



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, ANALÍTICA Y  
QUÍMICA FÍSICA

**ESTRUCTURA Y DINAMICA DE  
INTERFACES AGUA/AIRE CONTENIENDO  
SURFACTANTES IONICOS**

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR DE LA  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES EN EL ÁREA DE QUÍMICA  
INORGÁNICA, ANALÍTICA Y QUÍMICA FÍSICA

**Esteban Darío Clavero**

Director de Tesis: Daniel H. Laría  
Consejero de Estudios: Darío A. Estrin

Buenos Aires, 2007



# ESTRUCTURA Y DINAMICA DE INTERFACES AGUA/AIRE CONTENIENDO SURFACTANTES IONICOS

## Resumen

Mediante técnicas de dinámica molecular, hemos estudiado propiedades de equilibrio y dinámicas de mezclas catiónicas de dodeciltrimetilamonio (DTA) y dodecilsulfato (DS) adsorbidas en interfaces agua/aire. Se consideraron tres cubrimientos superficiales bien diferenciados: un par catiónico infinitamente diluido, una mezcla equimolar de concentración superficial  $78,7 \text{ \AA}^2/\text{cabeza}$  y un cubrimiento cercano al de la monocapa saturada:  $30,3 \text{ \AA}^2/\text{cabeza}$ . Las estructuras de solvatación más estables para el par de surfactantes aislado correspondieron a pares iónicos de contacto cabeza-cabeza (PIC). Adicionalmente, se observaron pares iónicos cabeza-cabeza, separados por solvente (PISPS) a distancias de  $\sim 7 \text{ \AA}$ . La energía libre media para la disociación de los PIC se estimó en  $\sim 1 \text{ kcal/mol}$ . A concentración superficial finita, se observó un considerable grado de agregación entre los anfífilos, debido al fuerte acoplamiento Coulómbico entre las cabezas. Los dominios espaciales mostraron estructuras asimétricas, con dimensiones lineales comparables a las de la caja de simulación, sugiriendo la aparición de estructuras percolativas. El patrón de conectividad de estos dominios fue interpretado en términos de un modelo de esferas Lennard-Jones cargadas moviéndose en dos dimensiones. En el caso del régimen cercano a la monocapa saturada, se encontró que las cabezas de DTA penetran más profundamente dentro del sustrato acuoso que las de DS, aunque las posiciones medias de todas las cabezas se localizan algo más externamente que a cubrimientos menores. Las características de las correlaciones entre las cabezas y el sustrato acuoso se analizaron empleando un procedimiento de partición de la interfaz en teselas. Se observó que las respuestas de la densidad y polarización de los dominios más cercanos a los DS era mayor que para aquellos adyacentes a los DTA. Finalmente, se estudió la actividad superficial de dos sales formadoras de líquidos iónicos a temperatura ambiente: cloruro y yoduro de 3-octil-1-metilimidazolio, a densidades superficiales cercanas a  $\rho_s^{-1} = 75 \text{ \AA}^2$  y  $117 \text{ \AA}^2$ , respectivamente.

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



# STRUCTURE AND DYNAMICS OF WATER/AIR INTERFACES CONTAINING IONIC SURFACTANTS

## Abstract

Structural and dynamical properties pertaining to the solvation of catanionic mixtures of dodecyltrimethylammonium/dodecylsulphate adsorbed at water/air interfaces were studied using Molecular Dynamics techniques. Three different surfactant coverages were considered: an infinite-diluted catanionic pair, an equimolar mixture, at a surface concentration of  $78.7 \text{ \AA}^2/\text{headgroup}$  and a surfactant coverage close to that of the saturated monolayer:  $30.3 \text{ \AA}^2$  per headgroup. The most stable solvated structures for the single surfactant pair corresponds to contact-head-ion-pairs (CHIP). In addition, marginally stable, solvent-separated-head-ion-pairs (SSHIP) at distances  $\sim 7 \text{ \AA}$  were also observed. The mean free energy for the dissociation of CHIP was estimated to be  $\sim 1 \text{ kcal/mole}$ . At finite surfactant concentrations, one observes a considerable degree of clustering between the amphiphiles, due to the strong Coulomb coupling between headgroups. The resulting spatial domains show asymmetric structures with linear dimensions comparable to the simulation box, suggesting the onset of percolative structures. The connectivity pattern of these domains was interpreted in terms of a simplified model consisting of two dimensional charged Lennard-Jones spheres. In the case of the regime close to the saturated monolayer, it was found that the DTA headgroups penetrate deeper into the aqueous substrate than the DS ones, in accordance with the experimental evidence. Nevertheless, the average positions of all headgroups, with respect to the interface, lie in positions somewhat more external than the ones observed at lower coverages. The characteristics of the headgroup-water substrate correlations are also analyzed using a tessellation procedure of the interface. The density and polarization responses of the interfacial domains closest to the DS headgroups are enhanced, compared to those adjacent to the DTA detergents. Finally, we investigated the surface activity of the ionic-liquid-forming salts at ambient conditions: 3-octyl-1-methylimidazolium chloride and iodide at surface coverages close to the saturated monolayer:  $\rho_s^{-1} = 75 \text{ \AA}^2$  y  $117 \text{ \AA}^2$ .

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



---

# ÍNDICE GENERAL

Índice general	I
Índice de tablas	III
Índice de figuras	V
<b>1. Antecedentes y Motivación</b>	<b>1</b>
1.1. Surfactantes Cataniónicos en la Interfaz Agua/Aire . . . . .	1
1.2. Líquidos Iónicos como Surfactantes en la Interfaz Agua/Aire . . . . .	2
<b>2. Introducción Teórica y Metodológica</b>	<b>5</b>
2.1. Introducción . . . . .	5
2.2. Mecánica Cuántica . . . . .	5
2.3. Mecánica Clásica . . . . .	7
2.3.1. Ecuaciones de Lagrange . . . . .	8
2.3.2. Ecuaciones Canónicas de Hamilton . . . . .	9
2.4. Mecánica Estadística (Clásica) . . . . .	10
2.5. Dinámica Molecular Clásica . . . . .	12
2.5.1. Potenciales . . . . .	14
2.5.2. Dinámica Molecular en Fase Condensada . . . . .	21
2.5.3. Funciones de Correlación (para sistemas clásicos) . . . . .	32
2.6. Perfiles de Energía Libre . . . . .	40
<b>3. Surfactantes Cataniónicos en la Interfaz Agua / Aire. Parte I</b>	<b>45</b>
3.1. Consideraciones preliminares . . . . .	45
3.2. Modelo y Métodos de Simulación . . . . .	45
3.3. Par Cataniónico a Dilución Infinita . . . . .	47
3.3.1. Perfiles de Densidad y Estructura de los Surfactantes . . . . .	47

3.3.2. Solvatación Superficial de Pares Cataniónicos . . . . .	51
3.4. Adsorción a Cubrimiento Superficial Finito . . . . .	55
3.5. Consideraciones Finales . . . . .	59
<b>4. Surfactantes Cataniónicos en la Interfaz Agua / Aire. Parte II. Cubrimiento total</b>	<b>61</b>
4.1. Introducción . . . . .	61
4.2. Modelo y Métodos de Simulación . . . . .	61
4.3. ESTRUCTURA Y POLARIZACIÓN . . . . .	62
4.3.1. Monocapa de Surfactantes y Sustrato Acuoso . . . . .	62
4.4. Correlaciones Agua-Surfactante . . . . .	65
4.5. Correlaciones entre Surfactantes . . . . .	69
4.6. Dinámica Interfacial . . . . .	69
<b>5. Líquidos Iónicos como Surfactantes en la Interfaz Agua/Aire</b>	<b>75</b>
5.1. Modelo y Métodos de Simulación . . . . .	75
5.2. Actividad superficial de [C <sub>8</sub> -mim][Cl] y [C <sub>8</sub> -mim][I] . . . . .	76
5.2.1. Estructura de la Interfaz conteniendo líquidos iónicos . . . . .	76
5.2.2. Correlaciones Espaciales que involucran a los surfactantes. . . . .	83
<b>6. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>89</b>
6.1. Surfactantes Cataniónicos en la Interfaz Agua/Aire . . . . .	89
6.1.1. Régimen de Submonocapa: Dilución Superficial Infinita y Cubrimiento Finito . . . . .	89
6.1.2. Régimen de Monocapa Completa . . . . .	91
6.2. Líquidos Iónicos como Surfactantes en la Interfaz Agua/Aire . . . . .	92
6.2.1. Estructura de la Interfaz . . . . .	92
6.2.2. Correlaciones Espaciales que involucran a los surfactantes . . . . .	93
<b>7. Apéndice A</b>	<b>95</b>
7.1. Una Propiedad útil de la Función Delta de Dirac . . . . .	95
<b>Referencias</b>	<b>97</b>
<b>8. Publicaciones</b>	<b>103</b>
<b>9. Agradecimientos</b>	<b>105</b>



---

# ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Parámetros de los Potenciales para el Agua . . . . .	18
3.1. Parámetros de Solvatación Superficial para los Surfactantes Cataniónicos . . . . .	49
4.1. Parámetros de solvatación superficial de los surfactantes cataniónicos a diferentes cubrimientos superficiales. . . . .	64
4.2. Parámetros Dinámicos para la Interfaz Acuosa . . . . .	71
5.1. Parámetros Estructurales para el Sustrato Acuoso . . . . .	77
5.2. Parámetros de solvatación superficial de las especies aniónicas . . . . .	79
5.3. Parámetros de solvatación superficial de las especies catiónicas [C <sub>8</sub> MIM <sup>+</sup> ] . . . . .	80



---

# ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Grados de libertad internos. La figura muestra la distancia de estiramiento ( $r_{ij}$ ) y los ángulos de flexión ( $\theta_{ijk}$ ) y torsión ( $\phi_{ijkl}$ ). . . . .	16
2.2. Representación de la molécula de agua SPC. . . . .	18
2.3. Condiciones periódicas de contorno. Se puede ver como la partícula que está a punto de salir de la celda unidad será reemplazada por otra proveniente de una celda réplica. . . . .	22
2.4. Truncamiento empleando un Radio de Corte. Puede observarse la celda unidad centrada en la partícula de interés y el radio de corte $r_C$ dentro de la misma. . .	23
2.5. Función de correlación radial de pares $g(r)$ , donde $\sigma$ representa la distancia de máximo acercamiento entre las partículas. . . . .	38
2.6. Función de correlación radial de pares $g(r)$ , donde $\sigma$ representa la distancia de máximo acercamiento entre las partículas y $R$ coincide con el primer mínimo (primera esfera o capa de coordinación). . . . .	38
3.1. Densidad local de agua (líneas sólidas gruesas, eje izquierdo) y densidades de probabilidad (eje derecho) para los surfactantes. El panel superior corresponde al par iónico de surfactantes infinitamente diluido; el panel inferior corresponde a una concentración superficial de $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$ . Las distribuciones para la cabeza y la cola se muestran como círculos y cuadrados, respectivamente. Los símbolos negros y blancos corresponden a DTA y DS, respectivamente. También se muestran ajustes a partir de la ecuación (líneas sólidas finas) y la (línea de trazos) . . . . .	47
3.2. Distribuciones para los ángulos de "tilt" de los surfactantes catanionicos. Las líneas sólidas y de trazos corresponden a DS y DTA, respectivamente: (panel superior) par de surfactantes infinitamente diluido; (panel inferior) $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$ . . . . .	49

3.3.	Orientación promedio de los enlaces C-C para los surfactantes cataniónicos. Los símbolos blancos corresponden a los pares de surfactantes infinitamente diluídos; los símbolos negros a $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$ . Los cuadrados y círculos corresponden a DS y DTA, respectivamente. . . . .	50
3.4.	(panel superior) Evolución temporal de la distancia N-S de un único par de surfactantes cataniónico. (panel inferior) Evolución temporal de los acoplamientos Coulómbicos del DS (línea gris) y DTA (línea negra) con el sustrato acuoso (despreciando la contribución proveniente de moléculas de agua situadas a una distancia superior a $10 \text{ \AA}$ respecto de las cabezas) . . . . .	51
3.5.	Potencial de Fuerza Media para la disociación del par cataniónico adsorbido a dilución superficial infinita. . . . .	52
3.6.	Densidades espaciales (panel superior) y de polarización (panel inferior) del solvente, para la vecindad de un par iónico de contacto cabeza-cabeza adsorbido e infinitamente diluído, $r_{NS} = 4,9 \text{ \AA}$ . . . . .	54
3.7.	Idéntica descripción a la Figura 3.6 pero para un par iónico cabeza-cabeza separado por solvente, $r_{NS} = 7 \text{ \AA}$ . . . . .	55
3.8.	Panel izquierdo: Instantánea para una típica configuración de un surfactante cataniónico mixto adsorbido a $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$ . Para permitir una más clara percepción de la estructura asimétrica del dominio de surfactantes, la caja de simulación ha sido replicada a lo largo de la dirección vertical. Panel derecho: Arreglo de las cabezas adsorbidas para la misma configuración mostrada en el panel izquierdo (para propósitos de claridad, sólo se muestran N y S). Las moléculas de agua en la vecindad más próxima a las cabezas de los surfactantes están resaltadas. Los grupos S y N son representados por esferas amarillas y azules, respectivamente. . . . .	56
3.9.	Función de correlación de a pares bidimensional para las cabezas adsorbidas: S-N (línea sólida); S-S (línea de trazos); N-N (línea punteada y de trazos). También se muestran los resultados de un fluido de Lennard-Jones cargado (ver texto): S-N (círculos); S-S (cuadrados); N-N (triángulos). . . . .	58
4.1.	Panel superior: densidad local de agua (líneas sólidas gruesas, eje izquierdo) y densidades de probabilidad (eje derecho) para los grupos de los surfactantes. Los grupos cabeza y cola del DTA se muestran con líneas punteadas y sólidas, mientras que los grupos cabeza y cola del DS se muestran con líneas de trazos y punteadas-de trazos. El inset contiene resultados para la interfaz desnuda (círculos abiertos) tomados del capítulo anterior (las coordenadas $z'$ representan distancias a las correspondientes superficies divisorias de Gibbs). Panel inferior: densidad de polarización del "slab" acuoso. . . . .	63
4.2.	Distribuciones del ángulo de "tilt" de mezclas cataniónicas de surfactantes a $\rho_s^{-1} = 30,3 \text{ \AA}^2$ (símbolos blancos) y $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$ (símbolos negros. Los datos para DS (DTA) se muestran en círculos (triángulos). . . . .	64

4.3. (En color) Instantáneas para configuraciones típicas de mezclas cataniónicas adsorbidas en interfaces agua/aire con diferentes cubrimientos superficiales: (a) $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$ y (b) $\rho_s^{-1} = 30,3 \text{ \AA}^2$ . . . . .	65
4.4. Funciones de correlación de a pares entre agua y diferentes sitios de los detergentes en mezclas cataniónicas (ver texto). . . . .	66
4.5. Panel superior: densidad local de agua a lo largo de de los dominios de sustrato correspondientes a las teselas. Panel Inferior: idéntico al superior para la densidad de polarización. Los resultados para los dominios de DS (DTA) se muestran con líneas sólidas (de trazos). . . . .	68
4.6. Función de correlación de a pares bidimensional para las cabezas adsorbidas: S–N (línea sólida); S–S (línea de trazos); N–N (línea punteada y de trazos). . . . .	70
4.7. Panel superior: Desplazamientos cuadráticos medios para moléculas de agua en diferentes capas de sustrato (ver texto). Paneles inferiores: funciones de autocorrelación dipolo-dipolo para moléculas de agua en diferentes capas de sustrato. Los comportamientos a tiempos largos y cortos se muestran en los paneles (a) y (b), respectivamente. . . . .	72
5.1. Representación del Catión 1-octil-3-metilimidazolio. . . . .	76
5.2. Instantáneas de los dos sistemas simulados. En ambos paneles, la caja de simulación ha sido duplicada en las direcciones $x$ e $y$ , paralelas a la interfaz. . . . .	76
5.3. Densidad local de agua (línea sólida gruesa, eje izquierdo) y densidades de probabilidad (línea sólida fina, eje derecho) para el $[\text{C}_8\text{-MIM}^+][\text{Cl}^-]$ (Panel Superior) y el $[\text{C}_8\text{-MIM}^+][\text{I}^-]$ (Panel Inferior) empleando el modelo polarizable. Las distribuciones para la cabeza y la cola del catión se muestran mediante cuadrados y triángulos negros, respectivamente. La distribución correspondiente a los aniones se presenta con círculos negros. En el “inset” aparecen las densidades de probabilidad de los aniones para el modelo polarizable (línea sólida) y para el no polarizable (línea de trazos). . . . .	78
5.4. Distribuciones del ángulo de inclinación del grupo imidazol para los sistemas $\mathcal{A}$ (línea sólida) y $\mathcal{B}$ (línea de trazos). . . . .	80
81	
82	
5.7. Panel Superior: Funciones de correlación de a pares entre los iones $\text{Cl}^-$ y los sitios oxígeno del agua para el modelo polarizable (línea sólida) y no polarizable (línea de trazos). Panel Inferior: Idem panel superior para las correlaciones entre $\text{Cl}^-$ e hidrógeno del agua. . . . .	84
5.8. Panel Superior: Funciones de correlación de a pares entre los iones $\text{I}^-$ y los sitios oxígeno del agua para el modelo polarizable (línea sólida) y no polarizable (línea de trazos). Panel Inferior: Idem panel superior para las correlaciones entre $\text{I}^-$ e hidrógeno del agua. . . . .	85

5.9. Funciones de correlación de a pares bidimensionales interiónicas. Panel Superior: Sistema de tipo  $\mathcal{A}$  (modelo polarizable). Se observan  $g_{\text{Im Cl}}$  en línea sólida y  $g_{\text{Im Im}}$  en línea de trazos. Panel Inferior: Idem panel superior para el sistema de tipo  $\mathcal{B}$ . . . . . 86

5.10. Instantáneas para el sistema  $\mathcal{A}$ . Se muestra una pequeña región interfacial, donde aparecen los dos posibles esquemas de solvatación. La región en color más claro muestra un par de contacto Im-Im, en tanto el resto de las cabezas estaría solvatada indirectamente por alguno de los iones (esferas grandes) . . . . . 87

---

# ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN

## 1.1. Surfactantes Catiónicos en la Interfaz Agua/Aire

Las interfaces líquidas representan ambientes no uniformes en donde ocurre un importante número de procesos reactivos [1]. Las características dinámicas y de equilibrio de estas reacciones normalmente difieren sensiblemente de las que corresponden a procesos similares que toman lugar en fases condensadas macroscópicas. Las principales causas de estas peculiaridades se encuentran en la marcada anisotropía de los campos de fuerzas intermoleculares en la vecindad de interfaz. A su vez, estos efectos se traducen en correlaciones espaciales y orientacionales que no están presentes en fases condensadas isotrópicas, las cuales afectan los canales reactivos de una manera no trivial.

En este contexto las mezclas de surfactantes [2] aparecen como sistemas atractivos para el estudio, ya que muchas de las aplicaciones tecnológicas y prácticas de las sustancias tensioactivas hacen uso de las propiedades fisicoquímicas particulares exhibidas por aquellos sistemas. En particular, la incorporación simultánea de surfactantes aniónicos y catiónicos da lugar a combinaciones peculiares conocidas como mezclas catiónicas [3]. Estos sistemas pueden exhibir una rica variedad de fases fuertemente estructuradas, por ejemplo: micelas, vesículas, lamelas hidratadas y nanodiscos planos, cuyas dimensiones lineales pueden extenderse hasta varios cientos de nanómetros [4]-[7]. Todas estas peculiaridades estructurales son consecuencia del sinergismo producto del fuerte acoplamiento electrostático entre las cabezas de cada surfactante. Un gran cúmulo de información experimental [8]-[13] muestra que las propiedades dinámicas y de equilibrio de las interfaces resultantes son muy dependientes del largo y de la ramificación de las cadenas hidrofóbicas de cada surfactante. En contraste, las investigaciones teóricas previas de estas mezclas complejas no son abundantes y están principalmente

apuntadas a la predicción de sus propiedades termodinámicas, basándose en las teorías clásicas de mezclas líquidas. Por otra parte, son muy pocas las simulaciones computacionales que se han implementado para analizar mezclas de surfactantes adsorbidas en interfaces agua/aire y líquido/líquido [14, 15]. Según creemos, sólo el caso de mezclas de surfactantes aniónico/no iónico ha sido modelado adecuadamente con anterioridad a este trabajo de tesis [16]. Como primera parte de esta tesis, hemos realizado un estudio exploratorio de las características estructurales de una de las mezclas catiónicas más simples compuesta por dos compuestos de cadena simple lineal, a saber: dodecilsulfato y dodeciltrimetilamonio. A partir de éste nos movimos hacia la obtención de una descripción más completa de la monocapa saturada de este sistema incluyendo un estudio dinámico del solvente subyacente a la misma.

## **1.2. Líquidos Iónicos como Surfactantes en la Interfaz Agua/Aire**

El interés en los denominados líquidos iónicos (LI) se reavivó a partir de hace aproximadamente diez años, a raíz de un trabajo titulado “Solventes de Diseñador - Los Líquidos Iónicos podrían acelerar el desarrollo de las tecnologías limpias” [17]. A grandes rasgos, estos sistemas podrían considerarse como sales de bajo punto de fusión (inferior a los 100°C). En particular, aquellos que permanecen líquidos aún a temperatura ambiente (25°C) son denominados *Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente* (LITA).

El primer compuesto de esta índole en ser reportado data de 1914 [18] y químicamente era del tipo sal de alquilaminonio ( $[\text{EtNH}_3^+][\text{NO}_3^-]$ , punto de fusión: 12°C). Mucho después, aparecieron series de LI basados en mezclas de haluros de 1,3-dialquilimidazolio o 1-alquilpiridinio. La dificultad principal con éstos, era su sensibilidad a la humedad y al aire. Otros aniones empleados en la síntesis de estos en LI son el  $[\text{PF}_6^-]$  y el  $[\text{BF}_4^-]$ , los cuales, por cierto, son tóxicos. En general, los LITA consisten en un catión voluminoso (de tipo 1,3-dialquilimidazólico, 1-alquilpiridínico o N-metil-N-alquil-pirrolidínico) y distintos aniones: halogenuros (éstos de punto de fusión elevado), flúorboratos o flúorfosfatos mencionados antes y también aniones orgánicos como el tosilato o el triflato.

Como características fisicoquímicas generales, podemos citar que obviamente son conductores de la electricidad, poseen una bajísima volatilidad, alta viscosidad, baja inflamabilidad (muchos), gran estabilidad térmica, amplio rango de temperatura en estado líquido y excelente adecuación para la solvatación de diversos compuestos (tanto polares como no polares). Debido a su baja presión de vapor se los ha considerado en bibliografía como solventes “verdes” o sea amigables con el medio ambiente y candidatos para reemplazar a otros solventes orgánicos moleculares. Sin embargo, este análisis no contempla ni su propia toxicidad ni la de sus precursores sintéticos, que no es para nada despreciable [19]. Quizás su característica más distintiva sea la versatilidad en cuanto a la posibilidad de “ajustar” sus propiedades físicas, químicas y biológicas, por la vía de las mezclas entre distintos cationes y aniones, según una necesidad particular; de aquí su denominación de solventes “de diseñador”.

Se han realizado un número importante de simulaciones de varios LI puros, así como de sus



mezclas con agua y sus interfaces con aire o agua [20, 21]. Estos trabajos muestran que los LI están caracterizados microscópicamente por una alta nano-heterogeneidad, tanto espacial como dinámica, producto del gran volumen y la asimetría de los cationes respecto de los aniones. Esto promueve una “competencia” entre las interacciones dispersivas que prevalecen entre las colas alquílicas de los cationes y las coulómbicas, que predominan entre las cabezas de los mismos y los aniones más pequeños. Como resultado de este fenómeno, se promueven dominios de agregación entre las colas catiónicas y zonas segregadas formadas por los aniones interactuando con las cabezas de carga opuesta. En el caso de las interfaces LI/aire ha sido observada la formación de múltiples capas, con los cationes “apilados” y con sus colas alquílicas expuestas hacia la zona interfacial. Esta heterogeneidad nanoscópica es la responsable de la amplia gama de especies solubles en los LI y obviamente previene su cristalización a temperaturas ordinarias.

Sin embargo, no fue sino muy recientemente que se ha comenzado el estudio experimental de sus propiedades como surfactantes en la interfaz de agua/aire, careciéndose aún de una comprensión microscópica de estas interfaces [22, 23]. Consecuentemente, elegimos dos sistemas de LITA a saber: Cloruro y Ioduro de 1-octil-3-metilimidazolio, para analizar su comportamiento interfacial en soluciones acuosas. Para concretar esto, empleamos potenciales polarizables tanto para el agua como para los contraiones (Cloruro y Ioduro). De esta manera intentamos incorporar un mayor grado de detalle en el modelado de las interacciones y estudiar cómo éstas afectan la actividad superficial [24].



---

# INTRODUCCIÓN TEÓRICA Y METODOLÓGICA

## 2.1. Introducción

La motivación principal de este capítulo es brindar al lector no muy familiarizado con las técnicas computacionales de uso corriente en la actualidad, los rudimentos necesarios para facilitar la comprensión técnica del resto de la tesis. Para ello haremos un recorrido a través de los principios fundamentales de las mecánicas cuántica, clásica y estadística, pasando por los pilares de la dinámica molecular clásica para terminar con técnicas avanzadas como dinámica con vínculos, termostatación y el tratamiento de las interacciones de largo alcance mediante sumas de Ewald. Por su parte dejaremos para el Apéndice A algunos detalles matemáticos útiles para entender la notación de las fórmulas de los observables reportados en los capítulos tres, cuatro y cinco.

Podemos citar como bibliografía general para todos los tópicos a tratar en este capítulo los textos generales [25]-[32].

## 2.2. Mecánica Cuántica

Es conocido que la evolución temporal de un sistema de  $N$  partículas regido por las leyes de la Mecánica Cuántica viene dada por la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi\rangle \quad (2.1)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano y  $|\psi\rangle$  representa el estado de un sistema, el cual es un vector en un espacio de Hilbert de dimension  $N.D$  ( $D =$  dimensionalidad del sistema). Para el caso de un sistema de interés fisicoquímico, sabemos que las partículas corresponderán a núcleos y electrones. Proyectada sobre el espacio de posiciones, esta ecuación adopta la forma más conocida:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\Psi \quad (2.2)$$

donde  $\Psi$  es la función de onda total, y en principio depende de las coordenadas de todos los núcleos  $\{\mathbf{R}\}$ , de las coordenadas electrónicas  $\{\mathbf{r}\}$  y eventualmente del tiempo:

$$\Psi \equiv \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t)$$

La resolución de tal ecuación emplea, por lo general, la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer. Esta explota la gran diferencia en masa entre los núcleos y los electrones ( $m_p/m_e \approx 1800$ ) y consiste en la consideración de los electrones interactuando con los núcleos fijos. O sea que existe una adaptación instantánea de los electrones a la configuración espacial nuclear, siempre dentro del mismo estado electrónico. Notemos que, bajo esta aproximación, es imposible observar transiciones no radiativas entre distintos estados electrónicos; pudiéndose producir éstas sólo por acoplamiento con un campo electromagnético externo oscilante. Matemáticamente, esta aproximación puede expresarse bajo la forma de una factorización de la función de onda total en una nuclear  $\Theta$  y otra electrónica  $\Psi$ :

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) = \Theta(\{\mathbf{R}\}, t) \Psi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \quad (2.3)$$

donde las coordenadas nucleares  $\Psi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$  son consideradas como parámetros fijos que determinan la superficie de energía potencial electrónica.

El Hamiltoniano total para nuestro sistema de núcleos y electrones comprende contribuciones cinéticas para cada partícula y, con buena aproximación, acoplamientos Coulómbicos entre todas las partículas cargadas (núcleo-núcleo, electrón-electrón y núcleo-electrón). Entonces, sirviéndonos de la factorización anterior, es sencillo separar la ecuación 2.2 en dos: una que resuelve el problema electrónico a núcleos fijos y otra que emplea la energía electrónica (como función paramétrica de  $\{\mathbf{R}\}$ ) extraída de la anterior con el objeto de resolver el problema nuclear. A partir de ésto, podemos escribir el Hamiltoniano efectivo que describe el sistema de núcleos de la siguiente manera:

$$\hat{\mathcal{H}}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 + \varepsilon_{nuc}(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_{nuc}(\{\mathbf{R}\}) = V_{nn} + \varepsilon_e(\{\mathbf{R}\}) \quad , \quad (2.5)$$

donde  $\varepsilon_{nuc}(\{\mathbf{R}\})$  representa la energía potencial nuclear efectiva como suma de  $V_{nn}$  (energía de repulsión Coulómbica entre núcleos) y  $\varepsilon_e(\{\mathbf{R}\})$  (energía electrónica a núcleos fijos).

Los métodos para resolver el problema electrónico se denominan *métodos de estructura electrónica*, mientras que para resolver el problema nuclear, es posible realizar una última aproximación, basada en el teorema de Ehrenfest. Este establece que los valores medios de los observables posición y momento siguen, respectivamente, la siguiente evolución temporal:

$$i\hbar \frac{d\langle \mathbf{R} \rangle}{dt} = \langle [\hat{\mathcal{H}}_n, \mathbf{R}] \rangle = i\hbar \frac{\langle \mathbf{P} \rangle}{m_A} \quad (2.6)$$

$$i\hbar \frac{d\langle \mathbf{P} \rangle}{dt} = \langle [\hat{\mathcal{H}}_n, \mathbf{P}] \rangle = -i\hbar \langle \nabla_{\mathbf{R}} \varepsilon_{nuc}(\mathbf{R}) \rangle \quad (2.7)$$

Combinando ambas se llega a una ecuación de movimiento similar a la ecuación de Newton:

$$m_A \frac{d^2 \langle \mathbf{R} \rangle}{dt^2} = - \langle \nabla_{\mathbf{R}} \varepsilon_{nuc}(\mathbf{R}) \rangle$$

Notemos que, en la ecuación anterior,  $\langle \mathbf{R} \rangle$  no corresponde a la trayectoria de una partícula, sino que representa la evolución temporal del centro de un *paquete de ondas*, que inevitablemente tiene asociada una extensión espacial (incertidumbre en la posición). Una manera de estimar la magnitud de dicha extensión consiste en el cálculo de la longitud de onda térmica de de Broglie  $\lambda_{dB}$ :

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{2 \pi m k_B T}} ,$$

siendo  $h$  la constante de Planck y  $k_B$  la constante de Boltzmann. A temperaturas cercanas a las condiciones ambiente, salvo para el caso de los protones, el resto de los núcleos posee  $\lambda_{dB}$  menores que  $0,5 \text{ \AA}$ . Si tal extensión es al menos un orden de magnitud menor que las longitudes características del problema, no encontraríamos diferencia entre el tratamiento cuántico con el clásico. Entonces, en términos matemáticos, la *aproximación de núcleos clásicos* consiste en expresar la función de onda nuclear como un producto de funciones delta de Dirac, centradas en las posiciones clásicas de los núcleos. En tal caso, los valores medios son iguales a las cantidades clásicas,  $\langle \mathbf{R} \rangle = \mathbf{R}(t)$  y  $\langle \nabla \varepsilon_{nuc}(\mathbf{R}) \rangle = \nabla \varepsilon_{nuc}(\mathbf{R})$ . donde  $\varepsilon_{nuc}$  es la superficie de energía potencial adiabática considerada. Generalmente y en particular en esta tesis, esta última se circunscribe al estado electrónico fundamental.

## 2.3. Mecánica Clásica

En la sección anterior llegamos a la conclusión que podemos apelar (salvo pocas excepciones) a las leyes de la Mecánica Clásica para la solución del problema nuclear. Es menester, entonces, describir sucintamente en qué consisten los formalismos variacionales que dan sustento a la formulación más conveniente de los tópicos que seguirán más adelante. Los dos formalismos que repasaremos se basan, vía el Cálculo de Variaciones, en el llamado "Principio de Mínima Acción" debido a W. R. Hamilton. Este establece que todo sistema mecánico está

caracterizado por una función:

$$\mathcal{L}(q_1, q_2, \dots, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s, t) \quad (2.8)$$

o más brevemente  $\mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$ , donde las  $q_i$  representan, para el sistema es cuestión, las coordenadas generalizadas (grados de libertad del sistema, no necesariamente coordenadas cartesianas), mientras que las  $\dot{q}_i$  son las velocidades generalizadas y  $t$  el tiempo, que, a su vez, parametriza la trayectoria  $q_i(t)$ . Esta función se denomina Lagrangiana o Lagrangiano del sistema. El principio de Hamilton considera la siguiente funcional definida a partir de integrar la Lagrangiana entre dos instantes y sus correspondientes coordenadas y velocidades generalizadas, denominada Acción del Sistema:

$$\mathcal{S} = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) \quad (2.9)$$

y establece que la trayectoria clásica seguida por el sistema será aquella que haga estacionaria la Acción. A partir de ésto, es posible derivar un conjunto de ecuaciones diferenciales conocidas como de Euler-Lagrange para resolver el problema dinámico, o sea el conocimiento de la evolución temporal del sistema.

### 2.3.1. Ecuaciones de Lagrange

Como vimos en la sección anterior, a partir del principio de Hamilton es posible construir un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden para resolver el problema dinámico, en forma equivalente al formalismo vectorial (segunda ley de Newton), pero con múltiples ventajas. Quizás la mayor de ellas sea la covariancia (independencia del sistema de coordenadas considerado). Más explícitamente las ecuaciones de Lagrange son, para el caso de un sistema de  $N$  partículas:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}_i} = \mathbf{G}_i^1, \quad i = 1, N, \quad (2.10)$$

donde  $\mathbf{G}$  representa las fuerzas generalizadas que no derivan de un potencial, por ejemplo fuerzas de vínculo (en este caso el número de grados de libertad  $n$  será menor que  $3N$ ). Como mencionamos anteriormente, la Lagrangiana es una función de las coordenadas  $\{\mathbf{q}\} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$  y velocidades  $\{\dot{\mathbf{q}}\} = (\dot{\mathbf{q}}_1, \dot{\mathbf{q}}_2, \dots, \dot{\mathbf{q}}_N)$ , ambas generalizadas, y el tiempo que, en particular, se construye de la siguiente forma:

$$\mathcal{L}(\{\mathbf{q}\}, \{\dot{\mathbf{q}}\}, t) = \mathcal{K}(\{\mathbf{q}\}, \{\dot{\mathbf{q}}\}, t) - V(\{\mathbf{q}\}, \{\dot{\mathbf{q}}\}, t) \quad (2.11)$$

donde  $\mathcal{K}$  es la energía cinética y  $V$  la energía potencial totales del sistema. Si el potencial  $V$  depende sólo de las coordenadas  $\{\mathbf{q}\}$  (que consideramos cartesianas ortogonales en un sistema de referencia inercial) y las fuerzas generalizadas no derivables de  $V$  son nulas ( $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ ),

<sup>1</sup>en negrita se representan vectores en el espacio, o sea que las derivadas parciales son gradientes en 3D

obtenemos las conocidas ecuaciones de movimiento de Newton, donde las fuerzas que actúan sobre cada una de las partículas se calculan como el gradiente de la energía potencial,  $V$ :

$$m_i \ddot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{F}_i = -\nabla_i V(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.12)$$

expresión en la que se ha cambiado la nomenclatura de las coordenadas generalizadas  $\{q\}$  por las más familiares cartesianas ortogonales  $\{\mathbf{R}\}$ , condición necesaria para la validez de esta última ecuación.

