

Tesis Doctoral

Modelado computacional del comportamiento molecular en interfaces y entornos nanoestructurados

de la Llave, Ezequiel Pablo

2012

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

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

Cita tipo APA:

de la Llave, Ezequiel Pablo. (2012). Modelado computacional del comportamiento molecular en interfaces y entornos nanoestructurados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

de la Llave, Ezequiel Pablo. "Modelado computacional del comportamiento molecular en interfaces y entornos nanoestructurados". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2012.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



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

Modelado computacional del comportamiento molecular en interfases y entornos nanoestructurados

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área
Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Ezequiel Pablo de la Llave

Director de tesis:
Dr. Damián A. Scherlis

Consejero de estudios:
Dr. Galo Soler Illia

Buenos Aires, 2012

Resumen

Esta tesis considera la interacción de moléculas en interfases y entornos confinados, utilizando herramientas de simulación molecular en varias escalas. Se abordan dos temáticas de gran interés en el área de la fisico-química de materiales, tanto por su valor fundamental en el contexto de los fenómenos en la nanoescala, como por las implicancias tecnológicas que tienen asociadas. Primeramente se investiga la interacción de diversas moléculas sobre la superficie de Au(111). Este estudio abarca sistemas aromáticos y alifáticos capaces de formar monocapas auto-ensambladas (SAMs), y se extiende a porfirinas de cobalto, como prototipo de complejo molécula-superficie con propiedades promisorias como sensor de ligandos pequeños. En particular se analizan similitudes y diferencias en distintos adsorbatos en los cuales el enlace químico con la superficie se produce a través de átomos de C, S o Se. Se emplea la teoría del funcional de la densidad (DFT) para indagar acerca de la geometría y la estabilidad de la unión, las densidades de estados electrónicos (DOS) total y proyectada, el espín total, la polarización del enlace, y la transferencia de carga entre la molécula y la superficie. La segunda línea de trabajo explora el comportamiento del agua en entornos confinados, en particular en poros de diámetro nanométrico característicos de materiales meso y nanoestructurados. Frente al desafío de obtener una descripción cabal de estos sistemas, se utilizan herramientas computacionales que van desde la simulación desde primeros principios hasta la mecánica molecular clásica con campos de fuerza atomísticos y de grano grueso (*coarse-grained*). Así es posible describir, desde una perspectiva molecular, la estructura del agua, el proceso de llenado de los nanoporos y los fenómenos de histéresis y condensación capilar durante la adsorción. Se discute acerca de la incidencia del radio del poro y la filicidad de las paredes del mismo sobre estos fenómenos. También se brinda una descripción microscópica de la estructura del hielo y de los equilibrios sólido-líquido y líquido-gas en estos entornos altamente confinados.

Palabras claves: SAMs, Au(111), transferencia de carga, nanoporos, agua confinada, condensación capilar

Abstract

This thesis considers the interaction of molecules with interfaces and confined environments, using molecular simulation tools at different scales. Two major topics are addressed, of great relevance in the area of physical-chemistry of materials, both because of their fundamental value in the context of nanoscale phenomena, as well as for the technological implications associated with them. Firstly, we investigate the interaction of various molecules on the Au(111) surface. This study encompasses aromatic and aliphatic molecules able to form self assembled monolayers (SAMs), and is extended to cobalt porphyrins, as a prototype of a molecule-surface complex with promising properties for small ligand sensing. In particular, we analyze similarities and differences in different adsorbates in which the chemical bond with the surface is established through C, S or Se atoms. Density functional theory (DFT) is employed to inquire about the geometry and the stability of the interactions, the total and projected densities of electronic states (DOS and PDOS), the total spin, the polarization of the bond, and the charge transfer between the molecule and the surface. The second line of this work explores the behavior of water in confined environments, in particular in pores of nanometric diameters characteristic of meso and nanostructured materials. To face the challenge involved in a full description of these systems, computational tools are used ranging from first principles simulations to classical molecular dynamics with atomistic and coarse-grained forces fields. Thus it is possible to describe, from a molecular perspective, the structure of confined water, the filling process of the nanopore and the phenomena of hysteresis and capillary condensation during adsorption. We discuss about the incidence of the radius of the pore and the philicity of the interfaces on these phenomena. We also provide a microscopic description of the structure of ice, and of the solid-liquid and liquid-vapor equilibria on these highly confined environments.

Keywords: SAMs, Au(111), charge transfer, nanopores, confined water, capillary condensation.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| Resumen | III |
| Abstract | V |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Simulación en química de materiales | 1 |
| 1.1.1. Alcances y limitaciones | 1 |
| 1.2. Tópicos explorados en esta tesis | 3 |
| 1.3. Motivaciones personales | 4 |
| Referencias | 6 |
| 2. Metodología | 7 |
| 2.1. Métodos basados en la mecánica cuántica | 7 |
| 2.1.1. Fundamentos | 7 |
| 2.1.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT) | 9 |
| 2.1.3. DFT en sistemas extendidos | 11 |
| 2.1.4. DFT en la interfaz sólido-líquido | 16 |
| 2.2. Métodos basados en la mecánica clásica | 18 |
| 2.2.1. Campos de fuerza | 19 |
| 2.2.2. Dinámica Molecular | 23 |
| Referencias | 25 |
| Integración de Moléculas con Superficies de Oro | 29 |
| 3. El rol del átomo de unión | 29 |
| 3.1. Antecedentes y motivaciones | 29 |
| 3.2. Detalles metodológicos | 32 |
| 3.3. Estructura y energía de unión | 33 |
| 3.4. Densidad de estados | 39 |
| 3.5. Polarización del enlace y transferencia de carga | 44 |
| 3.6. Conclusiones | 46 |
| Referencias | 50 |
| 4. Interacciones con modulación reversible: porfirinas de cobalto | 51 |
| 4.1. Antecedentes y motivaciones | 51 |
| 4.2. Detalles metodológicos | 52 |

| | |
|--|----|
| 4.3. Estados de espín: incidencia de la superficie | 52 |
| 4.4. Rol del NO en la energía y la geometría de unión | 55 |
| 4.5. Transferencia de carga entre la porfirina y la superficie | 56 |
| 4.6. Conclusiones | 57 |
| Referencias | 59 |

Físico Química del Agua bajo Confinamiento **63**

| | |
|---|------------|
| 5. Estructura del agua en nanoporos de TiO₂ | 63 |
| 5.1. Antecedentes y motivaciones | 63 |
| 5.2. Adsorción y reactividad del agua sobre superficies de TiO ₂ | 65 |
| 5.2.1. Sistemas modelados | 66 |
| 5.2.2. Detalles de la simulación | 67 |
| 5.2.3. Adsorción sobre TiO ₂ | 68 |
| 5.3. Agua confinada en nanoporos de TiO ₂ | 71 |
| 5.3.1. Modelado del poro | 71 |
| 5.3.2. Detalles de la simulación | 72 |
| 5.3.3. Estructura del agua en los nanoporos | 73 |
| 5.4. Conclusiones | 77 |
| Referencias | 81 |
| 6. Mecanismos de llenado y equilibrio líquido-vapor bajo confinamiento | 83 |
| 6.1. Antecedentes y motivaciones | 83 |
| 6.2. Detalles de la simulación | 86 |
| 6.2.1. Modelado del poro | 86 |
| 6.2.2. Protocolo de simulación | 87 |
| 6.3. Mecanismos de llenado | 88 |
| 6.4. El fenómeno de histéresis | 95 |
| 6.5. Conclusiones | 100 |
| Referencias | 103 |
| 7. Equilibrio sólido-líquido bajo confinamiento | 105 |
| 7.1. Antecedentes y motivaciones | 105 |
| 7.2. Detalles de la simulación | 108 |
| 7.2.1. Modelado del poro | 108 |
| 7.2.2. Protocolo de simulación | 108 |
| 7.2.3. Determinación de parámetros termodinámicos | 109 |
| 7.2.4. Clasificación estructural del hielo | 109 |
| 7.3. Cristalización bajo confinamiento | 112 |
| 7.4. Estructura del hielo bajo confinamiento | 115 |
| 7.5. Fusión bajo confinamiento | 118 |
| 7.6. Conclusiones | 119 |
| Referencias | 122 |

