro 5.1: Momentos dipolares determinados experimentalmente en función de  $N$ . Se incluyen también los valores obtenidos de la función  $h(\mu)_{\min}$  (ver sección 2.5.3) y una estimación del error cometido en la asignación de  $\mu$ ,  $\delta\mu$  (ver texto).

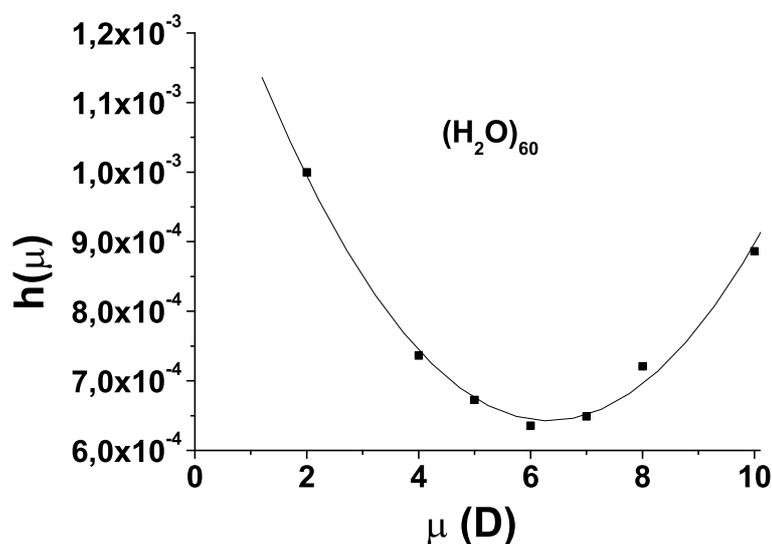


Figura 5.6: Función de diferencias cuadráticas  $h(\mu)$  entre los perfiles experimental y calculado del agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ , en función de  $\mu_0$ . Línea continua, función cuadrática que mejor ajusta los puntos ■. El mínimo de la función corresponde al momento dipolar del agregado.

intensidades  $I(z)$ , iii) a partir de la comparación de los  $s$  perfiles de intensidad calculados con el perfil experimental  $I_z^{\text{exp}}$  surge la desviación cuadrática que se emplea como una estimación del error atribuido al momento dipolar  $\delta\mu$  (ver tabla 5.1).

## 5.2. Simulaciones de dinámica molecular

### 5.2.1. Agregados $(\text{H}_2\text{O})_N$

#### Condiciones de las simulaciones

Las simulaciones de dinámica molecular de agregados de moléculas de agua fueron realizadas a energía constante, a 100 K y 200 K, mediante el procedimiento descrito en la sección 4.3. A continuación se resumen los resultados obtenidos.

#### Estado de agregación del sistema

La temperatura del sistema se calcula utilizando la ecuación 4.8. Los valores promedio  $\langle T \rangle$  a lo largo de una corrida se muestran en la tabla 5.2 para cada agregado, para las 2 condiciones estudiadas (100 K y 200 K).

$N$	$T = 100 \text{ K}$		$T = 200 \text{ K}$	
	$\delta$	$\langle T \rangle \pm \Delta T$	$\delta$	$\langle T \rangle \pm \Delta T$
5	0.180	102 $\pm$ 20	0.220	210 $\pm$ 45
10	0.078	110 $\pm$ 16	0.290	211 $\pm$ 35
20	0.110	115 $\pm$ 13	0.330	214 $\pm$ 24
30	0.081	119 $\pm$ 12	0.330	208 $\pm$ 19
40	0.059	121 $\pm$ 9	0.320	197 $\pm$ 15
50	0.058	112 $\pm$ 8	0.280	184 $\pm$ 13
60	0.076	109 $\pm$ 7	0.270	192 $\pm$ 12
70	0.100	124 $\pm$ 7	0.330	213 $\pm$ 12
80	0.074	120 $\pm$ 8	0.330	211 $\pm$ 12
90	0.076	118 $\pm$ 7	0.320	214 $\pm$ 11
100	0.074	124 $\pm$ 7	0.280	200 $\pm$ 10

Cuadro 5.2: Parámetros de Lindemann y temperatura de agregados de agua de distinto tamaño. Según el criterio establecido, los agregados se comportan como líquidos a 200 K y como sólidos a 100 K.

Las simulaciones se efectuaron a 100 K y 200 K debido a que, de acuerdo con lo discutido en la sección 2.2.3, los agregados moleculares generados en este tipo de expansiones poseen temperaturas en ese ámbito. Como se ha discutido antes, cuando se considera un nanoagregado aislado, su temperatura viene dada esencialmente por la temperatura del baño térmico de He, registrada justo antes de entrar en el régimen de vuelo libre. La temperatura de un agregado aislado de este tipo debe interpretarse como la agitación térmica de sus coordenadas internas<sup>III</sup>.

Sin embargo, como ya se mencionó en la sección 1.1.1, a diferencia de lo que ocurre en fases macroscópicas, en nanoagregados aislados la transición sólido/líquido no se produce a una temperatura definida. Por esta razón, la temperatura del sistema no brinda una información precisa a cerca del estado de agregación. Para evaluar cuál es el estado de agregación del sistema  $(\text{H}_2\text{O})_N$  en condiciones próximas a las experimentales, se calculó el parámetro de Lindemann  $\delta$  de la forma explicada en la sección 4.4.5. En la tabla 5.2 se agrupan los

<sup>III</sup>La energía vinculada a la translación del centro de masa del agregado y a la rotación del mismo como un cuerpo rígido no se consideran para analizar sus propiedades estructurales.

valores de  $\delta$  obtenidos para los agregados estudiados, a 100 K y 200 K.

Si se utiliza el criterio más ampliamente seguido en la literatura<sup>27</sup>, que considera a un sistema sólido cuando  $\delta < 0,1$  y líquido en caso contrario, se observa en las simulaciones que los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$  se comportan como sólidos a 100 K y como líquidos a 200 K.

### Momentos principales de inercia

Empleando el procedimiento detallado en la sección 4.4.3 se calcularon los momentos principales de inercia de los agregados entre 5 y 100 moléculas de agua a fin de obtener cierta información estructural de los mismos, por ejemplo, el grado de asimetría que presenta el agregado.

En la tabla 5.3 se muestran los valores de los momentos principales de inercia, promediados sobre toda la dinámica, para los diferentes agregados estudiados. Los valores mostrados

$N$	$I_1 \times 10^{45}$ (kg m <sup>2</sup> )	$I_2 \times 10^{45}$ (kg m <sup>2</sup> )	$I_3 \times 10^{45}$ (kg m <sup>2</sup> )
5	7.7	4.5	3.7
10	20.5	18.3	10.9
20	67.6	53.5	45.3
30	126.7	119.5	92.8
40	187.0	175.4	166.7
50	294.4	262.4	241.9
60	455.8	373.4	316.6
70	568.4	483.4	436.9
80	659.6	613.4	536.9
90	822.1	781.6	679.9
100	1050.4	968.4	745.4

Cuadro 5.3: Momentos principales de inercia de los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$ . Los valores han sido promediados a lo largo de toda la dinámica molecular, para  $T = 100$  K.

en la tabla corresponden a corridas de dinámica molecular llevadas a cabo a 100 K; las simulaciones realizadas a 200 K arrojaron resultados similares.

### Módulo del momento dipolar

A partir de las mismas corridas de dinámica molecular, y utilizando el procedimiento explicado en la sección 4.4.1, se calculó el módulo del momento dipolar permanente de agregados de agua entre 5 y 100 moléculas. En la figura 5.7 se muestran los valores obtenidos, promediados a lo largo de toda la corrida. Se encuentra que el valor medio del módulo del

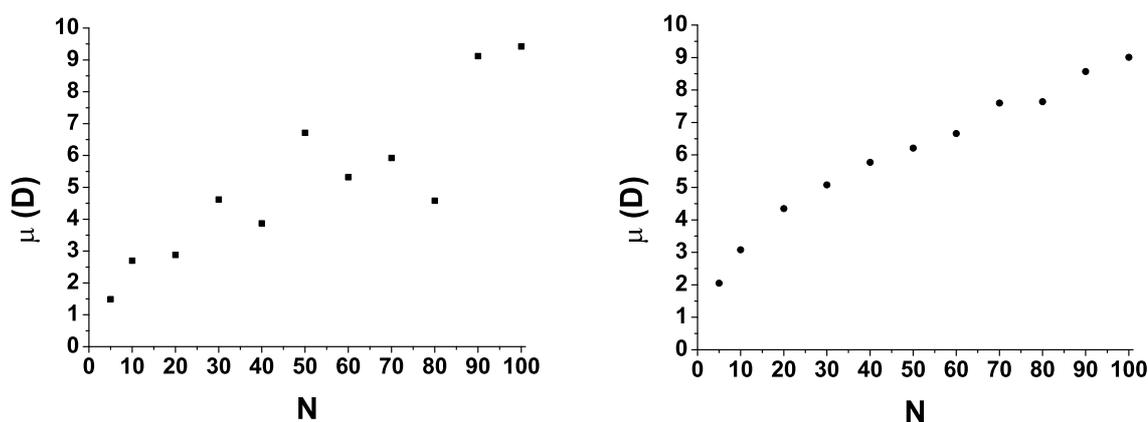


Figura 5.7: Módulo del momento dipolar de los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$ ,  $5 < N < 100$ , promediado a lo largo de la corrida, a  $T = 100$  K (izquierda) y  $T = 200$  K (derecha).

momento dipolar a  $T = 200$  K crece sostenidamente al aumentar el tamaño del agregado, mientras que a  $T = 100$  K se mantiene la misma tendencia aunque con mayores variaciones, quizás debidas a que a esa temperatura las simulaciones no se extendieron el tiempo necesario para explorar suficientemente el espacio de las fases.

Por otro lado, vale la pena preguntarse si en el promedio estadístico efectuado para calcular el módulo del momento dipolar, contribuye la existencia de distintos isómeros estructurales del agregado. Este estudio reveló que a  $T = 100$  K los agregados fluctúan alrededor de ciertas configuraciones fijas, pero que pueden presentar momentos dipolares sustancialmente distintos debido a la rotación de 1 o 2 monómeros, particularmente para agregados de pequeño tamaño. En la figura 5.8 se muestra a modo de ejemplo la variación del módulo del momento dipolar de los agregados sólidos  $(\text{H}_2\text{O})_5$  y  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  en función de tiempo, para simulaciones efectuadas a 100 K.

En cambio, a  $T = 200$  K los agregados son líquidos, por lo que el sistema cambia constantemente de configuración<sup>IV</sup>, y consecuentemente los valores de momento dipolar no presentan

<sup>IV</sup>El tiempo de residencia en un mínimo de energía está vinculado con el cociente entre la barrera de

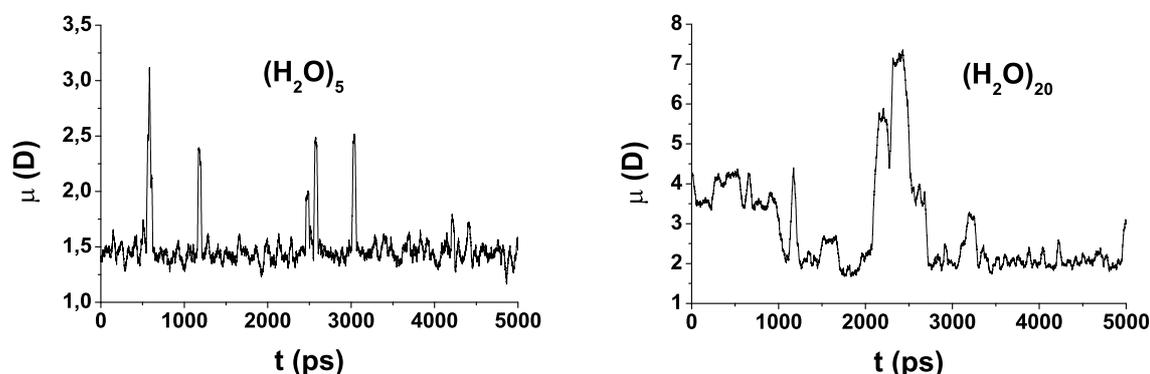


Figura 5.8: Evolución temporal del módulo del momento dipolar a  $T = 100$  K. Panel izquierdo:  $(\text{H}_2\text{O})_5$ ; panel derecho:  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$

cambios abruptos, tal como se observa en la figura 5.9. Cabe destacar que si se realizara un

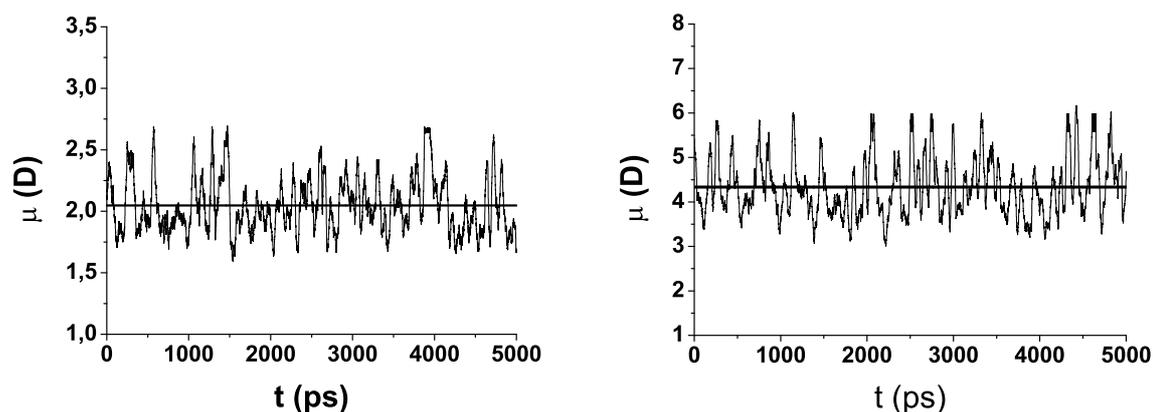


Figura 5.9: Evolución temporal del módulo del momento dipolar a  $T = 200$  K. Panel izquierdo:  $(\text{H}_2\text{O})_5$ ; panel derecho:  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ . En ambos gráficos, la línea horizontal indica el valor promedio.

experimento de deflexión sobre agregados líquidos, no se observaría el ensanchamiento característico de la figura 5.5 debido a que *cada* agregado individual cambiaría constantemente la orientación espacial de su vector momento dipolar.