### 2.3.2. Ecuaciones Canónicas de Hamilton

A partir de la definición de Lagrangiana (o Lagrangiano) de un sistema, pueden introducirse cantidades físicamente relevantes llamadas momentos canónicamente conjugados a cada grado de libertad  $q_i$  según:

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad (2.13)$$

Obviamente, en el caso de una coordenada cartesiana, esta definición coincide con el momento lineal según esa dirección, así como en el caso de coordenadas angulares, con el correspondiente momento angular alrededor del eje en torno al cual se definió dicha coordenada.

Si a partir de esta definición nos preguntáramos cómo serían las ecuaciones de movimiento del sistema si empleáramos como variables independientes a los  $p_i$  además de las  $q_i$ , la respuesta sería realizar una transformación de Legendre sobre el Lagrangiano, análoga a las empleadas en la derivación de los potenciales termodinámicos (entalpía y entalpías libres de Helmholtz y Gibbs). Esta conseguiría la eliminación de la dependencia en  $\dot{q}_i$  en la función transformada, consecuentemente duplicaríamos el número de variables dinámicas en consideración, pero con la ventaja de reducir a uno el orden del conjunto de ecuaciones diferenciales de movimiento del sistema. La transformada de Legendre (cambiada de signo) de la función de Lagrange se denomina función de Hamilton, Hamiltoniana o Hamiltoniano del sistema:

$$\mathcal{H}(p, q, t) = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} \quad (2.14)$$

A partir de esta ecuación, por diferenciación y aplicación de las ecuaciones de Lagrange, arri-  
vamos a las ecuaciones canónicas de Hamilton:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \quad \dot{\mathcal{H}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \quad (2.15)$$

Estas constituyen un formalismo de la mecánica clásica alternativo al Lagrangiano y que presenta algunas ventajas particulares. Por ejemplo, las transformaciones que dejan invariantes estas ecuaciones (llamadas canónicas) son la base de la formulación de un formalismo más depurado, conocido como teoría de Hamilton-Jacobi, y, quizás su aplicación más relevante, es su empleo en la construcción de operadores cuánticos de manera sencilla (dentro del esquema de-

nominado *cuantización canónica*), ya que, a diferencia del formalismo de Lagrange, coordenadas y momentos generalizados están en un pie de igualdad en las ecuaciones. Esta equivalencia introduce también el concepto de Espacio de las Fases, o sea el espacio multidimensional cuyas variables son las coordenadas y momentos generalizados. Sobre esta base se edifica la formulación de la Mecánica Estadística, que describiremos a continuación.

## 2.4. Mecánica Estadística (Clásica)

Volviendo a nuestro sistema de  $N$  partículas, la dimensión del Espacio de las Fases es igual a  $6N$  (el doble que para el Espacio de Configuración, o sea  $3N$ ). Cada uno de los puntos de este espacio representa un estado microscópico que queda unívocamente determinado definiendo las coordenadas  $\{\mathbf{q}\} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$  y momentos  $\{\mathbf{p}\} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$  generalizados de cada una de las  $N$  partículas que componen el sistema. Si empleamos coordenadas cartesianas ortogonales y todas las fuerzas derivan de un potencial independiente del tiempo, el Hamiltoniano del sistema puede escribirse como:

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

donde

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

es la energía cinética,  $V$  la energía potencial, y  $m_i$  es la masa de cada partícula. El término potencial  $V(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\})$  depende generalmente sólo de las coordenadas  $\{\mathbf{q}\}$ , excepto para sistemas en presencia de campos magnéticos, en los cuales  $V$  conserva también la dependencia respecto de los momentos  $\{\mathbf{p}\}$ . El término potencial  $V(\{\mathbf{q}\})$  contiene toda la información sobre las interacciones entre partículas. Notemos que, en este caso, el Hamiltoniano coincide con la Energía Mecánica total del sistema.

El objetivo de la Mecánica Estadística es, a partir del conocimiento del Hamiltoniano del sistema, y por ende, su evolución microscópica, derivar expresiones de las propiedades termodinámicas macroscópicas del mismo. Existen dos suposiciones básicas: primero, el sistema visita todos los puntos del espacio de las fases, a condición de aguardar el tiempo suficiente; segundo, las mediciones macroscópicas de propiedades corresponden a los valores medios de las mismas. En esto último, subyace el concepto de fluctuación estadística alrededor de dicho valor medio. En lo que sigue, utilizaremos la abreviatura  $\Gamma$  para referirnos a un punto particular en el espacio de fases, y supondremos conocido el valor instantáneo de una determinada propiedad  $\mathcal{A}$  del sistema como función de  $\Gamma$ ,  $\mathcal{A}(\Gamma)$ . Puesto que el sistema evoluciona en el tiempo, lo mismo sucede con  $\Gamma$  y con  $\mathcal{A}(\Gamma)$ . Como ya señalamos, la magnitud de la propiedad macroscópica u observable  $\mathcal{A}_{obs}$  es el resultado del promedio temporal de  $\mathcal{A}(\Gamma)$  definido a partir de:

$$\mathcal{A}_{obs} = \langle \mathcal{A} \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \mathcal{A}(\Gamma(t')) dt' . \quad (2.16)$$



Notemos que, ya que nunca podremos extender la integral a tiempo infinito, el intervalo de muestreo  $t$ , en la práctica (experimento “real” o simulado), siempre debe ser mayor al tiempo característico  $\tau$  del proceso de relajación más lento del sistema.

Otro enfoque alternativo es el basado en el concepto de función de distribución en el espacio de las fases. Mediante esta función, uno obtiene promedios sobre un “ensamble” o colectivo (conjunto de todos los microestados compatibles con los vínculos que imponen las propiedades macroscópicas del sistema) a partir de:

$$\langle A \rangle_e = \int \int f(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) A(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) d\{\mathbf{r}\}d\{\mathbf{p}\} \quad (2.17)$$

Mediante la suposición de validez de la *hipótesis ergódica* se establece que el promedio temporal es igual al promedio sobre el colectivo  $\langle A \rangle_e = \langle A \rangle_t$ . El postulado fundamental establece que para el colectivo microcanónico, o sea aquel que representa un sistema aislado ( $N, V, E$  constantes), la función de distribución de probabilidad es tal que todos los microestados son equiprobables:

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

asimismo del postulado anterior puede deducirse que para el colectivo canónico ( $N, V, T$  constantes):

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

Entonces llegamos al punto en el que, para la Mecánica Estadística, bastaría también el conocimiento del Hamiltoniano para calcular cualquier valor medio, así como la fluctuación de cualquier propiedad macroscópica. El desafío es, dada la dificultad en el cálculo de las integrales involucradas en sistemas de interés fisicoquímico, generar, vía una simulación computacional, un muestreo del espacio de las fases extenso y rápidamente convergente a la distribución del colectivo seleccionado. En tal caso, nuestro muestreo discreto arrojará un valor medio:

$$\mathcal{A}_{obs} = \langle \mathcal{A} \rangle_t = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \mathcal{A}(\mathbf{\Gamma}(n)) \quad (2.18)$$

donde volvemos a suponer la ergodicidad del sistema. Para generar este muestreo simulado en el espacio de las fases, previo conocimiento o postulación de un Hamiltoniano (o sea de un potencial), se apela normalmente a dos técnicas, a saber: Monte Carlo o Dinámica Molecular. Estos dos algoritmos constituyen las técnicas más conocidas y utilizadas para hacer simulaciones y su introducción coincide con el comienzo de la era de la computación, en los años cincuenta. Su reciente popularidad se debe al advenimiento de ordenadores con mayor poder de cálculo.

El método de Monte Carlo fue desarrollado por von Neumann, Ulam y Metropolis [33], y su nombre fue elegido como tal debido al uso extensivo de números al azar que requiere un cálculo de este tipo. Básicamente, su aspecto distintivo es que consiste en una recorrida por

el espacio de las fases, utilizando tasas de aceptación o rechazo de movidas de manera tal de asegurar un muestreo apropiado de acuerdo con la distribución del ensamble termodinámico escogido. Tiene la ventaja de no tener que calcular las fuerzas sobre cada partícula, sin embargo, sólo permite el cálculo de propiedades estáticas (ya que los puntos generados aleatoriamente carecen de vínculo temporal entre sí).

El Método de Dinámica Molecular consiste esencialmente en la integración iterativa de las ecuaciones de Newton que, según el potencial empleado, genera una sucesión de estados distribuidos según una función de distribución dada. Para un sistema conservativo esta función será  $f_{NVE}$  y corresponderá a un colectivo microcanónico. Sin embargo uno podría estar interesado en investigar otros colectivos, por ejemplo el canónico que vimos antes, que corresponde a condiciones de temperatura constante, más parecidas a las empleadas experimentalmente. Por ser este último el método de simulación empleado en esta tesis será extensivamente descripto a continuación.

Debemos recalcar que en todas estas simulaciones clásicas, los grados de libertad electrónicos no son tratados explícitamente, sino implícitamente dando lugar a un campo “promedio”, que se parametriza para cada átomo o molécula en particular. En estas metodologías se representa dichos átomos y moléculas como simples colecciones de partículas, cuya dinámica está gobernada por las leyes de la Mecánica Clásica. Los detalles de la estructura electrónica que gobierna las interacciones presentes en el sistema se describen por medio de la parametrización de la superficie de energía potencial. Por su naturaleza, estos modelos simples no son capaces de describir procesos tales como redistribución y transferencia de carga, y son claramente inadecuados para el estudio de efectos de naturaleza inherentemente cuántica. Por otra parte tienen la ventaja de tener un costo computacional muchísimo menor que las simulaciones basadas en las leyes cuánticas; por este motivo es posible estudiar, con esta clase de métodos, procesos que involucran tiempos característicos largos, del orden de los nano y hasta microsegundos. Asimismo, la posibilidad de acceder a trayectorias más largas permite también lograr un mejor muestreo del espacio de las fases, aumentando en gran medida el número de configuraciones visitadas por el sistema, y acumuladas en la estadística.

## **2.5. Dinámica Molecular Clásica**

El algoritmo de Dinámica Molecular fue presentado por Alder y Wainright en 1957 [34], sólo unos pocos años después que Metropolis *et al.* habían ya propuesto y utilizado la técnica de Monte Carlo para estudiar la difusión de neutrones en materiales fisionables.

Como anticipamos, realizar una simulación de Dinámica Molecular consiste en integrar de manera iterativa las ecuaciones de movimiento de Newton. Estas pueden ser obtenidas a partir del formalismo de Lagrange. La dinámica de un sistema de  $N$  partículas, puede ser obtenida a partir de las ecuaciones de Lagrange 2.10, vistas anteriormente. Bajo idénticas suposiciones obtuvimos las ecuaciones de Newton para el sistema 2.12. La integración numérica de esas ecuaciones requiere una discretización del tiempo. Existen distintas formas de realizar dicha

integración numérica; describiremos aquí el algoritmo propuesto por L. Verlet [35] y el propuesto por Swope *et al.* [36] (más conocido como algoritmo de Verlet de velocidades), por ser los empleados en esta tesis.

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

$$\begin{aligned}\mathbf{R}(t + \delta t) &= \mathbf{R}(t) + \delta t \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{1}{2}\delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}(t) + \dots \\ \mathbf{R}(t - \delta t) &= \mathbf{R}(t) - \delta t \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{1}{2}\delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}(t) - \dots ,\end{aligned}\quad (2.19)$$

Sumando estas dos cantidades se obtiene la siguiente expresión:

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \delta t) + \delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}(t) \quad (2.20)$$

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

$$\dot{\mathbf{R}}(t) = \frac{\mathbf{R}(t + \delta t) - \mathbf{R}(t - \delta t)}{2\delta t} . \quad (2.21)$$

Aquí es importante notar que, mientras la ecuación (2.20) es correcta a menos de errores de orden  $(\delta t)^4$ ; la estimación de las velocidades (ec.(2.21)) involucra errores de orden  $(\delta t)^2$ . Una segunda observación importante acerca de las ecs.(2.20), es que son simétricas respecto de  $t$  es decir son temporalmente reversibles. Como puede verse, para un sistema de  $N$  partículas el algoritmo de Verlet necesita sólo de dos conjuntos de posiciones y uno de fuerzas, es decir  $9N$  datos, para calcular la configuración en el paso posterior, lo cual lo hace muy compacto y simple de programar. Además de tener reversibilidad temporal, garantiza la conservación del momento lineal. Esta técnica proporciona una adecuada conservación de la energía, aún para simulaciones en tiempos largos (varios millones de pasos), lo cual la hace muy confiable y robusta.

A pesar de todas estas ventajas, es importante notar que este algoritmo no permite conocer simultáneamente la velocidad y la posición de una partícula ya que, como se indica en la ec. 2.21, para conocer  $\dot{\mathbf{R}}(t)$  se debe conocer previamente  $\mathbf{R}(t + \delta t)$ . Esta pequeña desventaja puede ser superada mediante el empleo del algoritmo de Verlet de velocidades [36], que también requiere almacenar  $9N$  datos, todos correspondientes al mismo instante ( $\mathbf{R}(t)$ ,  $\dot{\mathbf{R}}(t)$ ,  $\ddot{\mathbf{R}}(t)$ ).

Este algoritmo puede ser sintetizado en las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{R}}(t + \frac{1}{2}\delta t) &= \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{1}{2}\delta t \ddot{\mathbf{R}}(t) \\ \mathbf{R}(t + \delta t) &= \mathbf{R}(t) + \delta t \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{1}{2}\delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}(t)\end{aligned}\quad (2.22)$$

$$\dot{\mathbf{R}}(t + \delta t) = \dot{\mathbf{R}}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t \ddot{\mathbf{R}}(t + \delta t) \quad (2.23)$$

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

A ecuaciones similares puede arrivarse mediante un mecanismo completamente distinto [37] basado en el formalismo de Hamilton de la mecánica. En pocas palabras lo que se hace es pasar de un punto del espacio de las fases ( $\Gamma(t)$ ) a otro ( $\Gamma(t + \Delta t)$ ). Esto se logra mediante el empleo del propagador  $U(\Delta t)$ , que se define de la siguiente forma:

$$U(\Delta t) = e^{iLt} \quad (2.24)$$

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

$$\Gamma(t + \Delta t) = U(\Delta t)\Gamma(t) \quad (2.25)$$

Esta forma de resolver el problema, elegante y poderosa, permite no sólo obtener el algoritmo de Verlet de velocidades de manera directa sino también las ecuaciones necesarias para obtener cualquier trayectoria que responda a un hamiltoniano  $\mathcal{H}$ . De esta manera podemos, por ejemplo, obtener las ecuaciones necesarias para reproducir trayectorias que vinculen a puntos del espacio de las fases correspondientes a un colectivo canónico ( $f_{NVT}$ ).

Es importante recordar, antes de continuar, la importancia de la elección adecuada de la longitud temporal total entre paso y paso de la simulación. Este debe ser mucho mayor que el tiempo característico del proceso más lento que se desea describir para garantiza que los valores medios de observables obtenidos correspondan a los de un sistema equilibrado. Lo propio debe tenerse en cuenta respecto del tamaño del sistema simulado y las longitudes características involucradas en los procesos que se quiere describir.

### 2.5.1. Potenciales

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

De manera general la función  $V(\{\mathbf{R}\})$  puede expandirse en función de las coordenadas de

una partícula, de un par de partículas, de un triplete, etc.:

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

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

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

$$V(\{\mathbf{R}\}) = V_{inter}(\{\mathbf{R}\}) + V_{intra}(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.26)$$

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

El modelado habitual de sistemas en fases condensadas involucra considerar a todas las moléculas como un conjunto de sitios de interacción coulómicos y de Lennard-Jones. Así, podemos escribir el primer término del lado derecho de la ec. 2.26 como:

$$V_{inter}(\{\mathbf{R}\}) = V_{LJ}(\{\mathbf{R}\}) + V_C(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.27)$$

donde,

$$V_{LJ}(\{\mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.28)$$

$$V_C(\{\mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (2.29)$$

representan la energía de Lennard-Jones y Coulómbica respectivamente. En la ecuación 2.28,  $\epsilon$  y  $\sigma$  son los parámetros característicos de energía y longitud del potencial de Lennard-Jones, mientras que en la ecuación 2.29  $q_i$  es la carga correspondiente al sitio  $i$ . Los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$  para las interacciones entre sitios distintos se calculan, en general, a partir de las medias geométrica y aritmética (Reglas combinatorias de Lorentz-Berthelot).

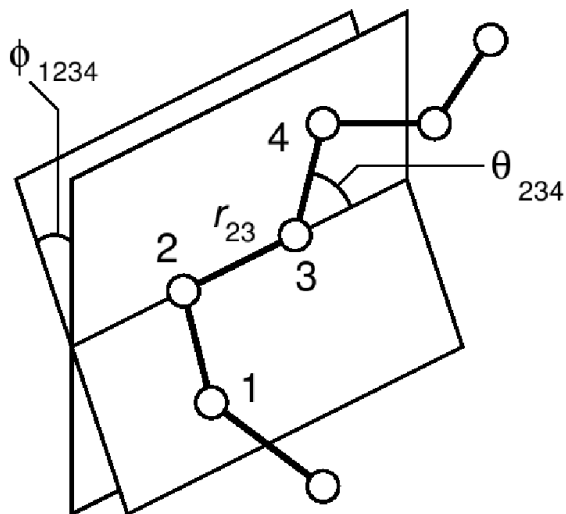
El segundo término del lado derecho de la ec 2.26 ( $V_{intra}$ ) puede adoptar distintas formas dependiendo de si las moléculas son consideradas como flexibles o como sólidos rígidos.

### Moléculas Flexibles

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

$$V_{intra}(\{\mathbf{R}\}) = V_{est} + V_{flex} + V_{tors} \quad (2.30)$$

Los distintos términos de la ecuación anterior, involucran a los grados de libertad asociados con el estiramiento, la flexión y la torsión intramoleculares. Normalmente estos potenciales



**Figura 2.1:** Grados de libertad internos. La figura muestra la distancia de estiramiento ( $r_{ij}$ ) y los ángulos de flexión ( $\theta_{ijk}$ ) y torsión ( $\phi_{ijkl}$ ).

toman formas o bien armónicas o bien periódicas:

$$V_{est} = \sum_{enlaces} K_{ij} (r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.31)$$

$$V_{flex} = \sum_{ángulos} K_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (2.32)$$

$$V_{tors} = \sum_{ángulos\ dihedros} K_{ijkl} (1 - \cos(n\phi_{ijkl})) \quad (2.33)$$

donde  $K_{ij}$ ,  $K_{ijk}$  y  $K_{ijkl}$  representan las constantes de fuerza de cada potencial;  $r_{ij}$ ,  $\theta_{ijk}$ , y  $\phi_{ijkl}$  son las distancias y ángulos instantáneos representados en la figura 2.1; y,  $r_0$  y  $\theta_0$  representan la distancia de estiramiento y el ángulo de flexión de equilibrio.

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

### Moléculas Rígidas

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

$$\sigma_k(\{\mathbf{r}_{i\alpha}\}) = 0, \quad k = 1, l, \quad i = 1, n, \quad \alpha = 1, N; \quad (2.34)$$

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

$$\sigma_k[\mathbf{r}_{i\alpha}, \mathbf{r}_{j\alpha}] = |\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\alpha}|^2 - C_{ij}^2 = 0, \quad (2.35)$$

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

La dinámica del sistema puede ser obtenida mediante el planteo de las ecuaciones de movimiento de primera especie de Lagrange, que aquí volvemos a escribir:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_{i\alpha}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_{i\alpha}} = \mathbf{G}_{i\alpha}; \quad (2.36)$$

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

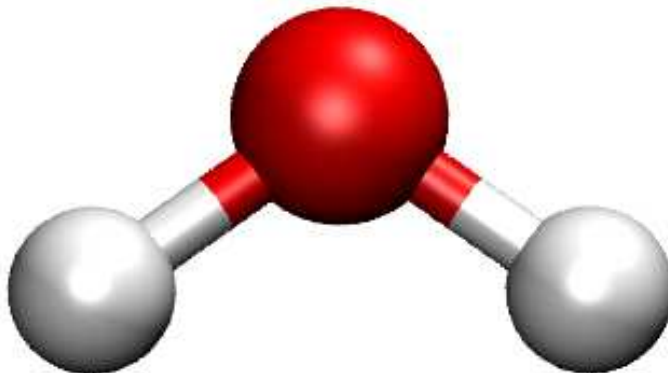
$$\mathbf{G}_{i\alpha} = - \sum_{k=1}^l \lambda_k^{(\alpha)} \nabla_{i\alpha} \sigma_k^{(\alpha)} \quad (2.37)$$

donde  $\lambda_k^{(\alpha)}$  es el multiplicador de Lagrange asociado al vínculo  $\sigma_k^{(\alpha)}$ . Las  $3nN$  expresiones 2.36, complementadas con la definición 2.37, y las  $Nl$  relaciones de la expresión 2.34, constituyen las  $(3n + l)N$  ecuaciones necesarias para hallar las  $(3n + l)N$  incógnitas  $\{\mathbf{r}_{i\alpha}(t), \lambda_k^{(\alpha)}(t)\}$ .

Vamos, ahora a reseñar brevemente cómo se lleva a cabo la resolución de éstas ecuaciones en el contexto de los algoritmos de integración vistos. Para moléculas diatómicas rígidas uno puede fácilmente acoplar el algoritmo de Verlet en coordenadas a las condiciones de vínculo, arribandose a una ecuación cuadrática resoluble en forma directa. Para moléculas poliatómicas rígidas surgen normalmente dos variantes de vínculos posibles: el vínculo geométrico entre sitios con masa distinta de cero (átomos, por ejemplo) y la definición de sitios de interacción sin masa, que son centros de fuerza, en función de las coordenadas de los sitios que sí la poseen. En estos casos un intento directo de acoplar el integrador de Verlet conduce a un sistema no lineal de ecuaciones de dimensión  $l \times l$ . Salvo para moléculas pequeñas, se hace imprescindible emplear algún método numérico basado en iteraciones para resolverlo. Existe un algoritmo iterativo muy eficiente para calcular fuerzas de vínculo. Su variante más empleada y antigua se denomina SHAKE [38] y se basa en el método de Newton para resolver el sistema de ecuaciones no lineal, en particular empleando el método de Gauss-Seidel para resolver el sistema lineal asociado. La extensión del método SHAKE al algoritmo de Verlet de velocidades se denomina RATTLE [31].

### Algunos Modelos de Potencial para Agua

Para describir la geometría (ver figura 2.2) y la distribución de carga de la molécula de agua, se adoptó, en este trabajo de tesis, el modelo de carga puntual simple (SPC) de Berendsen *et al.* [39]. Este modelo de agua considera a la molécula como un cuerpo rígido que contiene tres sitios de interacción culómbicos (O, H, H) y un único sitio Lennard-Jones (O). También se



**Figura 2.2:** Representación de la molécula de agua SPC.

empleó también el modelo SPC/E [40] que simplemente surge de un reajuste de las cargas del modelo anterior para tener un mejor acuerdo con modelos polarizables (que trataremos más adelante). Los parámetros para ambos modelos rígidos pueden ser encontrados en la tabla 2.1. En la misma figuran los parámetros de Lennard-Jones (entre paréntesis) y los restantes para el modelo polarizable empleado, conocido como RPOL [41].

**Tabla 2.1:** Parámetros de los Potenciales para el Agua

Site	$\sigma$	$\epsilon$	$q$ (SPC)	$q$ (SPC/E)	$q$ (RPOL)	$\alpha$ (RPOL)
O	3.17(19)	0.156(160)	-0.82	-0.8476	-0.730	0.528
H	0.00	0.000	0.41	-0.4238	0.365	0.170
$d_{O-H} = 1.0 \text{ \AA}$ ; $d_{H-H} = 1.633 \text{ \AA}$ ; $\theta_0 = 109.47$						

<sup>a</sup> Los parámetros de longitud son dados en  $\text{\AA}$ ; los parámetros energéticos se dan en kcal/mol; los parámetros de carga están dados en  $e$  y las polarizabilidades  $\alpha$  en  $\text{\AA}^3$ .

## Termostatos

Si las fuerzas que actúan sobre el sistema son conservativas, las trayectorias newtonianas mantienen constante la energía del sistema. Dicho de otra manera, los puntos del espacio de las fases están distribuidos de acuerdo con la distribución microcanónica. El valor medio de cualquier observable  $A$  viene dado por:

$$\langle A \rangle \propto \int d\mathbf{r}d\mathbf{p} A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \delta(H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E) \quad (2.38)$$

Existen ocasiones en que resulta importante generar un muestreo del espacio de las fases de acuerdo con otras distribuciones. En lo que sigue veremos un algoritmo que permite el *muestreo*



*dinámico canónico* (Dinámica de Nosé).

Consideremos un sistema con coordenadas  $\{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, t\}$  definido cuyas propiedades dinámicas quedan definidas a partir de un Hamiltoniano

$$H_0(\{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i\}) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M_i} + V(\{\mathbf{q}_i\}) \quad (2.39)$$

Asociado con este Hamiltoniano, definimos un Hamiltoniano extendido que depende de  $\{\mathbf{q}'_i, \pi_i, s, p_s\}$ :

$$H = \sum_i \frac{\pi_i^2}{2M_i s^2} + V(\{\mathbf{q}'_i\}) + \frac{p_s^2}{2Q_s} + gk_B T \ln s \quad (2.40)$$

Las nuevas variables están relacionadas con las originales a través de la siguiente transformación *no canónica*:

$$\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i \quad \pi_i/s = \mathbf{p}_i \quad \tau/s = t \quad (2.41)$$

Las ecuaciones de movimiento en variables virtuales son:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{q}'_i}{d\tau} &= \frac{\partial H}{\partial \pi_i} = \mathbf{p}_i/m_i s^2 \\ \frac{d\pi_i}{d\tau} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}'_i} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}'_i} \\ \frac{ds}{d\tau} &= \frac{\partial H}{\partial p_s} = p_s/Q_s \\ \frac{dp_s}{d\tau} &= -\frac{\partial H}{\partial s} = \left( \sum_i \pi_i^2/m_i s^2 - gk_B T \right) /s \end{aligned} \quad (2.42)$$

De acuerdo con la hipótesis ergódica, los valores medios de un observable A pueden ser calculados como:

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\{\mathbf{q}(t)\}, \{\mathbf{p}(t)\}) dt \quad (2.43)$$

La función  $A(\{\mathbf{q}(t)\}, \{\mathbf{p}(t)\})$  está ligada a través de la transformación 2.41 con la función  $a(\{\mathbf{q}'\}, \{\pi_i\}, s, p_s)$ , de tal manera que el promedio temporal anterior resulta equivalente al siguiente:

$$\langle A \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\int_0^\tau a/s \, d\tau'}{\int_0^\tau 1/s \, d\tau'} \quad (2.44)$$

Tanto el numerador como el denominador de la expresión anterior pueden escribirse como

$\langle a/s \rangle_{NVE}$  y  $\langle 1/s \rangle_{NVE}$  donde:

$$\langle a/s \rangle_{NVE} \propto \int \prod_i d\mathbf{q}'_i d\pi_i ds dp_s [a/s] \delta(H - E) \quad (2.45)$$

Realizando un cambio de coordenadas:

$$\prod_i d\pi_i d\mathbf{q}'_i = s^{3N} \prod_i d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i ,$$

la integral anterior se puede escribir como:

$$\langle a/s \rangle_{NVE} \propto \int \prod_i d\mathbf{q}_i d\mathbf{p}_i ds dp_s a s^{3N-1} \delta[H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + p_s^2/2Q_s + gk_B T \ln s - E] \quad (2.46)$$

Haciendo uso que  $\delta[f(s)] = \sum_{s_0} \delta(s - s_0)/f'(s_0)$  [ $s_0$  es un cero de  $f(s)$ ], resulta directo que:

$$\begin{aligned} \delta[H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + p_s^2/2Q_s + gk_B T \ln s - E] &= \\ &= \frac{s}{gk_B T} \delta \left[ s - \exp \left[ \frac{H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + p_s^2/2Q_s - E}{gk_B T} \right] \right] \end{aligned}$$

Lo que resta es realizar la integración sobre  $s$  y  $p_s$ . Estas integrales son directas: la primera es la integral de un función delta, la segunda es una Gaussiana.

Volviendo a las coordenadas de partida, y eligiendo  $g = 3N$  como el número de grados de libertad en el sistema, resulta directo entonces que:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\langle a/s \rangle_{NVE}}{\langle 1/s \rangle_{NVE}} \\ &= \frac{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N A \exp[-H_0/k_B T]}{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp[-H_0/k_B T]} ; \end{aligned} \quad (2.47)$$

y que

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{s} \frac{\partial s}{\partial t} \\ \frac{ds}{dt} &= \frac{sp_s}{Q_s} \\ \frac{dp_s}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T \end{aligned} \quad (2.48)$$

Un último cambio de variables  $\xi = \ln s$ , lleva a la expresión final para los impulsos:

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\
\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{Q_s} p_\xi \\
\frac{d\xi}{dt} &= \frac{p_\xi}{Q_s} \\
\frac{dp_\xi}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T
\end{aligned} \tag{2.49}$$

Una elección razonable de  $Q$  es  $Nk_B T/\omega^2$  donde  $\omega$  es una frecuencia característica del sistema (fonones).

## 2.5.2. Dinámica Molecular en Fase Condensada

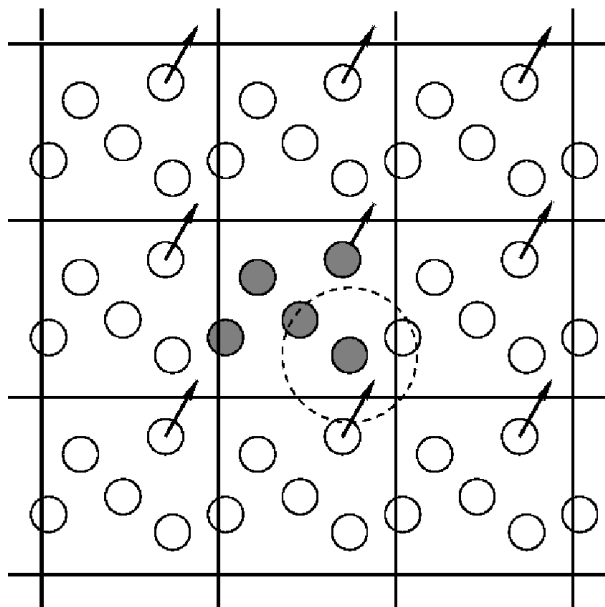
En principio uno puede simular tres categorías de sistemas:

- *i*) Nanoscópicos, o sea agregados o “clusters” con longitudes menores a 100 Å, en los cuales existen grandes efectos superficiales. Su simulación es directa, dada su relativamente escasa cantidad de partículas.
- *ii*) Macroscópicos isotrópicos (referidos desde aquí como “bulk”).
- *iii*) Macroscópicos anisotrópicos, por ejemplo superficies.

En los dos últimos casos surge el problema de la capacidad de cómputo limitada cuando hablamos de sistemas con  $N \approx 10^{23}$ . La solución más simple e ingenua sería disponer el número de partículas a simular, grande pero limitado, dentro de una caja, pero la consecuencia directa de ésto serían importantes efectos superficiales absolutamente artificiales.

Una posible solución a este problema, empleada extensivamente en las simulaciones, son las denominadas *condiciones periódicas de borde* (CPB o PBC en inglés). Brevemente, esta técnica establece que un sistema infinito (o mucho más grande que la porción que sea elegida para simularlo) puede ser modelado por uno finito (dentro de una celda unidad) si la salida de cualquier partícula de esta celda es acompañada por la entrada del mismo elemento por el sector opuesto de la misma. Así se logra tener un sistema macroscópico mediante la repetición periódica de celdas unidad (ver Figura 2.3). La condición que necesariamente debe cumplirse, por ejemplo para el caso de una celda cúbica, es que la longitud del lado del cubo  $L$  sea mayor que el doble de la longitud de correlación espacial del sistema.

Un problema que surge inmediatamente cuando empleamos las CPB es cómo calcular las interacciones intermoleculares. Más específicamente, es impracticable el cálculo directo de las interacciones entre una partícula y todo el resto ubicado tanto en la celda central como en las infinitas celdas réplicas. Según el alcance de las interacciones involucradas surgen entonces las técnicas de truncamiento de fuerzas o las del tipo “Sumas de Ewald”.



**Figura 2.3:** Condiciones periódicas de contorno. Se puede ver como la partícula que está a punto de salir de la celda unidad será reemplazada por otra proveniente de una celda réplica.

### Truncamiento de Fuerzas

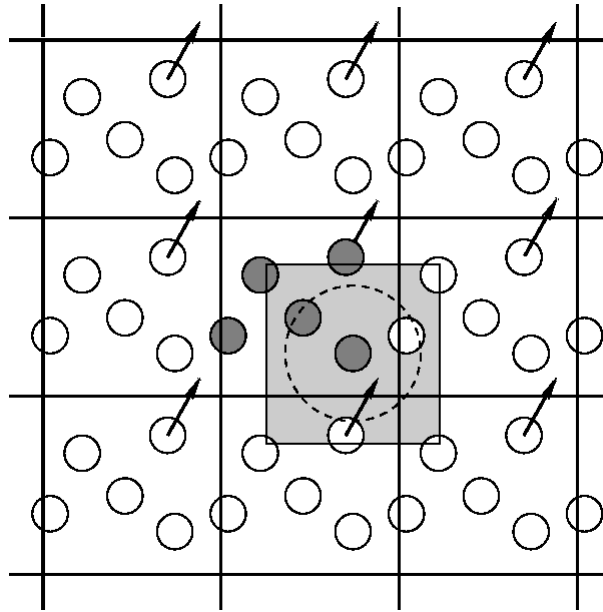
Consideremos el caso de realizar una simulación de un sistema con interacciones de corto alcance, lo cual significa que éstas estarán dominadas por las contribuciones entre partículas vecinas que estarán a una distancia menor que alguna distancia “de corte”  $r_C$  (ver figura 2.4). Podemos cuantificar el alcance de una interacción analizando la convergencia de la siguiente integral, para el caso de partículas idénticas:

$$\frac{1}{2} \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 \rho(r) u(r) \quad (2.50)$$

ésta representa la energía potencial media de un sistema de partículas clásicas idénticas;  $\rho(r)$  es la densidad numérica media a distancia  $r$  de una partícula dada,  $u(r)$  es la energía potencial entre un par de partículas. El truncamiento, en este caso, implica despreciar la contribución a la energía de las configuraciones con  $r > r_C$ , explícitamente:

$$\frac{1}{2} \int_{r_C}^{\infty} dr 4\pi r^2 \rho(r) u(r) \quad (2.51)$$

donde se puede hacer la suposición adicional de considerar que  $\rho(r) = \rho$  a distancias mayores que el “cutoff”. Entonces puede verse claramente que formas funcionales polinómicas en  $\frac{1}{r^n}$  para  $u(r)$  serán convergentes sólo para  $n > 3$ . En esta categoría entra, por ejemplo, el potencial 6 – 12 de Lennard-Jones, así como otras interacciones dispersivas, pero ciertamente no lo hacen las interacciones Coulómbicas en sistemas de cargas y/o dipolos. El truncamiento directo



**Figura 2.4:** Truncamiento empleando un Radio de Corte. Puede observarse la celda unidad centrada en la partícula de interés y el radio de corte  $r_C$  dentro de la misma.

tiene como principal desventaja la aparición de fuerzas “impulsivas” artificiales, producto de la discontinuidad en el potencial en la distancia de corte.