| | |
|---|------------|
| Conclusiones | 125 |
| 8. Conclusiones generales y perspectivas | 125 |
| Publicaciones | 129 |
| Agradecimientos | 131 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 1.1. Representación gráfica de los alcances y limitaciones para las distintas técnicas de simulación computacional aplicadas en esta tesis. Eje x : número de átomos en el sistema, eje y : tiempo simulado. En el caso de los métodos clásicos atomísticos y <i>coarse-grained</i> , se ilustran las ventanas de aplicación habituales. | 2 |
| 2.1. Cavidad en la que se encuentra el soluto rodeada por el medio dieléctrico . | 17 |
| 3.1. Sitios de alta simetría en la cara (111) del Au. Amarillo: átomos de oro de la primera capa. Gris: átomos de oro de la segunda capa | 33 |
| 3.2. Perfil de energía potencial para la interacción de C_6H_5S (en negro), C_6H_5Se (en rojo) y C_6H_5 (en azul) con la superficie de Au(111) a lo largo de las posiciones de alta simetría mostradas en la figura 3.1 | 35 |
| 3.3. Estructuras optimizadas de los adsorbatos sobre Au(111). (a) arilo, (b) feniltiol, (c) fenilselenol, (d) etilo, (e) metiltiol y (f) metilselenol. | 37 |
| 3.4. Panel izquierdo: Superficie de energía potencial para la interacción del C_6H_5 con Au(111) superpuesta con la primera capa del sustrato. Las energías de unión varían de 31.8 kcal/mol en el mínimo (sitio top) a 22.9 en el máximo (sitio fcc). Panel Derecho: Diagrama de contorno de la superficie de energía potencial para la interacción del C_6H_5 con Au(111). Las líneas punteadas indican los dos caminos de mínima energía para la migración del adsorbato entre sitios top vecinos. En ambos casos las barreras de energía son cercanas a las 6 kcal/mol. | 38 |
| 3.5. Densidad de estados total para la superficie de oro limpia y funcionalizada con el radical C_6H_5 . La línea vertical marca la energía de Fermi para el sistema con la molécula adsorbida. | 39 |
| 3.6. Densidad de estados proyectada sobre los orbitales p de los átomos unidos a la superficie (C, S o Se) para el arilo (panel izquierdo), el feniltiol (panel central) y el fenilselenol (panel derecho) adsorbidos sobre Au(111). Los paneles superiores corresponden a las moléculas desplazadas aproximadamente 4 Å respecto a la superficie, de forma que las interacciones adsorbato-superficie se vuelven despreciables. Los paneles inferiores muestran la PDOS obtenida con las moléculas adsorbidas en sus posiciones optimizadas. | 40 |

| | |
|---|----|
| 3.7. Densidad de estados proyectada sobre los orbitales p del átomo de unión para el CH_3CH_2 con la superficie de Au(111). Las líneas punteadas corresponden a la molécula aproximadamente a 4 Å de la superficie, de manera de estar desacoplada electrónicamente de la misma. | 41 |
| 3.8. Densidad de estados proyectada sobre los orbitales p del átomo de S (izquierda) y Se (derecha) para la unión del CH_3S y CH_3Se respectivamente. En azul se observa la PDOS para la geometría optimizada y en negro para la molécula desacoplada electrónicamente de la superficie. En ambos casos se presentan en rojo y naranja las PDOS de los orbitales d de los átomos de oro directamente unidos a los adsorbatos. En ambos paneles las líneas punteadas marcan el nivel de Fermi del sistema relajado. | 42 |
| 3.9. Densidad de estados proyectada sobre las componentes paralela y perpendicular (con respecto al plano de la superficie) de los orbitales p del átomo C unido a la superficie para el caso de la interacción del radical arilo con el Au(111). Los paneles superior e inferior permiten la comparación entre el sistema electrónicamente desacoplado y acoplado respectivamente. En línea llena se muestran los orbitales perpendiculares, los cuales están significativamente más hibridizados que las componentes paralelas representadas con líneas discontinuas. | 43 |
| 4.1. Densidad de espín (lóbulos rojos y azules), superpuesta sobre la geometría de la porfirina adsorbida sobre Au(111). Panel izquierdo: estado doblete, panel derecho: estado cuadruplete. En ambos casos se representan las superficies de isodensidad correspondientes a $\pm 0.0005 e$ | 54 |
| 4.2. Magnetización total (e) integrada en el plano x, y para cada valor de z , que es la dirección perpendicular a la superficie. En negro y rojo se presentan los resultados correspondientes al doblete y al cuadruplete respectivamente. Las líneas discontinuas, referenciadas en las abscisas a la derecha, representan la densidad de espín integrada en z . La línea punteada vertical (en azul) marca la posición en z del átomo de cobalto | 54 |
| 4.3. Estructuras optimizadas de CoII(P) y CoII(P)NO sobre la superficie de Au(111). En cada caso se presenta la distancia promedio desde la primera capa superficial al anillo porfirínico. | 56 |
| 5.1. Geometría de la cara (110) del rutilo (izquierda) y de la cara (101) de la anatasa (derecha). En rojo se presentan los átomos de oxígeno y en azul los de titanio. | 66 |
| 5.2. Geometría tipo escalón en la cara (110) del rutilo (izquierda) y en la cara (101) de anatasa (derecha) En rojo se presentan los átomos de oxígeno y en azul los de titanio. | 67 |
| 5.3. Representación del contorno de isodensidad de la constante dieléctrica para una superficie de anatasa (101) con una molécula de agua adsorbida sobre ella. Se puede apreciar como la permitividad va desde un valor de 1.0 en el seno del sólido, hasta un valor de 79.0 lejos de la superficie, propio del agua líquida. | 68 |

| | |
|--|----|
| 5.4. Adsorción del agua sobre los sitios de Ti penta-coordinados expuestos en la geometría de tipo escalón, para la cara (110) del rutilo. En rojo se presentan los átomos de oxígeno, en azul los de titanio y en celeste los hidrógenos. La nomenclatura se explica en el texto. | 69 |
| 5.5. Corte del poro de 14 Å construido a partir de la geometría del rutilo bulk. En rojo se presentan los átomos de oxígeno y en azul los de titanio. | 72 |
| 5.6. Imágenes representativas del poro de 14 Å bajo distintas condiciones de llenado. Panel superior: para cada porcentaje de llenado se muestra a la izquierda una transparencia del poro contenido al agua, y a la derecha solo el agua dentro del mismo. Panel inferior: vista frontal. En todos los casos se presenta en gris la estructura del poro, en blanco los hidrógenos y en rojo los oxígenos pertenecientes a las moléculas de agua. | 73 |
| 5.7. Perfil de densidad radial para el poro de 14 Å en diferentes condiciones de llenado. Se grafica la densidad del agua en función de la distancia al centro del poro. | 74 |
| 5.8. Perfiles de densidad superficial a lo largo del eje principal para el poro de 14 Å en diferentes condiciones de llenado. | 74 |
| 5.9. Perfil de densidad radial para el poro de 26 Å en condiciones de llenado previas a que se observe la condensación capilar. Para cada porcentaje de llenado se grafica la densidad del agua en función de la distancia al centro del poro. | 76 |
| 5.10. Perfil de densidad radial para un poro de 26 Å en la región correspondiente a la fase condensada o tapón (rojo), y fuera de esta (azul). En cada caso se grafica la densidad del agua en función de la distancia al centro del poro. . . | 76 |
| 5.11. Imágenes representativas del poro de 26 Å con y sin coexistencia de fases (panel inferior y panel superior, respectivamente). En el panel inferior se redondea en rojo la zona de alta densidad (tapón). A la izquierda de cada figura se muestra una perspectiva frontal. | 77 |
| 6.1. Fotos del agua dentro del poro de 15 Å obtenidas de simulaciones de dinámica molecular. Cada columna corresponde a un porcentaje de llenado distinto (denotado en la parte superior). El panel superior presenta una vista frontal alineada con el eje del poro, mientras que el inferior muestra una vista lateral en la que se ha omitido el hemisferio delantero del poro de forma tal de permitir la visualización del agua en el interior. Las moléculas de agua se representan como esferas rojas, mientras que las de la pared del poro con esferas grises semitransparentes. La condensación ocurre para un 27% de llenado. | 87 |
| 6.2. Densidad superficial del agua a lo largo del eje del poro de 15 Å de diámetro. Cada curva corresponde a un porcentaje de llenado diferente. El pico que comienza a desarrollarse a partir del 27% corresponde al tapón líquido. . . | 89 |
| 6.3. Evolución temporal del número de aguas en el centro del poro de 15 Å de diámetro, para un porcentaje de llenado (27%) en el que se observa formación y desaparición de la fase condensada. | 90 |