### Número de uniones de hidrógeno

Siguiendo el procedimiento explicado en la sección 4.4.4 se calcularon el número de uniones de hidrógeno para agregados acuosos a las dos temperaturas a las que se llevaron a cabo las simulaciones. Estos resultados se muestran en la tabla 5.4. Esta tabla muestra una tendencia monótona en el crecimiento del número de uniones de hidrógeno con  $N$ .

---

potencial que debe superarse para abandonarlo y ( $kT$ ).

$T$ (K)	$N$										
	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
100	5	15	32	49	66	85	104	120	138	158	175
200	5	12	26	42	59	77	93	104	120	136	157

Cuadro 5.4: Número de uniones de hidrógeno en los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$  a  $T = 100$  K y  $T = 200$  K.

### 5.2.2. Agregados $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para las simulaciones de dinámica molecular efectuadas del sistema  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ , con  $N$  entre 5 y 100, a  $T = 100$  K y  $T = 200$  K. Dos características distintivas surgen de la presencia del par iónico disuelto en el agregado acuoso. En primer lugar, la coordenada internuclear  $\text{K}^+\text{I}^-$  surge como una coordenada natural para el estudio de los momentos dipolares. Por otro lado, pueden analizarse dos contribuciones a la polaridad del agregado, según el efecto provenga de las moléculas de solvente o del par iónico<sup>110</sup>.

#### Par iónico de contacto y separado por solvente

Cuando se estudian sistemas que contienen pares iónicos, es frecuente considerar por separado a las especies: i) par iónico de contacto (o CIP) y ii) par iónico separado por solvente (o SSIP)<sup>110</sup>. La forma de identificar a estas especies a partir de una simulación de dinámica molecular consiste en construir una curva de energía libre de asociación del par  $\text{K}^+\text{I}^-$ , según lo explicado en la página 104. En la figura 5.10 se muestran las curvas obtenidas para los agregados. Se observa que la curva de energía libre de asociación iónica sólo presenta un mínimo en el agregado de menor tamaño, a una distancia de 3.57 Å que corresponde a un par iónico de tipo CIP<sup>v</sup>. Cuando el número de moléculas de solvente es mayor el proceso de separación de cargas se ve favorecido y aparece un segundo mínimo en la curva a una distancia de 5.70 Å que corresponde a la especie SSIP. La barrera de energía obtenida para la interconversión de CIP a SSIP es de alrededor de 5 kJ mol<sup>-1</sup>. Esto corresponde a aproximadamente  $6RT$ , si la temperatura es  $T = 100$  K. Por lo tanto es esperable para los sistemas simulados a 100 K que la probabilidad de interconversión entre esas especies sea

<sup>v</sup>La separación interiónica de KI en el vacío es 3.05 Å<sup>111</sup>.

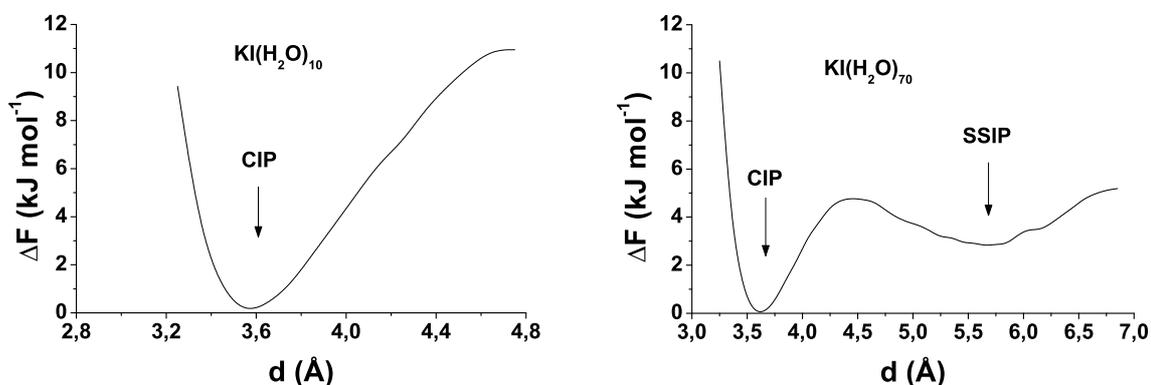


Figura 5.10: Energía libre de asociación iónica de  $K^+I^-$  en los agregados  $K^+I^-(H_2O)_{10}$  y  $K^+I^-(H_2O)_{70}$ . Para  $N = 10$  sólo se observa la especie CIP; para  $N = 70$  los mínimos corresponden a las especies CIP y SSIP. El valor de energía correspondiente a la especie CIP se ha fijado arbitrariamente en cero para ambos agregados.

despejable.

Como ya se ha mencionado, este trabajo no está focalizado en estudio de los agregados mixtos  $K^+I^-(H_2O)_N$ , sino que nuestro interés es analizar el efecto del campo introducido por el par iónico  $K^+I^-$  sobre la polaridad de los agregados, particularmente la contribución proveniente de las moléculas de solvente. En adelante, nos concentraremos en estudiar la perturbación introducida por la especie CIP sobre el agregado acuoso. Es por ello que para efectuar el promedio de las propiedades calculadas se han excluido de la corrida los escasos eventos donde se forma la especie SSIP.

### Módulo del momento dipolar

En la figura 5.11 se representa el módulo del momento dipolar de los agregados  $K^+I^-(H_2O)_N$  calculados a  $T = 100$  K y  $T = 200$  K. Los valores calculados de  $\mu$  muestran la misma tendencia que los resultados experimentales de la figura 5.7. En el caso de las simulaciones llevadas a cabo a 100 K se observa que la dispersión de los resultados calculados es mayor, evidenciándose que el tiempo de corrida en esas condiciones resultó insuficiente. El costo computacional de extender las simulaciones de estos agregados sólidos demostró ser elevado, por lo que se emplearon los resultados provenientes de las corridas realizadas a mayor temperatura para estimar semicuantitativamente el valor promedio de las propiedades estudiadas.

El agregado  $K^+I^-(H_2O)_5$  exhibe un comportamiento particular, ya que su momento

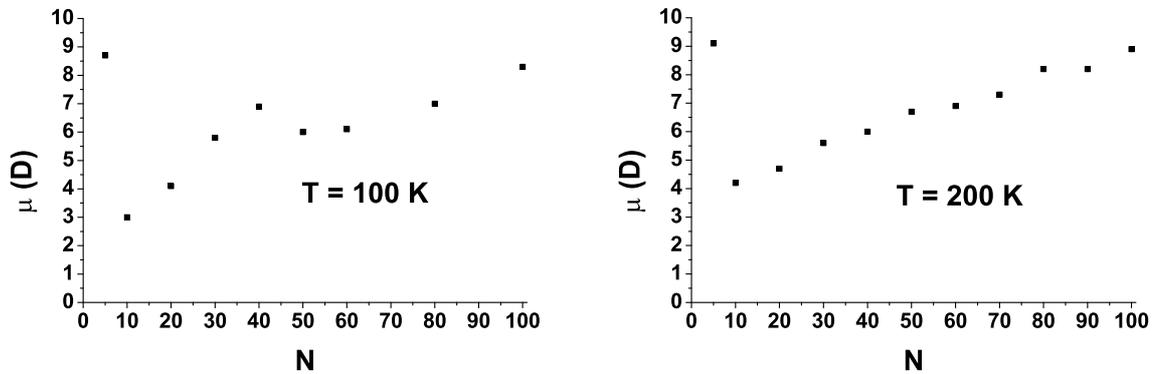


Figura 5.11: Módulo del momento dipolar de agregados  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$  en función del tamaño, a  $T = 100 \text{ K}$  y  $T = 200 \text{ K}$ .

dipolar muestra un valor muy superior al de los sistemas de tamaño similar (ver figura 5.11). Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que el número de moléculas de agua en este agregado es muy pequeño como para lograr contrarrestar el momento dipolar generado por el par iónico ( $\approx 17 \text{ D}$ ).

### Número de uniones de hidrógeno

Utilizando el mismo procedimiento que para agregados puros se calcularon el número de uniones de hidrógeno para agregados mixtos a las dos temperaturas a las que se llevaron a cabo las simulaciones. Estos resultados se muestran en la tabla 5.5. Esta tabla muestra una

$T \text{ (K)}$	$N$										
	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
100	1	7	21	38	55	72	91	107	129	146	165
200	1	5	18	32	49	64	79	97	113	127	144

Cuadro 5.5: Número de uniones de hidrógeno en los agregados  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$  a  $T = 100 \text{ K}$  y  $T = 200 \text{ K}$ .

tendencia monótona en el crecimiento del número de uniones de Hidrógeno con  $N$ , similar a la encontrada en agregados puros.

### Contribuciones al momento dipolar

En la tabla 5.6 se agrupan los valores calculados para las distintas contribuciones al mo-

$N$	$\mu$	$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\mu_{\text{KI}}$	$\alpha$	$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$
5	9.1	7.9	16.7	10	168
10	4.2	14.8	17.4	45	170
20	4.7	17.1	17.6	79	168
30	5.6	17.2	17.9	75	165
40	6.0	17.5	17.8	80	164
50	6.7	17.1	17.5	75	162
60	6.9	17.5	17.8	78	161
70	7.3	18.7	17.8	86	161
80	8.2	18.4	18.2	80	158
90	8.2	18.6	17.8	85	158
100	8.9	18.2	17.8	81	156

Cuadro 5.6: Contribuciones al momento dipolar de los agregados  $\text{K}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_N$  a  $T = 200$  K:  $\mu$ , momento dipolar total;  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ , contribución del solvente,  $\mu_{\text{KI}}$ , contribución del par iónico.

mento dipolar: i)  $\mu$ , momento dipolar total, ii)  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ , contribución del solvente al momento dipolar, y iii)  $\mu_{\text{KI}}$ , contribución del par iónico al momento dipolar. En la figura 5.12 se muestran las distintas contribuciones al momento dipolar mencionadas mediante un diagrama vectorial. También quedan definidas en la figura las proyecciones de  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  en las direccio-

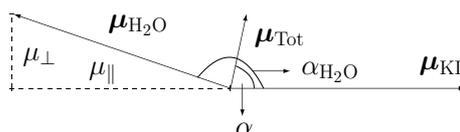


Figura 5.12: Contribuciones vectoriales al momento dipolar. Momento dipolar total,  $\mu_{\text{Tot}}$ ; contribución del par iónico,  $\mu_{\text{KI}}$ ; contribución del solvente,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ . Las proyecciones de este último en las direcciones paralela ( $\mu_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $\mu_{\perp}$ ) a la dirección internuclear  $\text{K}^+-\text{I}^-$  se representan con líneas de trazos. El ángulo  $\alpha$  indica la orientación relativa entre  $\mu_{\text{Tot}}$  y  $\mu_{\text{KI}}$ ;  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ , entre  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\mu_{\text{KI}}$ .

nes paralela ( $\mu_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $\mu_{\perp}$ ) respecto de la dirección internuclear  $\text{K}^+-\text{I}^-$ , como así también se definen los ángulos  $\alpha$  y  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ , que indican la orientación relativa entre ( $\mu_{\text{Tot}}$  y  $\mu_{\text{KI}}$ ) y ( $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\mu_{\text{KI}}$ ) respectivamente.