Técnicas alternativas al truncamiento directo son el “truncamiento y desplazamiento”, que consiste en subsanar la discontinuidad del potencial adicionándole una constante en el intervalo  $r < r_C$ ; la denominada “convención de la mínima imagen”, en la cual se reemplaza el “cutoff” esférico por los límites de la celda empleada en la simulación, centrada en la partícula de interés.

Una opción integradora y superadora de las anteriores se basa en calcular las interacciones empleando un radio de corte esférico y un polinomio interpolador típicamente de grado mayor a dos, a partir de una distancia  $r_C - \delta$  y hasta  $r_C$ , desde donde el potencial es anulado. Esta última técnica puede ser innecesaria en el caso de interacciones dispersivas pero es imprescindible para tratar interacciones de largo alcance sin apelar a los métodos basados en Sumas de Ewald, muchísimo más costosos computacionalmente, aunque más exactos y menos viciados de artificios.

### Electrostática y Polarización

Llegamos al tema quizás más técnico y árido, aunque no más complicado, de este capítulo. Hecha esta salvedad, el lector tiene la opción de quedarse con los prolegómenos, sin pérdida significativa.

Primero repasaremos las fórmulas de la Electrostática para una distribución continua de carga, para concluir en las correspondientes a un sistema de cargas y dipolos puntuales.

Partiendo de la Teoría del Potencial, supongamos que existe una distribución de carga, bajo

la forma de campo escalar  $\rho(\mathbf{r})$ . El potencial generado por la misma  $\phi$  es dado, luego de resolver la ecuación de Poisson ( $-\nabla^2\phi = 4\pi\rho$ ), por:

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.52)$$

obviamente esto se reduciría para el caso de una carga puntual, por simple reemplazo de la densidad por una función  $\delta$  de Dirac centrada en la posición de la misma, a la forma conocida:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{q}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.53)$$

Desarrollando en serie la expresión 2.52 para distancias  $r \gg r'$ , obtenemos el desarrollo multipolar del potencial:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi^{(1)}(\mathbf{r}) + \phi^{(2)}(\mathbf{r}) + \phi^{(3)}(\mathbf{r}) + \dots \quad (2.54)$$

donde recuperamos el término monopolar:

$$\phi^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \int \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \equiv \frac{q}{r} \quad (2.55)$$

siendo  $q$  (la carga en exceso del sistema) el momento monopolar de la distribución de carga (tensor de rango cero, o sea un escalar). El término dipolar, por su parte, tiene la siguiente forma:

$$\phi^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{r}}{r^3} \cdot \int \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \equiv \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \quad (2.56)$$

donde el momento dipolar (vector, o bien tensor de rango 1) de la distribución de carga se denota como  $\boldsymbol{\mu}$ :

$$\boldsymbol{\mu} = \int \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.57)$$

Imaginemos ahora que nos viéramos ante una distribución de carga continua en un sistema de interés fisicoquímico. Nuestra voluntad de representarlo mediante sitios de interacción clásicos nos obliga a pensar a cada uno de ellos como portador de carga parcial y/o momento dipolar (por ejemplo inducido, pensando en átomos, o permanente pensando en moléculas "electrostáticamente puntuales"). A partir de ahora se tendrán por perfectamente válidas todas las expresiones obtenidas arriba para el continuo, para el caso de nuestro conjunto discreto de cargas y dipolos puntuales (sitios de interacción). Notemos que la ecuación 2.56 puede llevarse a una forma similar a la ecuación 2.55, si asociáramos al operador  $\boldsymbol{\mu} \cdot \nabla'$  (donde el gradiente primado se refiere a las coordenadas del dipolo,  $\mathbf{r}'$ ) con una carga puntual "adicional". O sea podemos escribir cualquier expresión que emplee cargas puntuales y hallaremos la correspondiente a un sistema de cargas y dipolos reemplazando, para cada sitio,  $q$  por  $q + \boldsymbol{\mu} \cdot \nabla$ . Entonces

para el potencial  $\phi$  obtenemos:

$$\phi(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^N (q_j + \nabla_j \cdot \boldsymbol{\mu}_j) \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.58)$$

y de manera análoga podemos escribir la energía potencial electrostática total como:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \sum_i (q_i + \boldsymbol{\mu}_i \cdot \nabla_i) \phi_i = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (q_i + \boldsymbol{\mu}_i \cdot \nabla_i) (q_j + \boldsymbol{\mu}_j \cdot \nabla_j) \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.59)$$

Conocido el potencial eléctrico y la energía potencial hasta este nivel (dejando de lado los términos cuadrupolares y superiores), será necesario conocer el valor del gradiente (cambiado de signo) de los mismos o sea el campo eléctrico y la fuerza sobre cada sitio. La expresión para el campo eléctrico sobre un sitio  $i$  resulta:

$$\mathbf{E}_i = -\nabla_i \phi = -\nabla_i \sum_{j \neq i} (q_j + \boldsymbol{\mu}_j \cdot \nabla_j) \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.60)$$

Desarrollando esta expresión podemos identificar las contribuciones mono y dipolar:

$$\mathbf{E}_i^{(1)} = -\nabla_i \phi^{(1)} = \sum_{j \neq i} q_j \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (2.61)$$

$$\mathbf{E}_i^{(2)} = -\nabla_i \phi^{(2)} = \sum_{j \neq i} \left[ \frac{3\mathbf{r}_{ij}(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} \right] \quad (2.62)$$

que puede reescribirse como

$$\mathbf{E}_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \left[ \frac{3\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} - \mathbb{I} \right] \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} = \sum_{j \neq i} T_{ij}^{\alpha\beta} \mu_{j,\beta} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (2.63)$$

donde notamos el uso de la notación de Einstein de suma sobre índices repetidos en la conveniente definición del llamado "tensor dipolar"  $T_{ij}^{\alpha\beta}$ , que posee rango dos (o sea está representado por una matriz de  $3 \times 3$ ), y ofrece una forma conveniente de notar la dependencia "lineal" entre el campo eléctrico y el momento dipolar que le da origen.

Dejamos para el lector la sencilla derivación de las fuerzas en ambos casos, que simplemente resultan de extender la conocida identidad  $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$  para el caso dipolar:

$$\mathbf{F}_i = (q_i + \boldsymbol{\mu}_i \cdot \nabla_i) \mathbf{E}_i \quad (2.64)$$

Del mismo modo, podemos reescribir la expresión de la energía potencial total, ahora en función del campo y potencial totales para cada sitio  $i$ :

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \left[ \sum_{i,j \neq i} q_i \phi_i - \sum_{i,j \neq i} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i \right] \quad (2.65)$$

Esto último también puede desarrollarse convenientemente para los fines de la próxima sección (Sumas de Ewald), empleando los denominados tensores de interacción  $T_{ij}$  para cada par de sitios:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \frac{1}{r_{ij}} \\ T_{ij}^\alpha &= \nabla_\alpha T_{ij} \\ T_{ij}^{\alpha\beta} &= \nabla_\alpha \nabla_\beta T_{ij}; \quad \text{con } \alpha, \beta = x, y, z \end{aligned} \quad (2.66)$$

donde la última expresión es el tensor dipolar mencionado antes. Con estas definiciones reescribimos finalmente la energía potencial total como:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} q_i T_{ij} q_j + q_i T_{ij}^\alpha \mu_{j,\alpha} - \mu_{i,\alpha} T_{ij}^\alpha q_j - \mu_{i,\alpha} T_{ij}^{\alpha\beta} \mu_{j,\beta} \quad (2.67)$$

Por último dedicaremos algunas líneas al tópico de la Polarización. Notemos que los potenciales estáticos descriptos hasta ahora tienen, a veces, dificultades para la descripción de diferentes estados termodinámicos, o sea en lo que respecta a su transferibilidad. La razón de estas dificultades reside en el hecho de que la distribución electrónica de una dada molécula depende fuertemente de las características del campo eléctrico local, a través de un efecto cooperativo de muchos cuerpos. De modo que para incluir transferibilidad y mayor realismo en nuestro modelo es necesario, en algunas ocasiones, incluir los efectos de la polarización electrónica.

Existen diferentes maneras de incorporar este efecto en los modelos. La primera y más simple de ellas consiste en agregar un momento dipolar inducido  $\mu_i^{ind}$  para cada sitio  $i$  con polarizabilidad atómica no despreciable. Las expresiones para los potenciales y la energía de interacción para estos nuevos dipolos serán idénticas a las obtenidas precedentemente. No obstante, debemos agregar los términos que den cuenta de la energía requerida para su creación, lo que llamaremos energía de polarización:

$$E_{pol} = \frac{1}{2} \sum_i \mu_{i,\alpha}^{ind} \alpha_{i,\alpha\beta}^{-1} \mu_{i,\beta}^{ind} \quad (2.68)$$

donde  $\alpha_{i,\alpha\beta}$  son las componentes del tensor de polarizabilidad correspondiente al sitio  $i$ . Esta expresión puede reducirse a

$$E_{pol} = \sum_i \frac{|\mu_i^{ind}|^2}{2\alpha_i} \quad (2.69)$$

si consideramos que el tensor de polarizabilidad  $\alpha_i$  para cada sitio es isotrópico, o sea que puede ser representado por un escalar. Ahora bien, necesitamos una manera de calcular la magnitud de estos dipolos inducidos, siendo que sólo conocemos de antemano las cargas puntuales estáticas  $q_i$  o quizás los dipolos moleculares estáticos (en el caso de representar la electrostática molecular mediante dipolos en vez de sitios con carga). La solución a este problema se



encuentra minimizando la energía potencial total, que incluye la contribución estática más la de polarización, respecto de la variación de los dipolos inducidos:

$$\frac{\partial E_{total}(\{\boldsymbol{\mu}_i^{ind}\})}{\partial \boldsymbol{\mu}_i^{ind}} = \mathbf{0}; \quad \text{para } i = 1, N \quad (2.70)$$

Resolviendo esta ecuación para los dipolos inducidos encontramos la conocida relación lineal con el campo eléctrico local total sobre el sitio  $i$ :

$$\boldsymbol{\mu}_i^{ind} = \alpha_i \mathbf{E}_i \quad \mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i(\{\boldsymbol{\mu}_i\}) \quad i = 1, N \quad (2.71)$$

donde claramente se observa la naturaleza iterativa de la relación entre el campo y los dipolos inducidos, ya que el campo total sobre el sitio  $i$  es función de todas las cargas (y eventuales dipolos estáticos) más los dipolos inducidos. O sea que para hallar la solución al problema debemos iterar la relación hasta alcanzar la convergencia de los dipolos inducidos o equivalentemente del campo eléctrico. En general se emplea un criterio de convergencia que tiene en cuenta la desviación promedio global del sistema de dipolos, explícitamente mediante la cantidad  $\Delta$ :

$$\Delta^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \boldsymbol{\mu}_i^{ind}(m) - \boldsymbol{\mu}_i^{ind}(m-1) \right|^2 < \text{Tolerancia}^2 \quad (2.72)$$

donde  $m$  representa el número de iteraciones realizadas.

Un procedimiento alternativo al iterativo (que, no obstante, continúa siendo el método de referencia para validar cualquier otro) y mucho más eficiente en cuanto a velocidad de cómputo es uno basado en el método de Car-Parrinello. La dinámica de Car-Parrinello es una Dinámica Molecular Ab-Initio que, obviamente, se emplea para resolver simultáneamente el problema electrónico (empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)) junto con el nuclear. Está basada en la consideración de un Lagrangiano extendido, con el que se realiza una propagación temporal conjunta (vía el algoritmo de Verlet, por ejemplo) de los grados de libertad nucleares, junto a los coeficientes de las funciones base que describen la densidad electrónica, tratando a éstos como grados de libertad adicionales sujetos a los vínculos que impone el requisito de ortonormalidad de las mismas.

Entonces, en nuestro caso, los grados de libertad adicionales para construir el Lagrangiano extendido serán obviamente los valores de las componentes cartesianas de los dipolos inducidos. Mediante una adecuada elección de las “masas ficticias” asociadas con estas variables dinámicas, junto a su adecuada termostatación a temperatura cercana a 0 K, podremos obtener una fluctuación de las mismas desacoplada de los núcleos, rápida y siempre cercana al mínimo de energía potencial a coordenadas  $\mathbf{r}_i$  fijas ( $\mu = \alpha E$ ).

## Sumas de Ewald

En esta sección ofreceremos una deducción simplificada, vía la ecuación de Poisson (ver página 24), del método de Ewald para calcular las contribuciones electrostáticas de largo alcance a la energía potencial del sistema. El lector interesado puede encontrar mayor rigor en las referencias [42], donde hallará una discusión más bien matemática, centrada en la convergencia de las series involucradas.

Consideremos primero un sistema eléctricamente neutro ( $\sum q_i = 0$ ) de  $N$  cargas puntuales localizadas en una celda unidad central, que podemos imaginar cúbica (de lado  $L$ ) para simplificar las cuentas, y bajo condiciones periódicas de borde. Como siempre, la energía potencial electrostática es:

$$E_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(\mathbf{r}_i) \quad (2.73)$$

donde  $\phi(\mathbf{r}_i) \equiv \phi_i$  es el potencial electrostático evaluado en la posición del sitio  $i$ , a saber:

$$\phi(\mathbf{r}_i) = \sum_{\substack{\mathbf{n}, j \\ j \neq i \text{ si } \mathbf{n} = \mathbf{0}}} \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \quad (2.74)$$

En esta expresión, la suma es sobre todas las partículas y sobre todas las celdas, que están representadas por los vectores de traslación elementales de la red:  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)L$  con  $n_i$  enteros. Notemos la necesaria exclusión de la auto-interacción de las partículas con  $j = i$  en la celda central ( $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ ).

La serie anterior es condicionalmente convergente, o sea que su convergencia depende de la forma en que se realice la suma. Típicamente ésta se lleva a cabo sumando las celdas por capas aproximadamente esféricas de radio creciente. Los bordes de la enorme esfera final, donde se truncaría la suma, requieren una corrección al potencial que se describirá al final de la sección. Es evidente que la serie infinita, tal cual aparece, no puede emplearse en una simulación en forma directa. No obstante, y para acelerar su convergencia, puede apelarse al siguiente “truco”, consistente en: tomar la densidad de carga del sistema discreto (suma de  $\delta$ s de Dirac) y suponer que cada carga  $i$  está rodeada de una distribución de carga difusa y de signo opuesto, tal que su carga total integrada compense el valor de  $q_i$ . A distancias largas, según la forma funcional elegida para esta “distribución de carga de apantallamiento”, el potencial total debería “caer” más rápido a cero que  $\frac{1}{r}$ . Típicamente se emplea para este fin una distribución Gaussiana del tipo:

$$\rho_{gauss}(\mathbf{r}) = -q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\alpha r^2) \quad (2.75)$$

donde el parámetro  $\alpha$ , que controla el ancho de la distribución se elige por consideraciones de eficiencia computacional.

Comencemos, entonces, calculando la parte de la suma denominada “Real”, en virtud de que alude a que la operatoria se realiza en dicho espacio.

Primero calculemos el potencial de corto alcance debido a la distribución de apantallamiento

vía la ecuación de Poisson en coordenadas esféricas:

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r \phi_{gauss})}{\partial r^2} = 4\pi \rho_{gauss}(r) \quad (2.76)$$

Integrando dos veces resulta:

$$\phi_{gauss}(r) = \frac{2q_i}{r} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^r \exp(-\alpha u^2) du \quad (2.77)$$

recordando la definición de la función error ( $erf(x) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^x \exp(-u^2) du$ ) obtenemos el resultado:

$$\phi_{gauss}(r) = \frac{q_i}{r} erf(\sqrt{\alpha}r) \quad (2.78)$$

Entonces el potencial total debido a nuestra carga  $q_i$  y su “nube” de signo opuesto será:

$$\begin{aligned} \phi_{real}(r) &= \frac{q_i}{r} - \frac{q_i}{r} erf(\sqrt{\alpha}r) \\ &= q_i \frac{erfc(\sqrt{\alpha}r)}{r} \end{aligned} \quad (2.79)$$

definiendo la función error complementario  $erfc(x) = 1 - erf(x)$ .

Aquí vemos que una adecuada elección de  $\alpha$  hace que este potencial sea rápidamente convergente. La energía potencial total asociada sería:

$$E_{real} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} q_i q_j \frac{erf(\sqrt{\alpha}r_{ij})}{r_{ij}} \quad (2.80)$$

donde no sumamos sobre  $\mathbf{n}$  (las infinitas celdas que llenan el espacio) porque suponemos que  $\alpha$  fue elegido para que contribuyan significativamente sólo las interacciones dentro de la celda unidad central ( $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ ).

Notemos la necesidad de sumar el potencial debido a la distribución de apantallamiento, pero ahora con igual signo que nuestra carga  $i$ , para ser coherentes y recuperar el potencial de nuestro sistema original. Esta corrección debe realizarse, por cuestiones de simplicidad y velocidad de convergencia, no en el espacio Real sino en el “recíproco” o de Fourier, ya que el potencial buscado no resultará de corto alcance. De nuevo apelamos a la ecuación de Poisson pero, esta vez, en el espacio “recíproco”:

$$k^2 \hat{\phi}(\mathbf{k}) = 4\pi \hat{\rho}(\mathbf{k}) \quad (2.81)$$

O sea que simplemente precisamos calcular la transformada de Fourier de la densidad de carga Gaussiana total para obtener directamente la correspondiente al potencial asociado:

$$\rho_{tot}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} q_j \exp(-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|^2) \quad (2.82)$$

$$\hat{\rho}_{tot}(\mathbf{k}) = \int_V d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rho_{tot}(\mathbf{r})$$

Desarrollando más y recordando que la transformada de Fourier de una Gaussiana es otra Gaussiana obtenemos:

$$\hat{\rho}_{tot}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N q_j \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.83)$$

luego, reemplazando en la ecuación de Poisson (2.81), antitransformando y especializando en el sitio  $i$ :

$$\begin{aligned} \phi_{tot}(\mathbf{r}_i) &= \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \hat{\phi}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) q_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \end{aligned} \quad (2.84)$$

y por lo tanto la contribución recíproca (o también llamada “imaginaria”) a la energía potencial resulta:

$$E_{rec} = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{\exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right)}{k^2} |S(\mathbf{k})|^2 \quad (2.85)$$

donde hemos usado la definición del “factor de estructura”  $S(\mathbf{k})$ :

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N q_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.86)$$

Notemos que no está incluido el vector nulo en la suma recíproca sobre  $\mathbf{k}$ . Esto es consecuencia de la convergencia condicional de la serie original y resulta una condición necesaria para la no divergencia del potencial en la ecuación 2.81.

Finalmente, nos quedan pendientes dos cuestiones. La primera de ellas es la necesidad de descontar, en la energía potencial recíproca y para cada sitio  $i$ , la interacción espúrea entre una distribución Gaussiana y una carga puntual ubicada en el centro de la anterior, ambas de carga  $q_i$ . Para ésto nos valemos del resultado de la ecuación 2.78 para restar el término:

$$\begin{aligned} E_{auto} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{auto}(\mathbf{r}_i) \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \end{aligned} \quad (2.87)$$

el cual permanecería constante durante la simulación, si las cargas no “fluctúan”. Un tópico muy relacionado con este último es la corrección que debe aplicarse cuando se simulan moléculas. En tal caso, uno evita calcular en la parte real de la suma interacciones entre sitios de la misma molécula, pero en la parte recíproca esto debe hacerse necesariamente a posteriori. Apelando a la misma ecuación 2.78, obtenemos el siguiente término sustractivo:

$$E_{mol} = \frac{1}{2} \sum_p \sum_{i,j \neq i, j \in p} q_i \tilde{T}_{ij} q_j \quad (2.88)$$

donde  $p$  es el índice representativo de la molécula en cuestión e introducimos el tensor de interacción de orden cero modificado  $\hat{T}_{ij} = \frac{erf(\sqrt{\alpha}r_{ij})}{r_{ij}}$ . Obviamente esta corrección se anula para el caso de moléculas rígidas.

En segundo término, resta analizar el comportamiento de borde en el infinito del potencial periódico calculado hasta aquí. Esta cuestión se relaciona con la exclusión del término correspondiente a  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  en la suma recíproca. Si bien puede parecer extraño, para sistemas de cargas y dipolos, esto tiene una interpretación simple: el momento dipolar fluctuante de la celda unidad no es compensado en el medio circundante y se manifiesta como una capa dipolar superficial en los límites de las celdas sumadas (supongamos que sumamos empleando simetría esférica). En este caso debe incluirse el término que da cuenta de la energía para crear esta polarización superficial inmersa en un medio de constante dieléctrica  $\epsilon_{sup}$ :

$$E_{sup} = \frac{2\pi}{(2\epsilon_{sup} + 1)V} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (2.89)$$

Notemos que para el caso del vacío ( $\epsilon_{sup} = 1$ ) el término es máximo, mientras que si supusiésemos a nuestro sistema embebido en un medio conductor ( $\epsilon_{sup} = \infty$ ), entonces esta contribución se anulará. Esta última condición de borde (conductor) resulta esencial para simular sistemas iónicos, mientras que para sistemas polares es simplemente ventajosa.

Debe señalarse que en el caso de sistemas anisotrópicos, tal como el caso de una interfaz, se emplea la corrección en vacío, pero sólo a lo largo del eje normal a la interfaz, o sea que se trabaja con la componente del momento dipolar total de la celda unidad proyectada sobre este eje [43].

Restaría, por una cuestión de consistencia, dar las indicaciones para la obtención de las correspondientes expresiones para nuestro sistema de cargas y dipolos puntuales. Como dijimos antes, esto se logra reemplazando en las fórmulas precedentes  $q_i$  por  $q_i + \boldsymbol{\mu}_i \cdot \nabla_i$ . Además es necesario toda vez que aparezca la expresión  $\frac{1}{r}$  (por ejemplo, en la suma "real"), reemplazarla por  $\frac{\hat{1}}{r} = \frac{erfc(\sqrt{\alpha}r)}{r}$ , obteniéndose nuevos tensores de interacción modificados  $\hat{T}_{ij} = \frac{\hat{1}}{r_{ij}}$ . El resultado final para la contribución real es:

$$E_{real} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} q_i \hat{T}_{ij} q_j + q_i \hat{T}_{ij}^{\alpha} \mu_{j,\alpha} - \mu_{i,\alpha} \hat{T}_{ij}^{\alpha} q_j - \mu_{i,\alpha} \hat{T}_{ij}^{\alpha\beta} \mu_{j,\beta} \quad (2.90)$$

Luego, para la suma recíproca (ver ecuación 2.85), debemos simplemente modificar el "factor de estructura"  $S(\mathbf{k})$  de la ecuación 2.86 por:

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N (q_j + \boldsymbol{\mu}_j \cdot \nabla_j) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.91)$$

Por su parte, para las correcciones por autoacción tenemos que agregar en la ecuación 2.87 el

siguiente término debido a los dipolos puntuales:

$$E_{auto}^{dipolar} = \frac{2\alpha^3}{3\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \mu_i^2 \quad (2.92)$$

donde  $\mu_i$  representa el módulo del dipolo puntual asociado al sitio  $i$ . A su vez, para la corrección de las interacciones intramoleculares en la suma recíproca, la expresión que se obtiene es análoga a la de la ecuación 2.88, reemplazando  $T_{ij}$  por  $\tilde{T}_{ij}$  (obviamente con el agregado de los dipolos puntuales correspondientes):

$$E_{real} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} q_i \tilde{T}_{ij} q_j + q_i \tilde{T}_{ij}^{\alpha} \mu_{j,\alpha} - \mu_{i,\alpha} \tilde{T}_{ij}^{\alpha} q_j - \mu_{i,\alpha} \tilde{T}_{ij}^{\alpha\beta} \mu_{j,\beta} \quad (2.93)$$

Finalmente, nos queda brindar la forma que adopta la corrección de superficie o borde  $E_{sup}$  al sumar la contribución dipolar. No es sorprendente que simplemente haya que sumar vectorialmente el momento dipolar total de los dipolos puntuales  $\mu_i$  al aportado por el sistema de cargas  $q_i$ :

$$E_{sup} = \frac{2\pi}{(2\epsilon_{sup} + 1)V} \left| \sum_i q_i \mathbf{r}_i + \boldsymbol{\mu}_i \right|^2 \quad (2.94)$$

Nos quedaría mencionar los métodos que son empleados actualmente para acelerar computacionalmente el cálculo de la Suma de Ewald. En forma general, estos métodos se enfocan en la parte recíproca de la suma. La contribución real, como mencionamos antes, es tratada junto a las interacciones de corto alcance (gracias a una elección adecuada del parámetro  $\alpha$ ). Podemos resumir el espíritu de éstos, conocidos en la bibliografía como “Particle Mesh Ewald” (PME), señalando que proponen calcular el “factor de estructura”  $S(\mathbf{k})$  en forma indirecta, mediante una interpolación en tres dimensiones de la densidad de carga, muestreándola sobre una grilla de puntos definida dentro de la celda unidad central. Luego de conocidos los parámetros de las funciones empleadas en la interpolación, se procede a calcular  $S(\mathbf{k})$  y todas las cantidades de interés reescribiéndolas en forma de convoluciones y empleando Transformadas Rápidas de Fourier tridimensionales (FFT), aprovechando la diversidad de librerías para realizar en forma muy eficiente este tipo de transformada discreta. Cabe señalar que esto reduce el costo computacional en función del número de partículas  $N$  desde  $O(N^2)$  hasta  $O(N \log(N))$ .

### 2.5.3. Funciones de Correlación (para sistemas clásicos)

Una función de correlación describe cuán relacionadas mutuamente se hallan las fluctuaciones que ocurren en dos puntos distintos del espacio de las fases o bien en tiempos distintos.

Las correlaciones entre dos observables  $A$  y  $B$  se miden en el sentido estadístico usual, vía el coeficiente de correlación  $c_{AB}$  normalizado:

$$c_{AB} = \frac{\langle \delta A \delta B \rangle}{\sigma(A)\sigma(B)} \quad (2.95)$$

donde  $\delta A$  y  $\delta B$  son las fluctuaciones de  $A$  y  $B$  respecto de sus valores medios ( $\delta X = X - \langle X \rangle$ ) y  $\sigma$  es la raíz cuadrada de la varianza de ambas cantidades (por ejemplo,  $\sigma(A) = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$ ). El valor absoluto de ésta puede variar entre 0 y 1, indicando una correlación nula o alta, respectivamente.

### Funciones de Correlación Temporal

Podemos incluir al tiempo en nuestra descripción, permitiendo que las fluctuaciones de nuestras variables ocurran en instantes distintos, obteniendo lo que se denomina una función de correlación (sin normalizar) *temporal*  $C_{AB}(t)$ :

$$C_{AB} = \langle A(t)B(0) \rangle \quad (2.96)$$

Si consideramos nuestro sistema de  $N$  partículas clásicas en equilibrio térmico podemos reescribir la función anterior de la siguiente manera:

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle = \int dr^N dp^N A(r^N, p^N; t) B(r^N, p^N; 0) f(r^N, p^N) \quad (2.97)$$

donde  $f(r, p)$  es la función de distribución del colectivo empleado en equilibrio,  $(r^N, p^N)$  indican el conjunto de todas las posibles configuraciones iniciales consistentes con las restricciones impuestas por el mismo (por ejemplo,  $N, V, E$  en el caso microcanónico); y  $A(r^N, p^N; t)$  representa el valor del observable  $A$  al tiempo  $t$ , calculado propagando la trayectoria  $(r^N(t), p^N(t))$  a partir del tiempo 0 (tiempo en el cual  $A = A(r^N, p^N; 0)$ ). La hipótesis ergódica implica que este promedio es igual al promedio sobre los puntos de una trayectoria (serie temporal  $(r^N(t), p^N(t))$  en equilibrio. Notemos que ahora no aparecen las fluctuaciones respecto de los valores medios sino las de las variables directamente, ya que ambas expresiones sólo difieren en una constante sustractiva para sistemas en equilibrio. Entonces el cálculo de una función de correlación temporal se reduce a:

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T dt' A(t') B(t' + t) . \quad (2.98)$$

Si  $A$  es igual a  $B$ , entonces hablamos de una función de autocorrelación. Este tipo de correlaciones es especialmente importante para el cálculo de propiedades dinámicas tales como los fenómenos de transporte. En tal caso las expresiones anteriores (ver ecuaciones 2.97, 2.98) se reducen a:

$$C_{AA}(t) = \langle A(t)A(0) \rangle = \int dr^N dp^N A(r^N, p^N; t) A(r^N, p^N; 0) f(r^N, p^N) \quad (2.99)$$

y

$$C_{AA}(t) = C(t) = \langle A(t)A(0) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T dt' A(t') A(t' + t) . \quad (2.100)$$

Señalaremos algunas propiedades de las funciones de autocorrelación temporal. Si el sistema está en estado estacionario (el equilibrio sería un caso particular de ésto):

- $\langle A(0)A(t) \rangle = \langle A(t_1)A(t_2) \rangle$ , con  $t = t_2 - t_1$ . O sea que la autocorrelación sólo depende del intervalo de tiempo transcurrido a partir de un instante cualquiera.
- A  $t = 0$ ,  $C(t) = \langle A(0)A(0) \rangle = \langle A^2 \rangle$ .
- A medida que  $t$  avanza,  $A(t)$  estará cada vez menos correlacionada con  $A(0)$ .  $\langle A(0)A(t) \rangle \rightarrow \langle A \rangle \langle A \rangle = \langle A \rangle^2$ , cuando  $t \rightarrow \infty$ . Esto significa que en tiempos muy largos hay una pérdida de correlación asociada a la relajación del sistema.
- Definiremos el Tiempo de Decorrelación  $\tau$  como la siguiente integral:

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t)dt / C(0)$$

- Combinando los dos items precedentes, podríamos estimar  $\tau$  suponiendo un comportamiento monoexponencial para el decaimiento (relajación) de  $C(t)$ . O sea:

$$C(t) \sim \langle A \rangle^2 \exp(-t/\tau)$$

donde  $\tau$  representa un tiempo de relajación medio para el sistema, que seguramente presentará multiplicidad de tiempos característicos. Otra opción sería ajustar una función monoexponencial para tiempos largos, lo que arrojaría el  $\tau$  de la relajación más lenta. Por último podría realizarse un ajuste poliexponencial para calcular directamente la integral impropia a partir del  $C(t)$  ajustado.

- Existen relaciones que vinculan los coeficientes lineales de los fenómenos de transporte y las funciones de autocorrelación temporal. Como ejemplo, podemos citar la existente entre el coeficiente de difusión  $D$  y la función de autocorrelación de velocidades de una partícula  $i$  seleccionada dentro de un fluido.

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle dt \quad (2.101)$$

la cual es una relación válida para cualquier sistema isotrópico. Notemos que eliminamos el subíndice  $i$  ya que suponemos indistinguibles a las  $N$  partículas.

En las simulaciones suele emplearse para el cálculo de  $D$  la *relación de Einstein* asociada, totalmente equivalente a la relación 2.101:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)|^2 \right\rangle = 6Dt \quad (2.102)$$

obteniéndose el coeficiente de difusión a partir de la pendiente de un gráfico del desplazamiento cuadrático medio ( $\langle |\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)|^2 \rangle$ ) versus el tiempo, para tiempos suficiente-



mente largos. Si el fluido no llegara a ser isótropo, entonces sería necesario trabajar con las mismas expresiones pero separadamente para cada dirección ( $x, y$  o  $z$ ).

- Su importancia desde el punto de vista experimental reside en que los espectros medidos en el laboratorio son la transformada de Fourier/Laplace de correlaciones temporales de variables dinámicas bien definidas. Por ejemplo, en la aproximación semiclásica de la teoría de la absorción de radiación y a primer orden en el campo eléctrico aplicado, la autocorrelación del momento dipolar total del sistema de  $N$  partículas está directamente relacionado con el espectro infrarrojo.
- Proveen una descripción cuantitativa de la dinámica microscópica en sistemas líquidos.
- Las simulaciones permiten calcular e interpretar una gran variedad de correlaciones no accesibles experimentalmente.

### Funciones de Correlación Espacial

Ahora nos ocuparemos de las *correlaciones espaciales* que proveen información sobre la estructura o el orden local. Estas funciones pueden ser medidas a través de experimentos de difracción de rayos X, neutrones, etc. Asumiendo un modelo clásico, el estado microscópico del sistema de  $N$  partículas está caracterizado por un punto en el espacio de fases,  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = (\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ , cuya energía asociada es el Hamiltoniano,

$$E_\nu \rightarrow \mathcal{H}(r^N, p^N) = K(p^N) + V(r^N) . \quad (2.103)$$

Por otro lado, la función de partición canónica es

$$Q \propto \int dr^N \int dp^N \exp [-\beta \mathcal{H}(r^N, p^N)] . \quad (2.104)$$

La probabilidad de observar al sistema en el punto  $(r^N, p^n)$  del espacio de fases está dada entonces por  $f(r^N, p^N)$ ,

$$f(r^N, p^N) = \frac{\exp [-\beta \mathcal{H}(r^N, p^N)]}{\int dr^N \int dp^N \exp [-\beta \mathcal{H}(r^N, p^N)]} . \quad (2.105)$$

Dado que el Hamiltoniano es separable en dos términos,  $K(p^N) + V(r^N)$ , la distribución de probabilidad  $f(r^N, p^N)$  puede factorizarse,

$$f(r^N, p^N) = \left( \frac{\exp [-\beta K(p^N)]}{\int dp^N \exp [-\beta K(p^N)]} \right) \times \left( \frac{\exp [-\beta V(r^N)]}{\int dr^N \exp [-\beta V(r^N)]} \right) = \Phi(p^N) P(r^N) \quad (2.106)$$

donde  $\Phi(p^N)$  y  $P(r^N)$  representan las distribuciones de momentos y configuracional, respectivamente. La distribución de momentos puede factorizarse ( $K(p^N)$  es suma de momentos individuales), en cambio, como el término potencial  $V(r^N)$  acopla todas las coordenadas, la

distribución configuracional **no** es factorizable. Sin embargo, puede realizarse una integración sobre todas las coordenadas menos las de dos partículas,  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ ,

$$P^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_3 \int d\mathbf{r}_4 \dots \int d\mathbf{r}_N P(\mathbf{r}^N) \quad (2.107)$$

$P^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  Representa la probabilidad de hallar la partícula 1 en  $\mathbf{r}_1$  cuando la partícula 2 está en  $\mathbf{r}_2 \dots P^{2/N}$ . Esta es muy baja y carece de interés físico en un sistema de partículas indistinguibles. Resulta más interesante definir, entonces,  $\rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , que representa la probabilidad de hallar una partícula (cualquiera) en  $\mathbf{r}_1$  y otra en  $\mathbf{r}_2$ . La relación de esta última probabilidad con la anterior es:

$$\rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) P^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.108)$$

o más específicamente:

$$\rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto N(N-1) \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta V(\mathbf{r}^N)} \quad (2.109)$$

Consideremos ahora  $\rho^{1/N}(\mathbf{r}_1)$ , o sea la probabilidad de hallar *cualquier* partícula en  $\mathbf{r}_1$ .