- 6.4. Perfil de densidad del agua dentro de los poros de 30 Å (paneles izquierdos) y 40 Å (paneles derechos) de diámetro, a lo largo del eje axial, para diferentes porcentajes de llenado. Las energías de adsorción para el agua son 6.1 y 8.5 kcal/mol para los poros con paredes hidrofóbicas (paneles superiores) e hidrofílicas (paneles inferiores), respectivamente. 91
- 6.5. Imágenes representativas de poros de 40 Å hidrofóbicos (izquierda) e hidrofílicos (derecha), para porcentajes de llenado previos a los que se completa la formación del tapón. Para poder apreciar mejor este fenómeno, se muestran en rojo las moléculas de agua que se encuentran a menos de 16 Å del centro del poro, mientras que el resto se presenta en azul. En gris se exhiben las partículas que pertenecen a la pared del mismo. El panel superior ofrece una vista frontal, mientras que en el inferior la vista es lateral, excluyendo una mitad de la pared del poro de forma de apreciar mejor las moléculas de agua dentro del mismo. 92
- 6.6. Perfiles de densidad radial del agua correspondientes a las regiones de baja densidad en un poro de 40 Å de diámetro, para distintos porcentajes de llenado. Izquierda: poro hidrofóbico (energía de adsorción 6.1 kcal/mol). Derecha: poro hidrofílico (energía de adsorción 8.5 kcal/mol). El cero corresponde al centro del poro. 94
- 6.7. Densidad superficial del agua en función del porcentaje de llenado para poros hidrofóbicos (izquierda) e hidrofílicos (derecha) de diferentes diámetros. La densidad superficial se promedia excluyendo la región de la gota líquida o el tapón, cuando alguno de ellos está presente. 96
- 6.8. Densidad superficial de equilibrio (Γ_{eq}) y crítica (Γ_c) en función de la energía de adsorción. Panel superior: poro de 15 Å. Panel inferior: poro de 30 Å. Γ_c corresponde al porcentaje de llenado anterior al que produce la aparición de la fase condensada, y se calcula a partir del porcentaje de llenado utilizando la ecuación 6.1. 97
- 6.9. Diferencia entre la densidad superficial crítica y la densidad superficial de equilibrio, en función de la energía de adsorción para el agua en el poro de 40 Å. La línea vertical de puntos indica la energía de adsorción correspondiente a la interacción agua-agua: en este punto se observa la transición del régimen hidrofóbico al hidrofílico. 98
- 7.1. Densidad de probabilidad del alineamiento del orden orientacional $P_3(a)$ para I_h (línea continua negra), I_c (línea discontinua verde), hielo amorfo de baja densidad (línea discontinua-punteada roja) y agua líquida a temperatura ambiente (línea azul punteada). Esta distribución presenta picos agudos para I_h e I_c , con valores alrededor de $a = -0.11$ y $a = -1$ correspondientemente (ver texto). 110
- 7.2. Número de moléculas en el núcleo más grande de hielo en función de la temperatura, para distintas velocidades de enfriamiento. Violeta: 0.1 K ns⁻¹, negro: 0.2 K ns⁻¹, rojo: 0.5 K ns⁻¹, verde: 1 K ns⁻¹ y azul: 10 K ns⁻¹. Al finalizar las rampas de enfriamiento el porcentaje de agua que cristalizó fue: 25 % para 1 K ns⁻¹, 54 % 0.5 K ns⁻¹, 62 % 0.2 K ns⁻¹, 66 % 0.1 K ns⁻¹ . . . 112

7.3. Número de moléculas en el núcleo más grande de hielo en función del tiempo para una trayectoria de cristalización representativa a $T_c^{poro} = 195$ K. Un periodo de inducción, $0 < t < t_n = 130$ ns, es seguido por el crecimiento del hielo. El gráfico insertado amplía los primeros 100 ns del periodo de inducción permitiendo analizar el tamaño de las cristalitas que no llegan a desencadenar cristalización. 113

7.4. Cristalización progresiva a partir del comienzo de la nucleación (t_n) para una trayectoria representativa. Solo se muestran las partículas de hielo hexagonal H (verde) y cúbico C (rojo). Vale notar que el hielo crece a partir de una sola cristalita, la cual aparenta desarrollarse desde la izquierda y la derecha de la figura debido a las condiciones periódicas de la simulación. Para el núcleo crítico la dirección de apilamiento no se encuentra bien definida, pero esta se observa claramente luego de los primeros nanosegundos. 114

7.5. Estructura del hielo bajo confinamiento a la temperatura de cristalización. Los paneles A, B y C muestran el hielo cúbico (rojo) y hexagonal (verde) para tres simulaciones independientes. El panel inferior, muestra además al hielo intersticial (azul) y al agua líquida (gris) para la misma configuración que se presenta en el panel C. 117

Índice de Tablas

| | |
|--|----|
| 2.1. Parámetros para el potencial de interacción entre las aguas SPC/E. ($E_{ij} = q_i q_j / r_{ij} + \epsilon_{ij} [(\sigma_{ij} / r_{ij})^{12} - 2(\sigma_{ij} / r_{ij})^6]$). | 19 |
| 2.2. Cargas utilizadas sobre los átomos. Ot y Op hacen referencia respectivamente a oxígenos superficiales tricoordinados y en el plano (para más detalles observar figura). | 19 |
| 2.3. Parámetros utilizados en el potencial de Buckingham. Para las interacciones superficiales que no figuran en la tabla se utilizaron los mismos parámetros que para el bulk. | 20 |
| 2.4. Comparación de propiedades termodinámicas y cinéticas obtenidos con el campo de fuerzas mW y los campos de fuerza atomísticos más difundidos. Se incluyen valores experimentales. En negrita se resaltan los valores más cercanos al experimental. | 22 |
| 3.1. Energías de unión (kcal/mol) en los diferentes sitios de alta simetría de la superficie de Au(111). | 34 |
| 3.2. Parámetros estructurales para la adsorción de los distintos adsorbatos en el sitio de unión termodinámicamente más estable sobre la superficie de Au(111). X = Se, S o C dependiendo del caso. | 36 |
| 3.3. Transferencia de carga desde el Au hacia el átomo de unión para las superficies funcionalizadas. | 44 |
| 4.1. Separación de estados de espín y magnetización de la porfirina de cobalto (II) aislada y unida a la superficie. $\Delta E_{c-d} = E_c - E_d$: diferencia de energía entre los estados cuadruplete y doblete. $M.T._d$ y $M.A._d$: magnetización total y absoluta para el estado de espín más estable (doblete). | 53 |
| 4.2. Energías de unión (E.U.), distancia promedio (d) desde la primer capa superficial al anillo porfirínico, transferencia de carga (T.C.) y cambio en la función trabajo ($\Delta\Phi$) para la porfirina adsorbida sobre la superficie de Au(111), en presencia y ausencia de NO. | 55 |
| 4.3. Cargas atómicas calculadas a partir del análisis de poblaciones de Lowdin para las estructuras relajadas del Co(P) y CoII(P)NO en vacío (aislada) y sobre la superficie de Au(111) (adsorbida). | 57 |