Con estas definiciones, los resultados de la tabla 5.6 señalan que en todos los casos la contribución dipolar del conjunto de moléculas del solvente se opone al campo introducido

por el par iónico ( $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} \approx 180^\circ$ ). Más aún, si se comparan los valores de  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \cos(\alpha_{\text{H}_2\text{O}})$  y  $\mu_{\text{KI}}$ , puede comprobarse que ambos efectos se compensan casi totalmente.

### Efecto de la primera esfera de solvatación

Es esperable que las moléculas de agua pertenecientes a la primera esfera de solvatación iónica presenten un comportamiento muy diferente a las que se encuentran más alejadas, en particular su capacidad para oponerse a la perturbación dipolar introducida por el par  $\text{K}^+\text{I}^-$ . Para separar la contribución al momento dipolar de los primeros vecinos se estableció un criterio basado en analizar la función de distribución radial  $g(r)_{\text{Ion-O}}$ , que se calcula según explicado en la página 103. Se considera que una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  forma parte de la primera esfera de solvatación iónica, si el átomo de O de la misma se encuentra a una distancia menor que cierto valor umbral  $r_{\text{max}}$ . Dicho umbral se establece como la distancia a la cual aparece el primer mínimo en la función  $g(r)_{\text{Ion-O}}$  correspondiente.

Las funciones de distribución radial utilizadas fueron calculadas a partir de simulaciones de dinámica molecular realizadas para los sistemas  $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_{70}$  y  $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_{70}$ . Las funciones  $g(r)_{\text{I-O}}$  y  $g(r)_{\text{K-O}}$  se representan en la figura 5.13. Las distancias umbrales determinadas

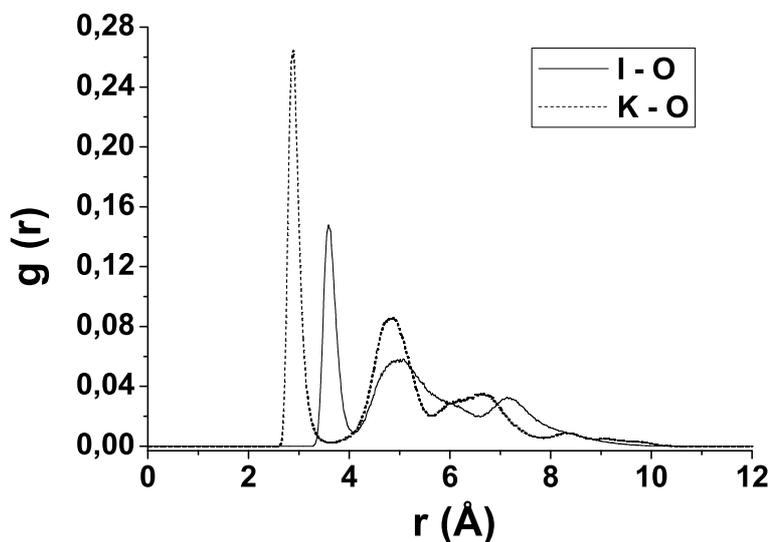


Figura 5.13: Funciones de distribución radial  $g(r)_{\text{I-O}}$  (línea continua) y  $g(r)_{\text{K-O}}$  (línea de trazos).

corresponden a 4.1 Å para el ion  $\text{I}^-$  y 3.6 Å para  $\text{K}^+$ .

Una vez discriminadas las moléculas de agua usando el criterio descrito anteriormente,

se calcula el módulo del momento dipolar correspondiente a cada contribución del solvente:  $\mu_i$  (primera esfera de solvatación) y  $\mu_e$  (moléculas de agua más alejadas), como así también la orientación respectiva de esas magnitudes vectoriales. Estos resultados se resumen en la tabla 5.7.

$N$	$\mu_i$	$\alpha_i$	$\mu_e$	$\alpha_e$	$N_i$	$N_e$
20	11.2	162	7.4	147	12	8
30	7.7	144	11.7	153	12	18
40	7.2	139	13.0	152	12	28
50	7.5	134	13.0	147	12	38
60	7.3	141	12.8	149	13	47
70	6.5	106	17.4	152	13	57
80	6.1	134	15.2	148	13	67
90	5.9	116	16.9	151	13	77
100	6.4	121	16.0	146	13	87

Cuadro 5.7: Contribución dipolar de la primera esfera de solvatación iónica. Módulo del momento dipolar: primera esfera de solvatación,  $\mu_i$ ; moléculas de agua más alejadas,  $\mu_e$ . Orientación de la magnitud vectorial respecto del eje KI: primera esfera de solvatación,  $\alpha_i$ ; moléculas de agua más alejadas,  $\alpha_e$ . Número de moléculas que componen la esfera de solvatación:  $N_i$  primera;  $N_e$  moléculas más alejadas.

## Capítulo 6

### Discusión y Conclusiones

## 6.1. Momento dipolar y estructura

### 6.1.1. Resultados experimentales y de simulación

Comenzaremos por comparar los valores medidos (tabla 5.1) y calculados (figura 5.7) para el momento dipolar promedio de los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$ . Sin embargo, antes de proceder con la comparación de los resultados, vale la pena detenernos en verificar que los *valores promedio* de la magnitud medida y calculada a partir de las simulaciones se correspondan entre sí. 1) En la simulación, el valor promedio de una propiedad se alcanza considerando el peso estadístico que ésta posee a lo largo de las distintas configuraciones que adopta un agregado de una masa  $m$  determinada. Es irrelevante en este caso considerar la rotación del sistema como un todo o la translación de su centro de masa. 2) Por otro lado, el valor promedio obtenido de la medida para la misma propiedad es el resultado de una única señal experimental generada por un conjunto de isómeros estructurales del mismo agregado de masa  $m$ , aislados entre sí. En el caso particular de la medida del momento dipolar, el valor obtenido es el resultado del promedio de cada posible estado rotacional que adopta cada uno de los isómeros estructurales de masa  $m$ . Mediante los tratamientos estadísticos descritos en las páginas 53 y 55, este último desarrollado en esta tesis, se logra desacoplar el efecto de la rotación del sistema. Es decir que recién después de este tratamiento de los datos experimentales se alcanza un valor para  $\mu$  que está referido al centro de coordenadas de la partícula, al igual que en el caso de los valores provenientes de la simulación. De esta manera, si el tiempo de simulación es lo suficientemente prologado como para que se explore todo el espacio de configuraciones a  $T$ , y si esta temperatura coincide con la de la etapa final de la expansión, el valor promedio calculado para  $\mu$  puede ser comparado con el que resulta del tratamiento de los datos experimentales.

En la figura 6.1 se presentan los valores promedio medidos y calculados para el momento dipolar de los agregados de agua estudiados, en función de su tamaño  $N$ . Los valores medidos y los calculados a partir de las simulaciones exhiben el mismo comportamiento. A medida que el tamaño del agregado aumenta, el momento dipolar de estas partículas crece sostenidamente, sin evidenciarse hasta  $N = 100$  señales de que se ha alcanzado un valor máximo. La tendencia observada puede extrapolarse para  $N \rightarrow 1$  a un valor cercano a 2 D, que se corresponde con el momento dipolar de una molécula de agua. En ningún caso se observan

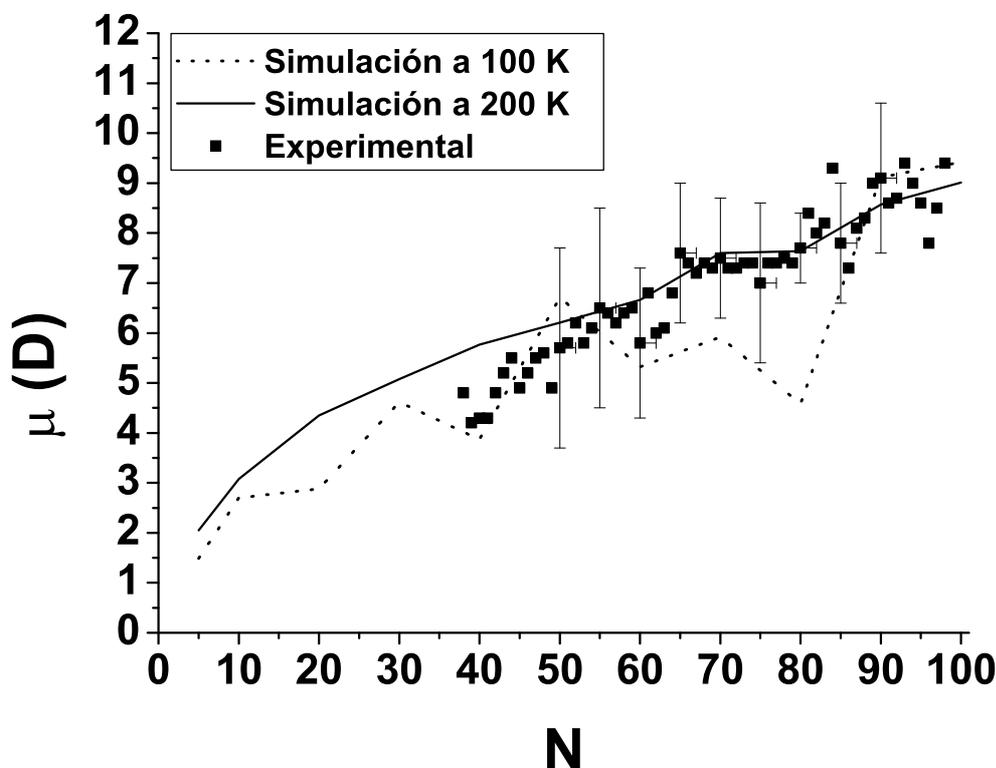


Figura 6.1: Valor promedio del momento dipolar de los agregados de agua: valores experimentales, cuadrados llenos; calculados a 100 K, línea de trazos; calculados a 200 K, línea continua. Las barras indican el error atribuido a la medida experimental, según lo señalado en las páginas 69 y 116.

variaciones bruscas en los valores experimentales de  $\mu$  al ir incorporándose moléculas de agua en el sistema, sino que la polaridad del agregado crece de manera gradual. Resulta interesante notar que el potencial empleado para modelar los agregados de agua logra reproducir los valores de  $\mu$  obtenidos a partir de las medidas de deflexión dentro del margen de error del experimento, indicado en la figura mediante barras determinadas según lo señalado en las páginas 69 y 116. Una vez efectuada esta validación puede emplearse la información estructural proveniente de las simulaciones para describir en mayor detalle el comportamiento observado con  $\mu$ .

Como fue discutido en la sección 5.2 la simulación efectuada a  $T = 100$  K presenta gran irregularidad en los valores calculados para  $\mu$ , evidenciándose que en este caso no se ha explorado el espacio de las fases suficientemente. Este efecto es particularmente notorio con el agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{80}$ , para el cual el valor del momento dipolar calculado a  $T = 100$  K se encuentra 3 D por debajo de la medida experimental. En este caso, la baja movilidad del sis-

tema impidió que éste fluctúe suficientemente y explore estructuras de mayor polaridad. Por otro lado, la simulación efectuada a  $T = 200$  K se ajusta mejor a los valores experimentales, especialmente para los agregados de mayor tamaño.

Se puede considerar que el valor promedio  $\mu$  mide el grado de asimetría con que se conforma la red de moléculas de agua en el agregado, y como esta característica estructural se sostiene a lo largo de las fluctuaciones del sistema. Resulta entonces razonable proponer que, en promedio, la polaridad de los agregados crecerá cuanto mayor sea su tamaño (de acuerdo con lo observado); esto es debido a que la probabilidad de tener estructuras asimétricas aumenta con el número de moléculas presentes. Basándose en el hecho que una fracción importante de moléculas de agua se encuentra en la superficie del agregado, vale la pena preguntarse si éstas contribuyen más eficientemente en generar estructuras polares. En las secciones siguientes, se analiza el valor medio de la polaridad de los agregados en términos de la información estructural obtenida de la dinámica molecular de estos sistemas.

### 6.1.2. El momento dipolar como parámetro estructural

En esta sección se muestra que el momento dipolar es un indicador muy sensible a la estructura de un agregado. Veremos que la magnitud  $\mu$  exhibe fluctuaciones aún cuando otras propiedades estructurales no alcanzan a hacerlo.