- En un sólido cristalino  $\rho^{1/N}(\mathbf{r}_1)$  es una función periódica de  $\mathbf{r}_1$ , con picos muy pronunciados en los sitios de la red.
- En un fluido isótropo, es constante e igual a la densidad numérica macroscópica.  $\rho^{1/N}(\mathbf{r}_1) = \frac{N}{V} = \rho$

Volviendo a  $\rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , en el caso más simple de un gas ideal, las partículas no están correlacionadas, por lo tanto  $P^{2/N}$  queda factorizada:

$$P^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P^{1/N}(\mathbf{r}_1) \times P^{1/N}(\mathbf{r}_2) , \quad (2.110)$$

entonces,

$$\rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{V^2} = \rho^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \approx \rho^2 \quad (2.111)$$

Resulta apropiado, entonces, definir una función de correlación adimensional  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , tal que:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \rho^2 . \quad (2.112)$$

o equivalentemente:

$$\rho g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho} \quad (2.113)$$

que tiene la forma de una probabilidad condicional,

$$P(x|y) = \frac{P(x \cap y)}{P(y)} \quad (2.114)$$

En un fluido isótropo,  $g$  depende únicamente de la distancia  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \equiv r$ , entonces definimos

a  $g(r)$  como la *función de correlación radial de pares*, tal que  $\rho g(r)$  es la densidad promedio de partículas a una distancia  $r$  respecto de otra cualquiera fija en el origen de coordenadas. Sus propiedades salientes son:

- $\rho g(r)$  es la densidad de “probabilidad” de hallar una segunda partícula a una distancia  $r$  de otra centrada en el origen.
- Esta “probabilidad” no está normalizada a 1, sino al número total de partículas  $N$ :

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N$$

- $g(r)$  puede pensarse como el factor que multiplica a la densidad macroscópica  $\rho$  para obtener una *densidad local*  $\rho(r) = \rho g(r)$ , suponiendo una partícula cualquiera ubicada en el origen.
- $g(r) \rightarrow 0$  cuando  $r \rightarrow 0$  y  $g(r) \rightarrow 1$  cuando  $r \rightarrow \infty$
- La función  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  puede expresarse también como el promedio de un producto de dos funciones  $\delta$  de Dirac, integrando sobre las variables primadas:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2) \rangle_{\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 \dots \mathbf{r}'_N}$$

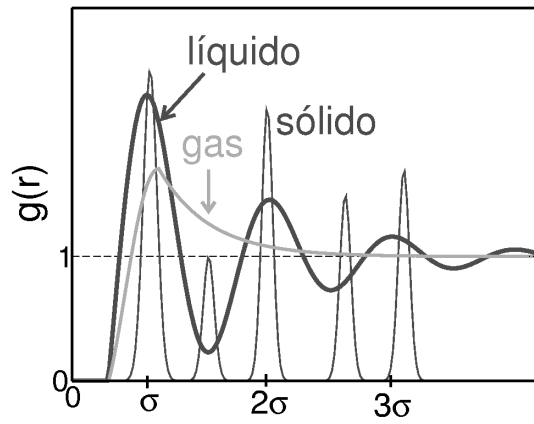
Integrando sobre la parte angular, ( $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = r$ ):

$$\rho g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \left\langle \sum_{i < j}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle$$

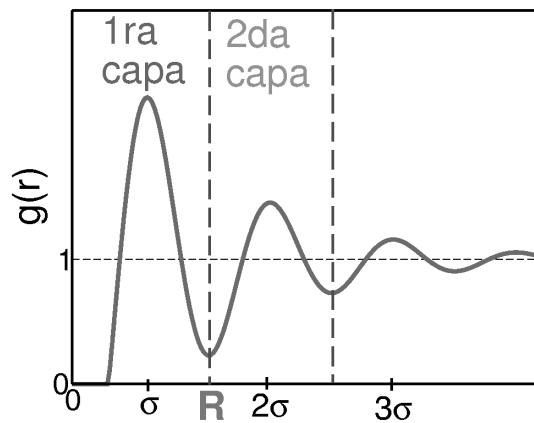
- Provee información valiosa acerca de la estructura local de un fluido.
- En la siguiente figura mostramos el aspecto que tiene  $g(r)$  para distintos estados de agregación:
- A partir de la estructura provista por el  $g(r)$  (ver figura 2.6) podemos definir capas de coordinación. El número de primeros vecinos a una distancia menor o igual que  $R$  respecto de una partícula central puede obtenerse a partir de la siguiente integral:

$$n(R) = 4\pi\rho \int_0^R r^2 g(r) dr$$

- En el caso de los Fluidos Moleculares, podríamos definir  $\rho$  como el número de moléculas por unidad de volumen. Cada molécula tendrá sitios (átomos) del tipo  $\alpha, \beta, \gamma$ , etc. Consecuentemente, definiremos  $g_{\alpha\gamma}(r)$ , entre sitios  $\alpha, \beta, \dots$  pertenecientes a moléculas



**Figura 2.5:** Función de correlación radial de pares  $g(r)$ , donde  $\sigma$  representa la distancia de máximo acercamiento entre las partículas.



**Figura 2.6:** Función de correlación radial de pares  $g(r)$ , donde  $\sigma$  representa la distancia de máximo acercamiento entre las partículas y  $R$  coincide con el primer mínimo (primera esfera o capa de coordinación).

distintas. De tal manera que  $\rho_\alpha g_{\alpha\beta}$  representará la densidad de sitios  $\alpha$  a una distancia  $r$  respecto de un sitio de tipo  $\beta$  en el origen, perteneciente a otra molécula.

- Asumiendo que la energía potencial del sistema de  $N$  partículas puede escribirse como una suma de términos entre pares,

$$V(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} v(r_{ij})$$

algunas funciones termodinámicas pueden escribirse en función de  $g(r)$  Por ejemplo, la

energía total  $E$  del sistema puede escribirse:

$$E = \frac{3}{2}N\beta^{-1} + \langle V \rangle$$

donde

$$\langle V \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N V \exp[-\beta V(\mathbf{r}^N)]}{Z} \text{ con } Z = \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta V) \text{ (integral configuracional)}$$

Como asumimos que el potencial es separable de a pares,  $V(\mathbf{r}^N)$  es suma de  $N(N-1)/2$  términos, cada uno de los cuales arroja el mismo resultado al ser integrado sobre  $d\mathbf{r}^N$ . Entonces  $\langle V \rangle \dots$

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}^N V \exp(-\beta V) &= \frac{N(N-1)}{2Z} \int d\mathbf{r}^N v(r_{12}) \exp(-\beta V) \\ &= \frac{N(N-1)}{2Z} \int v(r_{12}) (d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta V)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \int v(r_{12}) \rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty v(r) g(r) 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{N\rho}{2} \int_0^\infty v(r) g(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

La expresión para la energía total en función de  $g(r)$  resulta entonces:

$$E(N, V, \beta) = \frac{3}{2}N\beta^{-1} + \frac{N\rho}{2} \int_0^\infty v(r) g(r) 4\pi r^2 dr$$

- Si consideramos la Presión del sistema, partiendo de la relación termodinámica  $\beta P = \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$  y reemplazando la función de partición canónica  $Q$  para el caso de un potencial  $V(\mathbf{r}^N)$  separable de a pares, resulta la siguiente expresión:

$$\beta P = \rho - \frac{\beta \rho^2}{6} \int u'(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.115)$$

donde  $u'(r) = \frac{du(r)}{dr}$  es la componente radial de la fuerza de interacción entre un par de partículas. Esta es la conocida ecuación de estado derivada del Teorema del Virial ( $ru'(r)$  sería el virial radial).

- El Teorema del Trabajo Reversible establece que  $g(r)$  está relacionada con variaciones de la energía libre de Helmholtz de la siguiente manera:

$$g(r) = \exp[-\beta w(r)] \quad (2.116)$$

donde  $w(r)$  es el trabajo reversible para un proceso en el cual dos partículas son traídas desde una separación infinita hasta una distancia relativa igual a  $r$ . Si el proceso es realizado reversiblemente a  $N, V$ , y  $T$  constantes,  $w(r)$  es la variación de energía libre de Helmholtz. Para demostrarlo, consideremos la fuerza entre las partículas 1 y 2 (separadas por una distancia  $r$ ) promediada sobre todas las configuraciones de las  $N - 2$  partículas restantes:

$$\begin{aligned}
 - \left\langle \frac{\partial V(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_1} \right\rangle_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} &= \frac{- \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \left( \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_1} \right) \exp(-\beta V)}{\int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta V)} \\
 &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \left[ \frac{\int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta V)}{\int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta V)} \right] \\
 &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta V) \\
 &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \ln g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
 &= k_B T \ln g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)
 \end{aligned}$$

que, por lo tanto, es una función cuyo gradiente es la fuerza entre las partículas 1 y 2 promediada sobre la distribución de equilibrio de las demás.

La integración de la fuerza media es el trabajo reversible,  $w(r)$ . Entonces:

$$w(r) = -k_B T \ln g(r) \quad (2.117)$$

es el *trabajo reversible* o *potencial de fuerza media*.

## 2.6. Perfiles de Energía Libre

La *energía libre* es, quizás, la función termodinámica más importante. La mayoría, sino casi todas las propiedades en que puede estar interesado un químico, dependen directa o indirectamente de la energía libre del sistema de interés. Por ejemplo, las constantes de asociación, disociación y las preferencias conformacionales están todas vinculadas con las diferencias de energía libre entre los estados involucrados. Ciertamente, es una propiedad estadística y puede ser pensada como una medida de la probabilidad de encontrar el sistema en un determinado estado. Más aún, es una propiedad global que depende del tamaño de la región del espacio de las fases (o de configuración) accesible al sistema. Para obtener una buena estimación de la energía libre absoluta, tendríamos que, en teoría, muestrear todo el espacio de las fases, lo cual claramente es imposible. Lo que sí puede ser calculado es la diferencia de energía libre entre dos estados relacionados de un sistema, que correspondería a la probabilidad relativa de encontrar al sistema en un estado respecto del el otro.

Generalmente, la energía libre se expresa como la función de Helmholtz,  $F$ , o la de Gibbs,  $G$ . La primera es apropiada para un sistema representado por el colectivo canónico (o sea  $N, V$  y

$T$  constantes), mientras que la segunda es apropiada para uno representado por otro colectivo ( $N, P, T$ ) que preserve el número de partículas, la temperatura y la presión, dejando fluctuar el volumen del sistema.

De manera análoga a lo que vimos para el caso de partículas idénticas (ver ecuación 2.117), la expresión de  $F$  en función de una coordenada generalizada  $\xi$  elegida arbitrariamente es:

$$F(\xi) = -k_B T \ln P(\xi)$$

$$\text{donde } P(\xi) = \frac{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \delta(\xi' - \xi) \exp(-\beta V)}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta V)} \quad (2.118)$$

$$P(\xi) = \langle \delta(\xi' - \xi) \rangle$$

y definida a partir de las  $\mathbf{r}^N$ , encontraremos a la variable  $\xi'$  al igual que en la expresión del potencial  $V$ .

Ahora bien, los problemas aparecen cuando tenemos una topografía en nuestra superficie de energía potencial tal que no pueda cumplirse con el requisito de ergodicidad en un tiempo de muestreo razonable para una simulación. Estaríamos típicamente en presencia de sistemas confinados dentro de algún mínimo de energía potencial separado de otros mínimos igual o mayormente probables por barreras irremontables a temperaturas cercanas a la ambiente. Entonces, surge la necesidad de implementar maneras de muestrear que obliguen al sistema a visitar las zonas de nuestro interés para el cálculo de la energía libre. El ejemplo característico de este tipo de problema es la estimación de la altura de una barrera de energía libre, en función de alguna supuesta coordenada de reacción con el fin de calcular una constante de velocidad dentro del marco de la Teoría del Estado de Transición.

A continuación ofreceremos, a manera de ejemplo, tres métodos de uso extendido para calcular diferencias de energía libre en las simulaciones computacionales:

#### ■ Muestreo Sesgado

Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial confinante, generalmente armónico, tal que el sistema permanezca cercano a un valor de interés de la coordenada generalizada  $\xi$  elegida. Este procedimiento se repite a lo largo de distintos intervalos o “ventanas” de variación de  $\xi_i$ , obteniéndose distintas distribuciones de probabilidad  $P_i(\xi)$ , una para cada intervalo. Finalmente estas probabilidades son concatenadas, luego de tomarles logaritmo, para reconstruir el perfil total de  $F(\xi)$ . No obstante, debemos señalar la necesidad de corregir las probabilidades computadas a partir de un Hamiltoniano que incluye el potencial confinante, o sea hay que hallar las probabilidades sin sesgo (correspondientes a nuestro hamiltoniano original  $H$ ) a partir del hamiltoniano sesgado  $\hat{H}$  correspondiente a  $\hat{V} = V + V_{conf}$ . Esto se realiza de la siguiente manera:

$$\langle F(\xi) \rangle_H = \frac{\langle \delta(\xi' - \xi) \exp(\beta V_{conf}) \rangle_{\hat{H}}}{\langle \exp(\beta V_{conf}) \rangle_{\hat{H}}}$$

■ **Integración Termodinámica**

En este método, el Hamiltoniano se hace depender de un parámetro de acoplamiento  $\lambda$ , representativo del estado del sistema. Entonces se construye una función energía potencial variable en función de  $\lambda$  de forma tal que si nos interesan los estados del sistema  $A$  y  $B$  debe cumplirse que  $V(\lambda = 0) = V_A$  y  $V(\lambda = 1) = V_B$ . Una forma conveniente de conseguir esto sería requerir que  $V(\lambda)$  tuviera la siguiente forma:

$$V_\lambda = (1 - f(\lambda))V_A + f(\lambda)V_B \tag{2.119}$$

donde  $f(\lambda)$  es una función de  $\lambda$  arbitraria, diferenciable y con la propiedad  $f(0) = 0$   $f(1) = 1$ . La derivada de la energía libre de Helmholtz de este sistema *híbrido* es:

$$\frac{dF_\lambda}{d\lambda} = -k_B T \frac{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta V_\lambda) (-\beta \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda})}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta V_\lambda)} = \left\langle \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle \tag{2.120}$$

Entonces, la diferencia de energía libre entre dos estados  $A$  y  $B$  se expresa como una integral de la derivada del Hamiltoniano respecto de  $\lambda$ , promediada sobre el colectivo empleado:

$$\Delta F = F_B - F_A = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle \tag{2.121}$$

Esta integración puede ser realizada continuamente mientras se cambia lentamente el parámetro de acoplamiento  $\lambda$  desde 0 hasta 1 durante la simulación. No obstante, este método puede ser problemático cuando el sistema retrasa su equilibración respecto del Hamiltoniano cambiante. Un procedimiento alternativo más controlado radica en simular el sistema sobre un número de puntos fijos  $\lambda_i$  y evaluar la integral numéricamente. De este modo, la convergencia de la simulación en cada punto  $\lambda_i$  puede ser verificada independientemente.

■ **Dinámica Vinculada**

La esencia de esta técnica reside en fijar, durante el experimento de simulación, determinadas coordenadas generalizadas  $\xi$  de interés, en función de las cuales se desea conocer el potencial de fuerza media ejercido por el resto de los grados de libertad del sistema. Existen dos variantes de este método. La primera y más simple consiste en obtener la densidad de probabilidad  $P(\xi)$  para valores selectos de  $\xi$ , a lo largo de un intervalo previamente elegido. Luego, empleando la ecuación 2.118, fácilmente calcularíamos el perfil de energía libre, a condición de tener una estadística suficiente sobre los otros grados de libertad. Por su parte, la segunda variante es análoga a la primera, salvo que consiste en calcular la derivada de la energía libre  $\frac{\partial F(\xi)}{\partial \xi}$  respecto de la coordenada que nos ocupa. Finalmente, por simple integración numérica, reconstruiríamos el potencial de fuerza media.

Evidentemente y dado que existen algoritmos muy eficientes para mantener vínculos du-



rante las simulaciones de dinámica molecular (ver página 16), éstas técnicas parecerían menos engorrosas que, por ejemplo, las que hacen uso de un potencial confinante, ya que no requieren el ajuste del mismo al problema particular ni tampoco la concatenación de los resultados para las distintas “ventanas” de variación de  $\xi$ . Sin embargo, pueden presentar problemas cuando el potencial de fuerza media es una función rápidamente cambiante, lo cual obligaría a emplear demasiados puntos  $\xi_i$  para capturar adecuadamente su variación.

Hasta aquí, también juzgaríamos esta técnica conceptualmente simple. A pesar de esta primera impresión inspeccionemos más detenidamente la naturaleza de la expresión de la fuerza media (cambiada de signo) especializada en el punto  $\xi^*$ :

$$\left(\frac{\partial F(\xi)}{\partial \xi}\right)_{\xi^*} = -k_B T \left. \frac{\frac{\partial P(\xi)}{\partial \xi}}{P(\xi)} \right|_{\xi^*}. \quad (2.122)$$

Observando la definición de  $P(\xi)$  en la ecuación 2.118 surge una cuestión relacionada con la métrica del *espacio de configuración*. Más específicamente, para poder derivar la densidad de probabilidad  $P(\xi)$  (recordemos que hay una  $\delta$  de Dirac de por medio) tenemos que evaluar la integral del numerador de la ecuación 2.118, empleando un conjunto de coordenadas generalizadas que incluyan a  $\xi$ . De tal modo, si estábamos trabajando en coordenadas cartesianas ortogonales para cada partícula, debemos incluir el Jacobiano  $|J|$  de la transformación desde un conjunto de coordenadas que incluya a  $\xi$  hacia aquellas:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F(\xi)}{\partial \xi}\right) &= -k_B T \frac{\int d\mathbf{r}'_1 \dots d\mathbf{r}'_N d\xi' \delta(\xi' - \xi) \left(\frac{\partial |J|}{\partial \xi'} - |J| \beta \left(\frac{\partial V}{\partial \xi'}\right)\right) \exp(-\beta V)}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \delta(\xi - \xi') \exp(-\beta V)} \quad (2.123) \\ &= -k_B T \frac{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \delta(\xi' - \xi) \left(\frac{1}{|J|} \frac{\partial |J|}{\partial \xi'} - \beta \left(\frac{\partial V}{\partial \xi'}\right)\right) \exp(-\beta V)}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \delta(\xi' - \xi) \exp(-\beta V)} \\ \left(\frac{\partial F(\xi)}{\partial \xi}\right)_{\xi^*} &= \left\langle \frac{\partial V(\{\mathbf{r}^N\})}{\partial \xi} - \beta^{-1} \frac{\partial \ln |J|}{\partial \xi} \right\rangle_{\xi^*} \end{aligned}$$

donde el último valor medio es calculado en un colectivo tal que la coordenada  $\xi$  es constante. O sea que este valor medio se calculará mediante nuestra dinámica vinculada manteniendo  $\xi = \xi^*$ . Notemos que además, la derivada de la energía libre puede ser vista como el resultado de dos contribuciones, a saber: la fuerza mecánica total actuante sobre la coordenada  $\xi$  y la variación en el elemento de volumen asociado con las coordenadas generalizadas. De manera interesante, este último término puede ser interpretado como una contribución netamente entrópica a la energía libre.



---

# SURFACTANTES CATANIÓNICOS EN LA INTERFAZ AGUA / AIRE. PARTE I

## 3.1. Consideraciones preliminares

En este capítulo y el que le sigue se discutirán propiedades estructurales relativas a la solvatación de mezclas de dodeciltrimetilamonio y dodecilsulfato adsorbidas en interfaces agua/aire, estudiadas empleando técnicas de dinámica molecular. En particular, nos ocuparemos en lo que sigue de dos cubrimientos de surfactante bien diferenciados, ambos en el régimen de submonocapa, a saber: un par cataniónico infinitamente diluído y una mezcla equimolar, a una concentración superficial de  $78,7 \text{ \AA}^2$  por cabeza de surfactante. Para el par iónico superficial infinitamente diluído, se verá que en la solvatación superficial se preservan los ingredientes más sobresalientes que caracterizan la estructura y la dinámica de pares iónicos en solución. A concentración finita de surfactante, veremos que el alto acoplamiento coulombico entre las cabezas conduce a un considerable grado de agregación o asociación entre los anfífilos. Más aún, veremos que los dominios espaciales resultantes mostraron estructuras percolativas y que el patrón de conectividad de estos dominios puede ser interpretado, a nivel cualitativo, mediante un modelo altamente simplificado que involucra esferas de Lennard-Jones cargadas restringidas a moverse sobre un plano.

## 3.2. Modelo y Métodos de Simulación

Los experimentos de simulación se realizaron en sistemas que contenían cantidades iguales de surfactantes aniónico y catiónico adsorbidos sobre una de las interfaces líquido/aire de un

bloque o “slab” acuoso. Este bloque fue generado a partir de un sistema totalmente periódico, de dimensiones lineales  $28,06 \times 28,06 \times 24,95 \text{ \AA}$ , en el cual se suprimieron las condiciones periódicas de borde a lo largo del eje más corto de la celda de simulación (a partir de aquí, esta dirección coincidirá con la del eje local  $z$ ). El número total de moléculas de agua fue fijado en  $N_w = 648$ . Luego de un período de equilibración de 100 ps, igual número  $N_s$  de iones dodecil-sulfato (DS)  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3]^-$  y dodeciltrimetilamonio (DTA)  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$  fue distribuido en la vecindad de una de las interfaces del slab. La geometría inicial correspondió a las moléculas dispuestas con sus respectivos ejes perpendiculares a la interfaz en cuestión. Se analizaron dos cubrimientos superficiales diferentes:

- el primero correspondió al caso más simple de un par de surfactantes infinitamente diluido
- el segundo, a una mezcla eléctricamente neutra conteniendo cinco pares iónicos. Bajo estas circunstancias, el área superficial por cada cabeza de surfactante resultó ser  $\rho_s^{-1} = 78,7$ ; este cubrimiento corresponde aproximadamente a un tercio del valor experimental de la monocapa saturada [44].

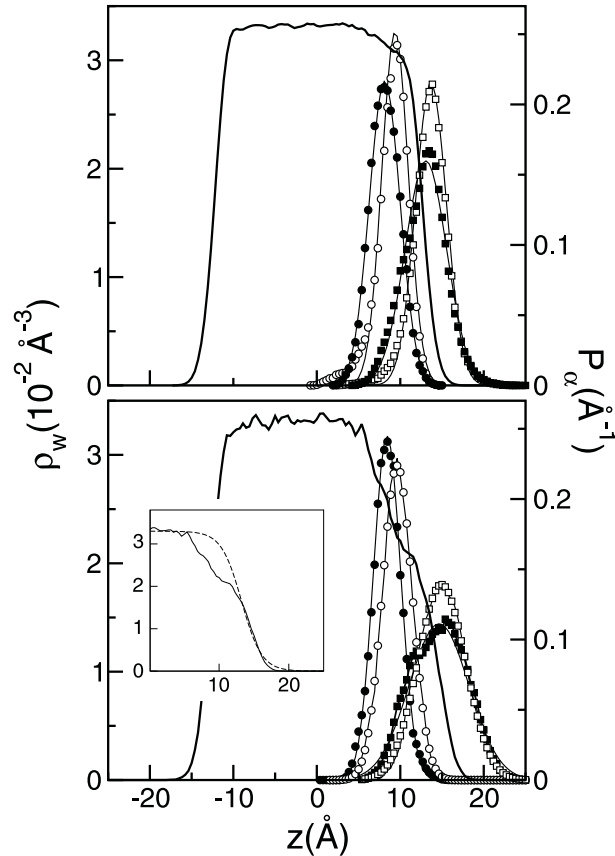
Las moléculas de agua fueron modeladas usando el Hamiltoniano rígido conocido como SPC o de carga simple puntual[39]. Por otro lado, para los surfactantes, empleamos un Hamiltoniano modelo totalmente flexible que incluyó contribuciones de estiramientos, torsiones y diedros (propios e impropios) (ver sección 2.5.1). Para simplificar los cálculos, los grupos metileno y metilo fueron asimilados a un sitio de interacción. Así, las moléculas de DS y DTA incluyeron un total de 17 y 16 sitios de interacción, respectivamente. Con respecto a los parámetros geométricos y energéticos de los potenciales intra e intermoleculares, se emplearon los correspondientes al campo de fuerzas conocido como GROMACS[45] Las cargas parciales fueron extraídas de un análisis de población de Merz-Kollman-Singh[46] al nivel de cálculo electrónico semiempírico AM1[47]. Los vínculos intramoleculares en las moléculas de agua fueron tratados mediante el algoritmo conocido como RATTLE[31], mientras que las interacciones coulómbicas de largo alcance fueron tratadas usando el método de sumas de Ewald, en su variante conocida como “particle mesh” y especialmente adaptado para geometrías tipo slab (la longitud final de la caja de simulación en la dirección  $z$  fue fijada en  $100 \text{ \AA}$ )[43].

Las trayectorias dinámicas correspondieron a experimentos microcanónicos a temperaturas cercanas a  $T \approx 298\text{K}$ . En este régimen de temperatura, los bloques presentaron estructuras estables, con evaporación totalmente despreciable. Las corridas de producción fueron precedidas por una segunda corrida de termalización de 500 ps a temperatura cercana a los  $T = 700 \text{ K}$ , durante la cuál sólo se permitió mover a las colas de los surfactantes. Luego de esto, los sistemas fueron gradualmente enfriados hasta temperatura ambiente, durante un intervalo de tiempo subsecuente de 250 ps mediante el reescalamiento a temperatura gradualmente menores ( $\Delta T = -20\text{K}$ ) a intervalos de 5 ps, hasta alcanzar nuevamente la temperatura final de 298 K. Finalmente se colectó estadística a lo largo de trayectorias equilibradas de aproximadamente 5 ns de duración.

### 3.3. Par Cataniónico a Dilución Infinita

#### 3.3.1. Perfiles de Densidad y Estructura de los Surfactantes

Comenzaremos nuestro análisis investigando las características de los campos de densidad asociados con un conjunto de especies químicas relevantes. En el panel superior de la Figura 3.1 mostrada a continuación, presentamos los resultados para la densidad de agua en función de  $z$ . Más explícitamente, nos referimos al número de moléculas de agua por unidad de área



**Figura 3.1:** Densidad local de agua (líneas sólidas gruesas, eje izquierdo) y densidades de probabilidad (eje derecho) para los surfactantes. El panel superior corresponde al par iónico de surfactantes infinitamente diluido; el panel inferior corresponde a una concentración superficial de  $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$ . Las distribuciones para la cabeza y la cola se muestran como círculos y cuadrados, respectivamente. Los símbolos negros y blancos corresponden a DTA y DS, respectivamente. También se muestran ajustes a partir de la ecuación (líneas sólidas finas) y la (línea de trazos)

en el plano  $xy$ ,  $A$ , con sus sitios correspondientes a Oxígeno ubicados entre  $z$  y  $z + dz$ :

$$\rho_w(z) = \frac{1}{A} \left\langle \sum_{i=1}^{N_w} \delta(Z_i - Z_{CM} - z) \right\rangle \quad (3.1)$$

En la ecuación 3.1,  $\langle \dots \rangle$  denota un promedio en equilibrio tomado sobre el colectivo adoptado, mientras que  $Z_i$  y  $Z_{CM}$  representan las coordenadas  $z$  del  $i$ -ésimo oxígeno de agua y del centro

de masa del bloque de agua, respectivamente.

En la misma figura, hemos incluido también resultados para los perfiles de densidad de los surfactantes. En este caso, discriminamos las contribuciones del grupo de átomos que conforman la cabeza (HD) respecto del que constituyen la cola (TL) de cada uno de las moléculas. Para cada surfactante (DS y DTA), las cantidades de interés son del tipo:

$$P_\alpha(z) \propto \left\langle \sum_i \delta(z_i^\alpha - Z_{\text{CM}} - z) \right\rangle \quad (3.2)$$

donde  $z_i^\alpha$  representa la coordenada  $z$  del  $i$ -ésimo sitio comprendido en la porción  $\alpha$  de la molécula de surfactante ( $\alpha = \text{HD}, \text{TL}$ ). Las distribuciones de la cola incluyeron contribuciones de los 12 sitios metileno y metilo, mientras que las correspondientes a la cabeza incluyeron el resto de los sitios de los surfactantes a saber: el grupo  $-\text{OSO}_3^-$  para el DS y el  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  para el DTA. Para el caso del agua, el decaimiento de la densidad en la interfaz del lado derecho puede ser razonablemente bien descrito por predicciones de teorías de campo medio[48]:

$$\rho_w(z) \sim \frac{\rho_b}{2} \left[ 1 - \tanh \frac{z - \bar{z}_w}{\Delta z_w} \right] \quad (3.3)$$

donde  $\rho_b$  representa la densidad de agua macroscópica ( $\rho_b = 0,033 \text{ \AA}^{-3}$ ). Así, el ancho resultante de la interfaz resultó ser  $\Delta z_w = 1,72 \text{ \AA}$ . Una estimación similar fue obtenida empleando un criterio alternativo basado en la posición de las coordenadas  $z$  al 10 % y al 90 % de  $\rho_b$ . Ambos valores deberían ser comparados con el obtenido a partir del ajuste realizado sobre el perfil del lado izquierdo, correspondiente a la interfaz limpia,  $\Delta z_w = 1,40 \text{ \AA}$ . Como es de esperar, la presencia de un par de surfactantes aislado introduce sólo efectos menores en la rugosidad global de la interfaz. Por supuesto, los cambios en el ancho, tal como aparecen reflejados por el promedio de la Ecuación 3.1, son efectos derivados del tamaño finito del sistema y deberían ir disminuyendo, en la medida que uno considere muestras de tamaño mayor, ya que las modificaciones están restringidas al entorno localizado en la vecindad del par de surfactantes.

Las distribuciones normalizadas para la cabeza y la cola de ambos surfactantes exhiben perfiles de tipo Gaussiano con la siguiente forma:

$$P_\alpha(z) \sim \left( \frac{4}{\pi \sigma_\alpha^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{4(z - \bar{z}_\alpha)^2}{\sigma_\alpha^2} \right] \quad (3.4)$$

Los valores para las posiciones relativas  $\delta_\alpha = \bar{z}_\alpha - \bar{z}_w$  y los anchos  $\sigma_\alpha$  de las distribuciones se muestran en la Tabla 3.1. Se observa que las posiciones promedio de las cabezas del DTA y del DS están desplazadas 4,5 y 3,3  $\text{\AA}$ , respectivamente, hacia la región "bulk". Por otra parte, las posiciones de las correspondientes colas hidrofóbicas están ligeramente desplazadas (0,4 – 1  $\text{\AA}$ ) en la dirección opuesta. Debemos remarcar que esta tendencia está en acuerdo con la evidencia experimental obtenida a partir de experimentos de reflexión de neutrones en  $n$ -hexilamonio y  $n$ -dodecilsulfato adsorbidos, que muestra un mayor grado de penetración del surfactante

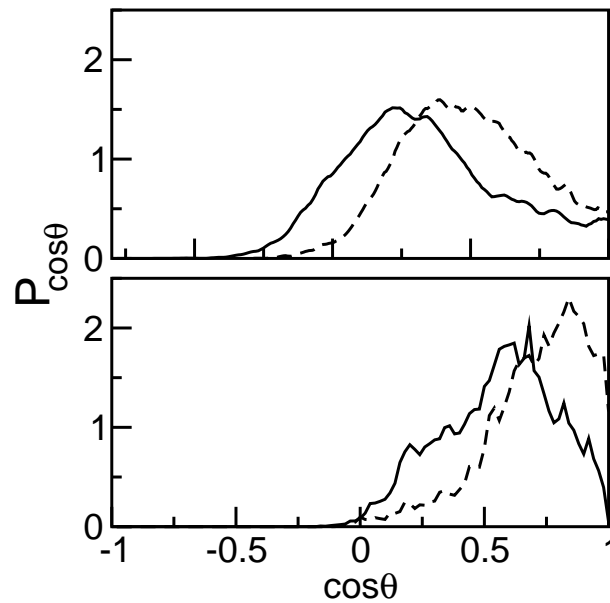
catiónico comparado con el exhibido por el aniónico[49, 50].

Con respecto a la solvatación de las porciones hidrofóbicas de los surfactantes, en el panel

**Tabla 3.1:** Parámetros de Solvatación Superficial para los Surfactantes Catiónicos

	$N_s$	$\delta_{HD}$ (Å)	$\delta_{TL}$ (Å)	$\sigma_{HD}$ (Å)	$\sigma_{TL}$ (Å)	$\langle \cos \theta_{tl} \rangle$	$\langle r_{tl} \rangle$ (Å)
DS	1	-3,3	1,0	4,4	5,2	0,33	10,9
	5	-2,6 <sup>a</sup>	3,0 <sup>a</sup>	5,2	8,0	0,55	13,2
DTA	1	-4,5	0,4	5,2	7,2	0,48	10,9
	5	-3,6 <sup>a</sup>	2,7 <sup>a</sup>	5,2	10,0	0,70	11,0

<sup>a</sup>Calculado a partir de la posición de la superficie divisoria de Gibbs

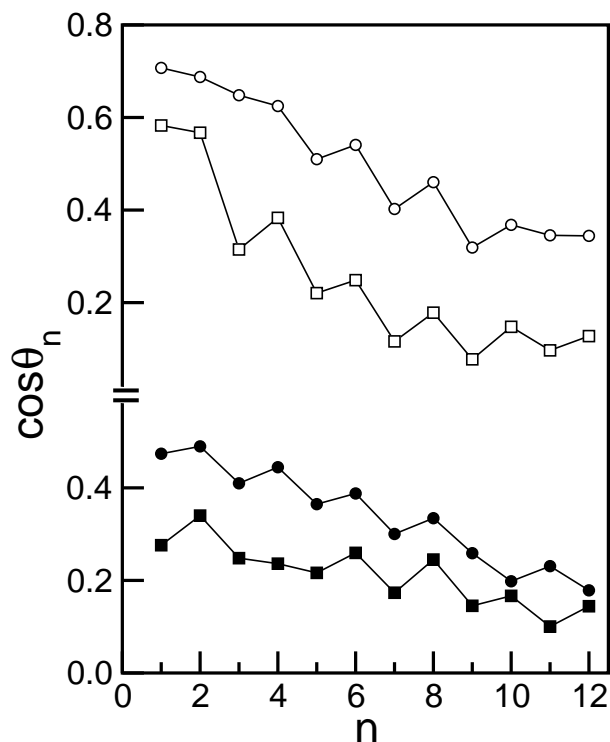


**Figura 3.2:** Distribuciones para los ángulos de “tilt” de los surfactantes catiónicos. Las líneas sólidas y de trazos corresponden a DS y DTA, respectivamente: (panel superior) par de surfactantes infinitamente diluido; (panel inferior)  $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$ .

superior de la Figura 3.2, presentamos resultados para las distribuciones de los ángulos de inclinación o “tilt” de las colas,  $\cos \theta_{tl}$ . Esta magnitud representa el coseno del ángulo entre el vector  $r_{tl}$  – determinado por la coordenada central de las cabezas (N o S) y la del sitio distal  $\text{CH}_3$  – y el eje  $z$ . Para completar el análisis, los valores medios de las distribuciones y el valor medio  $\langle r_{tl} \rangle$  se presentan también en las últimas dos columnas de la Tabla 3.1. Las longitudes de las colas hidrofóbicas de ambos surfactantes son similares,  $\langle r_{tl} \rangle \sim 11 \text{ \AA}$ , lo cuál se corresponde con conformaciones con, típicamente,  $\sim 1 - 3$  enlaces en conformación *gauche*, aleatoriamente distribuidos.