| | |
|--|-----|
| 5.1. Energías de adsorción del agua en las distintas superficies planas estudiadas en vacío y con solvente implícito, en presencia y ausencia de una monocapa de moléculas de agua explícitas. Todas las energías se informan en kcal/mol y se dan en forma relativa al estado de adsorción molecular, el cual en todas las condiciones estudiadas resulta el más estable. | 70 |
| 5.2. Energías de adsorción (kcal/mol) de una molécula de agua en vacío para los distintos sitios superficiales presentes en los escalones de anatasa (101) y rutilo (110). Se incluyen las energías de adsorción en las superficies planas a los fines comparativos. | 71 |
| 7.1. Porcentaje de hielo cúbico, hexagonal e intersticial en los nanoporos cristalizados. 1^{ra} y $1^{ra}+2^{da}$ denotan las aguas que se encuentran dentro de un radio de 0.35 (1^{ra} capa) y 0.55 nm ($1^{ra} + 2^{da}$ capa) desde la pared del poro | 116 |

Capítulo 1

Introducción

1.1. Simulación en química de materiales

Ante el auge que ha alcanzado en años recientes la investigación en ciencia de los materiales, la simulación computacional constituye un instrumento fundamental e irremplazable, como complemento de la labor experimental, pero también como herramienta autónoma con capacidad predictiva. En el ámbito de superficies y fisicoquímica de los materiales, las contribuciones de la simulación molecular han ido de la mano de la investigación experimental y al día de hoy sería difícil discriminar entre los aportes provenientes de una u otra parte.

1.1.1. Alcances y limitaciones

Una de las primeras cuestiones que debe enfrentar el químico computacional antes de obtener información relevante acerca del sistema en estudio, es qué nivel de descripción teórica hace del mismo. De manera general, los métodos computacionales empleados a lo largo de esta tesis pueden clasificarse en dos grandes familias, los basados en la mecánica cuántica y los basados en la mecánica clásica¹. Los métodos basados en la mecánica cuántica, también conocidos como métodos de estructura electrónica, son particularmente apropiados para abordar problemas que requieran una correcta descripción de la estructura electrónica del sistema, como ser los fenómenos asociados a procesos reactivos o de transferencia de carga. Por el otro lado, cuando no es imprescindible una descripción explícita de los electrones, en particular cuando no hay ruptura ni formación de enlaces covalentes, los átomos pueden ser tratados como partículas clásicas, dando lugar a la familia de metodologías que se basan exclusivamente en la mecánica clásica.

Por supuesto, todo sistema podría ser descripto por medio de métodos de estructura electrónica, sin embargo cuando los fenómenos que se procura estudiar requieren largos

¹Estrictamente hablando, los métodos mecanocuánticos utilizados en este trabajo también se basan en la mecánica clásica, pues los núcleos se describen mediante las ecuaciones de Newton

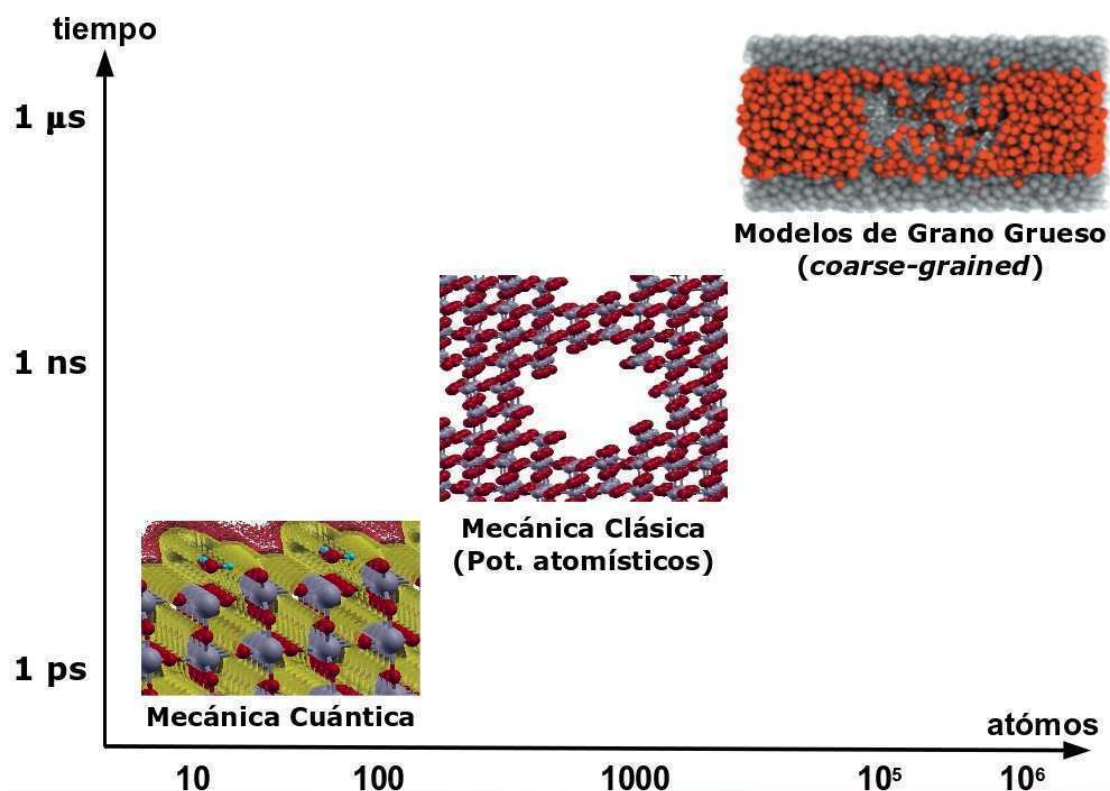


Figura 1.1. Representación gráfica de los alcances y limitaciones para las distintas técnicas de simulación computacional aplicadas en esta tesis. Eje x : número de átomos en el sistema, eje y : tiempo simulado. En el caso de los métodos clásicos atomísticos y *coarse-grained*, se ilustran las ventanas de aplicación habituales.

tiempos de simulación, o cuando se desea describir sistemas con cientos o miles de partículas, las técnicas mecanocuánticas se vuelven prohibitivas a raíz de su alto costo computacional, siendo en estos casos las simulaciones clásicas la única alternativa viable.

La figura 1.1 busca resumir estos conceptos: en el eje de abscisas se presenta el número de átomos que conforman el sistema, mientras que en el de ordenadas se muestra una escala temporal que da cuenta de los tiempos de simulación habituales para cada una de las metodologías representadas en la figura. En la esquina inferior izquierda se posicionan los métodos basados en la mecánica cuántica, los que permiten simular sistemas de decenas de átomos por tiempos en el orden de los picosegundos. Estas técnicas permiten obtener con gran exactitud información acerca de la estructura de las moléculas, procesos reactivos, sistemas regidos por fuertes acoplamientos o excitaciones electrónicas y fenómenos asociados a la transferencia de carga [1, 2]. En la literatura puede hallarse un sinnúmero de ejemplos donde el empleo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) ha contribuido a la elucidación de problemas afines a las nanociencias y la ciencia de los materiales, incluyendo la interpretación de imágenes de microscopía de efecto túnel y distintas espectroscopías

superficiales [3–10], la caracterización de vacancias y defectos y su rol en la reactividad del material [11, 12], al estudio de mecanismos de adsorción y disociación de todo tipo de especies orgánicas e inorgánicas [13, 14], y al análisis de polímeros electroactivos [15, 16], por citar sólo algunos casos.