#### El momento dipolar y el cociente de momentos de inercia

La forma que posee un agregado de agua puede relacionarse con el cociente entre los momentos principales de inercia mayor y menor de la partícula ( $I_{\max}/I_{\min}$ ), que se calculan de acuerdo con lo explicado en la sección 4.4.3. Es de esperar que a medida que este cociente se acerca a 1, mayor será el aspecto esférico del agregado. En la tabla 6.1 se muestra que la esfericidad de los agregados estudiados aumenta sostenidamente con el tamaño de los mismos. El hecho que para los agregados de mayor tamaño una forma más esférica no les impida exhibir una polaridad elevada (ver figura 6.1), indicaría que el momento dipolar es más sensible a la asimetría de la red de moléculas de agua en el agregado que a la forma exterior del mismo. Sin embargo, sólo cuando el tamaño del agregado es lo suficientemente

$N$	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$I_{\max}/I_{\min}$	2.07	1.87	1.49	1.36	1.24	1.22	1.19	1.30	1.23	1.21	1.15

Cuadro 6.1: Esfericidad de los agregados de agua en base al cociente de los momentos principales de inercia mayor y menor. A medida que aumenta el tamaño  $N$  el agregado se hace más esférico ( $I_{\max}/I_{\min} \rightarrow 1$ ).

pequeño puede emplearse la relación entre los momentos de inercia<sup>1</sup> como una medida que refleja los cambios estructurales ocurridos. En la figura 6.2 se representa la evolución temporal del parámetro ( $I_{\max}/I_{\min}$ ) conjuntamente con el promedio del módulo del momento dipolar, para el agregado  $(\text{H}_2\text{O})_5$ . Puede observarse una fuerte correlación entre ambos parámetros.

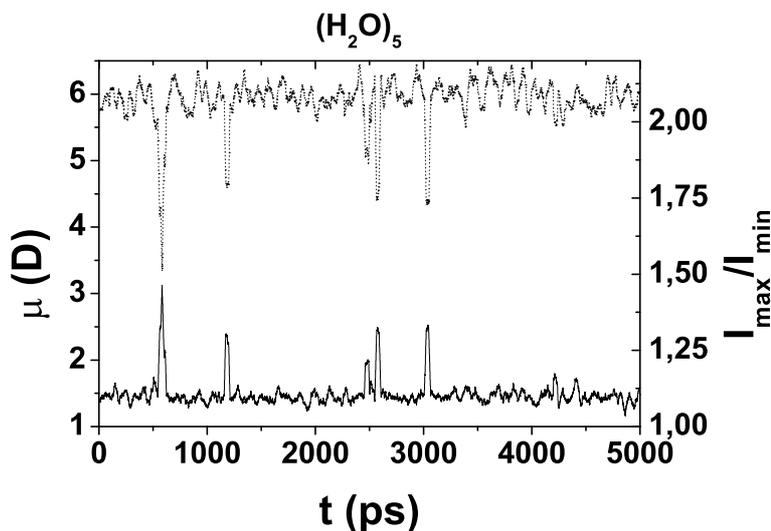


Figura 6.2: Evolución temporal del cociente de momentos de inercia ( $I_{\max}/I_{\min}$ ), línea de trazos, del momento dipolar  $\mu_0$ , línea continua, de  $(\text{H}_2\text{O})_5$  a  $T = 100$  K.

Durante la mayor parte de la corrida el momento dipolar del agregado se mantiene en valores bajos de alrededor de 1.5 D. Sin embargo, son frecuentes breves cambios conformacionales que dan lugar a estructuras más compactas y con menor extensión espacial (que se reconocen en la figura como picos con  $I_{\max}/I_{\min} \rightarrow 1$ ), las que a su vez exhiben picos de mayor polaridad ( $\mu > 2,5$  D).

Cuando los agregados son de mayor tamaño, los cambios relativos en los momentos de inercia son menos marcados debido a la forma esférica que adquieren estas partículas. El

<sup>1</sup>O eventualmente su diferencia<sup>37</sup> ( $I_{\max} - I_{\min}$ ).

parámetro ( $I_{\max}/I_{\min}$ ) se hace entonces menos sensible a los cambios estructurales vinculados a la rotación de las moléculas individuales en la red. Sin embargo, el momento dipolar sigue siendo una propiedad muy dependiente de estos pequeños cambios de conformación. Esta característica puede observarse a la izquierda de la figura 6.3 donde se muestra la evolución temporal de estos parámetros estructurales para el agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{50}$  a  $T = 100$  K. A lo

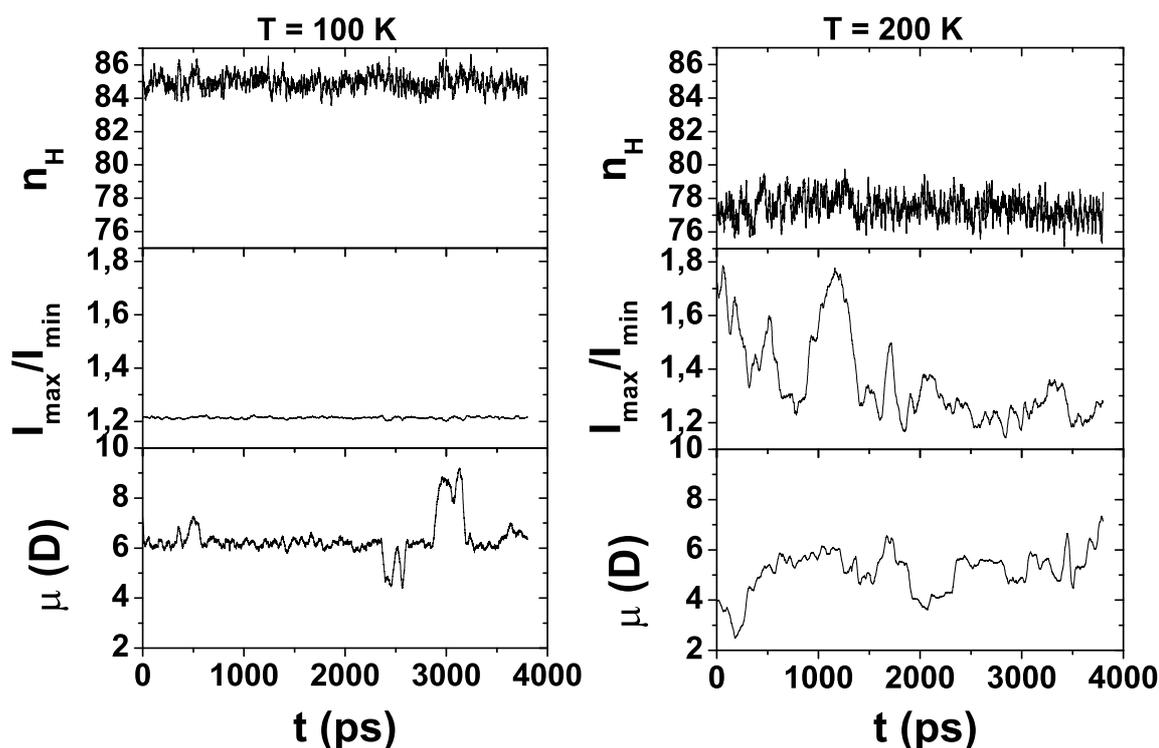


Figura 6.3: Evolución temporal de parámetros estructurales para el agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{50}$ :  $n_H$ ,  $(I_{\max}/I_{\min})$  y  $\mu_0$ , a  $T = 100$  K y  $T = 200$  K.

largo del tiempo de simulación se observa que el parámetro ( $I_{\max}/I_{\min}$ ) no varía significativamente, lo que indica que para  $T = 100$  K no ocurren cambios estructurales de importancia. Por su parte, el momento dipolar también permanece invariante la mayor parte del tiempo alrededor de un valor de 6 D, aunque en 2 oportunidades se evidencian repentinos cambios de polaridad que aparecen a alrededor de 2500 ps ( $-2$  D) y de 3000 ps ( $+2,5$  D). Estos cambios de polaridad no necesariamente marcan la transición entre 2 isómeros estructurales bien definidos.

La situación cambia notoriamente al elevarse la temperatura hasta 200 K, tal como se muestra a la derecha de la figura 6.3. La evolución de los parámetros estructurales ( $I_{\max}/I_{\min}$ )

y  $\mu_0$  señalan que los agregados presentan una mayor movilidad en estas condiciones. Ambas propiedades revelan un intercambio constante entre isómeros estructurales, característico de una fase líquida.

### El momento dipolar y el número de uniones de hidrógeno

A continuación compararemos la evolución temporal del momento dipolar de un agregado con la de otro parámetro estructural: el número total de uniones de hidrógeno. Este parámetro se calcula según lo explicado en la sección 4.4.4. Es de esperar que, para agregados de pequeño tamaño,  $n_H$  también refleje a lo largo de la simulación ciertos cambios estructurales que involucren por ejemplo el grado de coordinación de las moléculas de agua. En la figura 6.4 se representa la evolución temporal del parámetro  $n_H$  conjuntamente con el promedio del módulo del momento dipolar, para el agregado  $(\text{H}_2\text{O})_5$ . El parámetro  $n_H$  se

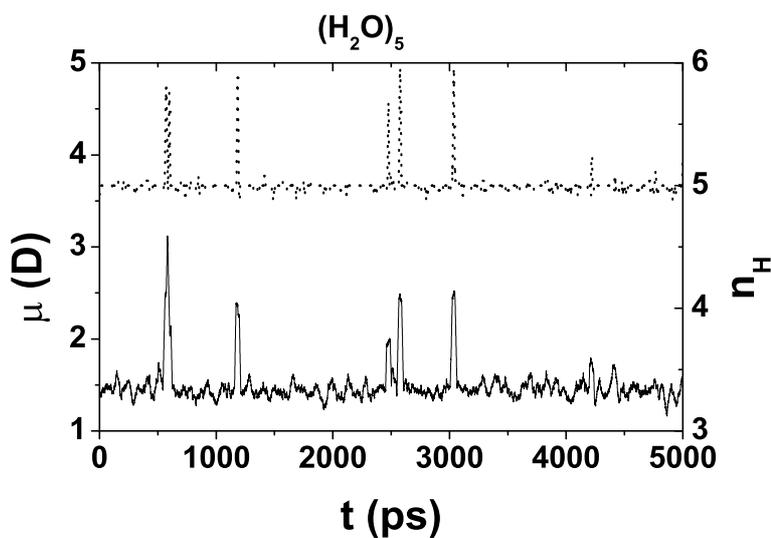


Figura 6.4: Evolución temporal del número de uniones de hidrógeno  $n_H$ , línea de trazos y del momento dipolar  $\mu_0$ , línea continua, de  $(\text{H}_2\text{O})_5$  a  $T = 100$  K.

comporta de igual forma que el cociente de momentos de inercia para agregados pequeños. A lo largo de la corrida de dinámica molecular se observa para el agregado  $(\text{H}_2\text{O})_5$  que los cambios conformacionales marcados en la figura 6.2 se repiten en la figura 6.4. Puede verse que el número de uniones de hidrógeno se incrementa en 1 cuando aparecen las estructuras compactas de alta polaridad. En cambio., si observamos la traza superior de la figura 6.3, la variación de  $n_H$  en función del tiempo para el agregado de mayor tamaño es insuficiente

como para detectar cambios estructurales.

### 6.1.3. Estado de agregación a partir del momento dipolar

De acuerdo con los parámetros de Lindemann calculados (ver tabla 5.2), hemos visto que las simulaciones realizadas a  $T = 200$  K corresponden a agregados líquidos. Esto se refleja también en el hecho que a  $T = 200$  K los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$  visitan una gran variedad de conformaciones en el ámbito de los tamaños estudiados  $40 < N < 100$ , cuyos tiempos de vida varían con el tamaño del agregado y con la temperatura. Por otro lado, las corridas realizadas a  $T = 100$  K corresponden a agregados sólidos, que sólo exhiben pequeñas fluctuaciones a lo largo de la simulación.

Como adelantamos, nuestras medidas experimentales de  $\mu$  revelan que el estado de agregación de los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$  es sólido, y por lo tanto compatible con una temperatura vibracional del orden de 100 K. Para explicarlo, supongamos por un momento que la temperatura de los agregados es de 200 K. En esas condiciones, cada agregado aislado se comporta como una nanogota líquida y sufre constantemente transiciones estructurales (como se evidencia a la derecha de la figura 6.3) durante su vuelo a través del deflector (del orden de 1 ms). Por lo tanto, el vector momento dipolar de un agregado polar líquido se acopla fuertemente a las rotaciones y vibraciones de la partícula, esperándose entonces un pobre ensanchamiento del perfil de intensidad en los experimentos. Esta característica fue observada muy recientemente<sup>48</sup> para agregados de agua de tamaños  $N = 3 \rightarrow 18$ , generados empleando una tobera a alta temperatura ( $T = 180$  °C). Aunque estos autores reconocen la polaridad de los agregados de agua, los experimentos de deflexión eléctrica que llevaron a cabo no evidencian el ensanchamiento de los perfiles esperado para partículas polares. Para explicar esta observación, los autores sugieren que los agregados generados de esa forma poseen una flexibilidad tal como para experimentar el acoplamiento de los modos internos roto/vibratoriales, lo que provoca que el dipolo visite diferentes orientaciones y se amortigüe su interacción con el gradiente de campo.