En contraste, las distribuciones del ángulo de “tilt” se ven diferentes: la correspondiente a DS, aparece algo más ancha que la de DTA, la cual también incluye contribuciones apreciables

de estados con  $\cos\theta_{tl} < 0$ . La orientación promedio de la colas de DTA con respecto al eje  $z$  resultó  $\theta_{tl} \sim 60^\circ$ , mientras que las molécula de SDS muestra mayor tendencia a la orientación paralela con respecto al plano de la interfaz,  $\theta_{tl} \sim 70^\circ$ . Siendo las colas para ambos surfac-



**Figura 3.3:** Orientación promedio de los enlaces C-C para los surfactantes cataniónicos. Los símbolos blancos corresponden a los pares de surfactantes infinitamente diluidos; los símbolos negros a  $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$ . Los cuadrados y círculos corresponden a DS y DTA, respectivamente.

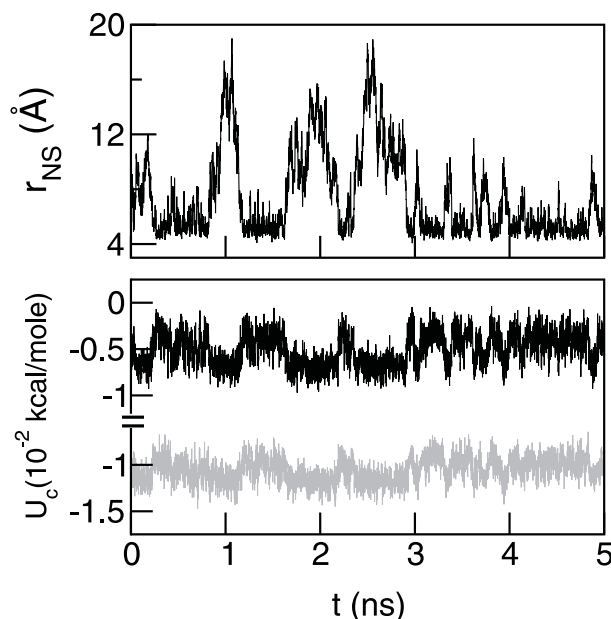
tantes de longitud similar y presentando idénticas interacciones intra e intermoleculares, uno tendería a pensar que las diferencias en los “tilts” observados son probablemente originadas en sus articulaciones con las cabezas solvatadas. A éstas bajas concentraciones de surfactante, señalamos que las orientaciones globales de la colas son el resultado de las características conjuntas las interacciones intramoleculares – dictadas por los equilibrios *gauche* – *trans* – y de las interacciones con el sustrato acuoso. Para analizar este punto en mayor detalle, investigamos las inclinaciones locales de los enlaces individuales C-C centrandó nuestra atención en  $\cos\theta_n$  ( $n = 2, 3, \dots, 12$ ), donde  $\theta_n$  representa el ángulo entre el enlace  $C_n-C_{n-1}$  y el eje  $z$  (el etiquetamiento de los grupos  $C_n$  es tal que el grupo  $\text{CH}_2$  más cercano a la cabeza corresponde a  $C_1$ , mientras que el grupo  $\text{CH}_3$  distal corresponde a  $C_{12}$ ). Los resultados para  $\langle \cos\theta_n \rangle$  se presentan en la Figura 3.3; también se incluyen allí los resultados de  $\langle \cos\theta_1 \rangle$ , la orientación de los enlaces de articulación cabeza-cola (HD-TL), por ejemplo,  $\text{O}-C_1$  y  $\text{N}-C_1$  para DS y DTA, respectivamente. Las orientaciones locales de los dos surfactantes son cualitativamente diferentes: mientras que en el DTA hay una transición gradual desde alineamientos mayormente perpendiculares ( $1 \lesssim n \lesssim 5$ ) hacia más paralelos ( $n \gtrsim 6$ ), la cola hidrofóbica del DS presenta



un claro quiebre en la región  $C_1$ - $C_2$ - $C_3$ , ya que  $\cos \theta_n$  cae desde  $\approx 0,6$  hasta to  $0,3$ . Hacemos notar finalmente que la ubicación de esta brusca torsión separando las porciones “penetrantes” de aquellas “protruidas” de la molécula, prácticamente coincide con la correspondiente a la superficie divisoria de Gibbs.

### 3.3.2. Solvatación Superficial de Pares Cataniónicos

Para explorar más profundamente en de la naturaleza de los estados superficiales de los pares cataniónicos, también hemos monitoreado la dependencia temporal de un conjunto selecto de observables físicos. El primer parámetro que estudiamos fue la distancia entre las cabezas. En la figura 3.4, presentamos resultados para la evolución temporal de  $r_{NS} = |\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_S|$ , donde  $\mathbf{r}_\alpha$  representa la coordenada del sitio  $\alpha$ . El gráfico incluye resultados colectados a lo largo de una trayectoria bastante larga de 5 ns. Durante todo este tiempo, fueron fácilmente identificables pares iónicos cabeza-cabeza a una distancia  $r_{NS} \sim 5$ , al igual que los episodios de disociación que tienen lugar en escalas de tiempo características del orden de 0,2-0,5 ns. La magnitud de las escalas temporales que caracterizan las interconversiones, sugiere la presencia de una relativamente alta barrera de activación (comparada a las energías térmicas normales) a lo largo de la ruta de reacción que conecta los estados asociado y disociado para los pares.

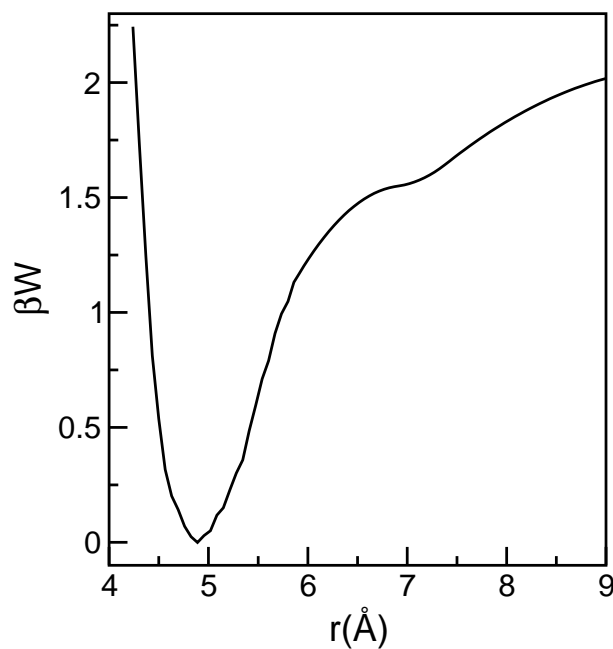


**Figura 3.4:** (panel superior) Evolución temporal de la distancia N–S de un único par de surfactantes cataniónico. (panel inferior) Evolución temporal de los acoplamientos Coulómicos del DS (línea gris) y DTA (línea negra) con el sustrato acuoso (despreciando la contribución proveniente de moléculas de agua situadas a una distancia superior a 10 Å respecto de las cabezas)

En tiempos recientes, distintas técnicas se han desarrollado para estimar la magnitud de las barreras de energía libre que separan los estados de reactivos y productos en procesos reactivos que muestran una activación térmica. Dos de los enfoques más comúnmente utilizados

están basados en “muestreos no Boltzmannianos”[51], y en técnicas de dinámica vinculada [52]. Adicionalmente, estrategias alternativas con un enfoque algo más dinámico han sido recientemente diseñadas y se han basado en muestreos de un “ensamble” o colectivo de trayectorias reactivas apropiadamente pesadas, estadísticamente hablando[53]. La implementación de estos esquemas requiere la identificación previa de una ruta de reacción. Para nuestro caso particular, podemos anticipar que tal identificación dista de ser sencilla: en principio, una elección natural sería la consideración de algún parámetro espacial, tal como  $r_{NS}$ . No obstante, y tomando en cuenta lo conocido en los casos de disociación iónica en fases acuosas convencionales, los caminos de disociación para el par cabezas iónicas sean probablemente controlados por fluctuaciones que involucran un conjunto múltiple de grados de libertad (incluyendo tanto coordenadas de sitios en las cabezas y las colas). Más aún, tampoco podemos descartar el hecho de que el mecanismo de disociación podría ser también regulado en parte en una gran parte por fluctuaciones relacionadas con el sustrato interfacial.

Para proveer evidencia de esta última afirmación, en el panel inferior de la Figura 3.4, presentamos resultados para la evolución temporal del acoplamiento Coulómbico entre las cabezas y el sustrato acuoso. Uno puede fácilmente correlacionar episodios de disociación/asociación con los concomitantes intervalos de mayor/menor acoplamiento Coulómbico.



**Figura 3.5:** Potencial de Fuerza Media para la disociación del par cataniónico adsorbido a dilución superficial infinita.

Más allá de estos inconvenientes y aunque podríamos no estar capturando el conjunto completo de fluctuaciones relevantes que controlan el proceso de disociación/asociación del par de surfactantes, tratamos de obtener una estimación aproximada del orden de magnitud de la barrera de energía libre asociada con el proceso de disociación sirviéndonos de experimentos de

dinámica viculada. Procedimos de la siguiente manera: realizamos experimentos en los cuales calculamos la fuerza  $\bar{F} = \bar{\mathbf{F}}_{\text{NS}}(r) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{\text{NS}}$ , actuando sobre los sitios N y S, los que fueron mantenidos a una serie de distancias fijas ( $\hat{\mathbf{r}}_{\text{NS}}$  representa el versor en la dirección N-S). Integrando la fuerza media, uno puede calcular el perfil de energía libre correspondiente a partir de [54]:

$$W(r_1) - W(r_2) = - \int_{r_1}^{r_2} \bar{F}(r) dr - \frac{k_B T}{2} \ln \frac{r_1}{r_2} . \quad (3.5)$$

Los resultados se muestran en la Figura 3.5: La curva muestra un mínimo a  $r = 4,9 \text{ \AA}$ , correspondiente a pares iónicos de contacto cabeza-cabeza (PIC), y una región intermedia algo más aplanada localizada en  $r \sim 7 \text{ \AA}$ , correspondiente a pares iónicos cabeza-cabeza separados por solvente (PISPS) marginalmente estables. La barrera de energía libre para la transición PIC→PISPS resulta  $W^\dagger \sim 1,5 k_B T$ . Por cierto, la magnitud de esta barrera arrojaría una estimación de la velocidad de disociación vía la Teoría del Estado de Transición (TET)  $k_{\text{TST}} \sim (\beta h)^{-1} \exp(-\beta W^\dagger) \sim 1.4 \text{ ps}^{-1}$ , que resulta incompatible con los intervalos mucho más prologados que separan los episodios de disociación observados en la evolución temporal de  $r_{\text{NS}}$  mostrados en la Figura 3.4

En el presente contexto, tal discrepancia sería el resultado del importante acoplamiento que existe entre la coordenada de reacción y un conjunto de grados de libertad localizados no solo al sustrato sino, más importante aún, en los sitios de la cabeza y la cola de los surfactantes, vía las fuertes uniones intramoleculares. En este sentido, y similarmente a lo observado en el caso de disociación iónica en agua,  $r_{\text{NS}}$  sería sólo un parámetro de orden y no una coordenada de reacción adecuada para describir caminos reactivos.

Detalles adicionales relativos a la solvatación de los pares de surfactantes pueden ser obtenidos a partir del análisis de los perfiles de densidad espacial y de polarización del solvente localizado en las proximidades de la interfaz. Para analizar la distribución de las moléculas de agua circundantes, consideramos un sistema local de coordenadas  $(x', y', z')$ , centrado en el punto medio entre los sitios N y S. Aprovechando la simetría cilíndrica del sistema alrededor del eje que une las cabezas, uno puede definir funciones de distribución apropiadas a lo largo de  $z'$  y  $\rho'$ . La dirección  $z'$  coincide con  $\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_S$  y  $\rho' = \sqrt{x'^2 + y'^2}$ ;  $x'$  e  $y'$  son direcciones arbitrariamente elegidas, ambas ortogonales a  $z'$ . A partir de este sistema de referencia, calculamos las densidades espacial  $n_w(r, \rho')$  y dipolar  $\mu_w(r, \rho')$  normalizadas para el agua de acuerdo a:

$$n_w(\rho', z') = \frac{1}{2\pi\rho'} \left\langle \sum_i H(z_i - z_0) \delta(\rho'_i - \rho') \delta(z'_i - z') \right\rangle \quad (3.6)$$

y

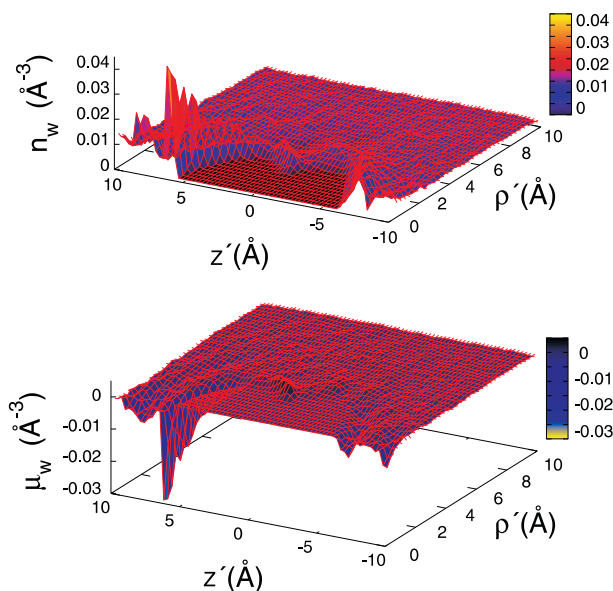
$$\mu_w(\rho', z') = \frac{1}{2\pi\rho'} \left\langle \sum_i \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{z}}'}{|\boldsymbol{\mu}_i|} H(z_i - z_0) \delta(\rho'_i - \rho') \delta(z'_i - z') \right\rangle. \quad (3.7)$$

En la ecuación previa,  $\boldsymbol{\mu}_i$  representa el momento dipolar de la  $i$ -ésima molécula de agua,  $\hat{\mathbf{z}}'$  es el vector unitario a lo largo de la dirección  $z'$ .  $H(z)$  representa la función "escalón" o de

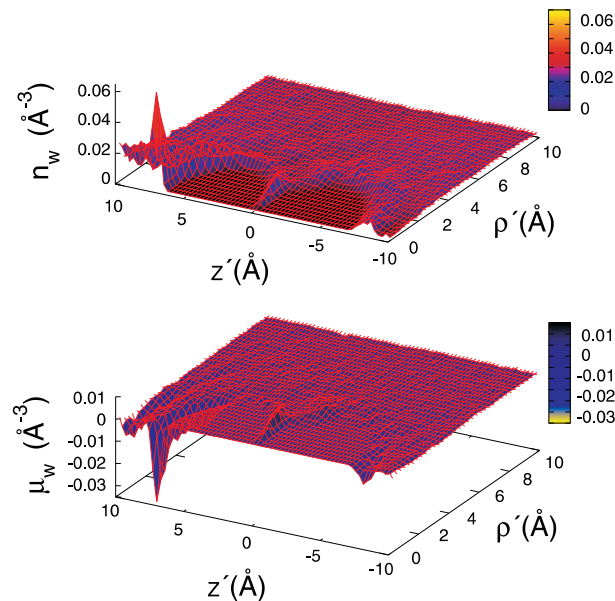
Heaviside:

$$H(z) = \begin{cases} 1 & \text{si } z > 0 \\ 0 & \text{si } z < 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

y restringe las contribuciones a las densidades a aquellas moléculas de agua cuyas coordenadas  $z$  son menores que un valor umbral fijado en  $z_0 = 11 \text{ \AA}$ . El número de moléculas de agua incluídas en este conjunto resultó aproximadamente 60. En las Figuras 3.6 y 3.7, presentamos resultados para las densidades obtenidas a partir de trayectorias en las cuáles la distancia entre las cabezas fue fijada en valores típicos de PIC y PISPS,  $r_{\text{NS}} = 4,9$  y  $7 \text{ \AA}$ , respectivamente. La estructura de solvatación global de los pares iónicos en contacto es asimétrica y localizada principalmente en regiones axiales,  $7 \text{ \AA} \lesssim |z'| \lesssim 10 \text{ \AA}$ . Debido al fuerte acoplamiento Coulómbico entre los grupos DS y el sustrato – mostrado anteriormente en el panel inferior de la Figura 3.4– las fluctuaciones dipolares y de densidad locales, alrededor de la porción cargada negativamente de la parte adsorbida son mayores que en la vecindad del grupo DTA. Formando un puente entre las cabezas, encontramos moléculas de agua débilmente unidas, con polarización opuesta a aquella observada en las regiones axiales. Aunque esta característica es vagamente perceptible para  $r_{\text{NS}} = 4,9 \text{ \AA}$ , se hace evidente para  $r_{\text{NS}} = 7 \text{ \AA}$ , e incluye un número de moléculas de agua interpuestas cercano a  $\sim 2$ , una descripción que valida el acrónimo PISPS dado anteriormente.



**Figura 3.6:** Densidades espaciales (panel superior) y de polarización (panel inferior) del solvente, para la vecindad de un par iónico de contacto cabeza-cabeza adsorbido e infinitamente diluído,  $r_{\text{NS}} = 4,9 \text{ \AA}$ .



**Figura 3.7:** Idéntica descripción a la Figura 3.6 pero para un par iónico cabeza-cabeza separado por solvente,  $r_{NS} = 7 \text{ \AA}$ .

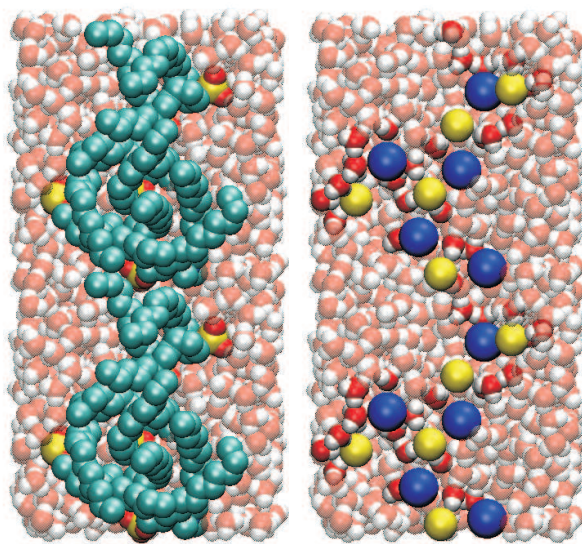
### 3.4. Adsorción a Cubrimiento Superficial Finito

En esta sección, analizaremos la solvatación de surfactantes catiónicos a una concentración superficial finita,  $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$ , aunque todavía sensiblemente menor que la correspondiente a la monocapa saturada. Para facilitar la comparación con el caso del par aislado, los perfiles de densidad obtenidos para estas nuevas condiciones se muestran en el panel inferior de la Figura 3.1. A primera vista, las diferencias más claras entre ambos conjuntos de resultados se encuentran en las formas de los perfiles de decaimiento de la densidad del solvente. La presencia de cantidades mayores de surfactantes cargados modifica considerablemente el ancho de la interfaz. Una estimación basada en las posiciones de las coordenadas  $z$  al 10% y al 90% de  $\rho_b$  arroja un valor de  $\Delta z_w = 9,7 \text{ \AA}$ , prácticamente cinco veces más grande que en el caso previo. Para  $6 \text{ \AA} < z < 11,5 \text{ \AA}$ , el perfil de densidad de agua luce algo más empinado y difiere considerablemente de la forma usual de tipo “tangente hiperbólica” (ver el detalle incluido en la figura). En la porción más externa de la interfaz ( $z > 12 \text{ \AA}$ ), el decaimiento de la densidad recupera el carácter más suave característico de las interfaces limpias. Vemos además que la primer región coincide con la ubicación de las cabezas, que aún se localizan  $\sim 3 \text{ \AA}$  hacia el interior, respecto de la posición de la superficie divisoria de Gibbs (ver las entradas en la Tabla 3.1). Los datos de la Tabla 3.1 también muestran un moderado aumento de los anchos de las distribuciones Gaussianas para las colas de ambos surfactantes. Como es de esperar, las interacciones entre las colas hidrofóbicas hacen que sus orientaciones globales se desplacen hacia alineamientos más perpendiculares con respecto al plano de la interfaz. Las entradas en la Tabla 3.1 muestran que esta tendencia es más marcada para el DTA que para el DS. A partir del

panel inferior de la Figura 3.3, también se puede observar que las fluctuaciones en las orientaciones globales se hacen menores y que las contribuciones en las distribuciones del “tilt” del DS con  $\cos \theta_{tl} < 0$  han prácticamente desaparecido. Las orientaciones locales de los enlaces individuales C–C muestran modificaciones que son concordantes con los valores globales de  $\langle \cos \theta_{tl} \rangle$ :

- en primer lugar, valores para  $\cos \theta_n$  para DTA que son consistentemente más grandes que aquellos correspondientes a DS
- en segundo lugar, las diferencias entre los dos surfactantes tienden a desaparecer cuando uno considera enlaces más cercanos a los extremos de la cadena.

Finalmente, respecto del análisis conformacional de las cadenas hidrocarbonadas, para el caso del DS, el incremento en la longitud cabeza-cola (ver la última columna de la Tabla 3.1) indica una reducción en el número de enlaces *gauche* con respecto al caso infinitamente diluído. Este comportamiento es concordante con los cocientes observados entre señales de los modos de estiramiento simétrico de metileno y metilo, obtenidos a partir de experimentos espectroscópicos de suma de frecuencias [75].



**Figura 3.8:** Panel izquierdo: Instantánea para una típica configuración de un surfactante cataniónico mixto adsorbido a  $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$ . Para permitir una más clara percepción de la estructura asimétrica del dominio de surfactantes, la caja de simulación ha sido replicada a lo largo de la dirección vertical. Panel derecho: Arreglo de las cabezas adsorbidas para la misma configuración mostrada en el panel izquierdo (para propósitos de claridad, sólo se muestran N y S). Las moléculas de agua en la vecindad más próxima a las cabezas de los surfactantes están resaltadas. Los grupos S y N son representados por esferas amarillas y azules, respectivamente.

El próximo análisis se focalizará en las estructuras de los surfactantes. En todos los casos investigados, sistemas que comenzaron con configuraciones en las que las cabezas fueron distribuídas en forma aleatoria, rápidamente desarrollaron la formación espontánea de dominios

espaciales de agregación de surfactantes. Este fenómeno es, en principio, relacionado con el observado en interfaces con dodecilsulfato de sodio adsorbido, a coberturas similares de sub-monocapa [56]. No obstante, en este caso, debido al fuerte acoplamiento Coulómbico entre las cabezas de signo opuesto, la tendencia a la agregación es mucho más marcada. A grandes rasgos, las estructuras globales que prevalecen pueden ser descritas como un único dominio asimétrico y filiforme, con escalas de longitud comparables al tamaño de la caja de simulación. La Figura 3.8 muestra una “instantánea” correspondiente a una de tales configuraciones.

Dentro de este contexto, cabe preguntarse hasta qué punto las características de las estructuras observadas están vinculadas con el acoplamiento Coulómbico entre cabezas. Para comenzar nuestro análisis sobre esta hipótesis, será conveniente considerar el panel derecho de la Figura 3.8, en la que mostramos la misma configuración que aparece en lado izquierdo, luego de haber eliminado las colas hidrofóbicas. Esto nos permite observar la disposición de los grupos cargados adsorbidos, representados aquí por los sitios S y N. La estructura global parece muy parecida a un arreglo “percolativo” bidimensional. Para cuantificar las estructuras observadas más precisamente, calculamos correlaciones espaciales entre las cabezas adsorbidas. En este caso, resultó útil analizar correlaciones de a pares en dos dimensiones:

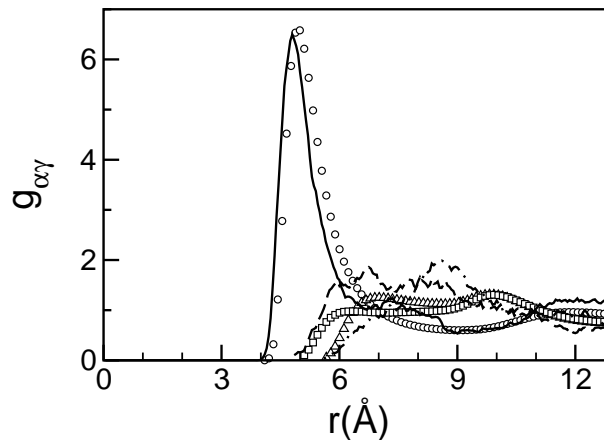
$$g_{\alpha\gamma}(r) = \frac{A}{2\pi r N_s^\alpha N_s^\gamma} \left\langle \sum_{i,j} \delta(|\mathbf{r}_i^\alpha - \mathbf{r}_j^\gamma| - r) \right\rangle \quad (3.9)$$

donde  $\mathbf{r}_i^\alpha$  se refiere a la coordenada bidimensional del sitio  $\alpha$  ( $\alpha = N, S$ ) en la  $i$ -ésima molécula de surfactante, por ejemplo,  $\mathbf{r}_i^\alpha = (x_i^\alpha, y_i^\alpha)$ , y  $N_s^\alpha$  representa el número de sitios  $\alpha$  adsorbidos. Los resultados se muestran en la Figura 3.9: como es de esperar, las correlaciones entre cabezas cargadas con signo opuesto son las dominantes y se caracterizan por un pico principal localizado en  $r = 4,8 \text{ \AA}$ , que incluye  $\sim 2$  cabezas. Notemos que la posición de este pico prácticamente coincide con el mínimo global de  $W(r)$  para el par de surfactantes y es también comparable a la estimación cruda obtenida a partir de experimentos en los que se estimó la concentración micelar crítica,  $\rho_s^{-1/2} \sim 5,5 \text{ \AA}$ [44]. Las correlaciones N–N y S–S muestran perfiles sin mayores rasgos sobresalientes, aunque queda claro que la distancia efectiva para el máximo acercamiento entre cabezas de igual signo es menor para DS que para DTA. Este hecho, también es concordante con los valores experimentales de las densidades superficiales de la monocapa saturada de dodecilsulfato de sodio  $\rho_s^{-1/2} \sim 6,7 \text{ \AA}$ [57] y bromuro de dodeciltrimetilamonio,  $\rho_s^{-1/2} \sim 6,9 \text{ \AA}$ [58].

El último aspecto que investigamos está referido a comprobar si las características esenciales descritas anteriormente podrían ser capturadas por un modelo mucho más simplificado, involucrando solamente esferas cargadas. El primer paso en esta dirección fue adoptar un Hamiltoniano modelo; la más simple elección recayó sobre una mezcla de esferas de Lennard-Jones cargadas, limitadas a moverse en un plano.

El modelo se construyó de la siguiente forma:

- (i) En el nivel más crudo de aproximación, todos los efectos provenientes de las colas



**Figura 3.9:** Función de correlación de a pares bidimensional para las cabezas adsorbidas: S–N (línea sólida); S–S (línea de trazos); N–N (línea punteada y de trazos). También se muestran los resultados de un fluido de Lennard-Jones cargado (ver texto): S–N (círculos); S–S (cuadrados); N–N (triángulos).

hidrofóbicas fueron despreciados.

- (ii) La presencia de un solvente fue incorporada mediante una apropiada elección de parámetros energéticos y geométricos.
- (iii) Los parámetros geométricos de Lennard-Jones fueron elegidos de acuerdo al siguiente criterio: Para N–S, tomamos el valor del mínimo del potencial de fuerza media de la Figura 3.5. Para N–N y S–S, adoptamos valores típicos de las especies  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  hidratadas ( $\sigma_{\text{SS}} = 5,26 \text{ \AA}$ ;  $\sigma_{\text{NN}} = 5,94 \text{ \AA}$ )[59]. La elección de especies hidratadas tiene en cuenta el hecho de que las distancias de máximo acercamiento para especies igualmente cargadas en la interfaz puede ser afectado por la presencia de agua débilmente unida en la cercanía de las cabezas.

En el lado izquierdo de la Figura 3.8, hemos también destacado aquellas moléculas de agua en la vecindad de las cabezas. Está claro que el patrón de conectividad del agregado o “cluster” puede pensarse en términos de una secuencia en zig-zag de pares iónicos N–S en contacto, con segundos vecinos más cercanos N–N y S–S alternados, “puenteados” por moléculas de agua interfaciales.

- (iv) Al igual que para los parámetros energéticos de Lennard-Jones, uno puede anticipar que las estructuras globales serán ligeramente afectadas por la elección de estos parámetros y, en todos los casos, les fue asignado un valor comparable a las energías térmicas  $\epsilon/k_B = 300 \text{ K}$ .
- (v) Finalmente, y siguiendo el espíritu del modelo restringido primitivo para soluciones iónicas macroscópicas [60], las interacciones coulombicas fueron apantalladas via una constante dieléctrica efectiva  $\epsilon_{\text{int}}$  para el ambiente interfacial. Una estimación a priori de este valor no es sencilla; se han realizado distintos intentos en el pasado para proveer



estimaciones de este valor. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el valor de  $\epsilon_{int}$  fue considerado como un parámetro ajustable. En este caso particular, la constante dieléctrica interfacial fue fijada en  $\epsilon_{int} = 20$ , un valor que es comparable con aquel adoptado en estudios previos [61].

Para facilitar la comparación directa, los resultados de este modelo Coulómbico simplificado han sido también incluidos en la Figura 3.9. Uno puede observar que, a pesar de las drásticas aproximaciones involucradas, los perfiles obtenidos a partir de este modelo bidimensional presentan una gran similitud con las características de las correlaciones espaciales entre las cabezas adsorbidas. Esta observación sugeriría entonces que las fuerzas coulómbicas entre cabezas juegan un papel fundamental en la determinación de las estructuras de dominios espaciales de surfactantes observadas en este régimen de cubrimiento.

### 3.5. Consideraciones Finales

La extensión de los experimentos descritos dentro del régimen de cobertura de monocapa completa es ciertamente digna de continuarse. No obstante, dado que la difusión lateral para surfactantes iónicos más simples a cubrimiento completo es típicamente un orden de magnitud más lenta que aquel observado para el sustrato acuoso [62], podemos anticipar que el muestreo adecuado de todas las fluctuaciones de concentración local relevantes en la interfaz requeriría simulaciones considerablemente más largas que aquellas presentadas aquí. En el capítulo siguiente nos adentraremos en tal estudio, para ofrecer un panorama más integral de la adsorción de estas mezclas superficiales catiónicas.



---

# SURFACTANTES CATANIÓNICOS EN LA INTERFAZ AGUA / AIRE. PARTE II. CUBRIMIENTO TOTAL

## 4.1. Introducción

En este capítulo extendemos los experimentos de dinámica molecular descritos en el capítulo anterior y nos concentraremos en el análisis de la adsorción de surfactantes cataniónicos en interfaces agua/aire, a un cubrimiento de surfactante cercano al correspondiente a la monocapa saturada:  $30,3 \text{ \AA}^2$  por cabeza. La mezcla de surfactantes investigada será idéntica a la analizada previamente. Los aspectos estructurales relevantes de la interfaz serán estudiados con enfoques similares.

## 4.2. Modelo y Métodos de Simulación

El modelo y el procedimiento de simulación adoptado para realizar los experimentos de dinámica molecular fueron idénticos a los descritos en el capítulo anterior. En este caso, el sistema incluyó  $N_s = 13$  iones DS y DTA. Teniendo en cuenta las dimensiones lineales del bloque acuoso, el área superficial por cabeza resultante fue de  $\rho_s^{-1} = 30,3 \text{ \AA}^2$ . Este grado de cubrimiento es aproximadamente el doble de aquel del capítulo anterior y corresponde al valor estimado para la monocapa saturada reportado en la referencia [44].

Fue puesto especial cuidado en la elección de las condiciones iniciales y en analizar posibles consecuencias que podrían aparecer por la presencia de estados metaestables. Recordemos

que los sistemas simulados presentan un fuerte acoplamiento electrostático por lo que, a altas densidades superficiales, podrían aparecer configuraciones correspondientes a mínimos locales cuyas relajaciones hacia estados de menor energía podrían resultar prohibitivamente lentos. Así, realizamos una serie de experimentos de prueba con configuraciones iniciales bien diferenciadas: en un caso, las cabezas de DS y DTA fueron distribuidas al azar sobre el sustrato; asimismo, realizamos experimentos en los cuales los surfactantes DS y DTA conformaban dominios superficiales segregados. En ambos casos y siguiendo el procedimiento de calentamiento y equilibración descrito en la sección anterior, verificamos que las estructuras de partida resultantes presentaban idénticas características cualitativas.

Adicionalmente, fue llevado a cabo un último tipo de experimento: esta vez, nos interesó verificar que la monocapa presentaba características dinámicas correspondientes a fases líquidas. Para tal fin, se analizaron las difusiones bidimensionales y, mediante la simple inspección directa de las proyecciones de las coordenadas de los centros de las cabezas sobre el plano de la interfaz, se pudo constatar que ambos surfactantes presentaban a tiempos largos desplazamientos cuadráticos superficiales - aunque pequeños - claramente lineales con el tiempo.

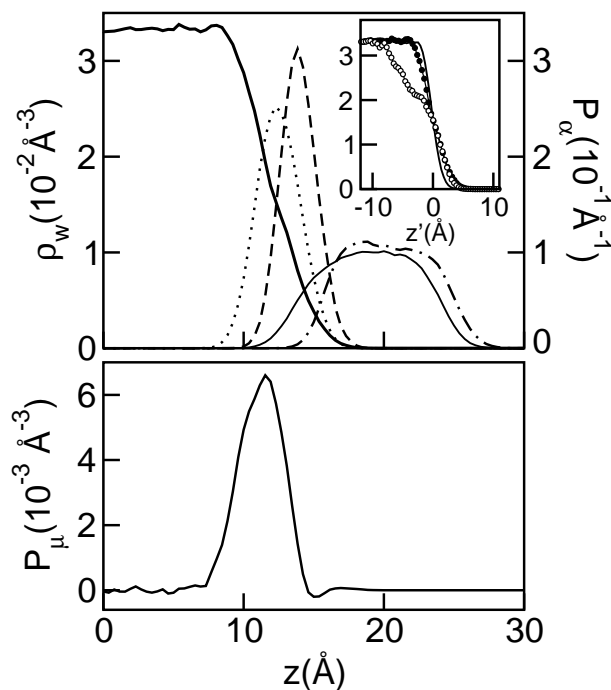
### 4.3. ESTRUCTURA Y POLARIZACIÓN

#### 4.3.1. Monocapa de Surfactantes y Sustrato Acuoso

De manera similar a lo realizado anteriormente, el punto de partida de nuestro análisis será la consideración de las densidades locales de los diferentes componentes que están presentes en la interfaz del "slab" cubierta por surfactante. El nuevo gráfico de  $\rho_w(z)$  se muestra en el panel superior de la Figura 4.1. Nuevamente se aprecian dos regiones:

- una porción central del "slab", cerca de  $z \sim 0$ , donde la densidad es más bien uniforme y cercana al valor usual para agua "bulk" ( $\rho_b = 0,033 \text{ \AA}^{-3}$ ).
- una interfaz lateral, cuyo decaimiento ocurre a lo largo de escalas espaciales de unos pocos Angstroms.