Como marcamos anteriormente, cuando es necesario indagar acerca de fenómenos que requieren mayores tiempos de simulación, como por ejemplo fenómenos relacionados con difusión o transporte, se recurre a las técnicas de simulación clásica, las cuales permiten trabajar con sistemas de cientos de átomos simulando tiempos del orden de los nanosegundos (ver figura 1.1). Estas metodologías han sido útiles para ofrecer respuestas en problemas tan variados como el comportamiento de mezclas en sistemas confinados [17, 18], óxidos de metales de transición [19, 20], nanotubos de silicio [21], cristales líquidos [22] y monocapas auto-ensambladas [23], por considerar solo algunos ejemplos. Por último, la figura 1.1 muestra en el panel superior derecho una clase de metodologías también basada en la mecánica clásica, que permite acceder a tiempos de simulación del orden de los microsegundos, para sistemas de decenas de miles de partículas. Estos métodos, conocidos como de *grano grueso*, no solo son interesantes por la posibilidad de extender la simulación a mayores tiempos y tamaños, sino porque, al brindar una descripción molecular de fenómenos colectivos a gran escala, revelan el nivel de detalle necesario para reproducir las propiedades físicas de una sustancia, enriqueciendo la discusión que pretende ir desde lo molecular a lo macroscópico. En el capítulo 2 nos explayaremos en las particularidades de cada una de estas metodologías.

1.2. Tópicos explorados en esta tesis

Durante la tesis, presentaremos nuestros avances en la investigación de las interacciones entre moléculas y superficies metálicas y semiconductoras en el contexto de diversos problemas de relevancia en ciencia de materiales. Dicha relevancia tiene su origen tanto en el valor fundamental que subyace a la exploración de los fenómenos en la nanoescala, como en las implicancias tecnológicas que tienen asociadas. Específicamente, nuestro trabajo se ha concentrado en dos grandes áreas temáticas.

Primeramente, discutiremos resultados obtenidos por medio de la teoría del funcional de la densidad acerca de la incorporación de moléculas a superficies de oro. En particular, en el capítulo 3 ofreceremos información tanto estructural como electrónica relevante para la comprensión del fenómeno de formación de monocapas auto-ensambladas (SAMs). Este estudio recorre similitudes y diferencias en la unión de distintas moléculas a superficies de Au, en las cuales el enlace químico se produce a través de átomos de C, S o Se, buscando desentrañar las particularidades del rol del átomo de unión en diferentes propiedades

medidas experimentalmente. En esta misma línea, en el capítulo 4 indagaremos acerca de la interacción de porfirinas de cobalto con superficies de oro. Pondremos particular énfasis en el efecto de la superficie sobre las propiedades electrónicas de las moléculas, y analizaremos las modificaciones que introduce la unión de NO, el cual, según han propuesto trabajos experimentales, altera las propiedades electrónicas y estructurales de este tipo de complejos porfirínicos. En particular, parte del interés en esta clase de sistemas reside en su capacidad como sensores de NO y otros ligandos.

El segundo tópico abordado es la fisicoquímica del agua en entornos altamente confinados, desde una perspectiva molecular. En una primera etapa estudiaremos, por medio de cálculos de DFT, la adsorción de agua sobre superficies estequiométricas y defectuosas de óxido de titanio, en la interfase sólido-gas y sólido-líquido. De forma paralela, efectuaremos simulaciones de dinámica molecular utilizando campos de fuerzas atomísticos para considerar el H₂O dentro de nanoporos de TiO₂. Estos resultados, que nos permitirán inferir acerca de la estructura del agua bajo confinamiento, se presentarán en el capítulo 5. Luego, en el capítulo 6, emplearemos modelos de grano grueso para explorar el comportamiento del agua dentro de nanoporos de distintos diámetros y con distinta hidrofiliidad. De esta forma podremos caracterizar el fenómeno de histéresis y condensación capilar, y analizar la incidencia de las propiedades del poro sobre estos fenómenos. Por último, y gracias a la utilización de modelos de grano grueso, podremos analizar la estructura y termodinámica del hielo bajo confinamiento, y en particular el equilibrio sólido-líquido, hallazgos que presentaremos en el capítulo 7.

1.3. Motivaciones personales

Antes de adentrarnos en la tesis, y para concluir esta sección introductoria, me gustaría en unas breves líneas resumir aquel deseo que me movió hace ya casi cinco años a empezar este camino. Más allá de las inquietudes científicas, importantes y válidas *per se*, el principal objetivo con el que he encarado el trabajo en esta tesis ha sido el de poder formarme, de la manera más amplia y profunda posible, en el área de la simulación de materiales. Sin lugar a dudas, corría el riesgo de hacer carne el viejo dicho que reza 'quien mucho abarca, poco aprieta', sin embargo considero que el riesgo ha valido la pena, y ha dado sus frutos. Espero que las próximas páginas de este trabajo reflejen cómo la elección de las temáticas y metodologías abordadas me permitieron introducirme en la utilización de diversas técnicas de simulación –incluyendo DFT, modelos del solvente continuo, mecánica molecular atomística, y modelos de grano grueso. Esta gesta fue ampliando mi perspectiva y posibilitó familiarizarme con la utilización y pertinencia de metodologías adecuadas para enfrentar un mismo problema desde diferentes enfoques. Al menos desde mi óptica, ese

se ha transformado en el mayor valor del esfuerzo de estos últimos años reflejado en este trabajo de tesis.

Referencias

- [1] E. A. Carter, *Science* **2008**, *321*, 800.
- [2] G. J. Kroes, *Science* **2008**, *321*, 794.
- [3] U. Diebold, J. F. Anderson, K. O. Ng, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1322.
- [4] O. Gülseren, R. James, D. W. Bullet, *Surf. Sci.* **1997**, *377*, 150.
- [5] J-g. Wang, Annabella Selloni, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12149.
- [6] P. Maksymovych, D. C. Sorescu, J. T. Yates, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 146103.
- [7] M. Taillefumier, D. Cabaret, A-M. Flank, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 195107.
- [8] C. Gougoussis, M. Calandra, A. P. Seitsonen, Ch. Brouder, A. Shukla, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 045118.
- [9] C. Gougoussis, M. Calandra, A. P. Seitsonen, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 075102.
- [10] R. Schillinger, Z. Sljivancanin, B. Hammer, T. Greber, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 136102.
- [11] W. Xu, A. Selloni, S. K. Nayak, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4512.
- [12] A. Tilocca, A. Selloni, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7445.
- [13] U. Diebold, *Surface Science Reports* **2003**, *48*, 53.
- [14] P. J. Feibelman, *Science* **2002**, *295*, 99.
- [15] D. A. Scherlis, N. Marzari, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3207.
- [16] D. A. Scherlis, J.-L. Fattebert, N. Marzari, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 194902.
- [17] L. Zhang, Y. Liu and Q. Wang, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 144701.
- [18] J. Rodriguez, M. D. Elola, D. Laria, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7900.
- [19] A. V. Bandura, J. B. Kubicki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11072.
- [20] H. Teichler, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 8473.