Por el contrario, nuestras medidas experimentales reflejan un considerable ensanchamiento de los perfiles de intensidad, lo que sugiere fuertemente que en las condiciones de la medida los mismos son sólidos, y por lo tanto corresponde asignarles una temperatura del orden de 100 K.

### 6.1.4. Momento dipolar en agregados mixtos

Con el objeto de entender con mayor profundidad cómo se relacionan la polaridad y los aspectos estructurales en un agregado, en esta sección se estudia el efecto de introducir un campo eléctrico intenso. Esto se logra incorporando en los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$  un par iónico de contacto del tipo  $\text{K}^+ \text{I}^-$ . Los iones que forman este par generan un campo eléctrico que puede alcanzar valores muy elevados. Un cálculo sencillo utilizando la ley de Coulomb permite establecer que el campo producido por el par  $\text{K}^+ \text{I}^-$  en el interior de un agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{100}$  es del orden de  $5 \cdot 10^8 \text{ V m}^{-1}$  sobre la moléculas de agua más alejadas. Estos valores son por lo menos 2 órdenes de magnitud superiores al del campo eléctrico aplicado externamente en nuestros experimentos de deflexión.

#### Número de uniones de hidrógeno

En la figura 6.5 se compara el número de uniones de hidrógeno presentes en agregados acuosos puros y mixtos (ver tablas 5.4 y 5.5).

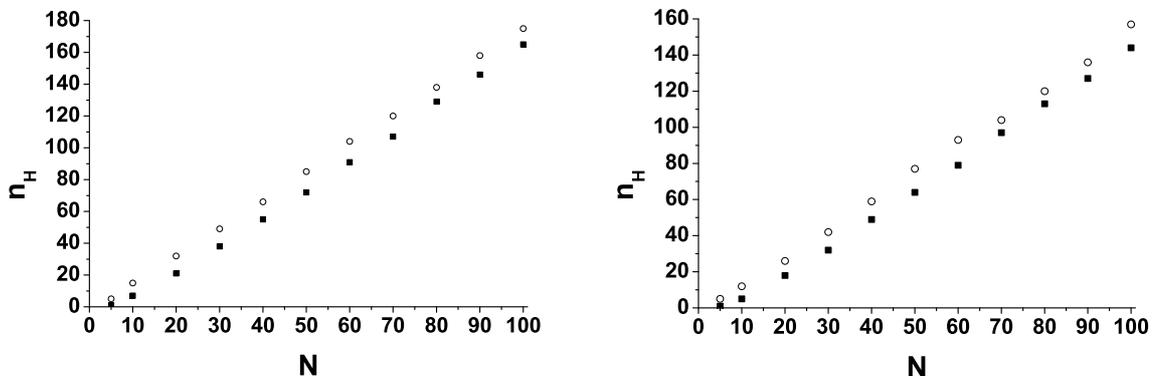


Figura 6.5: Número de uniones de hidrógeno  $n_H$  en agregados puros (círculos vacíos) y mixtos (cuadrados llenos) en función del tamaño  $N$ .

Una primera observación indica que la perturbación introducida por el par provoca una disminución de aproximadamente 10 uniones de hidrógeno respecto del agregado puro. Esto se debe a que una porción de la red de uniones de hidrógeno en el agregado deja lugar a la fuerte interacción coulombica con los iones. Las moléculas de agua más próximas a los iones ya no participan de la estructura tridimensional de uniones de hidrógeno, sino que pasan a orientarse según su orientación dipolar.

### Proyección del momento dipolar total a lo largo del eje interiónico

La proyección del momento dipolar total en la dirección paralela al eje interiónico brinda información sobre la capacidad de la red de moléculas de agua para oponerse a la perturbación dipolar introducida por el par. En la figura 6.6 se grafica el valor de este parámetro estructural (calculado utilizando la ecuación 4.17) respecto del número de moléculas de agua que componen el agregado. Puede observarse que el valor de  $\mu_{\parallel}$  disminuye rápidamente, al

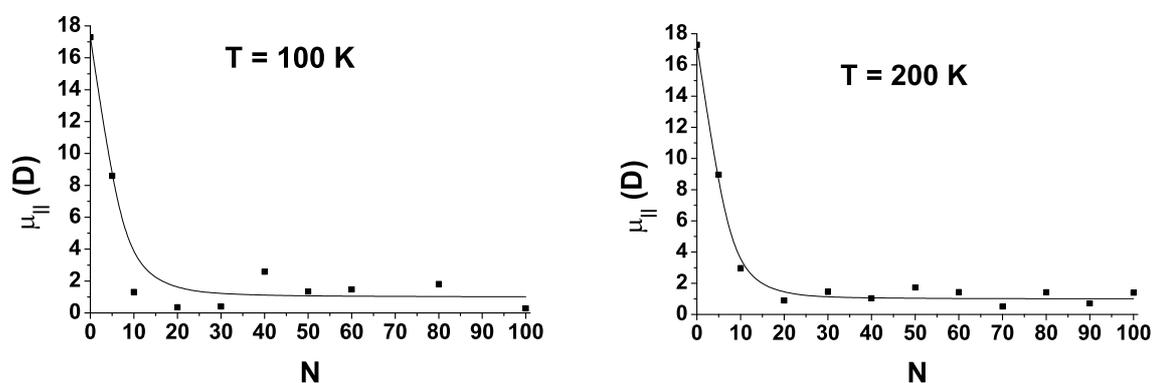


Figura 6.6: Proyección del momento dipolar total a lo largo del eje interiónico  $\mu_{\parallel}$  en función del tamaño del agregado. Para los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_{70}$  y  $(\text{H}_2\text{O})_{90}$  no se encontró la presencia de pares iónicos de contacto, por lo cual no se informa los valores de  $\mu_{\parallel}$ .

incorporarse unas pocas moléculas de agua en el agregado<sup>ii</sup>. Cuando un agregado es pequeño, la proporción de moléculas de agua en la zona internuclear es grande respecto a las que no están en ellas, y estas moléculas alinean su dipolo de manera de contrarrestar la perturbación dipolar generada por el par iónico. Por otro lado, cuando el agregado ha alcanzado cierto tamaño y la perturbación dipolar ha sido cancelada,  $\mu_{\parallel}$  no muestra una variación apreciable con el tamaño  $N$  manteniéndose en un valor que fluctúa alrededor de 1.5 D. A partir de  $N = 30$  los agregados mixtos  $\text{K}^+ \text{I}^- (\text{H}_2\text{O})_N$  muestran una muy baja contribución a la polaridad de la partícula a lo largo del eje interiónico.

### Proyección del momento dipolar total perpendicular al eje interiónico

Debido a que la componente del campo ejercido por el par  $\text{K}^+ \text{I}^-$  en la dirección perpendicular al eje interiónico no es tan intensa, la proyección perpendicular del momento dipolar

<sup>ii</sup>Los valores correspondientes a la simulación de 100 K presentan una mayor dispersión debido a una insuficiente exploración del espacio de configuraciones.

total  $\mu_{\perp}$  no se ve afectada. Por lo tanto, el valor de esta proyección es notablemente superior a  $\mu_{\parallel}$ , y su comportamiento en función de  $N$  es muy similar al observado para agregados puros del mismo tamaño. En la figura 6.7 se grafican  $\mu_{\perp}$  y  $\mu$  para agregados puros en función del tamaño de los agregados. En esta figura puede verse como  $\mu_{\perp}$  presenta la misma tendencia

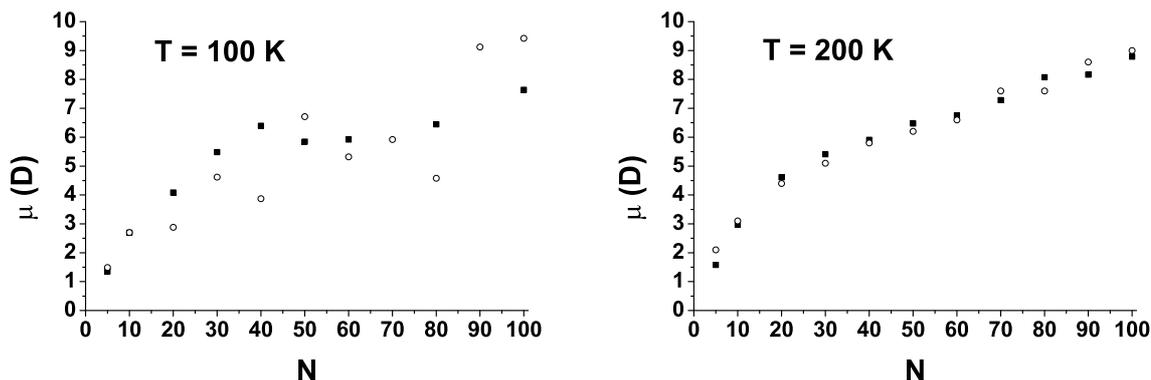


Figura 6.7: Proyección del momento dipolar total en la dirección perpendicular al eje interiónico  $\mu_{\perp}$  de agregados mixtos, cuadrados llenos. Proyección del momento dipolar de agregados puros, círculos vacíos. Para los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_{70}$  y  $(\text{H}_2\text{O})_{90}$  no se encontró la presencia de pares iónicos de contacto en las simulaciones a  $T = 100$  K, por lo cual no se informa los valores de  $\mu_{\perp}$ .

que el momento dipolar de los agregados de agua pura, existiendo una mejor correlación a  $T = 200$  K<sup>III</sup>.

### Moléculas de agua internas y superficiales

El comportamiento exhibido por las moléculas de agua en agregados mixtos, respecto a la capacidad que posee la estructura de solvatación para contrarrestar exclusivamente la perturbación dipolar paralela establecida por el par  $\text{K}^+ \text{I}^-$ , fue también encontrado en agregados de agua  $(\text{H}_2\text{O})_N$ . Para efectuar este estudio se discriminan las moléculas de agua de acuerdo a su ubicación en la región interna o en la superficie del agregado. Para ello, se estableció una distancia umbral medida desde el centro de masa del agregado. Las moléculas de agua asignadas a la región externa son aquellas cuyos átomos de oxígeno se encuentran más allá de esa distancia; en caso contrario, las moléculas pertenecen a la región interna. Esta distancia umbral la calculamos como  $r_{\text{umb}} = r - 1 \text{ \AA}$  donde  $r$  es el radio del agregado.

<sup>III</sup>Una vez más, los valores correspondientes a la simulación a  $T = 100$  K presentan una mayor dispersión debido a una insuficiente exploración del espacio de configuraciones.

Esta última se ha establecido como la distancia a la cual el pico más externo de la función de distribución  $g(r)_{CM-O}$  (ver sección 4.4.7) cae a la mitad de su valor. En la tabla 6.2 se muestran el número de moléculas de agua que componen cada una de las regiones del agregado  $(H_2O)_N$ , para los distintos tamaños estudiados. En la tabla no se incluyen los

N	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$N_{\text{int}}$	8	14	21	28	35	41	48	55	63
$N_{\text{ext}}$	12	16	19	22	25	29	32	35	37

Cuadro 6.2: Número de moléculas de agua en la región interna y en la superficie.

agregados  $(H_2O)_5$  y  $(H_2O)_{10}$ , ya que en los mismos no tiene sentido establecer este tipo de distinción entre regiones, debido a que todas las moléculas de agua se encuentran en la superficie.

Las moléculas de agua que forman la región interna del agregado se disponen como una red tridimensional, donde los átomos de oxígeno participan de cuatro uniones de hidrógeno, dos como donador y dos como aceptor. Esto le confiere a esta subestructura una mayor rigidez, en comparación con las moléculas de agua superficiales que participan en menor número de uniones de hidrógeno.