La descripción a partir de la expresión de campo medio (ver ecuación 3.3) muestra un ancho interfacial de  $\Delta z_w = 2,6 \text{ \AA}$ , un valor que es aproximadamente el doble del correspondiente a la interfaz desnuda ( $\Delta z_w \sim 1,4 \text{ \AA}$ ) (ver capítulo 3). Las distribuciones de las cabezas también se muestran en la Figura 4.1 y nuevamente presentan perfiles Gaussianos (ver ecuación 3.4) Los resultados para  $\delta_\alpha$  aparecen en la Tabla 4.1. Nuevamente, las cabezas del surfactante catiónico se encuentran inmersas más profundamente en el sustrato acuoso que las correspondientes al surfactante aniónico. De cualquier modo, el grado de la penetración no es significativo y mucho menos marcado que el observado a cubrimientos intermedios. Obsérvese que las cabezas catiónicas prácticamente se localizan sobre la superficie divisoria de Gibbs, mientras que los grupos aniónicos están localizados  $1 \text{ \AA}$  algo más externos. Además, las distribuciones de las



**Figura 4.1:** Panel superior: densidad local de agua (líneas sólidas gruesas, eje izquierdo) y densidades de probabilidad (eje derecho) para los grupos de los surfactantes. Los grupos cabeza y cola del DTA se muestran con líneas punteadas y sólidas, mientras que los grupos cabeza y cola del DS se muestran con líneas de trazos y punteadas-de trazos. El inset contiene resultados para la interfaz desnuda (círculos abiertos) tomados del capítulo anterior (las coordenadas  $z'$  representan distancias a las correspondientes superficies divisorias de Gibbs). Panel inferior: densidad de polarización del “slab” acuoso.

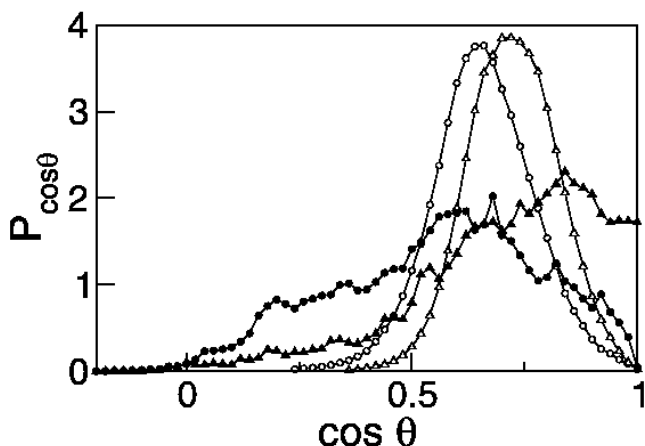
cabezas catiónicas y aniónicas exhiben anchos menores (expresados en términos de  $\sigma_{HD}$ ) a cubrimientos superficiales mayores (ver las entradas en la Tabla 4.1). Más interesante aún resulta el hecho de que las fluctuaciones en la densidad local del sustrato acuoso se perciben mucho menos pronunciadas para cubrimientos de surfactante altos que en el caso de cubrimientos intermedios. En el detalle de la Figura 4.1, se muestran con mayor detalle los gráficos de los perfiles de densidad en la vecindad de las superficies divisorias de Gibbs de las interfaces desnuda, medio-cubierta y totalmente cubierta. Claramente, las desviaciones de las predicciones de campo medio no siguen una tendencia monótona con la densidad superficial de surfactante, y son mucho más marcadas en el régimen de cubrimiento intermedio.

Las distribuciones de las colas presentan corrimientos acordes con lo observado en las distribuciones de las cabezas; cualitativamente, sus formas son similares a aquéllas, excepto quizás por las regiones centrales algo más achatadas. Aunque las ubicaciones de las colas con respecto a la interfaz no cambian considerablemente con el grado de cubrimiento, observamos claras distinciones en las estructuras globales. En la Figura 4.2, presentamos resultados para las distribuciones del ángulo de “tilt”, mientras que los promedios correspondientes a estas distribuciones también se presentan en la Tabla 4.1 ( $\langle \cos \theta_{tl} \rangle$ ).

**Tabla 4.1:** Parámetros de solvatación superficial de los surfactantes catiónicos a diferentes cubrimientos superficiales.

	$N_s$	$\delta_{HD}$ (Å)	$\delta_{TL}$ (Å)	$\sigma_{HD}$ (Å)	$\sigma_{TL}$ (Å)	$\langle \cos \theta_{tl} \rangle$	$\langle r_{tl} \rangle$ (Å)
DS	13	1,7	8,0	3,7	9,5	0,71	15,1
	5 <sup>a</sup>	-2,6	3,0	5,2	8,0	0,55	13,2
DTA	13	0,2	6,8	4,5	10,4	0,72	14,1
	5 <sup>a</sup>	-3,6	2,7	5,2	10,0	0,70	11,0

<sup>a</sup>Tomado del capítulo anterior



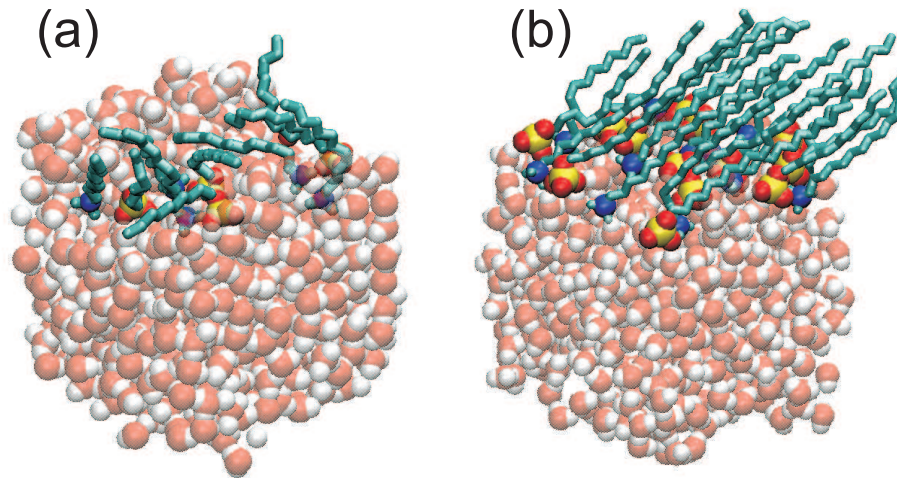
**Figura 4.2:** Distribuciones del ángulo de "tilt" de mezclas catiónicas de surfactantes a  $\rho_s^{-1} = 30,3 \text{ \AA}^2$  (símbolos blancos) y  $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$  (símbolos negros). Los datos para DS (DTA) se muestran en círculos (triángulos).

$$P_{\cos \theta_{tl}} = \langle \delta(\cos \theta - \cos \theta') \rangle \quad (4.1)$$

donde

$$\cos \theta' = \frac{\mathbf{r}_{tl} \cdot \hat{\mathbf{z}}}{|\mathbf{r}_{tl}|} \quad (4.2)$$

Aunque comparables, una inspección directa de los gráficos revela que los efectos del empaquetamiento promueven distribuciones más localizadas a altos cubrimientos. Más aún, existe un claro cambio en las interacciones que prevalecen y determinan la estructura global de los surfactantes: a bajos cubrimientos, las interacciones cola-sustrato acuoso parecen ser las contribuciones más relevantes a la solvatación interfacial de los detergentes, mientras que a altos cubrimientos, las interacciones cola-cola dominan la energética de la solvatación (no mostrado). La Figura 4.3 incluye fotos de dos configuraciones instantáneas de la interfaz en los regímenes de cubrimientos intermedio y completo, donde esas características distintivas resultan evidentes.



**Figura 4.3:** (En color) Instantáneas para configuraciones típicas de mezclas catiónicas adsorbidas en interfaces agua/aire con diferentes cubrimientos superficiales: (a)  $\rho_s^{-1} = 78,7 \text{ \AA}^2$  y (b)  $\rho_s^{-1} = 30,3 \text{ \AA}^2$ .

También analizamos la polarización local de la interfaz tal como viene descrita por la siguiente densidad:

$$P_\mu(z) = \frac{1}{A} \left\langle \sum_{i=1}^{N_w} \cos \theta_i \delta(Z_i - Z_{\text{CM}} - z) \right\rangle \quad (4.3)$$

donde

$$\cos \theta_i = \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{z}}}{|\boldsymbol{\mu}_i|} \quad (4.4)$$

En la ecuación previa,  $\boldsymbol{\mu}_i$  representa el momento dipolar de la  $i$ -ésima molécula de agua. Los resultados se muestran en el panel inferior de la Figura 4.1. Puede observarse que, aunque no hay carga neta sobre la interfaz, la presencia de una mezcla de surfactantes aún promueve un alineamiento dipolar neto en la superficie. De este modo, el signo positivo en el perfil de polarización sugeriría que las cabezas del DS son capaces de promover un alineamiento del sustrato acuoso más eficiente que las correspondientes al DTA. No obstante, la magnitud de la polarización neta es más bien pequeña; combinando los resultados de ambos paneles, uno puede estimar el valor promedio de la orientación dipolar individual  $\langle \theta_i \rangle \sim 70^\circ$ . Recordamos al pasar que, para interfaces desnudas,  $\langle \theta_i \rangle \sim 90^\circ$ , [63]. Consignamos aquí que también investigamos otros aspectos adicionales relacionados con las fluctuaciones en la polarización de la interfaz, cuyo análisis, por cuestiones de claridad en su exposición, preferimos posponer para la próxima sección.

#### 4.4. Correlaciones Agua–Surfactante

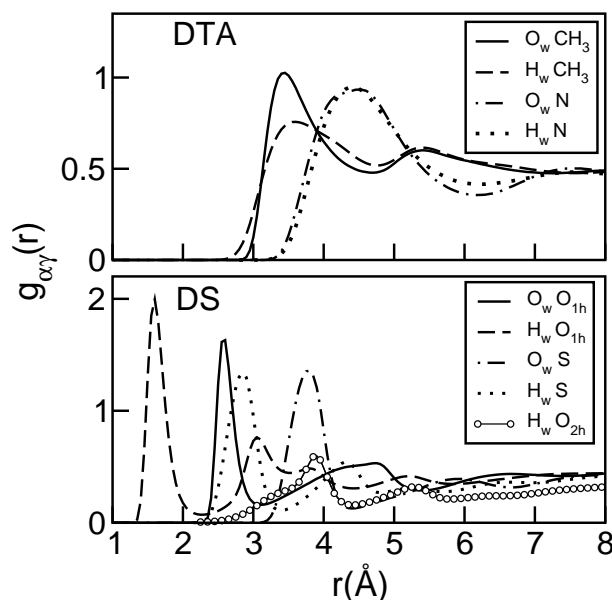
La caracterización aislada de la estructura de la interfaz expresada en términos de los valores de  $\Delta z_w$  es algo incompleta. Hemos señalado que las posiciones medias de las cabezas de

los surfactantes en la mezcla están desplazadas a lo largo del eje  $z$ , así que resulta razonable inferir que ésto debería conducir a fluctuaciones de la rugosidad global de la interfaz a lo largo “parches” superficiales con dimensiones espaciales características del orden de  $\rho_s^{-1/2} \sim 5\text{-}6 \text{ \AA}$ .

Con el objetivo de obtener un conocimiento más profundo de las características de tales fluctuaciones y de la estructura del agua en las proximidades de las cabezas, encontramos conveniente llevar a cabo un análisis local basado en correlaciones espaciales agua–surfactante. En este contexto, el punto de partida usual es la consideración de funciones de distribución radial sitio a sitio del tipo:

$$g_{\alpha\gamma}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_\alpha N_\gamma} \left\langle \sum_\gamma \delta(|\mathbf{r}_{\alpha^w} - \mathbf{r}_{\gamma^{\text{HD}}}| - r) \right\rangle \quad (4.5)$$

En la ecuación previa, los índices  $\alpha$  y  $\gamma$  denotan sitios en el agua ( $w$ ) y las cabezas (HD), respectivamente, mientras que  $\rho_\alpha$  representa la densidad del sitio  $\alpha$  en el “bulk” ( $\rho_O = 0,5\rho_H = \rho_b$ ). Los resultados para las correlaciones entre algunos sitios relevantes de las cabezas se muestran en los paneles superior e inferior de la Figura 4.4. De la inspección directa de las magnitudes de



**Figura 4.4:** Funciones de correlación de a pares entre agua y diferentes sitios de los detergentes en mezclas cataniónicas (ver texto).

los picos principales, resulta claro que el DS es capaz de promover una mayor estructuración en el agua situada en su vecindad. Un análisis más detallado muestra que la solvatación superficial del DS está dominada por  $\sim 1,7$  enlaces hidrógeno del tipo  $H_w \cdots O_{1h}$  (aquí 1h denota sitios oxígeno en el grupo  $-\text{SO}_3$ ). Esas moléculas de agua fuertemente coordinadas también parecen ser aquéllas que contribuyen a los picos principales, involucrando S y los sitios oxígeno de tipo éter ( $O_{2h}$ ) en los surfactantes, ambos localizados en  $r \sim 3,8 \text{ \AA}$ . Por otra parte, la estructura del agua rodeando las cabezas de DTA está caracterizada por picos  $O_w-\text{CH}_3$  and  $H_w-\text{CH}_3$  mucho



más anchos, ambos centrados en  $3,5 \text{ \AA}$ , incluyendo  $\sim 6$  and  $\sim 12$  sitios, respectivamente. A este respecto, la estructura alrededor de la porción de los grupos  $\text{CH}_3$  expuestos al sustrato acuoso se asemeja –a nivel cualitativo– al observado en la solvatación de solutos hidrofóbicos simples, tal como metano, en agua.

Las correlaciones radiales mostradas en la Figura 4.4, aunque con sentido físico claro, no exhiben el usual comportamiento asintótico a largas distancias correspondiente al fluido homogéneo ( $g_{\alpha\gamma}(\infty) \sim 1$ ), ya que no capturan la correcta simetría del ambiente superficial. Podemos considerar un análisis complementario desde una perspectiva diferente, el cual incorpora una descripción más adecuada de las inhomogeneidades locales existentes en la interfaz. La principal idea del procedimiento es conceptualmente simple y ha sido descrita en profundidad en la Referencia [64]. Brevemente, el procedimiento involucró realizar los siguientes pasos:

- (i) Los átomos S y N en todas las cabezas fueron traídos a un plano arbitrario, mediante el desplazamiento de sus coordenadas  $z$  (a partir de aquí denotadas  $Z_{\text{HD}}^\alpha$ ).
- (ii) Este plano fue dividido en teselas, asumiendo que las posiciones de las cabezas correspondían a los centros de los polígonos de Voronoi asociados al conjunto de puntos en el plano arbitrario.
- (iii) Estos polígonos fueron considerados como secciones de dominios acuosos “columnares” a lo largo del “slab”, orientados según el eje  $z$ . Estos dominios, a su vez, permitieron una apropiada clasificación del sustrato acuoso en moléculas “asociadas” con cada especie de surfactante.

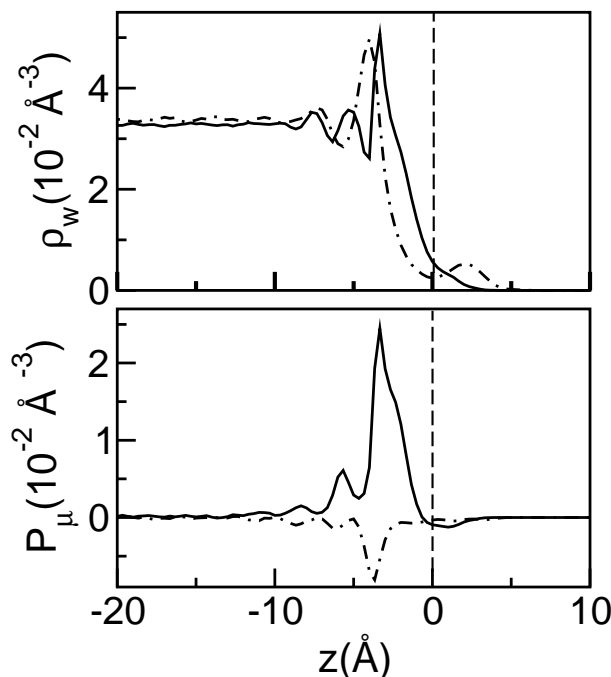
En el panel superior de la Figura 4.5, presentamos los perfiles de las densidades de agua a lo largo de los dominios de DS y DTA,

$$\rho_w^\alpha(z) = \frac{1}{A^\alpha} \left\langle \sum_{i=1} \delta(Z_i^\alpha - Z_{\text{HD}}^\alpha - z) \right\rangle . \quad (4.6)$$

Obsérvese que la ecuación precedente es similar a la ecuación 3.1 excepto que ahora,  $Z_i^\alpha$  y  $A^\alpha$  representan las coordenadas  $z$  de los sitios oxígeno del agua y el área de los polígonos de Voronoi asociados con las cabezas  $\alpha = \text{DS}$  y  $\text{DTA}$ , respectivamente.

Las curvas para DTA y DS presentan varias características comunes con sus contrapartes mostradas en la Figura 4.4. En particular, las cabezas de DS son capaces de promover una mayor estructuración en regiones más internas del sustrato, hasta las “profundidades” de  $\sim 3 - 4$  diámetros moleculares de agua. El perfil para estos dominios presentan al menos tres picos bien definidos e igualmente espaciados, mientras que el asociado con el DTA presenta sólo dos. Además de las obvias diferencias en las distribuciones de carga y los eventuales efectos estéricos que determinan las características de cada una de las funciones de correlación cabeza-agua a distancias cortas, pensamos que las respuestas de la interfaz deberían también ser afectadas por los valores locales de  $\rho_w(z)$ . Recordemos que el DS exhibe una menor penetración dentro

del sustrato acuoso, hecho que, a su vez, permitiría respuestas más marcadas de las moléculas de agua interfaciales como consecuencia de los campos Coulómbicos generados por sus cabezas. Por otra parte, la magnitud de la respuesta de las moléculas de agua en las capas de solvatación más cercanas a las cabezas de DTA deberían necesariamente ser morigeradas por las fuertes interacciones agua-agua dominantes en sustratos acuosos más profundos y densos. Incidentalmente, también señalamos la existencia de un pico mucho más pequeño en el perfil perteneciente a DTA, localizado en la porción positiva del eje  $z$ , el cuál corresponde a unas pocas moléculas unidas a las cabezas desde posiciones externas.



**Figura 4.5:** Panel superior: densidad local de agua a lo largo de de los dominios de sustrato correspondientes a las teselas. Panel Inferior: idéntico al superior para la densidad de polarización. Los resultados para los dominios de DS (DTA) se muestran con líneas sólidas (de trazos).

Una clasificación similar puede ser realizada en el análisis de las fluctuaciones de densidad local. En este caso, las diferencias entre cabezas cargadas positiva y negativamente son más notorias. En el panel inferior de la Figura 4.5, presentamos resultados para las respuestas de polarización de la interfaz dividida en teselas, explícitamente,

$$P_{\mu}^{\alpha}(z) = \frac{1}{A^{\alpha}} \left\langle \sum_i \cos \theta_i^{\alpha} \delta(Z_i^{\alpha} - Z_{\text{HD}}^{\alpha} - z) \right\rangle \quad (4.7)$$

donde

$$\cos \theta_i^{\alpha} = \frac{\boldsymbol{\mu}_i^{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{z}}}{|\boldsymbol{\mu}_i^{\alpha}|} . \quad (4.8)$$

En la ecuación anterior, el supraíndice  $\alpha$  refiere a dipolos de agua localizados en sustratos de tipo  $\alpha$ . Como era de esperar, las cabezas catiónicas y aniónicas generan alineamientos dipolares

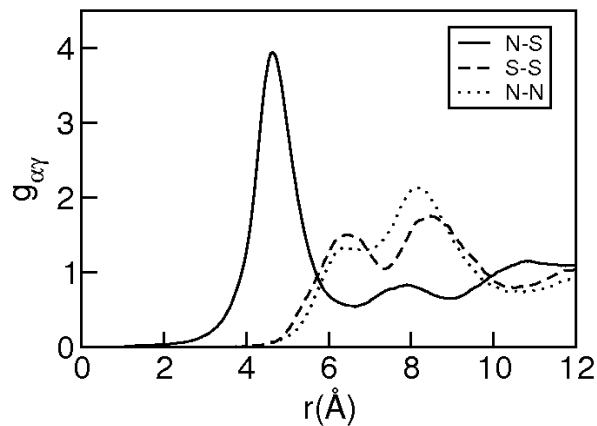
de signo opuesto; no obstante, la magnitud de la respuesta de polarización en la vecindad de los grupos DS es mucho más marcada que la observada en los dominios de DTA. Aunque es bien conocido que la respuesta de polarización a campos externos en agua “bulk” es dependiente del signo de los mismos, tendemos a pensar que las diferencias observadas deberían tener un origen similar a aquélla previamente mencionada cuando examinamos las respuestas de la densidad. Para suministrar estimaciones cuantitativas, las áreas de los picos principales de las dos distribuciones difieren en un factor de aproximadamente 5:  $\langle \cos \theta \rangle_{DS} \sim 0,55$  y  $\langle \cos \theta \rangle_{DTA} \sim -0,09$ .

## 4.5. Correlaciones entre Surfactantes

Con el objeto de comparar la estructura bidimensional de los surfactantes a cubrimiento total con la estudiada en el capítulo anterior para el caso de cubrimiento intermedio, se calculó la función de correlación de a pares en dos dimensiones entre los centros de las cabezas adsorbidas (ver ecuación 3.9). Los resultados se muestran en la Figura 4.6. A primera vista, la ubicación del máximo principal en la correlación entre cabezas cargadas de signo opuesto (N–S) es prácticamente idéntica a la obtenida para la densidad superficial intermedia. No obstante, hay que señalar la menor magnitud de dicho máximo, indicando una correlación menor en el caso de la monocapa saturada. Esto es atribuible a los “parches” percolantes encontrados en el primer caso en contraste con el alto empaquetamiento de nuestro fluido bidimensional. Más específicamente, las correlaciones entre especies pertenecientes a un “agregado” generalmente se presentan más estructuradas en el corto alcance, que en el caso de una fase condensada. El origen de este comportamiento debe buscarse en la mayor susceptibilidad que presentan los agregados, dada su mayor relación superficie/volumen o bien en nuestro caso, perímetro/área, lo cual facilita la respuesta de una especie frente al campo generado por otra. Sin embargo, y por idénticas razones, los agregados exhiben una pérdida de estructura mucho más rápida al movernos desde el interior hacia las zonas más externas de los mismos.

## 4.6. Dinámica Interfacial

En lo que sigue, analizaremos distintas características relacionadas con la dinámica del sustrato acuoso en contacto directo con la mezcla de surfactantes. En este contexto, quizás una pregunta básica a ser contestada sea: ¿cuán rápido puede “viajar” una molécula de agua interfacial comparado con otra localizada en el “bulk”? Para interfaces limpias, se sabe que las moléculas de agua en las interfaces líquido/vapor difunden entre dos y tres veces más rápido; más aún, el coeficiente de difusión en la interfaz es inherentemente anisotrópico, siendo el valor según direcciones paralelas ( $D_{\parallel} \sim 0,8 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ ) algo más grande que el calculado según direcciones perpendiculares ( $D_{\perp} \sim 0,5 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ )[66]. Para interfaces alojando moléculas superficialmente activas con carga neta, el escenario cambia y la característica más sobresaliente de



**Figura 4.6:** Función de correlación de a pares bidimensional para las cabezas adsorbidas: S–N (línea sólida); S–S (línea de trazos); N–N (línea punteada y de trazos).

estos sistemas se puede resumir en que el hecho de que prácticamente todos los modos dinámicos del sustrato se vuelven significativamente más lentos.

La estrategia usual para analizar la dinámica interfacial se basa en la consideración de una serie de regiones paralelas al plano de la interfaz, con anchos del orden de algunos diámetros moleculares [67]. Esta partición permite la clasificación de las moléculas de agua de acuerdo a sus ubicaciones instantáneas. Así, uno considera correlaciones temporales adscriptas a estas regiones, cuyos resultados mantienen significado físico, claro siempre que las escalas de tiempo de decaimiento de las correlaciones resulten mucho más pequeñas que  $\tau_{res}$  los tiempos de residencia medios de las moléculas en cada region. Anteriormente, señalamos que, junto al ancho global de la interfaz  $\Delta z$  calculado a partir del decaimiento de  $\rho_w(z)$  y mostrado en la Figura 4.1, el paisaje interfacial está modulado por fluctuaciones locales promovidas por los diferentes grados de penetración de la mezcla de surfactantes dentro del sustrato. Más aún, encontramos también que estas últimas fluctuaciones prevalecen a lo largo de escalas espaciales comparables a  $\Delta z$ . Bajo estas circunstancias, podemos anticipar que una adecuada identificación de las regiones interfaciales no resultará del todo sencilla.

Nuestro criterio para definir estas regiones estuvo guiado por la consideración de los perfiles mostrados en la Figura 4.5 obtenidos a partir del procedimiento de división en teselas. Más específicamente, las moléculas de agua en la interfaz fueron discriminadas de acuerdo a sus valores individuales de  $\Delta Z_i = Z_i^\alpha - Z_{HD}^\alpha$  como sigue:

- (i) la región I correspondió a moléculas de agua en ambientes de muy baja densidad ( $\Delta Z_i > 0$ ).
- (ii) las moléculas de agua en la región II correspondieron a aquéllas incluidas en los picos principales mostrados en el panel superior de la Figura 4.5.
- (iii) finalmente, en la región III, incluimos las moléculas de agua situadas en las respec-

tivas segundas capas de solvatación de las cabezas. Con esta definición, los correspondientes  $\tau_{res}^\alpha$  para las tres regiones calculados a partir de los decaimientos temporales a tiempos largos de las siguientes funciones de correlación (no se muestra el gráfico):

$$C_{sur}^\alpha(t) = \frac{\langle \delta\eta_i^\alpha(0) \delta\eta_i^\alpha(t) \rangle}{\langle (\delta\eta_i^\alpha)^2 \rangle} \quad (4.9)$$

fueron del orden de 50-100 ps para las tres regiones (ver las entradas en la Tabla 4.1). En la ecuación anterior,  $\delta\mathcal{O} = \mathcal{O} - \langle \mathcal{O} \rangle$  y la función característica  $\eta_i^\alpha(t)$  es igual a 1 si la  $i$ -ésima molécula de agua está localizada en la región  $\alpha$  al tiempo  $t$  y cero en otro caso <sup>1</sup>

Para cada región, los valores estimados para la difusión a lo largo de la dirección paralela a la interfaz fueron obtenidos calculando el desplazamiento cuadrático medio según el plano  $xy$  [66]:

$$D_{\parallel}^\alpha \sim \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{R^2(t)}{4t} ; \quad (4.10)$$

donde

$$R_\alpha^2(t - t') = \langle [(x_i(t) - x_i(t'))^2 + (y_i(t) - y_i(t'))^2] \eta_i^\alpha(t) \eta_i^\alpha(t') \rangle . \quad (4.11)$$

La dependencia temporal de  $R^2(t)$  para moléculas de agua localizadas en diferentes regiones se muestra en el panel superior de la Figura 4.7, mientras que los resultados correspondientes para  $D_{\parallel}^\alpha$  aparecen en la Tabla 4.2. La tendencia general de los gráficos revela reducciones graduales

**Tabla 4.2:** Parámetros Dinámicos para la Interfaz Acuosa

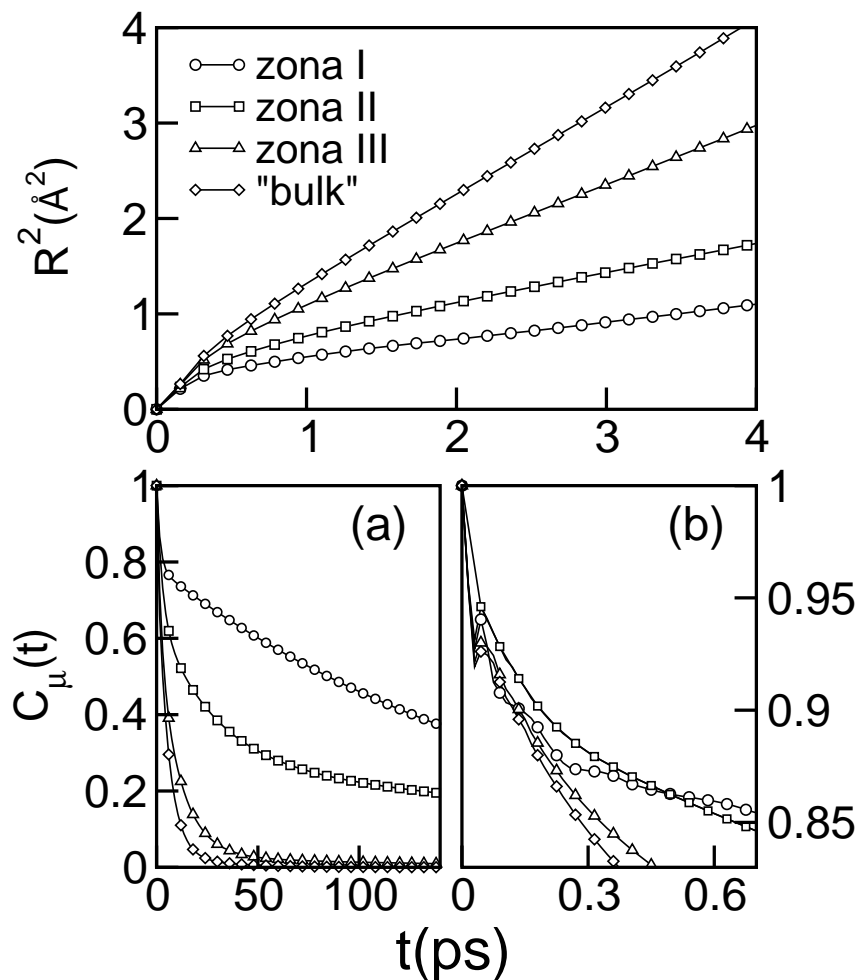
zona	$D_{\parallel}$ ( $\text{\AA}^2/\text{ps}$ )	$\tau_{res}$ (ps)	$\tau_\mu$ (ps)
I	0,045	60	$> \tau_{res}$
II	0,079	106	75
III	0,16	50	9,4
"bulk" <sup>a</sup>	0.23	–	–

<sup>a</sup>Calculado en el centro del "slab"

de la dinámica traslacional a medida que nos acercamos a los surfactantes. Partiendo desde un valor de  $D_{\parallel} \sim 0,15 \text{ \AA}^2/\text{ps}$  para la región III (algo menor que aquél para agua SPC/E en "bulk",  $D_{bulk} = 0.25 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ ), la difusión del agua situada en regiones externas disminuye gradualmente hasta  $D_{\parallel} \sim 0,08 - 0,04 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ . La lentitud en el desplazamiento acuoso es el resultado del fuerte acoplamiento con las cabezas cercanas, aunque los valores de  $D_{\parallel}$  aún resultan entre tres y cuatro órdenes de magnitud más grandes que la difusión lateral de las cabezas ( $D_{heads} \approx 10^{-5} \text{ \AA}^2/\text{ps}$ ).

Como comentario incidental, querríamos referirnos brevemente aquí sobre un intento que realizamos para obtener una aproximación cruda de la difusión perpendicular del agua en la interfaz. En el nivel más básico de cálculo, tal estimación podría ser inferida a partir de la

<sup>1</sup>De hecho,  $\langle \eta_i^\alpha \rangle$  escala como el cociente entre el volumen de la zona considerado y el volumen del sistema. En sistemas macroscópicos, este cociente es del orden de  $\mathcal{O}(N_w^{-1})$ , así que, para todos los fines prácticos, este valor medio puede ser aproximado por cero.



**Figura 4.7:** Panel superior: Desplazamientos cuadráticos medios para moléculas de agua en diferentes capas de sustrato (ver texto). Paneles inferiores: funciones de autocorrelación dipolo-dipolo para moléculas de agua en diferentes capas de sustrato. Los comportamientos a tiempos largos y cortos se muestran en los paneles (a) y (b), respectivamente.

consideración de  $\ell_{\alpha}$ , los anchos de las regiones, y los correspondientes tiempos de residencia, explícitamente,  $D_{\perp}^{\alpha} \sim \ell_{\alpha}^2 / 2\tau_{res}^{\alpha}$ . Tal como fue hallado en el caso de la interfaz desnuda, nuestros experimentos de simulación arrojaron valores de  $D_{\perp}^{\alpha}$  que fueron comparables a aquellos de  $D_{\parallel}^{\alpha}$ ; sin embargo, encontramos que leves cambios en la definición de los límites de las regiones condujeron a cambios no despreciables en los valores resultantes de  $D_{\perp}^{\alpha}$ . Dadas estas circunstancias, no profundizamos en este tipo de análisis y concluimos que estas estimaciones no aportan ni tendencias concluyentes en la magnitud de  $D_{\perp}^{\alpha}$  en diferentes regiones ni comparaciones con significado físico claro de  $D_{\perp}^{\alpha}$  vs  $D_{\parallel}^{\alpha}$ .

Antes de finalizar con la presentación de los resultados, comentaremos brevemente acerca de las correlaciones orientacionales de las moléculas de agua dentro de diferentes regiones del sustrato. En el panel inferior de la Figura 4.7, mostramos los resultados para las funciones

individuales de correlación temporal dipolo-dipolo:

$$C_{\mu}(t - t') = \frac{\langle \boldsymbol{\mu}_i^{\alpha}(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_i^{\alpha}(t') \rangle}{|\boldsymbol{\mu}_i^{\alpha}|^2} . \quad (4.12)$$

Las estimaciones de los correspondientes tiempos característicos  $\tau_{\mu}$  expresados en términos de integrales temporales de  $C_{\mu}(t)$  también aparecen en la Tabla 4.2. La dinámica rotacional observada es concondante con el comportamiento de los modos traslacionales anteriormente descritos. Como ejemplo más evidente, consignamos una clara tendencia hacia movimientos más retardados a medida que nos acercamos a las cabezas desde la zona “bulk”. Finalmente, consignamos que esta tendencia no aparece en el período inercial inicial, donde el decaimiento de las moléculas de agua en la capa más externa es el más veloz (ver el detalle en la Figura 4.7). Como posible explicación, pensamos que la última característica podría ser asociada con movimientos libracionales imperturbados de las moléculas de agua en ambientes de baja densidad, las cuáles probablemente evolucionen mucho más rápido en regiones externas que en regiones más profundas y densas del “slab” acuoso. A medida que el tiempo progresa, estas características dinámicas deberían ir dando lugar a movimientos rotacionales con un más marcado carácter difusivo, modulado por los modos mucho más lentos de las cabezas de los surfactantes.