- [21] J. Bai, X. C. Zeng, H. Tanaka, J. Y. Zeng, *PNAS* **2004**, *101*, 2664.
- [22] O. Guzmán ,E. B. Kim, S. Grollau, N. L. Abbott, J. J. De Pablo, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 2355071.
- [23] C Vericat, M E Vela, G A Benitez, J A Martin Gago, X Torrelles, R C Salvarezza, *J. Phys.:Condens. Matter* **2006**, *18*, R867.

2.1. Métodos basados en la mecánica cuántica

2.1.1. Fundamentos

Cuando el interrogante a abordar requiere una descripción detallada de la física de los electrones o de núcleos livianos como el H, es imprescindible recurrir a un acercamiento basado en la mecánica cuántica. El enunciado fundamental de esta teoría es que toda la información relevante del sistema está contenida en la función de onda (Ψ) del mismo, la cual responde a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r, t) + V(r, t) \Psi(r, t) \quad (2.1)$$

donde Ψ es la función de onda dependiente de las posiciones r y el tiempo t , m es la masa de la partícula cuántica, ∇^2 es el operador Laplaciano, \hbar es la constante de Planck reducida y $V(r, t)$ es el potencial externo. En principio, resolviendo la ecuación 2.1 uno puede derivar todas las propiedades del sistema [1, 2].

Si el potencial externo no depende del tiempo, la función de onda puede descomponerse en una parte temporal y otra espacial, o sea $\Psi(r, t) = \psi(r)\varphi(t)$. Bajo este supuesto, la ecuación 2.1 queda:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.2)$$

en donde por definición $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$ es el operador Hamiltoniano.

Habitualmente, para poder definir de forma sencilla el Hamiltoniano para un sistema que contiene electrones y núcleos, se recurre a la aproximación de *Born-Oppenheimer*. Esta estrategia se basa en considerar que la masa del protón es tres ordenes de magnitud mayor que la del electrón, con lo cual pueden desacoplarse el movimiento de los electrones del de los núcleos. Bajo esta aproximación se racionaliza que los electrones se mueven bajo un

campo generado por los núcleos quietos, adaptándose instantáneamente al movimiento de los mismos, bajo cuya suposición puede desacoplarse el movimiento de unos respecto a otros, de modo que el Hamiltoniano puede dividirse en dos contribuciones, una nuclear y otra electrónica, resultando: $\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nucl}$, en donde \hat{H}_{el} depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de las de los núcleos. Según este esquema, y sin considerar la energía cinética de los núcleos, para un grupo de N electrones bajo el campo de M núcleos, \hat{H} en unidades atómicas suele expresarse como:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

en donde el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo describe la atracción núcleo-electrón, y los dos últimos representan la repulsión entre electrones y entre núcleos, respectivamente.

Más allá de que la expresión exacta del Hamiltoniano bajo la aproximación de *Born-Oppenheimer* sea conocida, la ecuación de Schrödinger no puede resolverse analíticamente para sistemas con más de un electrón. Por esto, para trabajar sobre sistemas más complejos, es necesario realizar diversas aproximaciones. Fruto de esta necesidad han surgido diferentes métodos de estructura electrónica, los cuales, dependiendo del tipo de aproximaciones empleadas, pueden ser clasificados en dos grandes grupos:

- Métodos semiempíricos: A fin de simplificar la resolución de las ecuaciones, en estos métodos algunas de las integrales electrónicas se desprecian, y algunas otras se aproximan por medio de la incorporación de parámetros que se ajustan con datos obtenidos experimentalmente. Debido a su simplicidad, estas metodologías proveen una descripción con exactitud química para los sistemas para los que fueron parametrizados, aunque pueden fallar significativamente sobre sistemas distintos. Ofrecen la gran ventaja de poseer un bajo costo computacional en comparación a los métodos de primeros principios.
- Métodos *ab initio* o desde primeros principios:¹ Estos solamente se basan en la utilización de la mecánica cuántica, sin recurrir a ningún supuesto empírico ni a la incorporación de parámetros que busquen recuperar información experimental. Históricamente, el primer método *ab initio* que permitió calcular la energía de átomos y moléculas con precisión química fue el de Hartree-Fock (HF) [2]. Este sentó las bases para un gran número de metodologías de estructura electrónica, incluyendo la

¹Algunos autores reservan el término *ab initio* para los métodos relacionados con la aproximación de Hartree-Fock, y *de primeros principios* para denotar aquellos basados en DFT. En nuestro caso, usaremos ambos términos de forma indistinta.

teoría del funcional de la densidad (DFT) que describiremos en la próxima sección, ya que será el método de estructura electrónica que emplearemos en esta tesis.

2.1.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Tomando la idea original de Thomas-Fermi, Pierre Hohenberg y Walter Kohn [3] probaron que para un sistema de núcleos y electrones con un estado fundamental no degenerado, la energía de dicho estado, la función de onda, y todas las demás propiedades electrónicas están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica $\rho_0(x, y, z)$. En contraste con los métodos basados en la función de onda y derivados de la aproximación de Hartree-Fock, este enfoque tiene la ventaja de reducir el esfuerzo de hallar una función de $3N_e$ dimensiones (la función de onda de un sistema de N_e electrones), al de obtener una de solo tres dimensiones como la densidad electrónica. De esta forma, se dice que la energía electrónica del estado fundamental (E_0) es un funcional de la densidad y se escribe como $E_0 = E_0[\rho_0]$. Por ello DFT se caracteriza por intentar calcular las propiedades del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del mismo.

Los teoremas probados por Hohenberg y Kohn, sobre los que se sustenta esta metodología, son los siguientes [1]:

1. Existe una relación biunívoca entre el potencial externo ($v(\mathbf{r})$) y la densidad $\rho_0(\mathbf{r})$. Puesto que el Hamiltoniano del sistema queda determinado por el potencial externo, entonces el estado fundamental electrónico queda unívocamente determinado a partir de la densidad.
2. La verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional de energía $E_0[\rho]$ (Teorema variacional de Hohenberg – Kohn).

En el contexto de la formulación de Hohenberg – Kohn, la energía total se expresa de la siguiente manera:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (2.4)$$

donde $v(\mathbf{r})$ es el potencial externo, $T[\rho_0]$ es la energía cinética de los electrones y $V_{ee}[\rho_0]$ es el potencial coulombico proveniente de la repulsión electrónica.

Este desarrollo teórico no dice cómo obtener E_0 y ρ_0 a partir de $v(r)$, ya que no sabemos cómo calcular los últimos dos términos para un sistema de electrones interactuantes. Un paso clave en esta dirección fue dado en 1965 cuando Kohn y Sham [4] idearon un método para obtener ρ_0 y E_0 . En principio se trata de un método exacto, pero debido a que la forma funcional de uno de los términos que aparecen en la formulación es desconocida, en la práctica han de utilizarse aproximaciones. Kohn y Sham consideran un sistema de referencia

ficticio, llamado sistema no interactuante. En este sistema los electrones no interactúan entre sí² y experimentan todos un potencial externo $v_s(r_i)$, donde $v_s(r_i)$ es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental del sistema de referencia $\rho_s(r)$ sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacto $\rho_0(r)$ del sistema de interés. Este recurso no fue adoptado arbitrariamente, sino porque la expresión para las energías cinética y coulombica de un conjunto de electrones sin interacción cuántica se conoce exactamente.