A continuación, se considera la perturbación dipolar ejercida por la subestructura localizada en la región interna sobre las moléculas de agua superficiales. En la figura 6.8 se representa un esquema de cómo se orientan las contribuciones del momento dipolar en las regiones definidas. Tal como se muestra esquemáticamente en la figura, los cálculos indican

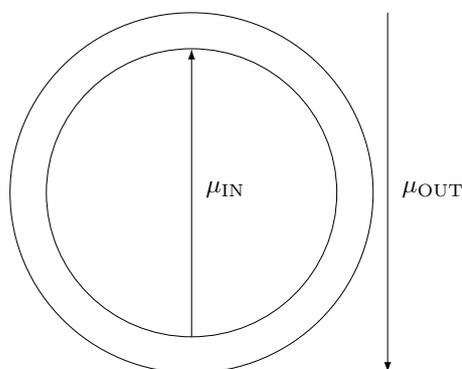


Figura 6.8: Contribuciones interna y superficial al momento dipolar de  $(H_2O)_N$ .

que el momento dipolar de la región superficial se opone a la perturbación establecida por la región interna del agregado. Esto puede verse claramente cuando se calcula la proyección del momento dipolar  $\mu_{\text{OUT,proy}}$  de las moléculas de agua pertenecientes a la superficie sobre el eje determinado por el vector momento dipolar de las moléculas de agua de la región interna. En los paneles superiores de la figura 6.9 se representan el módulo del momento dipolar de las moléculas de agua de la región interna y la proyección recién mencionada, en función del tamaño  $N$ . Como puede observarse, esta proyección casi compensa totalmente el valor del momento dipolar de las aguas de la capa interna. Para mayor claridad se representa la suma de estas dos cantidades, que como puede verse posee valores cercanos a 0.

Por último, el momento dipolar observado en un agregado  $(\text{H}_2\text{O})_N$  es principalmente aportado por la componente perpendicular del momento dipolar de las moléculas de agua superficiales. Esto puede observarse en los paneles inferiores de la misma figura donde se representan el módulo del momento dipolar total del agregado  $\mu$  y la proyección perpendicular del momento dipolar  $\mu_{\text{OUT,\perp}}$  de las moléculas de agua superficiales.

## 6.2. Aspectos experimentales

### 6.2.1. Magnitud de la interacción dipolar con el campo externo

En esta parte se evalúa la magnitud de la interacción sufrida por el dipolo del agregado con los valores de campo empleados en el experimento. Para ello se calcularon las funciones de rotación  $f^{\text{rot}}(z)$  del agregado  $(\text{H}_2\text{O})_{40}$  en distintas condiciones: dos valores de campo eléctrico, dos de momento dipolar y para distintas temperaturas. La magnitud relevante a estudiar aquí es el producto  $\mu E$  que corresponde a la energía de un dipolo sometido a un campo eléctrico. Se realizaron las cuatro combinaciones posibles entre los momentos  $\mu = 5$  D y  $\mu = 10$  D con los campos  $E = 3,38 \cdot 10^6$  V m<sup>-1</sup> y  $E = 6,77 \cdot 10^6$  V m<sup>-1</sup> (que corresponden a las diferencias de potencial entre los electrodos de deflexión de 5 kV y 10 kV, respectivamente). En la figura 6.10 se muestra que para la condición de máxima interacción ( $\mu = 10$  D y  $E = 6,77 \cdot 10^6$  V m<sup>-1</sup>) se observa una fuerte dependencia de la forma de la curva con la temperatura. Si definimos una temperatura característica como:

$$\theta_{\text{inter}} = \frac{\mu E}{k}, \quad (6.1)$$

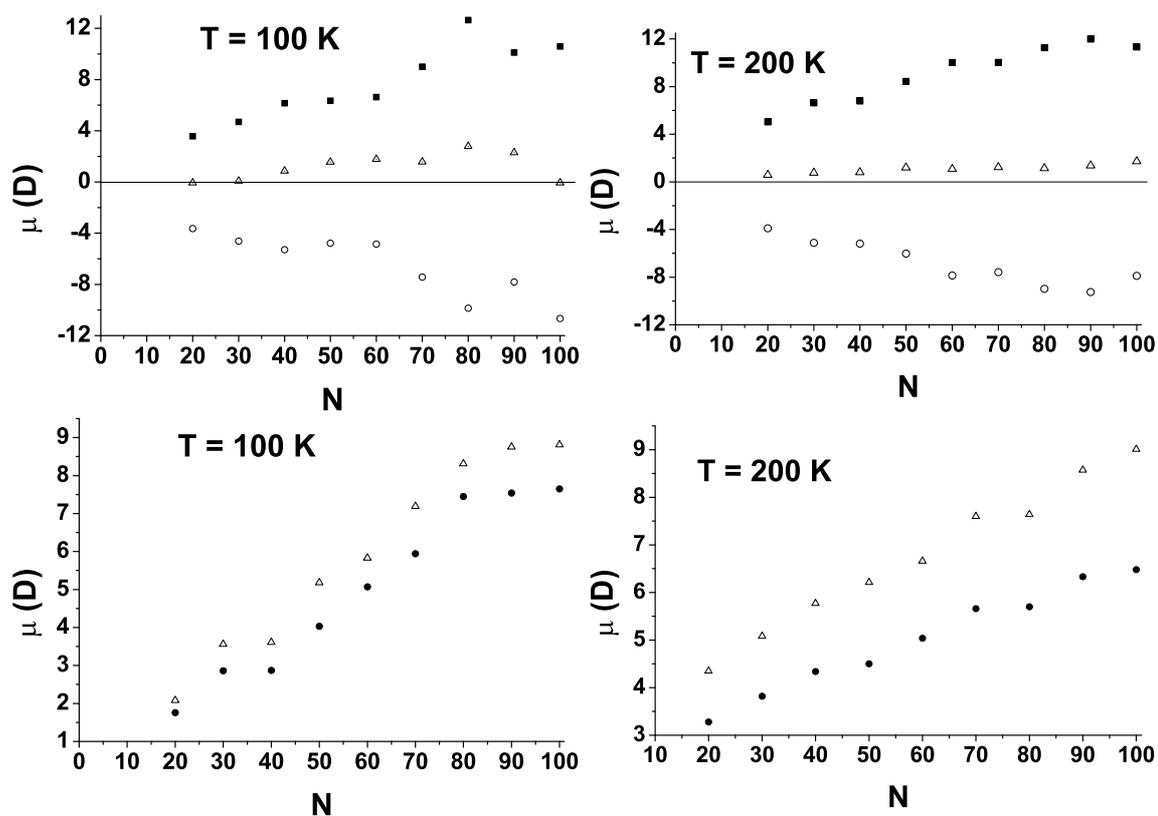


Figura 6.9: Contribuciones al momento dipolar. Paneles superiores:  $\mu_{IN}$ , módulo del momento dipolar de región interna, cuadrados;  $\mu_{OUT,PROY}$  proyección del momento dipolar de la región superficial, círculos; suma las cantidades anteriores, triángulos. Paneles inferiores:  $\mu_{OUT,\perp}$ , proyección del momento dipolar de la región superficial sobre un eje perpendicular al momento dipolar de la región interna, círculos;  $\mu$  módulo del momento dipolar total del agregado, triángulos.

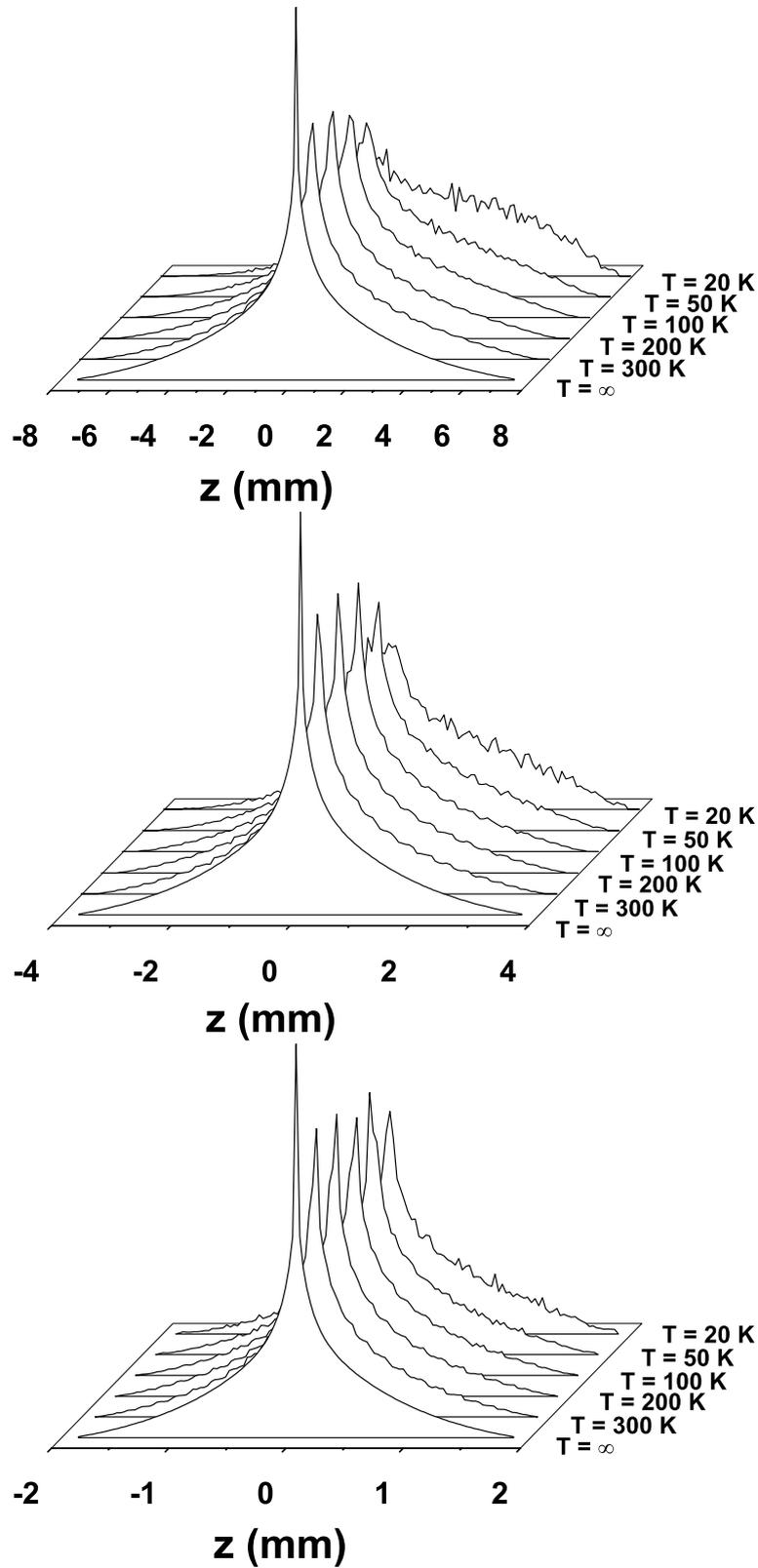


Figura 6.10: Funciones de rotación  $f^{\text{rot}}(z)$  para distintas temperaturas. Panel superior, ( $\mu = 10 \text{ D}$  y  $E = 6,77 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$ ); panel central, ( $\mu = 5 \text{ D}$  y  $E = 6,77 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$ ); panel inferior, ( $\mu = 5 \text{ D}$  y  $E = 3,38 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$ ).

podemos calcular que para este primer caso dicha magnitud presenta un valor de aproximadamente  $\theta_{\text{inter}} = 16$  K. En estas condiciones, la forma que adopta la función  $f^{\text{rot}}(z)$  presenta una fuerte asimetría a baja temperatura. Por ejemplo a  $T = 20$  K (última curva en el panel superior de la figura), se observa una marcada elevación de la cola de la función para  $z > 0$  (campos altos) y un corrimiento del máximo hacia zonas de menores campos.

La asimetría que aparece en las funciones de rotación  $f^{\text{rot}}(z)$  cuando la interacción eléctrica es intensa se transporta de manera directa como una deformación en los perfiles de intensidad medidos experimentalmente en esas condiciones. La asimetría en los perfiles de intensidad ya fue observada en mediciones<sup>112</sup> y cálculos<sup>113</sup> efectuados para otros sistemas.

Observaciones de este tipo ocurren cuando la energía rotacional es del orden de la energía de interacción ( $\theta_{\text{inter}} \approx T$ ). En estas condiciones, el campo aplicado en la experiencia es suficientemente intenso como para orientar parcialmente el dipolo de la partícula y esta interacción debe entonces considerarse en las ecuaciones de movimiento. Aquí se hace necesario el empleo del procedimiento de cálculo presentado en la página 50, que describe un sistema compuesto por rotores polares que interactúan con un campo eléctrico.