---

# LÍQUIDOS IÓNICOS COMO SURFACTANTES EN LA INTERFAZ AGUA/AIRE

## 5.1. Modelo y Métodos de Simulación

Los sistemas simulados fueron similares a los descritos anteriormente así que nos concentraremos sólo en las diferencias relevantes. Los bloques acuosos contuvieron 800 moléculas de agua (longitudes lineales de la caja:  $31.17 \text{ \AA} \times 31.17 \text{ \AA} \times 24.95 \text{ \AA}$ ). Sobre este bloque se depositó iguales cantidades de cationes 1-octil-3-metilimidazolio y aniones  $\text{Cl}^-$  ( $\text{I}^-$ ). La Figura 5.1 muestra una caricatura del catión del líquido iónico analizado. Las concentraciones superficiales de líquidos iónicos correspondieron a los valores reportados para los correspondientes valores de saturación:[22]  $\rho_s^{-1}(\text{C}_8\text{-MIM}/\text{Cl})= 75 \text{ \AA}^2$  y  $\rho_s^{-1}(\text{C}_8\text{-MIM}/\text{I})= 117 \text{ \AA}^2$ . En la Figura 5.2 aparecen instantáneas de los sistemas simulados.

Dos tipos de Hamiltonianos fueron analizados: el primero incluyó interacciones de a pares con contribuciones de tipo Lennard Jones y Coulómbicas (idénticas a las presentadas anteriormente) y, por otro lado, se consideró un modelo polarizable en el cual, las fluctuaciones en la estructura electrónica de las moléculas fueron tomadas en cuenta mediante la consideración de polarizabilidades isotrópicas asociadas con los diferentes sitios. Los sitios polarizables comprendieron las moléculas de solvente y las especies aniónicas. En esta etapa del estudio, no se consideraron fluctuaciones electrónicas en las especies catiónicas. Trabajos previos [68, 69], permiten concluir que esta aproximación resulta totalmente justificada ya que la inclusión de estas fluctuaciones normalmente no produce cambios significativos en las diferentes propiedades

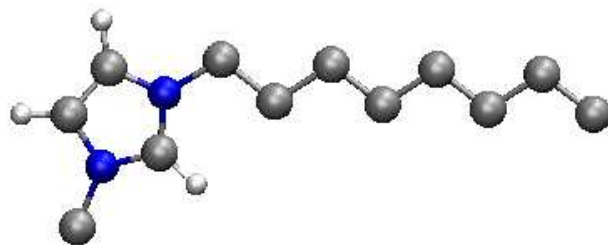


Figura 5.1: Representación del Catión 1-octil-3-metilimidazolio.

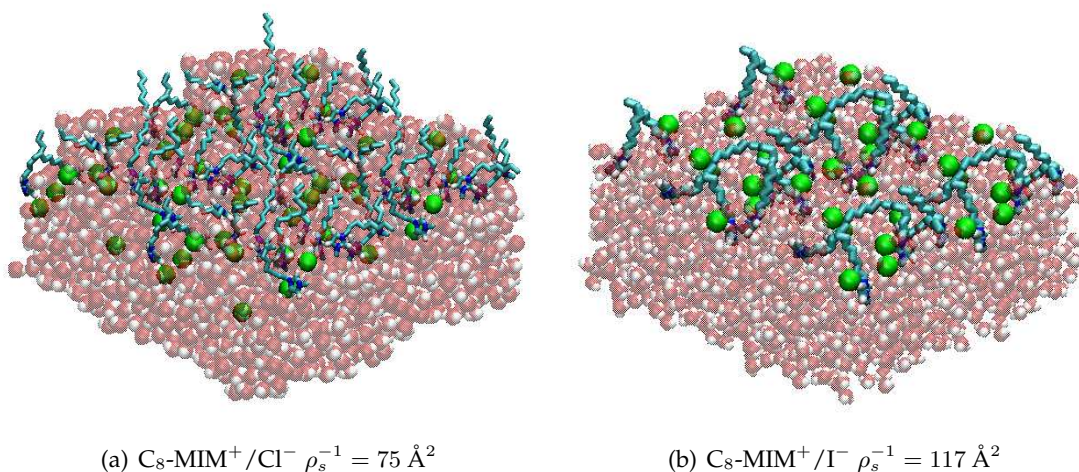


Figura 5.2: Instantáneas de los dos sistemas simulados. En ambos paneles, la caja de simulación ha sido duplicada en las direcciones  $x$  e  $y$ , paralelas a la interfaz.

examinadas. El modelo polarizable empleado para el agua es el conocido popularmente como RPOL [41], mientras que los parámetros de polarización para los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{I}^-$  son los compatibles para este Hamiltoniano [70]. El tratamiento de las condiciones periódicas de borde, las interacciones coulómbicas y dipolares de largo alcance fue ya descrito en el Capítulo 2, a donde referimos al lector por mayores detalles.

## 5.2. Actividad superficial de $[C_8\text{-mim}][\text{Cl}]$ y $[C_8\text{-mim}][\text{I}]$

### 5.2.1. Estructura de la Interfaz conteniendo líquidos iónicos

La metodología que implementaremos para encarar el análisis de la interfaz acuosa conteniendo líquidos iónicos adsorbidos no diferirá sensiblemente de la empleada en capítulos anteriores. Para facilitar la descripción, en lo que sigue, sistemas conteniendo  $\text{Cl}^-$  como con-

traición serán denominados como de tipo  $\mathcal{A}$ , mientras que aquellos que en los que el anión sea  $\text{I}^-$ , serán denominados como de tipo  $\mathcal{B}$ . El primer paso consistirá en examinar los perfiles correspondientes a los campos de densidad para el sustrato acuoso y las especies adsorbidas.

En la Figura 5.3 se muestran los perfiles correspondientes para los dos líquidos iónicos estudiados. En particular, focalizaremos nuestra atención en las densidades locales asociadas a los siguientes sitios: (i) la posición de los átomos de oxígeno en el agua; (ii) las especies aniónicas  $\text{Cl}^-$  y  $\text{I}^-$  (sistemas  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$ , respectivamente); (iii) la totalidad de los átomos localizados en el anillo imidazólico (o sea los sitios correspondientes a la cabeza del  $\text{C}_8\text{MIM}^+$ , que abreviaremos como HD) y finalmente (iv) la totalidad de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  localizados en la cadena hidrocarbonada octílica (o sea los sitios de la cola, que abreviaremos como TL). Lo primero a destacar en los dos gráficos que aparecen en la Figura 5.3 es la asimetría de los perfiles de decaimiento de la densidad del agua. En esta oportunidad, el modelado de los mismos mediante aproximaciones de teorías de campo medio, del tipo:

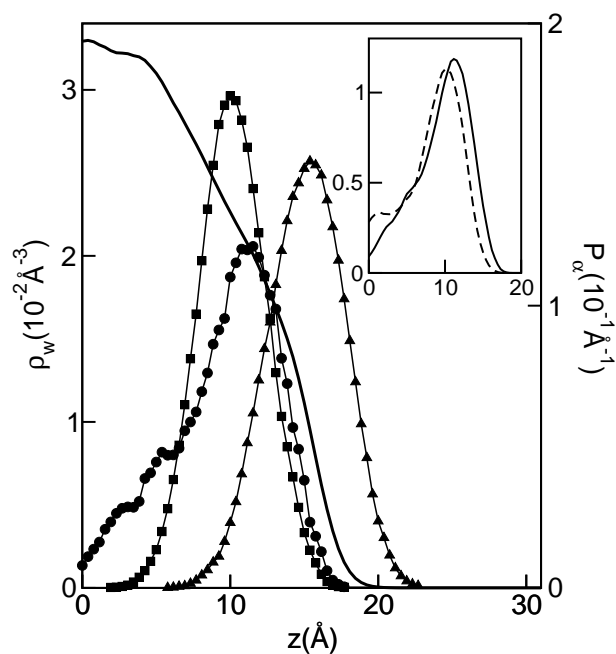
$$\rho_w(z) \propto \left[ 1 - \tanh \frac{z - z_{\text{Gibbs}}}{\Delta z} \right]$$

(ver Ecuación 3.3) resulta poco realista. Por consiguiente, preferimos recurrir al criterio de la localización de los puntos con 90 % y 10 % de la densidad del "bulk" para estimar el ancho de las interfaces. Las localizaciones de la superficies divisorias de Gibbs  $z_{\text{Gibbs}}$  y los valores de  $\Delta z$  para los sistemas investigados aparecen en la Tabla 5.1 El análisis de los mismos permite concluir dos cosas: (i) la incorporación de polarización electrónica no modifica substancialmente los resultados y (ii) la interfaz parece ensancharse en sistemas de tipo  $\mathcal{A}$  comparados con sistemas de  $\mathcal{B}$ .

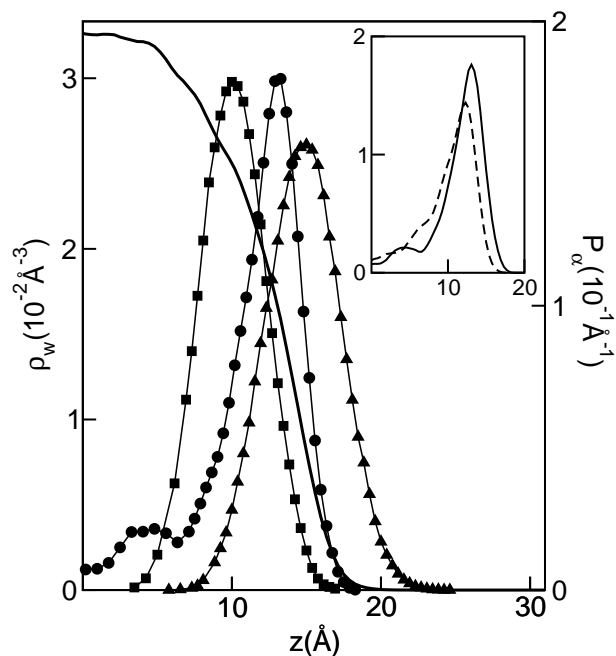
**Tabla 5.1:** *Parámetros Estructurales para el Sustrato Acuoso*

Sistema	Modelo	$z_{\text{Gibbs}}$	$\Delta z^{90-10\%}$
$\mathcal{A}$	Polarizable	12,11	11,00
	No Polarizable	12,10	11,10
$\mathcal{B}$	Polarizable	12,20	9,41
	No Polarizable	12,31	9,35

Los perfiles de densidad normalizados para los contraiones (ver Ecuación 3.2) difieren a nivel cualitativo y lucen claramente asimétricos (ver detalles en los gráficos con escalas aumentadas, incluidos en la Figura 5.3). Dejando de lado por el momento las diferencias en las concentraciones superficiales de especies adsorbidas en uno y otro sistema, la diferencia en la magnitud de los máximos principales centrados en  $\bar{z}_\alpha \sim 13,0 \text{ \AA}$  y  $\bar{z}_\alpha \sim 11 \text{ \AA}$  para  $\alpha = \text{I}^-$  y  $\alpha = \text{Cl}^-$  respectivamente, revela la mayor proporción de iones  $\text{I}^-$  en regiones interfaciales más externas:  $P_{\text{I}^-}(13,0) \sim 1,4(1,8)$  y  $P_{\text{Cl}^-}(11) \sim 1,1(1,2)$ . Los primeros valores corresponden a Hamiltonianos sin polarización mientras que los encerrados entre paréntesis corresponden a Hamiltonianos polarizables. Con el objetivo de conseguir una mejor descripción del compor-



(a) Sistema de tipo A



(b) Sistema de tipo B

**Figura 5.3:** Densidad local de agua (línea sólida gruesa, eje izquierdo) y densidades de probabilidad (línea sólida fina, eje derecho) para el  $[C_8-MIM^+][Cl^-]$  (Panel Superior) y el  $[C_8-MIM^+][I^-]$  (Panel Inferior) empleando el modelo polarizable. Las distribuciones para la cabeza y la cola del catión se muestran mediante cuadrados y triángulos negros, respectivamente. La distribución correspondiente a los aniones se presenta con círculos negros. En el "inset" aparecen las densidades de probabilidad de los aniones para el modelo polarizable (línea sólida) y para el no polarizable (línea de trazos).

tamiento interfacial de los iones se realizó un ajuste mediante dos funciones gaussianas del mismo tipo que la definida en la ecuación 3.4, cuyos centros (relativos a la  $z_{\text{Gibbs}}$ )  $\bar{\delta}_{\alpha,i}$ , anchos  $\sigma_{\alpha,i}$  y contribución relativa  $c_{\alpha,i}$  mostramos en la Tabla 5.2. En la misma tabla se encuentran los resultados de las integrales de la densidad de probabilidad para los iones desde el extremo izquierdo de la caja de simulación hasta la posición  $z$  tal que la densidad local del agua alcance el 90 % de la correspondiente al “bulk”. Estos valores son reportados como  $P_{\alpha}^{\text{int}}$  y representan la proporción de iones en las regiones más internas con respecto a los situados en la zona interfacial, denominados  $P_{\alpha}^{\text{sup}}$ . Por último, también se muestran los valores medios  $\langle \delta_{\alpha} \rangle$  (relativos a la  $z_{\text{Gibbs}}$ ) de las distribuciones correspondientes.

**Tabla 5.2:** Parámetros de solvatación superficial de las especies aniónicas

Sistema	Modelo	$\delta_{\alpha,1}$ (Å)	$\delta_{\alpha,2}$ (Å)	$\sigma_{\alpha,1}$ (Å)	$\sigma_{\alpha,2}$ (Å)	$c_{\alpha,1}$	$c_{\alpha,2}$	$P_{\alpha}^{\text{int}}$	$P_{\alpha}^{\text{sup}}$	$\langle \delta_{\alpha} \rangle$ (Å)
$\mathcal{A}$	Polariz.	-0,46 <sup>a</sup>	-5,4 <sup>a</sup>	6,3	11,2	0,55	0,45	0,25	0,75	-2,9
	No Polariz.	-1,8	-8,8	6,5	13,2	0,60	0,40	0,30	0,70	-4,7
$\mathcal{B}$	Polariz.	0,75	-4,4	5,0	12,2	0,70	0,30	0,12	0,88	-1,0
	No Polariz.	-0,31	-5,0	4,9	14	0,51	0,49	0,19	0,81	-3,0

<sup>a</sup> Parámetros calculados respecto de la  $z_{\text{Gibbs}}$

La solvatación de los iones  $I^{-}$  polarizables en regiones más externas de la interfaz concuerda con resultados de experimentos de simulación y evidencias experimentales directas previas [71, 72]. Como es de esperar, la preferencia por estados superficiales más externos va de la mano con un detrimento en estados de solvatación internos (véase nuevamente en los gráficos con escalas aumentadas, el aumento en la magnitud del máximo secundario que aparece en  $z \sim 5$  Å). Hasta qué punto este comportamiento está influenciado por las diferencias en los respectivos grados de cubrimiento es algo sobre lo que preferimos no emitir un juicio de valor, ya que nuestros experimentos no nos permiten determinar los eventuales efectos derivados de estas diferencias.

La mayor actividad superficial del  $I^{-}$  comparada con la de los iones  $Cl^{-}$ , permite también entender la posición de los grupos imidazoles sobre la interfaz. A pesar de que la concentración superficial de ioduros es menor, la competencia por espacio interfacial lleva a las cabezas en sistemas de tipo  $\mathcal{B}$  a estar localizadas algo más profundamente que en sistemas de tipo  $\mathcal{A}$  (ver entradas en la Tabla 5.3).

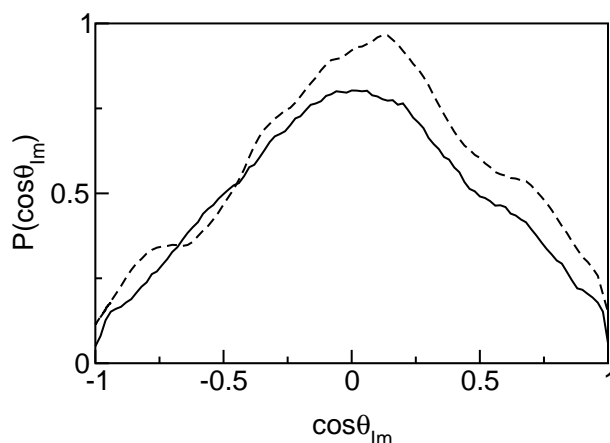
En lo que a la inclinación del grupo imidazol en la interfaz se refiere, en la Tabla 5.3 aparecen los valores medios de  $\cos \theta_{\text{Im}}$  el ángulo formado por la normal al anillo imidazólico y la dirección  $z$ . A partir de los valores medios, uno estaría tentado a concluir que la orientación superficial más probable es aquella en la que la normal al plano imidazólico es paralela al eje  $z$ . Sin embargo, los perfiles de las distribuciones orientacionales presentan perfiles muy deslocalizados revelando que,  $\langle \cos \theta_{\text{Im}} \rangle \sim 0$  es, en realidad, el resultado de una amplia variedad de inclinaciones. En realidad, la inspección de un gran número de configuraciones nos ha permitido concluir que esta gran variedad de inclinaciones es consecuencia directa del alto grado de

**Tabla 5.3:** Parámetros de solvatación superficial de las especies catiónicas [C<sub>8</sub>MIM<sup>+</sup>]

Sistema	Modelo	$\delta_{HD}$ (Å)	$\delta_{TL}$ (Å)	$\sigma_{HD}$ (Å)	$\sigma_{TL}$ (Å)	$\langle \cos \theta_{tl} \rangle$	$\langle r_{tl} \rangle$ (Å)	$\langle \cos \theta_{Im} \rangle$
A	Polarizable	-1,98 <sup>a</sup>	3,11 <sup>a</sup>	6,50	7,43	0,75	9,94	0,02
	No Polarizable	-2,50	2,57	6,77	7,65	0,73	9,93	0,10
B	Polarizable	-2,14	2,58	6,26	7,18	0,69	9,95	0,06
	No Polarizable	-2,28	2,35	5,96	6,80	0,68	9,87	0,05

<sup>a</sup> Parámetros calculados respecto de la  $z_{Gibbs}$

rugosidad de la interfaz subyacente (ver Figura 5.4). Así, la descripción más apropiada parecería ser la que presenta al anillo imidazólico descansado sobre un substrato acuoso altamente irregular.



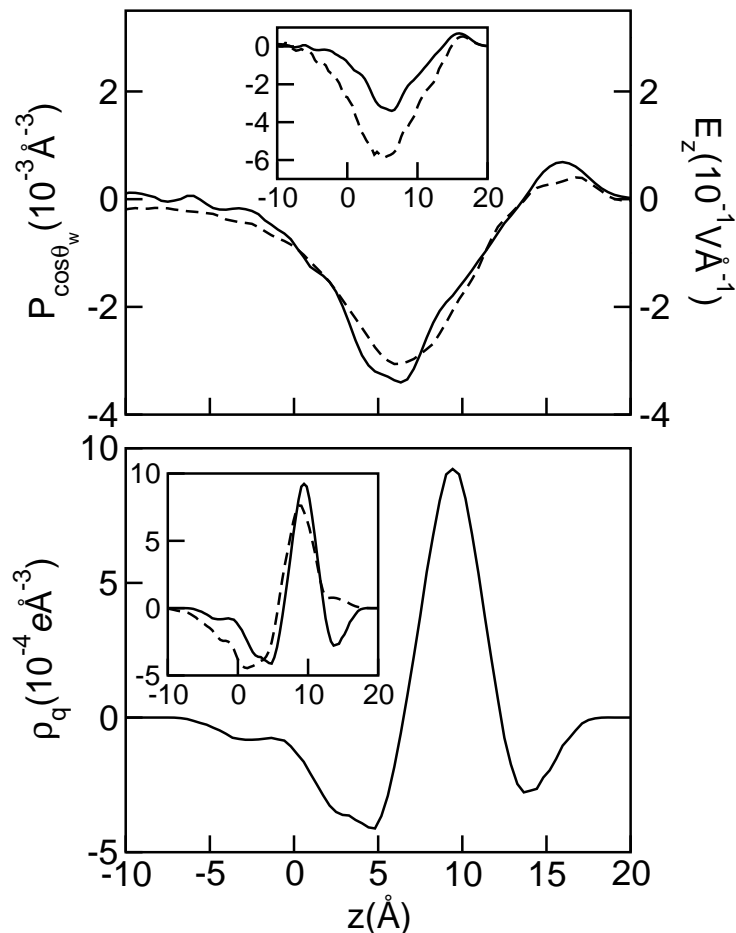
**Figura 5.4:** Distribuciones del ángulo de inclinación del grupo imidazol para los sistemas A (línea sólida) y B (línea de trazos).

Respecto a la estructura de la cadena hidrocarbonada, la elección del contraión y la incorporación o no de efectos de polarización parece no afectar las distancias cabeza-cola:  $r_{HD-TL} \sim 9,9$  Å (ver entradas en Tabla ) ni tampoco las inclinaciones globales ( $\cos \theta_{tl}$ ), que en ambos casos resultan cercanas a los  $\theta_{tl} \sim 45^\circ$ . De alguna manera, la poca variación de los resultados con la inclusión de efectos de polarización es esperable ya que estos efectos no están incluidos en las interacciones que involucran a grupos en los cationes.

Quizás las diferencias más interesantes que hemos encontrado al comparar el comportamiento superficial de los dos líquidos iónicos estudiados son las que se desprenden del análisis de las correlaciones orientacionales en el substrato acuosos y de la densidad local de carga en la cercanías de la interfaz. Comenzaremos por analizar esta última. En los paneles inferiores de las Figuras 5.5 y 5.6, – correspondientes a sistemas de tipo A y B respectivamente – se presentan los resultados de:

$$\rho_q(z) = \frac{e}{A} \left\langle \sum_{i,\alpha} z_\alpha \delta(z_i^\alpha - z) \right\rangle . \quad (5.1)$$

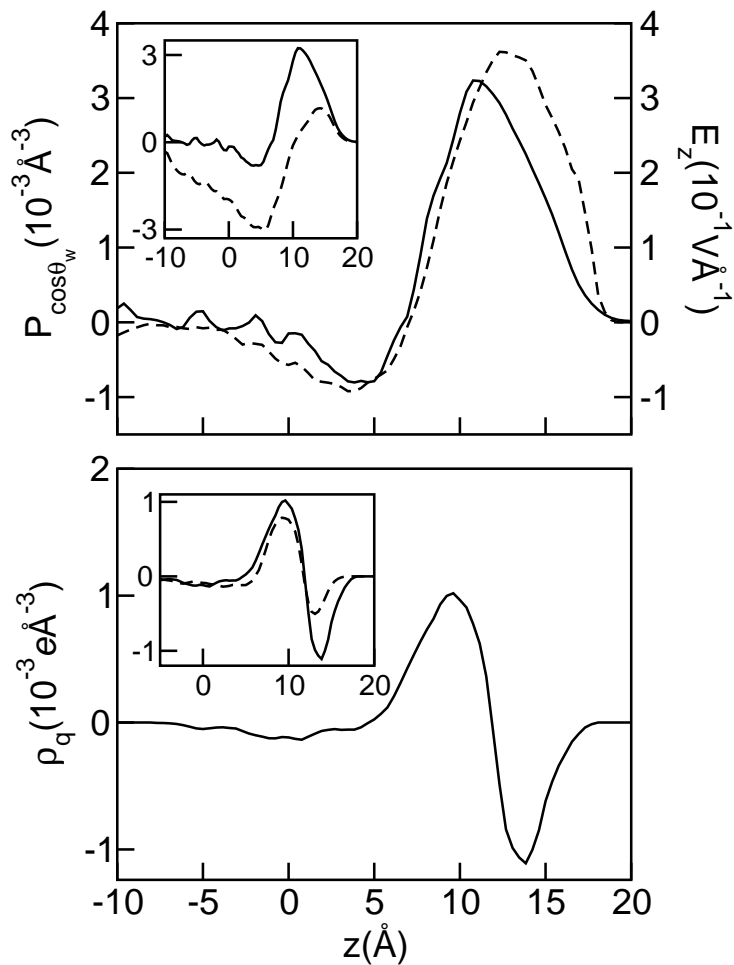
En la Ecuación 5.1, la suma sobre el índice  $i$  incluye a todas las especies iónicas.



**Figura 5.5: Sistema A.** Panel Superior: Campo eléctrico local (línea sólida, eje derecho) y distribución de la orientación de los momentos dipolares permanentes del agua (línea de trazos, eje izquierdo) para el modelo polarizable. Inset: distribuciones de la orientación de los momentos dipolares permanentes del agua para el modelo polarizable (línea sólida) y no polarizable (línea de trazos). Panel Inferior: Densidad local de carga libre para el modelo polarizable. Inset: Densidad local de carga libre para el modelo polarizable (línea sólida) y no polarizable (línea de trazos).

A simple vista, la distribución de carga en los sistema del primer tipo, presentan claramente tres regiones: los grupos imidazolios aparecen concentrados en la porción  $6 \text{ \AA} \lesssim z \lesssim 12 \text{ \AA}$ ; esta porción aparece flanqueada por dos regiones con clara prevalencia de carga negativa. Esta doble alternancia no aparece en sistemas  $B$ , en donde la carga negativa claramente se localiza en la porción más externa de la interfaz. Remarcamos que esta descripción es cualitativamente válida para ambos Hamiltonianos.

La descripción anterior estuvo restringida a la densidad de carga libre aportada por el líquido iónico surfactante; información complementaria sobre la polarización de la interfaz puede obtenerse calculando el campo eléctrico local a lo largo de la interfaz. En este cálculo, el campo fue calculado a partir de contribuciones de las cargas puntuales y de los diferentes dipolos inducidos en los aniones y en las moléculas de agua. Los resultados aparecen en los paneles



**Figura 5.6: Sistema B.** Panel Superior: Campo eléctrico local (línea sólida, eje derecho) y distribución de la orientación de los momentos dipolares permanentes del agua (línea de trazos, eje izquierdo) para el modelo polarizable. Inset: distribuciones de la orientación de los momentos dipolares permanentes del agua para el modelo polarizable (línea sólida) y no polarizable (línea de trazos). Panel Inferior: Densidad local de carga libre para el modelo polarizable. Inset: Densidad local de carga libre para el modelo polarizable (línea sólida) y no polarizable (línea de trazos).

superiores de las Figuras 5.5 y 5.6. Invocando argumentos de electrostática básica, uno esperaría que, en una primera aproximación, el campo eléctrico local debería seguir a la integral de la densidad de carga presentada en los paneles inferiores. En realidad, resulta fácil darse cuenta que así lo es y que las diferencias previamente descritas en las densidades de carga aparecen reflejadas en los perfiles de los campos eléctricos locales.

En otro orden de cosas, sobre los mismo gráficos aparecen también perfiles que marcan la orientación local de los momentos dipolares permanentes de las moléculas de agua en las cercanías de la interfaz (ver ecuaciones 4.3 y 4.4). La proporcionalidad encontrada entre el campo total y la distribución de orientaciones deja en claro la linealidad de la respuesta orientacional del agua interfacial frente al campo total. Por último, en los “insets” aparecen las curvas de las respuestas orientacionales en presencia y ausencia de polarizabilidad. Nuevamente, la presen-

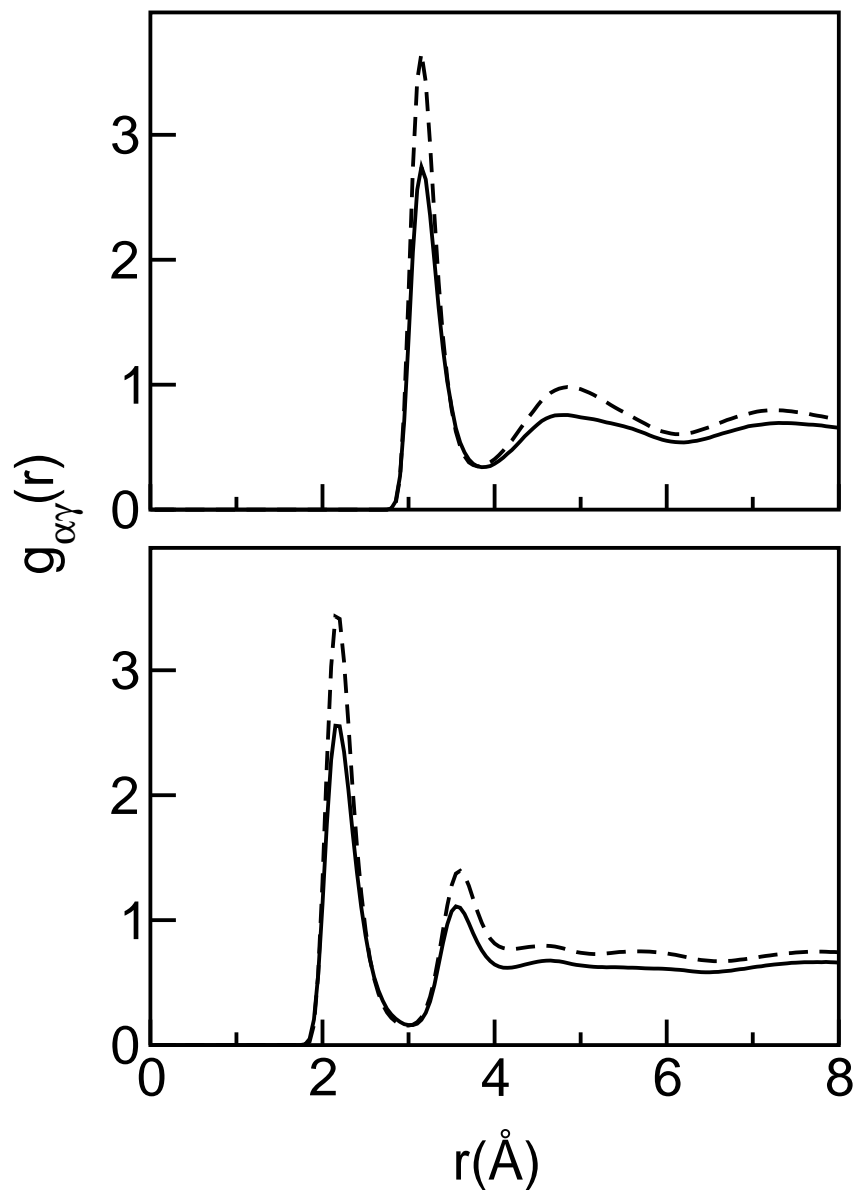


cia de fluctuaciones en la densidad de carga trae aparejada una disminución en las correlaciones orientacionales dedidas a los nuevos canales de la respuesta de polarización introducidas por los dipolos inducidos localizados en los átomos de las moléculas de agua.

### 5.2.2. Correlaciones Espaciales que involucran a los surfactantes.

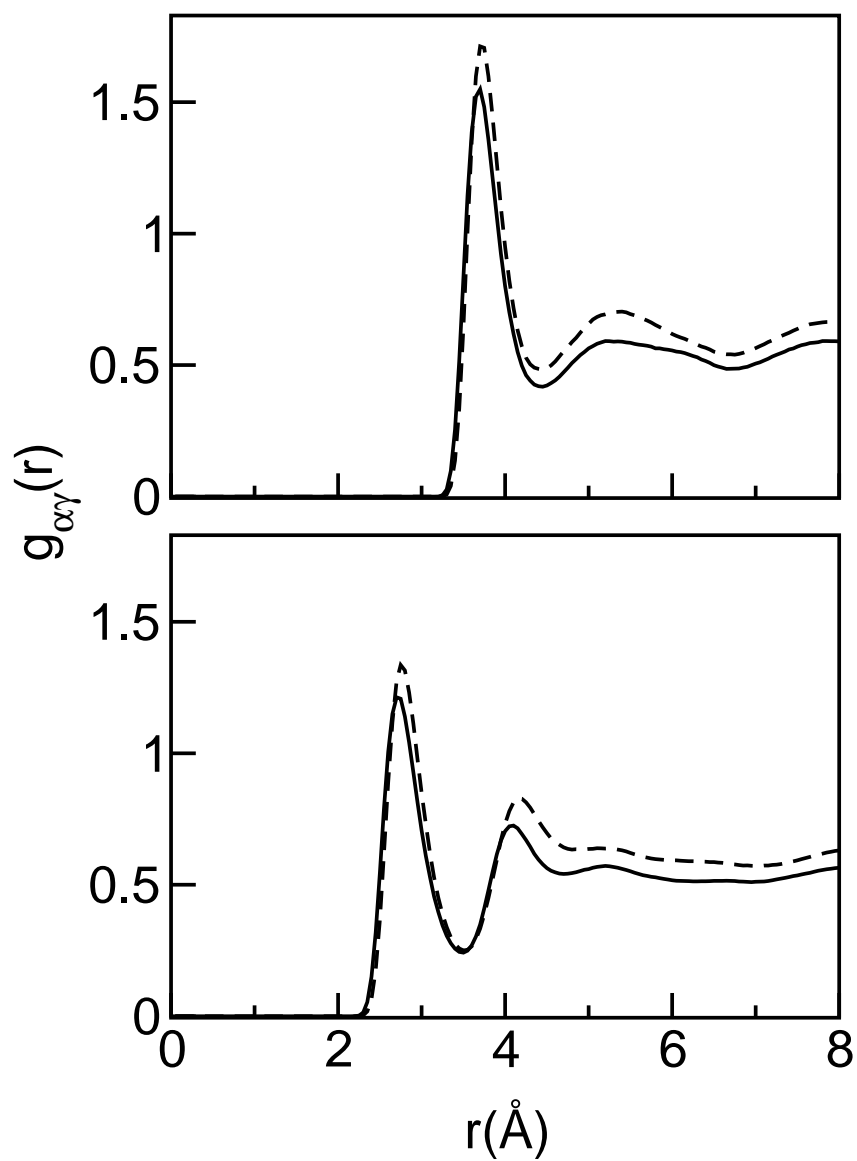
La estructura local en las cercanías de los iones fue analizada en término de correlaciones espaciales tridimensionales  $g_{\alpha\gamma}(r)$  (ver Ecuación 4.5). En estas funciones, el primer índice corresponde a los aniones ( $Cl^-$  y  $I^-$ ) y el segundo a sitios en las moléculas de agua. Los resultados aparecen en la Figuras 5.7 y 5.8. En todos los casos, nuevamente se constata que la inclusión de fluctuaciones en la densidad electrónica disminuye la estructura local del agua solvatando a los aniones [73]. En segundo lugar, es necesario notar que la inhomogeneidad local promovida por la cercanía de la interfaz, lleva a que las curvas no converjan a su valor asintótico habitual:  $\lim_{r \rightarrow \infty} g_{\alpha\gamma}(r) = 1$ . En lo que a cloruro se refiere, su posición algo más interna lleva a que la magnitud de los picos principales no difiera mucho a lo encontrado en fases condensadas isotrópicas. El área bajo el pico principal de  $g_{Cl\ O}$  localizado en  $r \sim 3,2 \text{ \AA}$  incluye 6 (5) moléculas dependiendo del Hamiltoniano utilizado. Igual número de átomos de hidrógenos se encuentran en los respectivos picos  $g_{Cl\ H}$  localizados en  $r \sim 2,3 \text{ \AA}$  verificándose la conectividad habitual de los aniones en agua del tipo  $X^- \cdots H-O$ . En cuanto a yoduro se refiere, su localización algo más externa lleva a un menor valor asintótico a largas distancias. Por otro lado, las respectivas capas de solvatación parecen estar incompletas ya que el número de aguas bajo los picos principales permanece cercano a los 5,5-6. Nuevamente la solvatación "incompleta" resulta acorde con la su posición algo más expuesta en la interfaz.