En este marco, se define $\rho_s(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2$, donde $\varphi_i(r)$ son los orbitales unielectrónicos de Kohn y Sham en el sistema ficticio de referencia. Estos orbitales no tienen significado físico; su finalidad es la de permitir que se calcule ρ_0 , ya que como dijimos $\rho_s = \rho_0$. Bajo este formalismo la energía queda definida como:

$$E_0 = - \sum_i \int \varphi_i^*(r) \nabla^2 \varphi_i(r) dr - \sum_A \int \frac{Z_A}{|R_A - r|} \rho(r) dr + \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.5)$$

donde el primer término corresponde al valor medio de la energía cinética de los electrones no interactuantes, el segundo a las interacciones entre los núcleos y los electrones, el tercero a la interacción electrón–electrón del sistema no interactuante, y el último, conocido como el funcional de intercambio y correlación, contiene aquellas correcciones que deben incluirse en el sistema no interactuante para recuperar el sistema real. El aporte de E_{xc} se puede agrupar en cuatro contribuciones distintas:

1. la energía cinética de correlación, que es la diferencia entre el valor medio de la energía cinética del sistema real y el de referencia.
2. la energía de intercambio, que tiene que ver con los requerimientos de antisimetría para fermiones.
3. la energía de correlación coulombica que está asociada a que los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí instantáneamente.
4. una corrección de auto interacción para corregir el término coulombico en el que los electrones se describen como densidades continuas de carga negativa, con lo cual interactúan con sí mismos.

La minimización de este funcional de la energía con respecto a las φ_i , sujetas al requerimiento de ortonormalidad, nos conduce a las ecuaciones auto-consistentes de Kohn y Sham (KS). Este procedimiento es semejante al de Hartree-Fock (HF), y en particular los tres

²Estrictamente, los electrones se consideran no interactuantes a los fines de calcular la energía cinética, sin embargo, como se verá en seguida, en el sistema de referencia los electrones interactúan coulombicamente, a la manera de distribuciones continuas de carga clásica

primeros términos en el miembro derecho de la ecuación 2.5 son idénticos en ambos casos. Al igual que en HF, se plantea un Hamiltoniano unielectrónico, en este caso el operador de KS, h_i^{KS} , que depende de los orbitales unielectrónicos $\varphi_i(r)$, los cuales constituyen la solución del problema.

$$h_i^{KS} \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.6)$$

El sistema debe ser resuelto iterativamente, partiendo de un conjunto inicial aproximado de orbitales $\varphi_i(r)$ que se utilizan para obtener los correspondientes h_i^{KS} . Con ellos se obtiene un nuevo conjunto de $\varphi_i(r)$, y el procedimiento se continúa hasta auto-consistencia.

Unos párrafos más arriba anticipábamos que se ignora cómo calcular la energía de intercambio y correlación en función de una densidad electrónica genérica. La expresión de E_{xc} sólo se conoce para casos particulares, por ejemplo para un gas homogéneo de electrones, donde $\rho_0(r) = \text{constante}$. La exactitud del cálculo DFT depende de la calidad de la aproximación para capturar los efectos contenidos en E_{xc} . En nuestro trabajo utilizamos la aproximación del gradiente generalizado (GGA), una de las más populares por su exactitud química y su costo moderado si se la compara con otras como meta-GGA o funcionales híbridos [6].

Esta aproximación presenta la particularidad de expandir la energía de intercambio y correlación como función de la densidad electrónica y de su gradiente, es decir:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \xi_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr. \quad (2.7)$$

Generalmente E_{xc} se desdobra en dos contribuciones, una de intercambio y otra de correlación, las cuales se modelan separadamente. Dentro de este grupo de funcionales, el PBE [7] y el PW91 [8, 9] son ampliamente usados para simulaciones en química y materia condensada, y son los que emplearemos a lo largo de esta tesis.

2.1.3. DFT en sistemas extendidos

La metodología de Kohn-Sham se puede llevar a la práctica de formas distintas, dependiendo del sistema que se investigue. En particular, para representar sistemas que poseen periodicidad en una o más dimensiones –como ser los sólidos (3D), superficies (2D) o polímeros (1D)–, es necesario recurrir al teorema de Bloch, que establece la solución de la ecuación de Schrödinger bajo condiciones periódicas de contorno [10].

Teorema de Bloch

Los autoestados ψ del Hamiltoniano de un electrón $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$, donde $V(\mathbf{r})$ es un potencial con la periodicidad de la red³, pueden escribirse como el producto de un factor de simetría translacional ($e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$), por una función con la misma periodicidad de la red. Es decir, el teorema de Bloch establece que:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

donde

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.9)$$

El vector de onda \mathbf{k} va a ser introducido en la próxima sección. Los autoestados $\psi_{\mathbf{k}}$ son también conocidos como las funciones de Bloch. Las ecuaciones 2.8 y 2.9 implican que

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

con lo cual la densidad de probabilidad es periódica en la red ($|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2$), aún si la función de onda no lo es.

El espacio recíproco y la primera zona de Brillouin

Hay un conjunto mínimo de vectores \mathbf{k} que satisfacen que $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} = 1$, dando lugar a una función de onda en la ecuación 2.8 que este en fase con todas las réplicas de la celda unidad. Los vectores que pertenecen a este grupo en particular, denotados \mathbf{b}_i , son conocidos como *vectores primitivos de la red recíproca*. Ellos deben satisfacer la relación $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, a partir de lo cual se puede obtener la siguiente definición:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi\frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi\frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi\frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega} \quad (2.11)$$

Este grupo de vectores definen el volumen de la celda primitiva $\Omega_R = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = (2\pi)^3/\Omega$ en el espacio recíproco. La región circunscripta en este volumen recibe el nombre de *primera zona de Brillouin* o simplemente zona de Brillouin (BZ). Los vectores \mathbf{k} de la red recíproca contenidos en la primera BZ determinan todas las posibles funciones de onda electrónica que satisfacen la ecuación 2.8. En otras palabras, en un potencial periódico o extendido, existe un conjunto infinito de soluciones $\psi_{\mathbf{k}}$, cada una de ellas asociada a un vector \mathbf{k} . Dado el hecho de que $u_{\mathbf{k}}$ es una función periódica, la misma puede reemplazarse en la ecuación 2.8 por una serie de Fourier:

³Esto implica que $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ para todo $\mathbf{R} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$ en la red de Bravais, donde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 son los vectores unitarios de la red de Bravais en el espacio real, y m_1 , m_2 y m_3 son enteros.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.12)$$

donde $\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$ son todos los vectores múltiplos de los vectores primitivos de la red recíproca. En principio, cualquier vector \mathbf{k} es permitido en un sistema infinito, pero aquellos que quedan fuera de BZ pueden expresarse como $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_0$, con \mathbf{k} dentro de BZ, con lo cual $\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ resulta igual a $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$:

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{(\mathbf{k}'+\mathbf{G})} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{G}_0\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{(\mathbf{k}+\mathbf{G}_0+\mathbf{G})} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\Gamma-\mathbf{G}_0} C_{(\mathbf{k}+\Gamma)} e^{i\Gamma\cdot\mathbf{r}} = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

donde utilizamos el cambio de variables $\Gamma = \mathbf{G} + \mathbf{G}_0$. De acuerdo a este desarrollo, un sólido infinito (conteniendo por tanto un número infinito de electrones), puede describirse a partir de una sola celda unidad conteniendo un número finito de electrones, pero utilizando un conjunto infinito de autofunciones asociadas a los vectores \mathbf{k} dentro de la primera zona de Brillouin. Como se verá más abajo, dos autofunciones $\psi_{\mathbf{k}_1}$ y $\psi_{\mathbf{k}_2}$ asociadas a dos vectores \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 suficientemente cercanos en el espacio recíproco, conducen a información muy similar, con lo cual en la práctica el número de vectores \mathbf{k} puede reducirse a un conjunto pequeño.