La asimetría en la función de rotación desaparece gradualmente en las curvas de la figura 6.10 a medida que se aumenta la temperatura. Por ejemplo, cuando se llega valores de  $T \approx 5\theta_{\text{inter}}$  ésta no alcanza a apreciarse. La forma de las curvas correspondientes a temperaturas  $T = 200$  K y  $T = 300$  K se aproxima a la curva indicada con  $T = \infty$  en la figura. Esta curva límite fue calculada usando el segundo procedimiento de cálculo presentado en la página 55, que considera que los dipolos se orientan isotrópicamente, y que corresponde a la condición  $T \rightarrow \infty$  en el primer tipo de cálculo. En el panel central de la figura 6.10 se muestra una condición de menor interacción ( $\mu = 5$  D y  $E = 6,77 \cdot 10^6$  V m<sup>-1</sup>), para la cual  $\theta_{\text{inter}} \approx 8$  K. En este caso, solamente la curva calculada a 20 K (dos veces y media la temperatura característica) presenta algún grado de asimetría, particularmente el corrimiento del perfil hacia campos altos. Las curvas calculadas a mayor temperatura no presentan esta deformación debida a la interacción con el campo. Finalmente, en el panel inferior de la figura 6.10 se muestra la condición de menor interacción ( $\mu = 5$  D y  $E = 3,38 \cdot 10^6$  V m<sup>-1</sup>), donde  $\theta_{\text{inter}} \approx 4$  K. Aquí todas las curvas calculadas se encuentran a una temperatura 5 veces mayor que  $\theta_{\text{inter}}$  y son simétricas respecto de  $z = 0$ . El caso ( $\mu = 10$  D y  $E = 3,38 \cdot 10^6$  V m<sup>-1</sup>) no es analizado aquí ya que arrojaría los mismos resultados que la

condición ( $\mu = 5$  D y  $E = 6,77 \cdot 10^6$  V m<sup>-1</sup>) debido a que la magnitud relevante es  $\mu E$  como se mencionó al principio de esta sección.

Tal como se discutió en la sección 6.1.3, hemos estimado que para nuestras condiciones experimentales, los agregados poseen una temperatura de  $T = 100$  K. En la figura 6.11 se representa la función de rotación correspondiente a las condiciones experimentales conjuntamente con la función de rotación isotrópica. Una simple comparación visual entre ambas

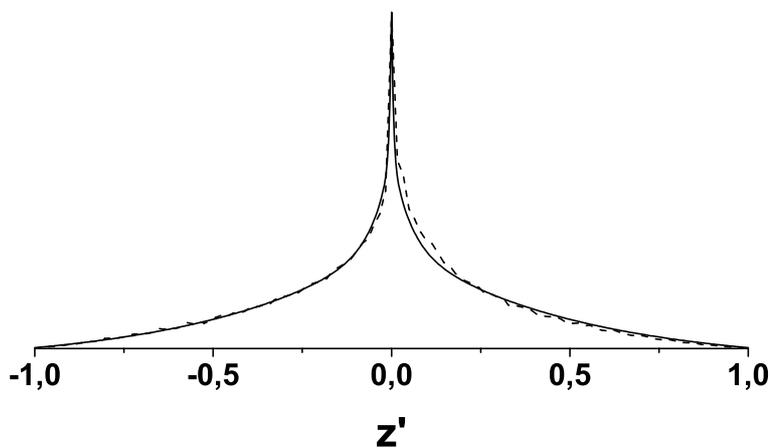


Figura 6.11: Función de rotación a  $T = 100$  K, línea de trazos; función de rotación isotrópica, línea continua.

curvas señala que para nuestras condiciones de trabajo, resulta igualmente adecuado emplear cualquiera de las 2 funciones en el tratamiento de los datos<sup>IV</sup>. Esto nos permite concluir que para la magnitud de la interacción empleada en el experimento, la temperatura de los agregados acuosos ( $T = 100$  K) es lo suficiente elevada como para que estos rotores dipolares no vean modificada su orientación de giro al atravesar el campo eléctrico.

### 6.2.2. Dinámica a partir de medidas de momento dipolar

Si a diferencia de lo planteado en la sección anterior, se incrementa la energía de interacción (elevando la tensión aplicada sobre los electrodos o se intensifican las condiciones de enfriamiento en la expansión) un análisis cuidadoso de los perfiles de intensidad medidos podría emplearse para obtener información a cerca de la distribución de estados rotacionales de los agregados.

<sup>IV</sup>La diferencia entre ambos métodos de cálculo de  $\mu$  para el agregado (H<sub>2</sub>O)<sub>80</sub> fue menor que 4%.

Más interesante aún es la posibilidad de realizar estudios dinámicos en el agregado, también a partir del análisis de la forma de los perfiles de intensidad<sup>114</sup>. Para energías de interacción elevadas ya no podría desacoplarse el hamiltoniano rotacional del vibracional (ver ecuación 1.6) y el sistema dejaría de comportarse como un rotor rígido polar. En estas condiciones, los agregados pueden experimentar algún tipo de flexión durante su rotación en el campo eléctrico, que inevitablemente sería capturada en la forma del perfil medido.

### 6.3. Proyección del trabajo

Este trabajo presenta ciertas características peculiares debido a la fuerte inversión de tiempo destinada a la construcción del arreglo experimental y a consolidar el mecanismo de procesamiento de datos necesarios para alcanzar el resultado. Sin dudas la principal debilidad que posee este trabajo se centra en el error considerable con que se obtuvieron las medidas de momento dipolar (de hasta  $\pm 1,5$  D). Esto es debido mayormente a los problemas conocidos que introduce la ionización por impacto electrónico, principalmente en este caso donde la medida experimental es fuertemente dependiente de la trayectoria de las partículas. Sin embargo, a 2 años de estas medidas iniciales, ya hemos logrado disminuir el error de las medidas del momento dipolar a tan sólo 0.05 D, incorporándose al arreglo experimental un láser UV en la etapa de ionización.

El método desarrollado en este trabajo se ha extendido actualmente no sólo a estudiar con mayor precisión la distribución de carga en agregados y su relación con la estructura de los mismos, sino que también la buena calidad de los perfiles medidos nos permite ahora obtener información a cerca del estado rotacional de los nanosistemas, y se tiene la posibilidad de avanzar sobre estudios de flexibilidad de sistemas moleculares complejos.

### 6.4. Conclusiones

Utilizando dos tipos de herramientas, una de ellas basada en simulaciones computacionales de dinámica molecular y la otra en experimentos de deflexión eléctrica de haces de partículas se pudo determinar los momentos dipolares (y sus distintas contribuciones) correspondientes a los agregados del tipo  $(\text{H}_2\text{O})_N$  y  $\text{KI}(\text{H}_2\text{O})_N$ , con  $N = 5 \rightarrow 100$ .

En el desarrollo del trabajo se ha establecido claramente que el momento dipolar es una cantidad adecuada para proveer información estructural de un sistema de tamaño restringido. El valor promedio de esta cantidad puede medirse experimentalmente por el método descrito en esta tesis, y además puede evaluarse fácilmente a partir de simulaciones, si se cuenta con los potenciales adecuados.

En el trabajo se presentan las primeras mediciones del momento dipolar de agregados de agua  $(\text{H}_2\text{O})_N$ , que evidencian una polaridad considerable y creciente sostenidamente con el tamaño del sistema.

Mediante el uso de simulaciones computacionales se ha encontrado que la estructura del interior del agregado condiciona la orientación de las moléculas de agua que se encuentran en la superficie; el valor del momento dipolar del agregado queda determinado principalmente por la componente superficial, perpendicular al dipolo de la región interna.

La incorporación de un par iónico  $\text{K}^+\text{I}^-$  en un agregado  $(\text{H}_2\text{O})_N$  fue empleada para estudiar el efecto de introducir un campo eléctrico intenso en el seno del agregado, y entender con mayor profundidad cómo se relacionan los aspectos estructurales de estas partículas con su polaridad.

Se ha observado que la estructura de moléculas de agua en estos agregados mixtos se comporta de manera muy similar al caso de agregados de agua puros. Aquí, el fuerte campo generado por el par  $\text{K}^+\text{I}^-$  es contrarrestado por la red de moléculas de agua casi totalmente a lo largo del eje interiónico, mientras que en la dirección perpendicular, la contribución al momento dipolar es muy similar al momento dipolar de agregados  $(\text{H}_2\text{O})_N$  puros de igual tamaño.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis es posible conjeturar que cuando se está en presencia de sistemas acuosos restringidos en tamaño, llenando por ejemplo cavidades en sistemas materiales complejos o biológicos, debe tenerse en cuenta que la red de moléculas de agua actuará de modo tal de contrarrestar cualquier perturbación dieléctrica impuesta por los límites de la cavidad, conservando aún una polaridad considerable en la dirección transversal.



# Bibliografía

- <sup>1</sup> F. A. Lindemann, *Z. Phys.* **11**, 609 (1910).
- <sup>2</sup> A. V. Egorov, E. N. Brodskaya, and A. Laaksonen, *Comp. Mat. Sci.* **36**, 166 (2006).
- <sup>3</sup> N. Benchikh et al., *Surf. Coat. Technol.* **200**, 6272 (2006).
- <sup>4</sup> M. D. Riccardis and D. Carbone, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5403 (2006).
- <sup>5</sup> J. M. Goicoechea and S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6860 (2004).
- <sup>6</sup> L. C. Ciacchi, M. Mertig, W. Pompe, S. Meriani, and A. D. Vita, *Platinum Met. Rev.* **47**, 98 (2003).
- <sup>7</sup> F. Mafuné and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 199 (2003).
- <sup>8</sup> N. Tsuji et al., *PCCP* **8**, 114 (2006).
- <sup>9</sup> O. David et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 10101 (2004).
- <sup>10</sup> C. Dedonder-Lardeux, D. Grosswasser, C. Jouvet, S. Martrenchard, and A. Teahu, *PCCP* **3**, 4316 (2001).
- <sup>11</sup> J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark, *Science* **307**, 93 (2005).
- <sup>12</sup> A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark, *Science* **306**, 669 (2004).
- <sup>13</sup> M. Yang, P. Senet, and C. V. Alsenoy, *Int. J. Quantum Chem.* **101**, 535 (2005).
- <sup>14</sup> A. L. Sobolewski and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **122**, 184320 (2005).

- <sup>15</sup> H. Yu and W. F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys.* **121**, 9549 (2004).
- <sup>16</sup> S. D. Belair, J. S. Francisco, and S. J. Singer, *Phys. Rev. A* **71**, 013204 (2005).
- <sup>17</sup> E. Ruckenstein, I. L. Shulgin, and J. L. Tilson, *J. Phys. Chem.* **109**, 807 (2005).
- <sup>18</sup> D. H. Paik, I.-R. Lee, D.-S. Yang, J. S. Baskin, and A. H. Zewail, *Science* **306**, 672 (2004).
- <sup>19</sup> N. I. Hammer et al., *Science* **306**, 675 (2004).
- <sup>20</sup> P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. A* **104**, 145 (2000).
- <sup>21</sup> P. Farmanara et al., *Eur. Phys. J. D* **19**, 193 (2002).
- <sup>22</sup> T. Miyake and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 106 (2002).
- <sup>23</sup> C. E. H. Dessent and K. Müller-Dethlefs, *Chem. Rev.* **100**, 3999 (2000).
- <sup>24</sup> H. R. Carlon, *J. Phys. D* **17**, 1221 (1984).
- <sup>25</sup> N. H. Fletcher, *The Physics of Rainclouds*, University Press - Cambridge, 1962.
- <sup>26</sup> G. Blake et al., *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 1701 (1991).
- <sup>27</sup> D. Laria, J. Rodríguez, C. Dellago, and D. Chandler, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2646 (2001).
- <sup>28</sup> N. J. Singh, M. Park, S. K. Min, S. B. Suh, and K. S. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3795 (2006).
- <sup>29</sup> D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 1090 (1995).
- <sup>30</sup> Y. Marcus, editor, *Ion Solvation*, Wiley - New York, 1<sup>st</sup> edition, 1985.
- <sup>31</sup> G. Robinson, S. Zhu, S. Singh, and M. Evans, editors, *Water in Biology, Chemistry and Physics: Experimental Overview and Computational Methodologies*, World Scientific - Singapore, 1<sup>st</sup> edition, 1996.
- <sup>32</sup> B. Mason, editor, *The Physics of Clouds*, Oxford University Press - London, 2<sup>nd</sup> edition, 1971.