Investigamos también correlaciones espaciales interiónicas. En este caso, las funciones de interés involucraron los centros de masa de los anillos imidazólicos. Debido a la rotura de simetría, y de manera similar a lo descrito en el Capítulo 3 (ver Ecuación 3.9), las funciones de correlación fueron calculadas en dos dimensiones. Los resultados para potenciales polarizables aparecen en la Figura 5.9. En ambos líquidos iónicos, las correlaciones Im-Im están dominadas por un pico localizado en  $r \sim 4 \text{ \AA}$ , seguido por otro mucho más ancho, centrado en  $r \sim 7,5 \text{ \AA}$ . Este resultado es consistente con correlaciones espaciales tridimensionales calculadas en mezclas de  $[NO_3^-][C_8MIM^+]$  y agua [74]. El análisis de un gran número de configuraciones reveló que estos picos describen dos tipos distintos de coordinación: el primero, consiste en un "apilamiento" de grupos que mantienen sus planos imidazólicos paralelos y prácticamente en contacto. Por otro lado, existe una coordinación "indirecta" mediada por los contraiones que es la descrita por el pico más ancho localizado en  $r \sim 7,5 \text{ \AA}$  (ver Figura 5.2.2). Esta coordinación es puesta también en evidencia en los picos principales de las curvas  $g_{Im\ Cl}$  y  $g_{Im\ I}$ , localizados en  $r \sim 4,1 \text{ \AA}$ . La magnitud de los picos (del orden de  $\sim 2,3 - 2,5$  y algo más marcada en el caso de  $I^-$ ) muestra las características de las fluctuaciones locales en la densidad superficial de surfactantes, las que deberían ser comparadas, por ejemplo, con los gráficos que describían

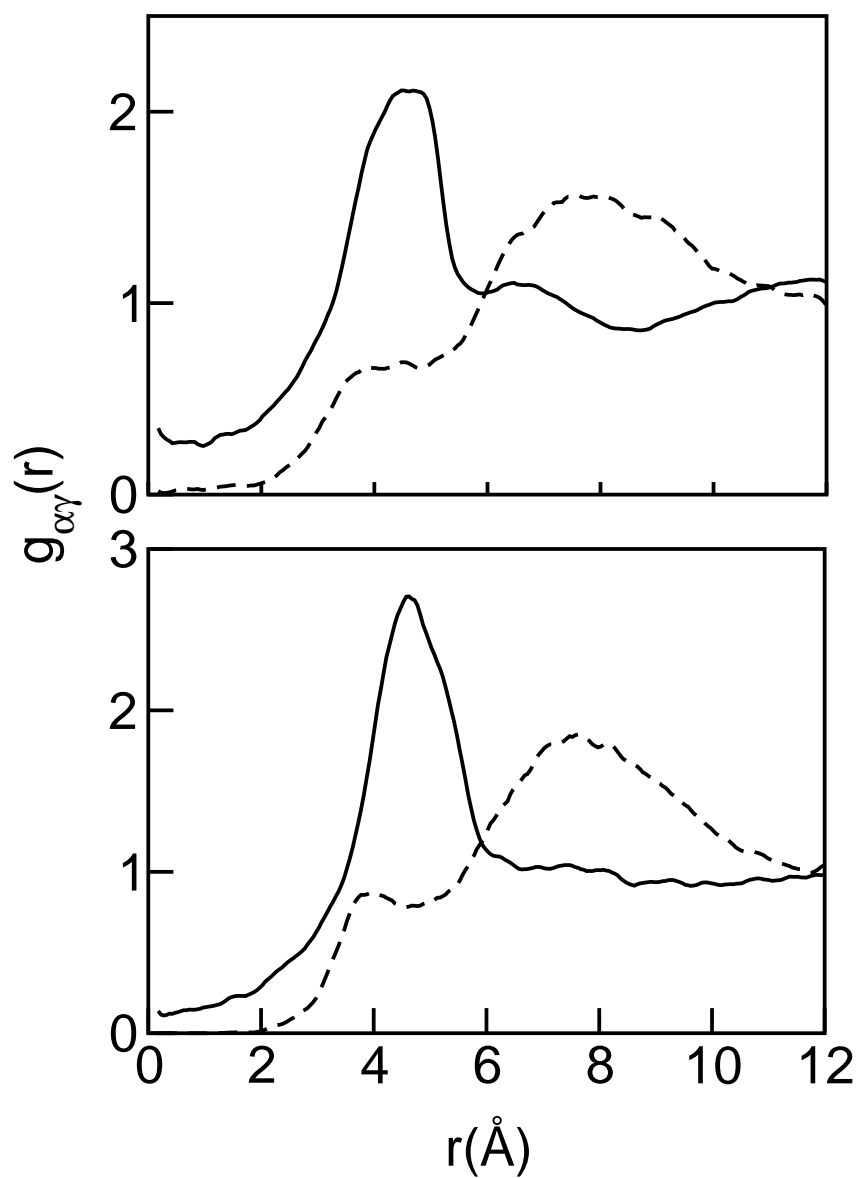


**Figura 5.7:** Panel Superior: Funciones de correlación de a pares entre los iones  $\text{Cl}^-$  y los sitios oxígeno del agua para el modelo polarizable (línea sólida) y no polarizable (línea de trazos). Panel Inferior: Idem panel superior para las correlaciones entre  $\text{Cl}^-$  e hidrógeno del agua.

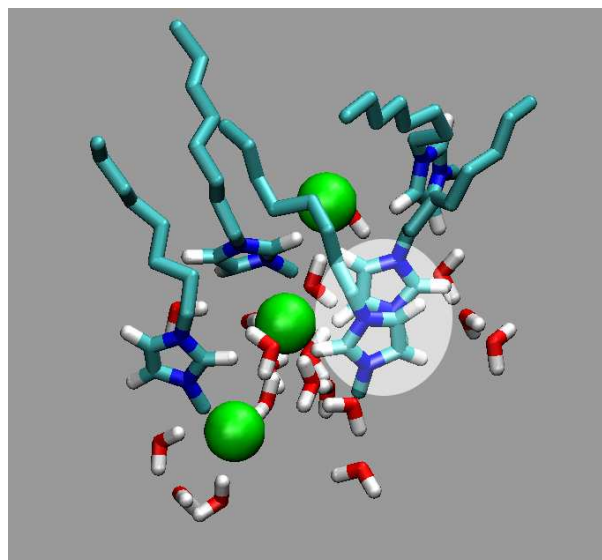
idénticas correlaciones en surfactantes catiónicos.



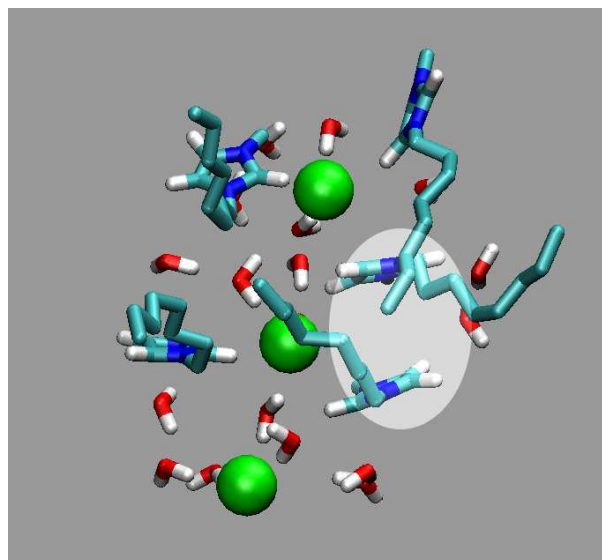
**Figura 5.8:** Panel Superior: Funciones de correlación de a pares entre los iones  $I^-$  y los sitios oxígeno del agua para el modelo polarizable (línea sólida) y no polarizable (línea de trazos). Panel Inferior: Idem panel superior para las correlaciones entre  $I^-$  e hidrógeno del agua.



**Figura 5.9:** Funciones de correlación de a pares bidimensionales interiónicas. Panel Superior: Sistema de tipo A (modelo polarizable). Se observan  $g_{I_m Cl}$  en línea sólida y  $g_{I_m I_m}$  en línea de trazos. Panel Inferior: Idem panel superior para el sistema de tipo B.



(a) Vista lateral en perspectiva



(b) Vista Superior

**Figura 5.10:** Instantáneas para el sistema A. Se muestra una pequeña región interfacial, donde aparecen los dos posibles esquemas de solvatación. La región en color más claro muestra un par de contacto Im-Im, en tanto el resto de las cabezas estaría solvatada indirectamente por alguno de los iones (esferas grandes)



---

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 6.1. Surfactantes Cataniónicos en la Interfaz Agua/Aire

En función de los resultados presentados en los capítulos tres y cuatro, podemos esbozar las siguientes conclusiones:

#### 6.1.1. Régimen de Submonocapa: Dilución Superficial Infinita y Cubrimiento Finito

- Los experimentos de dinámica molecular descritos en el capítulo tres aportan una visión microscópica detallada relacionada con la solvatación de complejas estructuras anfifílicas adsorbidas en interfaces agua/aire. Quizás la conclusión más importante que podamos extraer de nuestros resultados es la estrecha correspondencia que hemos observado entre estados superficiales de surfactantes cataniónicos y la solvatación de especies iónicas simples en soluciones acuosas. De hecho, uno puede hacer interpretaciones razonables de muchos de los fenómenos presentados en este trabajo invocando argumentos derivados de las teorías clásicas de electrolitos acuosos, sobre todo aquellos relacionados con el concepto de asociación iónica.
- Nuestros resultados demuestran claramente que la estructura estable de solvatación de surfactantes cataniónicos simétricos a dilución infinita se corresponde con pares iónicos en contacto cabeza-cabeza. Más aún, las interacciones entre las colas hidrofóbicas y, más importante, el campo reactivo ejercido por la interfaz son suficientemente fuertes como para reducir considerablemente la atracción coulombica entre las cabezas cargadas. De hecho, una estimación basada en la asignación a  $r_{NS}$  como coordenada de reacción, sugiere que la energía libre de activación para la disociación debería ser comparable a energías térmicas. La magnitud de esta barrera, no obstante, difiere notablemente con las escalas

de tiempo para la disociación observadas a lo largo de trayectorias de varios nanosegundos, e indicaría que las predicciones cinéticas basadas en TET resultarían inadecuadas. Esta discrepancia, a su vez, revelaría la complejidad de la trayectoria reactiva seguida por el sistema a lo largo de la superficie de energía potencial multidimensional que dicta la dinámica del proceso de disociación en la interfaz acuosa.

- A concentraciones superficiales moderadas, la solvatación claramente modifica los “tilts” y las orientaciones locales de las colas de los surfactantes. Junto a la usual tendencia hacia un alineamiento más perpendicular, observamos la desaparición del acomodamiento dual perpendicular/paralelo del DS encontrado a dilución infinita. Bajo estas circunstancias, la combinación del fuerte acoplamiento coulombico entre cabezas con el aún relativamente bajo cubrimiento superficial promueve grandes fluctuaciones en las concentraciones locales de los surfactantes, a costos entrópicos relativamente bajos. Estas fluctuaciones dan lugar a dominios de surfactante energéticamente estables que exhiben formas asimétricas y, en muchos casos, estructuras percolativas.
- Incidentalmente, nos parece importante remarcar que, dado el número limitado de partículas consideradas en este estudio, no descartamos la posibilidad que estas características estructurales puedan ser afectadas en parte por efectos del tamaño finito del sistema simulado. Sin embargo, y dejando a un lado estos problemas técnicos, aún creemos que los resultados de nuestras simulaciones conservan claro significado físico. Para brindar apoyo a esta afirmación, hemos verificado que las más importantes características de los dominios de los surfactantes pueden ser capturadas mediante la consideración de un Hamiltoniano efectivo mucho más simplificado, involucrando una mezcla asimétrica de esferas cargadas limitadas a moverse sobre un plano.

Resumiendo:

- La adsorción de surfactantes catiónicos conduce a importantes modificaciones en la estructura de una interfaz originalmente desnuda. La magnitud y características de estas modificaciones son muy dependientes del grado de cubrimiento. A cubrimientos bajo y medio, los campos de densidad bidimensionales que describen la adsorción de las especies surfactantes normalmente presentan grandes fluctuaciones, debidas al fuerte acoplamiento Coulombico entre las cabezas cargadas con signo opuesto.
- La estructura resultante de los detergentes puede ser descrita en términos de dominios de agregación, con eventual comportamiento percolativo, en los cuáles las colas hidrofóbicas prácticamente permanecen en contacto con el sustrato acuoso. De este modo, las interacciones que predominan y determinar la estructura de estos dominios de surfactante son aquéllas que involucran contribuciones cabeza-cabeza y cabeza-sustrato. La presencia de estos “parches” superficiales, a su vez, también modifican la estructura local del sustrato acuoso en contacto cercano con las cabezas de los surfactantes. Las características de estas modificaciones locales son dictadas principalmente por el diferente grado de



penetración de las cabezas de los surfactantes catiónico y aniónico dentro de la fase acuosa. Expresado en términos de las posiciones de equilibrio de las cabezas, los detergentes DTA están localizados aproximadamente  $1 \text{ \AA}$  más profundo dentro del sustrato que los DS.

### 6.1.2. Régimen de Monocapa Completa

A altos cubrimientos superficiales, el escenario previo cambia a nivel cualitativo:

- Los efectos del empaquetamiento conducen a perfiles de densidad más uniformes, tanto para los surfactantes como para los dominios acuosos. A primera vista, la estructura de la mezcla de surfactantes no difiere sustancialmente de lo que uno observa en monocapas saturadas iónicas más convencionales. Las interacciones cola-cola se vuelven mucho más dominantes y los “tilts” observados son próximos a  $\theta_{tl} \sim 45^\circ$ .
- Similarmente al comportamiento observado a bajos cubrimientos superficiales, el DS y el DTA exhiben diferencias en sus correspondientes localizaciones con respecto a la superficie divisoria de Gibbs de la interfaz, aunque los efectos del empaquetamiento restringen el grado de penetración global de ambas cabezas, las cuáles yacen más externamente con respecto a la fase acuosa. Como consecuencia directa, la magnitud de la rugosidad inducida en el sustrato acuoso subyacente aparece algo más moderada.
- Un análisis basado en la división en teselas del sustrato revela la presencia de dominios locales en toda la extensión del plano de la interfaz, asociados con las ubicaciones de las cabezas de los surfactantes; más aún, las magnitudes de la densidad local y de las fluctuaciones en la polarización en los dominios de DS lucen incrementadas respecto a los de DTA. Este incremento sería la consecuencia directa de la localización más externa de las cabezas de DS con respecto al plano de la interfaz. Por tanto, mientras la densidad local del sustrato se vuelve menor, las moléculas de agua en contacto próximo con las cabezas de DS responderían más “libremente” a los campos Coulómbicos externos que aquellas localizadas en capas más profundas del sustrato.
- Finalmente, y desde una perspectiva dinámica, hemos calculado estimaciones para los coeficientes de difusión de las moléculas de agua adyacentes a la interfaz. A cubrimientos cercanos a la monocapa saturada, y a medida que nos movemos desde el “bulk” hacia la región interfacial, parece haber una reducción global en la difusión a lo largo de direcciones paralelas al plano de la interfaz en un factor del orden de  $\sim 4 - 6$ . Este retardo en la difusión podría atribuirse al comportamiento dinámico bien conocido del agua “atrapada” en la vecindad de moléculas biológicas complejas, aunque nuestras estimaciones para  $D_{||}$  aún no resultan comparables al comportamiento difusivo de los surfactantes (el cuál resultaría entre dos y tres órdenes de magnitud más lento). Tendencias similares fueron observadas también en los modos rotacionales de las moléculas de agua ubicadas en contacto próximo con los surfactantes.

Hay aún muchas cuestiones abiertas que requerirán investigación adicional para obtener una comprensión exhaustiva de la naturaleza de las monocapas catiónicas adsorbidas. (i) Como mencionamos antes, sería importante corroborar hasta qué punto las estructuras bidimensionales de los surfactantes podrían ser modificadas si uno agranda los sistemas simulados. El análisis de sistemas mayores también confirmaría las características de los equilibrios de fase invocados para racionalizar resultados de espectroscopía no lineal [75].

## 6.2. Líquidos iónicos como Surfactantes en la Interfaz Agua/Aire

### 6.2.1. Estructura de la Interfaz

- Se observaron interfaces muy rugosas para ambos tipos de sistema, siendo más anchas en el caso de los sistemas de tipo  $\mathcal{A}$ . El origen de este efecto puede buscarse en la mayor densidad superficial de estos sistemas, que exhiben cierto grado de agregación y, en lo que a nuestra simulación se refiere no habrían alcanzado su empaquetamiento máximo. Incidentalmente, notemos la bondad del Hamiltoniano no polarizable para describir la interfaz acuosa (SPC/E), puesta de manifiesto por la poca variación en los parámetros que describen los perfiles de decaimiento de la densidad local respecto del caso polarizable (RPOL).
- Respecto de las distribuciones de los iones en las interfaces, señalemos la mayor propensión a ocupar posiciones más externas exhibida por los iones yoduro (sistemas  $\mathcal{B}$ ), a pesar de que el campo eléctrico creado por las cabezas catiónicas en este caso es claramente menor que en sistemas de tipo  $\mathcal{A}$ , casi con el doble de densidad superficial. Esto fue observado experimental y computacionalmente con anterioridad y es explicable por el mayor tamaño y polarizabilidad del  $\text{I}^-$  respecto del  $\text{Cl}^-$ . Esta mayor actividad superficial en sistemas  $\mathcal{A}$  explica la posición más interna de las cabezas catiónicas respecto de los sistemas  $\mathcal{B}$ .
- La estructura de los surfactantes, en cuanto a lo que se refiere a las inclinaciones global y de los grupos imidazólicos y la distancia cabeza–cola, no parecen mostrar variaciones importantes al movernos entre sistemas y hamiltonianos distintos. En particular, para el primer caso, las distribuciones con media cercana a 0 y muy anchas para  $\cos \theta_{\text{Im}}$ , sugiere un paisaje en el que el plano imidazólico de los surfactantes es “bañado” por uno o ambos lados por un sustrato acuoso altamente irregular.
- En el caso de las correlaciones orientacionales en el sustrato acuoso y el campo eléctrico total a través de la interfaz y su relación con la densidad de carga libre en ambos sistemas, observamos una clara diferencia de comportamiento entre los sistemas  $\mathcal{A}$ , cuya densidad de carga presenta claramente tres regiones versus las dos para sistemas  $\mathcal{B}$ . En ambos casos pudo explicarse cualitativamente la apariencia del perfil del campo eléctrico total, a partir de argumentos electrostáticos básicos aplicados a la densidad de carga

libre. Adicionalmente se observó una proporcionalidad en la respuesta orientacional del agua interfacial y dicho campo eléctrico. La inclusión de la polarización en la descripción mostró respuestas orientacionales menores, dada la aparición de nuevos canales de respuesta eléctrica del sustrato, no asociados con el cambio en la orientación del mismo (polarización geométrica).

### 6.2.2. Correlaciones Espaciales que involucran a los surfactantes

- Las correlaciones espaciales tridimensionales entre los iones y los sitios en las moléculas de agua mostraron capas de solvatación incompletas en ambos sistemas, a consecuencia de la mayoritaria solvatación interfacial de los iones respecto de localizaciones más internas. Este efecto es mayor en el caso de sistemas de tipo  $\mathcal{B}$ , dada la ubicación más externa de los iones  $I^-$ . El empleo de hamiltonianos polarizables muestra, más notoriamente en sistemas de tipo  $\mathcal{A}$ , un descenso en los números de coordinación de los iones, especialmente en la primera capa de solvatación. Este hecho está en acuerdo con resultados de trabajos de simulación previos. No obstante, debe señalarse que la posición más externa de los iones en este caso (modelos polarizables), conduciría a una tendencia similar para los números de vecinos.
- Las correlaciones espaciales bidimensionales interiónicas revelaron la existencia de dos tipos distintos de coordinación entre los anillos imidazólicos de las cabezas: una consistente en un “apilamiento” de grupos con sus planos paralelos en contacto próximo; y otra “indirecta”, mediada por los contraiones. Este comportamiento pudo observarse también en correlaciones espaciales tridimensionales en un trabajo publicado recientemente.



---

## APÉNDICE A

### 7.1. Una Propiedad útil de la Función Delta de Dirac

En toda esta tesis, sobre todo en los capítulos correspondientes a los resultados se expresan densidades de probabilidad, y densidades numéricas en términos de sumas de funciones  $\delta$ .

Quizás su propiedad más importante sea la denominada de “muestreo integral”:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x') \delta(x - x') dx' = f(x). \quad (7.1)$$

A partir de ésta, si consideramos una densidad de probabilidad para múltiples partículas indistinguibles en una dimensión  $P(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , cabe preguntarse cómo calcular la densidad de probabilidad  $p(x)$  de que una partícula cualquiera se encuentre en un entorno de  $x$ . Esto se realizaría del siguiente modo:

$$p(x) = p_1(x) + p_2(x) + \dots = \sum_{i=1}^n p_i(x) = np_1(x) = \dots = np_n(x) \quad (7.2)$$

donde

$$p_i(x) = \int P(x_1, \dots, x_{i-1}, x, x_{i+1}, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_n$$

y obviamente, hemos aprovechado la indistinguibilidad de las partículas. Notemos que  $p(x)$  no está normalizada, o sea no es la probabilidad que buscamos. Pero sigamos...

Entonces, la  $\delta$  de Dirac es muy útil para escribir las expresiones anteriores de una manera

más compacta y elegante:

$$p_i(x) = \int P(x_1, \dots, x_n) \delta(x - x_i) dx_1 \dots dx_n = \langle \delta(x - x_i) \rangle \quad (7.3)$$

de la cual resulta:

$$p(x) = \sum_{i=1}^n \langle \delta(x - x_i) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n \delta(x - x_i) \right\rangle \quad (7.4)$$

Notemos que  $p(x)$  es, en realidad, la densidad numérica  $\rho(x)$  del sistema y  $\frac{p(x)}{n}$  es la densidad de probabilidad para la posición de una partícula, o sea lo que buscábamos.

---

## REFERENCIAS

- [1] Benjamin, I. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 233. Benjamin, I. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1449. Benjamin, I. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 407.
- [2] Ver, por ejemplo, *Mixed Surfactant Systems*, editado por Ogino, K. y Mashajido ; A. Marcel Dekker: New York, 1993. *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*, editado por Scamerhorn, J. F.; A.C.S.: Washington, D.C., 1986
- [3] Jokela, P.; Jönsson, B.; Sadaghiani, A. S.; Khan., A. *Langmuir* **1991** , *7*, 889 Khan, A.; Marques, E. en *Specialists Surfactants* Editado por Robb, I. D.; Chapman & Hall: London, 1997
- [4] See, Kaler, E. U.; Herrington, K. L.; Miller, D. D.; Zasadzinski, J. A. N. In *Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution*; Chen, S. H., Huang, J. S., Tartaglia, P., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1992; pp 571-577.
- [5] Kaler, E. W.; Murthy, A. K.; Rodriguez, B.; Zasadzinski, J. A. N. *Science* **1989**, *245*, 1371,
- [6] Kaler, E. W.; Herrington, K. L.; Murthy, A. K.; Zasadzinski, J. A. N. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6698. Herrington, K. L.; Kaler, E. W.; Miller, D. D.; Zasadzinski, J. A.; Chiruvolu, S. J. *Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13792.
- [7] Zemb, T.; Dubois, M.; Demé, B.; Gulik-Kryzwicki, T. *Science*, **1999**, it 283, 816. Dubois, M.; Dermé, B.; Gulik-Kryzwicki, T.; Dedieu, J. -C.; Vautrin, C.; Désert , S.; Perez, E.; Zemb., T. *Nature*, **2001**, *411*, 672.
- [8] Matsuki, H.; Aratono, M.; Kaneshina, S.; Motomura., K. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *191*, 120. Huang, J. B.; Zhao., G. X. *J. Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 156.
- [9] Rodakiewicz-Novak. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *85*, 586.

- [10] Varga, I.; Keszthelyi, T.; Mészáros, R.; Hakkel, O.; Gilányi., T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 872.
- [11] Gilányi, T.; Mészáros, R.; Varga., I. *Langmuir* **2000**, *16*, 3200.
- [12] Viseu, M. I.; Goncalvez da Silva, A.; Costa, S. M. B. *Langmuir* **2001**, *17*, 1529.
- [13] Wang, Y.; Pereira, C. E.; Marques, E. F.; Brito, R. O.; Ferreira, E. S.; Silva, F. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 2031.
- [14] Dominguez, H. J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5915.
- [15] Dominguez, H. J. *Colloid Int. Sci.* **2004**, *274*, 665.
- [16] Dominguez H.; Rivera, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 7257.
- [17] Freemantle, M. *Chem. Eng. News*. **1998**, *76*, 32.
- [18] Walden, P. *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, it 405.
- [19] Pretti, C.; Chiappe, C.; Pieraccini, D. et. al. *Green Chem.* **2006**, *8*, 238.
- [20] Lynden-Bell, R. M. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 2625. Lynden-Bell, R.M.; Kohanoff, J. et. al. *Faraday Discuss.* **2005**, *129*, 57. Lynden-Bell, R. M.; Del Pópolo, M. et. al. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1138.
- [21] Wang, Y.; Jiang, W.; Yan T.; Voth, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1193.
- [22] Bowers, J; Butts, C. P.; Martin, P. J.; Vergara-Gutierrez, M. C.; Heenan, R. K. *Langmuir* **2004**, *20*, 2191.
- [23] Sung, J.; Jeon, Y. et. al. *Chem. Phys Lett.* **2005**, *406*, 495.
- [24] Jungwirth, P.; Tobias, D. J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 10468.
- [25] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloe, F. *Quantum Mechanics*. Wiley, New York, NY, 1977.
- [26] Goldstein, H. *Classical Mechanics*, 2nd. ed., Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1980.
- [27] Landau, L. D.; Lifshitz, E. M. *Mechanics*, Pergamon, Oxford, 1960.
- [28] McQuarrie, D.A., *Statistical Mechanics*, Harper Collins, 1976.
- [29] Chandler, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford, 1987.
- [30] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*, 3rd ed., Wiley, New York, 1999.
- [31] Allen M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids* . Clarendon, Oxford, 1987.



- [32] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, New York, 1996.
- [33] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1087.
- [34] Alder, B. J; Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 1208.
- [35] Verlet, L. *Phys. Rev.* **1967**, 159, 98.
- [36] Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H. & Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, 67, 637-649.
- [37] Martyna, G. J.; Tuckerman, M. E.; Tobias, D. J. & Klein, M. L. *Mol. Phys.*, **1996**, 87(5),1117-1157.
- [38] Ryckaert, J-P; Ciccotti G, Berendsen HJC *Journal of Computational Physics* **1977**, 23, 327
- [39] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Von Gunsteren, W. F.; Hermans, J. *Intermolecular Forces*. Reidel: Dordrecht, 1981.
- [40] Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 6269
- [41] Dang, L. X. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2659.
- [42] de Leeuw, S. W.; Perram, J. W.; Smith, E. R. *Proc. R. Soc. London A* **1980**, 373, 27. de Leeuw, S. W.; Perram, J. W.; Smith, E. R. *Proc. R. Soc. London A* **1980**, 373, 56. de Leeuw, S. W.; Perram, J. W.; Smith, E. R. *Proc. R. Soc. London A* **1980**, 388, 177.
- [43] Yeh, I.-C.; Berkowitz, M. L. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 3155.  
**1996**, 12, 2706.
- [44] Gilányi, T.; Mészáros, R.; Varga, I. *Langmuir* **2000**, 16, 3200.
- [45] Berendsen, H. J. C.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. *Comp. Phys. Comm.* **1995**, 91,43. Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. *J. Mol. Mod.* **2001**, 7, 306. Schuettelkope, A. W.; van Aalten, D. M. F. *Acta Crystallographica* **2004**, D60, 1355.
- [46] Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Comp. Chem.* **1984**, 5, 129. Besler, B. H.; Merz, Jr., K. M.; Kollman, P. A. *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 431.
- [47] AMSOL 5.4.1, G. D. Hopkins AMPAC 5.0, Semichem. Inc., 7128 Summit, Shawnee, KS 66216. Oxford University Press: New York, 1986.
- [48] Rowlinson, J. S.; Widom, B. *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon, Oxford, 1982.
- [49] Eastoe, J.; Dalton, J.; Rogueda, J.; Sharpe, D.; Dong, J.; Webster, J. R. P. *Langmuir* **1996**, 12, 2706.

- [50] Dragcević, D.; Bujan, M.; Grhek, Ž.; Filipović-Vicenković, N. *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 967.
- [51] Torrie, G.; Valleau, J. P. *J. Comp. Phys.* **1977**, *23*, 187.
- [52] Carter, E. A.; Ciccotti, G.; Hynes, J. T.; Kapral, R. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 472.
- [53] Bolhuis, P. G.; Chandler, D.; Dellago, C.; Geissler, P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *59*, 291.
- [54] Ciccotti, G.; Ferrario, M.; Hynes, J. T.; Kapral, R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7137.
- [55] Geissler, P. L.; Dellago, C.; Chandler, D. *J. Chem. Phys. B.* **1999**, *103*, 3706.
- [56] Pantano, D.; Sonoda, M.; Skaf, M. S.; Laria, D. *J. Chem. Phys. B.* **2005**, *109*, 7365.
- [57] Thomas, R. K.; Lu, J. R.; Marrocco, A.; Su, T. J.; Penfold, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *158*, 303.
- [58] Lyttle, D. J.; Lu, J. R.; Su, T. J.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *Langmuir* **1995**, *11*, 1001.
- [59] Marcus, Y. *Ion properties*. Marcel Dekker, New York (1997).
- [60] Ver por ejemplo, Friedman, H. L.; Dale, W. D. T. en *Modern Theoretical Chemistry*; Berne, B. J., Ed.; Plenum Press: New York, 1977. McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*; University Science Book: Sausalito, CA, 2000, Capítulo 15.
- [61] Benjamin, I. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3698.
- [62] Böker, J.; Schlenkrich, M.; Bopp, P.; Brickmann, J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9915. Tarek, M.; Tobias, D. J.; Klein, M. L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1393.
- [63] Taylor, R. S.; Dang, L. X.; Garrett, B. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11720.
- [64] Pandit, S. A.; Bostick, D.; Berkowitz, M. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2199.
- [65] De hecho,  $\langle \eta_i^\alpha \rangle$  escala como el cociente entre el volumen del "slab" y el volumen del sistema. En sistemas macroscópicos, este cociente es del orden de  $\mathcal{O}(N_w^{-1})$ , así que, para todo fin práctico, este valor medio puede ser aproximado por cero.
- [66] Un análisis riguroso de los procesos difusivos en interfaces muestra que los resultados de la ecuación 4.10 no son totalmente satisfactorios y deberían ser sólo tomados como estimaciones. Para una discusión general ver Liu P.; Harder, E.; Berne, B. J. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 6595.
- [67] Ver, por ejemplo, Benjamin, I. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1432. Townsend, R. M.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *91*, 2207. Lee, S. H.; Rosky, P. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3334. Chanda, J.; Bandyopadhyay, S. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 23482.

- 
- [68] Yan, T.; Burnham, J.; Del Pópolo, M. G.; Voth, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11877.
- [69] Yan, T.; Jiang, W.; Gao, X.; Xiang, B.; Voth, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1800.
- [70] Herce, D. H.; Perera, L.; Darden, T. A.; Sagui C. J. *Chem. Phys.* **2005**, *122*, 24513.
- [71] Mucha, M.; Frigato, T.; Levering, L. M.; Allen, H. C.; Tobias, D. J.; Dang, L. X.; Jungwirth, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7617.
- [72] Petersen, P. B.; Saykally R, J.; Mucha, M.; Jungwirth, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10915.
- [73] Karim, O. A. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 560.
- [74] Jiang, W.; Wang, Y.; Voth, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4812.
- [75] Varga, I.; Keszthelyi, T.; Mészáros, R.; Hakkel, O.; Gilányi, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 872.



---

## PUBLICACIONES

Este trabajo de tesis dió lugar a los siguientes artículos:

- Rodriguez, Javier; Clavero, Esteban y Laria, Daniel  
“Computer Simulations of Catanionic Surfactants Adsorbed at Air/Water Interfaces”  
*Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 24427.
  
- Clavero, Esteban; Rodriguez, Javier y Laria, Daniel  
“Computer Simulations of Catanionic Surfactants Adsorbed at Air/Water Interfaces II.  
Full Coverage”  
*Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 124704.
  
- Clavero, Esteban y Rodriguez, Javier.  
“Computer Simulations of Ionic Liquids Adsorbed at Air/Water Interfaces”  
Manuscrito en preparación.



---

## AGRADECIMIENTOS

Aquí van una serie agradecimientos hacia personas e instituciones sin las cuales este trabajo no hubiera podido concretarse:

A Daniel, por haber confiado en mí, por “tirarme” un salvavidas científico (cuyo resultado final es esta tesis) cuando estaba a punto de naufragar, y sobre todo, por bancarse con su mejor carácter mi inconformismo, acidez y sarcasmo casi permanentes.

A Javier, por la buena onda, la ayuda y guía en el trabajo en común y el jazz.

Al resto del grupo: Mariano, Diego, Dolores y Matías. Dentro de este grupo debe destacarse a Mariano, con quien compartí oficina al comenzar y Diego, con quien además, compartimos una debilidad casi enfermiza por GNU/Linux, el Hardware y las Redes.

A CONICET por el soporte financiero.

A INQUIMAE-DQIAQF-UBA por el lugar de trabajo.

A Darío, mi consejero de estudios, por el trato cordial y sus enseñanzas sobre estructura electrónica.

A Germán, por los cafés y las charlas.

A la gente de la UAQ-CAC-CNEA, por la buena onda, las comidas, cafés, etc.

A mis tíos Ana y Norberto, quienes además del afecto, los innumerables viajes, paseos y regalos hechos a lo largo de mi infancia, me regalaron mi primer 486DX4 allá por 1997.

A Pablo, quien por la misma época me sugirió que aprendiera a programar en lenguaje C leyendo el libro de K&R.

A mis abuelos, que ya no están.

A mis viejos y mi hermano, por el cariño y apoyo incondicionales.

A Myrian (mi esposa) y Marcos (mi hijo), por alegrar mi vida cada día.

A todo aquel que haya leído algo de esta tesis, aunque sea estas últimas dos páginas.