- <sup>33</sup> H. Haberland, editor, *Clusters of Atoms and Molecules - Springer Series in Chemical Physics*, Springer - Berlin, 1<sup>st</sup> edition, 1994.
- <sup>34</sup> A. W. Castleman Jr. and K. Bowen, *J. Phys. Chem.* **100**, 12911 (1996).
- <sup>35</sup> C. Dedonder-Lardeux, G. Grégoire, C. Jouvet, S. Martrenchard, and D. Sogaldi, *Chem. Rev.* **100**, 4023 (2000).
- <sup>36</sup> M. Broyer et al., *C. R. Physique.* **3**, 301 (2002).
- <sup>37</sup> K. E. Andersen, V. Kumar, Y. Kawazoe, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 246105 (2004).
- <sup>38</sup> G. Pelsherbe, B. Ladanyi, and J. Hynes, *Chem. Phys.* **258**, 201 (2000).
- <sup>39</sup> D. Rayane et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1962 (2000).
- <sup>40</sup> P. Dugourd, R. Antoine, D. Rayane, E. Benichou, and M. Broyer, *Phys. Rev. A* **62**, 011201 (2000).
- <sup>41</sup> T. R. Dyke and J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **57**, 5011 (1972).
- <sup>42</sup> T. R. Dyke and J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **60**, 2929 (1974).
- <sup>43</sup> M. R. Viant et al., *J. Phys. Chem. A* **101**, 9032 (1997).
- <sup>44</sup> J. Gregory, D. Clary, K. Liu, M. Brown, and R. Saykally, *Science* **275**, 814 (1997).
- <sup>45</sup> J. D. Cruzan, M. R. Viant, M. G. Brown, and R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **101**, 9022 (1997).
- <sup>46</sup> K. Liu, M. Brown, J. Cruzan, and R. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **101**, 9011 (1997).
- <sup>47</sup> K. Liu, M. Brown, and R. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **101**, 8995 (1997).
- <sup>48</sup> R. Moro, R. Rabinovich, C. Xia, and V. V. Kresin, *Phys. Rev. Lett* **97**, 123401 (2006).
- <sup>49</sup> J. Rodriguez, D. Laria, E. J. Marceca, and D. A. Estrin, *J. Chem. Phys.* **110**, 9039 (1999).

- <sup>50</sup> V. N. McCarthy and K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett* **429**, 166 (2006).
- <sup>51</sup> A. Vostrikov, S. Drozdov, V. Rudnev, and L. Kurkina, *Comput. Mater. Sci.* **35**, 254 (2006).
- <sup>52</sup> A. Vegiri, *J. Mol. Liq.* **110**, 155 (2004).
- <sup>53</sup> M. Svanberg, J. B. C. Pettersson, and K. Bolton, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5787 (2000).
- <sup>54</sup> W. R. Gentry and C. F. Giese, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 595 (1978).
- <sup>55</sup> C. E. Otis and P. M. Johnson, *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 1128 (1980).
- <sup>56</sup> J. C. Thomas, D. Q. Hwang, R. D. Horton, J. H. Rogers, and R. Raman, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 1410 (1993).
- <sup>57</sup> C. P. Schulz, R. Haugstätter, H. U. Tittes, and I. V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1703 (1986).
- <sup>58</sup> L. Bewig, U. Buck, S. Rakowsky, M. Reymann, and C. Steinbach, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1124 (1998).
- <sup>59</sup> U. Buck and C. Steinbach, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7333 (1998).
- <sup>60</sup> C. Bobbert and C. P. Schulz, *Eur. Phys. J. D* **16**, 95 (2001).
- <sup>61</sup> C. Herwig, D. Banser, M. Schnell, and J. A. Becker, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6151 (2004).
- <sup>62</sup> M. Schnell, C. Herwig, and J. A. Becker, *Z. Phys. Chem.* **218**, 1329 (2004).
- <sup>63</sup> P. Milani and W. A. de Heer, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 1835 (1990).
- <sup>64</sup> S. Maruyama, L. R. Anderson, and R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3686 (1990).
- <sup>65</sup> M. Knudsen, *Ann. Phys.* **28**, 75 (1909).
- <sup>66</sup> M. Knudsen, *Ann. Phys.* **29**, 179 (1909).
- <sup>67</sup> Scoles and G., *Atomic and molecular beam methods*, chapter III, Oxford University Press - New York, 1988.

- <sup>68</sup> H. C. W. Beijerink and N. F. Verste, *Physica B+C* **111**, 327 (1981).
- <sup>69</sup> E. L. Knuth, *J. Chem. Phys.* **66**, 3515 (1977).
- <sup>70</sup> O. Hagena and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
- <sup>71</sup> O. F. Hagena, *Surf. Sci.* **106**, 101 (1981).
- <sup>72</sup> H. R. Murphy and D. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **88**, 4474 (1984).
- <sup>73</sup> D. Coe, F. Robben, L. Talbot, and R. Cattolica, *Phys. Fluids* **23**, 706 (1980).
- <sup>74</sup> H. Mori, T. Niimi, I. Akiyama, and T. Tsuzuki, *Phys. Fluids* **17**, 117103 (2005).
- <sup>75</sup> I. M. Billas, J. Becker, A. Châtelain, and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4067 (1993).
- <sup>76</sup> O. Stern and W. Gerlach, *Ann. Phys.* **74**, 673 (1924).
- <sup>77</sup> W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, and W. Saunders, *Phys. Rev. B* **31**, 2539 (1985).
- <sup>78</sup> W. A. de Heer, P. Milani, and A. Châtelain, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2834 (1989).
- <sup>79</sup> N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford University Press - Amen House - London, 1956.
- <sup>80</sup> H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams*, volume II, Springer - Berlin, 2000.
- <sup>81</sup> I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg, and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.* **46**, 157 (1934).
- <sup>82</sup> T. K. Ghanty and S. K. Ghosh, *J. Chem. Phys.* **118**, 8547 (2003).
- <sup>83</sup> A. Vegiri, *J. Mol. Liq.* **112**, 107 (2004).
- <sup>84</sup> I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, and P. Dugourd, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 253001 (2002).
- <sup>85</sup> G. Tikhonov, K. Wong, V. Kasperovich, and V. V. Kresin, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1204 (2002).

- <sup>86</sup> P. Dugourd et al., *Chem. Phys. Lett.* **336**, 511 (2001).
- <sup>87</sup> H. Goldstein, *Mecánica Clásica*, Editorial Reverté, second edition, 1998.
- <sup>88</sup> G. Moriena, M. C. G. Lebrero, E. Marceca, and D. Estrin, 2006.
- <sup>89</sup> W. A. de Heer and P. Milani, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 670 (1991).
- <sup>90</sup> F. Chandezon, B. Huber, and C. Ristori, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 3344 (1994).
- <sup>91</sup> D. Dahl, *Simion 3D Versión 7.0*, Idaho National Engineering & Environmental Laboratory, 1999.
- <sup>92</sup> R. Moro, R. Rabinovitch, and V. V. Kresin, *J. Chem. Phys.* **123**, 074301 (2005).
- <sup>93</sup> F. Dong, S. Heinbuch, J. J. Rocca, and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **124**, 224319 (2006).
- <sup>94</sup> R. T. Jongma, Y. Huang, S. Shi, and A. M. Wodtke, *J. Phys. Chem A* **102**, 8847 (1998).
- <sup>95</sup> C. Bobbert, S. Schütte, C. Steinbach, and U. Buck, *Eur. Phys. J. D* **19**, 183 (2002).
- <sup>96</sup> M. N. Slipchenko, K. E. Kuyanov, B. G. Sartakov, and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **124**, 241101 (2006).
- <sup>97</sup> Jon, B. Cross, and J. J. Valentini, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 38 (1982).
- <sup>98</sup> R. Collins, B. Aubrey, N. Eisner, and R. J. Celota, *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 1403 (1970).
- <sup>99</sup> W. Wiley and I. Mc-Laren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- <sup>100</sup> B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- <sup>101</sup> L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- <sup>102</sup> William, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- <sup>103</sup> W. L. Jorgensen and J. D. Madura, *Mol. Phys.* **56**, 1381 (1985).

- <sup>104</sup> G. Ciccotti and J. Ryckaert, *Comput. Phys. Rept.* **4**, 187 (1986).
- <sup>105</sup> S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell, and S. H. Lee, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4193 (1998).
- <sup>106</sup> D. Elola, *Estudio computacional de reacciones químicas en entornos acuosos*, PhD thesis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2002.
- <sup>107</sup> Hypercube Inc., 1115 NW 4th Street - Gainesville - Florida 32601 - USA, *HyperChem(TM) Professional*.
- <sup>108</sup> F. S. Csajkaa and D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **109**, 1125 (1998).
- <sup>109</sup> S. S. Iyengara et al., *J. Chem. Phys.* **123**, 084309 (2005).
- <sup>110</sup> G. Ciccotti, M. Ferrario, J. T. Hynes, and R. Kapral, *Chem. Phys.* **129**, 241 (1889).
- <sup>111</sup> J. Hartley and M. Fink, *J. Chem. Phys.* **89**, 6053 (1988).
- <sup>112</sup> R. Moro, X. Xu, S. Yin, and W. A. de Heer, *Science* **300**, 1265 (2003).
- <sup>113</sup> K. E. Andersen, V. Kumar, Y. Kawazoe, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **73**, 125418 (2006).
- <sup>114</sup> P. Dugourd et al., *Chem. Phys. Lett.* **423**, 13 (2006).



# Agradecimientos

Una tesis doctoral no es el resultado del aporte de una sola persona, sino de muchas cada una de las cuales pone su granito de arena. Algunas de estas personas son nombradas en los párrafos siguientes; las que no, fueron omitidas accidentalmente y me disculpo por ello.

Quiero agradecer . . .

A Ernesto por haberme permitido formar parte del Laboratorio de Haces Moleculares desde su etapa fundacional. Por generar un ambiente de trabajo tan ameno. Por estar presente en todo momento y compartir sus conocimientos siempre en forma divertida. Por haber aprendido y sufrido juntos muchos de los secretos y dificultades de la física de haces moleculares. Por su increíble paciencia en muchos de mis momentos de duda.

A Daniel por ser el mejor consejero de estudio que podía haber deseado. Por ser al mismo tiempo amigo, compinche, psicólogo y compañero de natación. Por los paseos por la Barcelonetta y las recorridas por Los Pirineos. Por la fe ciega que desde un principio depositó en mí.

A Ruth por sus consejos y su buena onda. Por ser la xenneise (otra palabra no quedaría bien en una tesis) que más quiero. Por ser una idische mame científica.

A Roberto por ser una referencia permanente (FP<sup>⊖</sup>). Por lo que generó en el pasado y por lo que significa en el presente.

A Darío por poder contar con él en todo momento. Por las discusiones científicas en la facu. Por ofrecer siempre su humilde casa (en el obrero barrio de Saavedra) para unos divertidísimos asados.

A Germán por compartir todo este tiempo. Por ser un hermano de la vida. Por prestar su oreja en momentos de angustia. Por los innumerables cuatrimestres que compartimos haciendo docencia. Por haberme hecho responsable de imponer un nuevo estilo, aunque sin su ayuda y la de otros vándalos no hubiese sido posible. Por su obsesión, que ha permitido

la creación de una nueva palabra que en poco tiempo veremos en los diccionarios:

Germanizado: Dícese de una persona extremadamente obsesionada con su trabajo.

Germanized: extremely workaholic.

A Diana por los años compartidos en el laboratorio. Por bancarme en su casa en Madrid. Por confiarme la conducción de su auto antes de las fiestas. Por no confiarme la conducción de su auto después de las fiestas. Por la infinidad de charlas y momentos compartidos.

A Marcos y Alvaro mis compañeros de hoy. Por ser parte del día a día. Por los almuerzos compartidos.

Daniel “El Chino” Kuroda, por ser mi compañero de ayer y de mañana. Por haber pensado en mí para trabajar en Gainesville.

A Patricia y Mariano, por haber compartido los primeros pasos en esto de los clusters.

A Pablo por compartir conmigo la pasión por el cine. Por ser un amigo de fierro. Por bancarse, junto con “El Pana”, mi poca colaboración en las cosas de la casa este último tiempo.

A Pocha, Juan, Andi, Matías (los vándalos), por acompañarme en la creación del nuevo estilo.

A los Dario's, por los infinitos almuerzos. Por los otrora muy frecuentes Happy Hours. A Nano por contestarme todas preguntas respecto al programa de dinámica. A Adrián por recomendarme con Ernesto para trabajar.

Marcia, Marina, Mariano, Mario, Mariano (el otro), Marcelo, Alejandro, mis compañeros de la carrera, por las tardes de los Sábados y Domingos preparando parciales y finales.

A Mireille, por su buena onda y su aliento permanente.

A Eliseo, por haber entendido mis desastrosos esquemas (no le caben el nombre de planos) y convertirlos en partes fundamentales del equipo.

A Rober, por permitirme compartir la experiencia de dictar las clase de Instrumentación. Por sus cumpleaños y por el día después.

A Damián y Mercedes por llevar adelante el turno estas últimas semanas en las cuales estaba saturado.

A la gente del grupo en CNEA. Por los seminarios compartidos y los brindis de fin de año.

Al CONICET, por la beca, por la extensión de la beca y por la paciencia. A la UBA,

por el cargo exclusiva.

A todas las personas que componen el DQIAQF-INQUIMAE.

A la educación pública de la República Argentina, la cual me formó en todos sus niveles y de la cual me siento enormemente orgulloso.

A mi hermano, mi cuñada y mis sobrinos Felipe y Valentín.

A mis padres, por la mesa puesta a la noche tarde y el café caliente a la mañana temprano. Por su ejemplo, de que con esfuerzo uno puede conseguir su objetivo. A ellos, mi eterna gratitud por su apoyo incondicional.