Muestreo en el espacio recíproco

La densidad de carga asociada a un estado electrónico i en un potencial periódico proviene de todas las contribuciones $\psi_{\mathbf{k}}^i$ a partir de la integración en el espacio recíproco:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_R} \int_{BZ, E < E_F} |\psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k} \quad (2.14)$$

donde E_F denota la energía de Fermi. De la misma manera, la energía y todas las propiedades moleculares dependen de $\psi_{\mathbf{k}}$ para todos los puntos \mathbf{k} en BZ. En la práctica, solo es posible hallar $\psi_{\mathbf{k}}$ para un número finito de vectores de onda, con lo cual esta integral es reemplazada por una suma sobre una cantidad finita de puntos \mathbf{k} , por ejemplo:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \omega_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.15)$$

donde la suma es sobre todos los vectores \mathbf{k} dentro de BZ y el factor de peso $\omega_{\mathbf{k}}$ depende de la simetría de la celda unidad. La evaluación de las propiedades del sistema usando ciertos vectores \mathbf{k} seleccionados específicamente se conoce como el muestreo del espacio recíproco o de la zona de Brillouin [5]. El número y la ubicación de los puntos \mathbf{k} incluidos en la sumatoria depende de la naturaleza del sistema, y en general es proporcional a Ω_R ,

o sea, es inversamente proporcional al tamaño de la celda. Es común reemplazar la celda unidad por una celda mayor llamada supercelda, la cual contiene más de una celda unidad, permitiendo de esta manera reducir el número de puntos \mathbf{k} necesarios para muestrear adecuadamente BZ: si la supercelda es suficientemente grande, bastará un único punto \mathbf{k} , procedimiento que se conoce como Γ -point sampling. Una práctica habitual es el muestro de Monkhorst-Pack [11], que consiste en muestrear las autofunciones en una grilla regular en el espacio recíproco, cuya densidad se incrementa hasta que la energía o alguna otra propiedad converge.

Como consecuencia del teorema de Bloch, bajo un potencial externo periódico el sistema de ecuaciones de Kohn-Sham debe resolverse para cada punto \mathbf{k} incluido en la BZ:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho] \right\} \psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{(\mathbf{k})} \psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

La densidad electrónica y demás propiedades del sistema se calculan promediando los resultados obtenidos en los diferentes puntos \mathbf{k} contenidos en BZ. La ecuación 2.15 para un sistema multielectrónico puede escribirse como una suma sobre los estados ponderados por su grado de ocupación:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \omega_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^{N_{\mathbf{k}}} f_i^{(\mathbf{k})} |\psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

donde $N_{\mathbf{k}}$ es el total de estados electrónicos ocupados en cada punto \mathbf{k} , y $f_i^{(\mathbf{k})}$ es el número de ocupación de la banda i en el correspondiente vector de onda \mathbf{k} ⁴, que puede adoptar el valor de 1 o 0 dependiendo si la energía se encuentra por debajo o por encima del nivel de Fermi. Para sistemas con *band gap* (semiconductores y aislantes), $N_{\mathbf{k}}=N$ y $f_i^{(\mathbf{k})} = 1$ independientemente de i y \mathbf{k} .

Pseudopotenciales

Los estados electrónicos pueden clasificarse en tres categorías: (1) estados internos, los cuales están altamente localizados y no participan de los enlaces químicos, (2) estados de valencia, los cuales están altamente deslocalizados e involucrados en las uniones químicas y (3) estados intermedios, los cuales están localizados y se polarizan, pero en general no contribuyen directamente al enlace químico. Puesto que los electrones de capas internas influyen poco en las propiedades estructurales y electrónicas de los materiales, puede omitirse su representación explícita sin una pérdida significativa en la exactitud del cálculo. En principio, es posible definir un potencial *ad hoc* que represente el efecto de los núcleos más el de los electrones internos sobre los externos; es decir, un potencial tal que al operar

⁴Las bandas se definen por los autovalores ε_i .

sobre los electrones externos, reproduzca la densidad electrónica de valencia del átomo. Dicho operador se denomina pseudo-potencial, que a los fines prácticos es conveniente representar mediante una función suave y sin nodos, lo cual facilita la resolución del problema electrónico por métodos numéricos estándar. Este tratamiento, en el que sólo se consideran explícitamente los electrones de valencia, y los internos se incorporan al núcleo para dar un pseudo-ión, acelera de forma importante los cálculos, ya que permite disminuir el número de las funciones de base necesarias en la serie de Fourier para la expansión de los estados electrónicos (ecuación 2.12), preservando toda la física relevante en el comportamiento del material.

Típicamente, los pseudo-potenciales se construyen bajo el requerimiento de que la carga de la pseudo-función de onda integrada hasta cierto radio (llamado radio de corte del pseudo-potencial) sea igual a la carga integrada para la función de onda asociada al potencial con todos los electrones. Esta clase de pseudo-potenciales se llama en inglés *Norm-conserving* [12]. Tal condicionamiento determina cambios relativamente fuertes en la densidad electrónica de valencia cerca del núcleo, lo cual impone un elevado número de ondas planas necesario para expandir la solución, encareciendo el cálculo. En los 90', David Vanderbilt desarrolló un esquema alternativo en el que relaja la condición de conservación de la norma del pseudo-potencial [13], permitiendo el uso de funciones más suaves que requieren una energía de corte considerablemente menor para la base de ondas planas (ver E_{corte} en la siguiente sección). Esta segunda generación se conoce como pseudo-potenciales ultrasuaves (en inglés, *ultrasoft pseudopotentials*), y son los que adoptamos en los cálculos del presente trabajo. Resultan mucho más eficientes que sus predecesores *Norm-conserving*, aunque su implementación es técnicamente más compleja.

Funciones de base expandidas en ondas planas

El teorema de Bloch establece que los autoestados $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ del Hamiltoniano son de la forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

donde $u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ para cada \mathbf{R} en la red de Bravais.

Al mismo tiempo, toda función periódica en el espacio real puede describirse con la suma

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.19)$$

donde los vectores \mathbf{G} son los vectores de la red recíproca ($\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$), y $C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ los coeficientes de Fourier.

Con estas dos consideraciones, la función de onda puede escribirse como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.20)$$

donde $1/\sqrt{\Omega}$ es un factor de normalización. De esta manera, resulta natural que las funciones de base en un potencial periodico sean ondas planas,

$$\phi_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.21)$$

con $\{\phi_{\mathbf{G}}\}$ un conjunto ortonormal de funciones de base, $\langle \phi_{\mathbf{G}} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$.

En principio, el número de vectores de la red recíproca (\mathbf{G}) a ser considerado en la expansión 2.20 debería ser infinito, pero en la práctica esta suma se hace sobre un número acotado. Los coeficientes de Fourier $C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ pueden calcularse como el producto escalar entre los elementos de la base y las autofunciones:

$$C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.22)$$

Se observa que el coeficiente de la función de onda tiende a decrecer al incrementar $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$. Por ello un criterio posible para seleccionar las funciones de base es incluir todas aquellas tal que la energía cinética asociada sea menor que una dada energía de corte E_{corte} :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{corte} \quad (2.23)$$

Este truncamiento produce un error en el cálculo de las propiedades físicas determinadas, el cual podrá ser reducido al ir incrementando el valor de E_{corte} , hasta que no se observe una variación significativa en los resultados.

2.1.4. DFT en la interfaz sólido-líquido

En líneas generales, la incorporación del solvente en los cálculos de estructura electrónica puede hacerse de dos maneras: (i) agregando moléculas de solvente de forma explícita, o (ii) representando al mismo a través de un medio dieléctrico continuo.

La primera estrategia presenta la gran ventaja de considerar las interacciones específicas soluto-solvente, sin embargo su contraparte es que incrementa considerablemente el costo computacional. Este incremento tiene dos razones: por un lado aumenta el número de átomos a considerar; y por otro, más crítico aún, crece el número de grados de libertad que posee el sistema, con lo cual para representar la fase fluida de forma adecuada es necesario un muestro extensivo, de forma de visitar todos los mínimos locales que adquiere el sistema. Por ello, una optimización de geometría (o un número limitado de ellas) no reflejará el

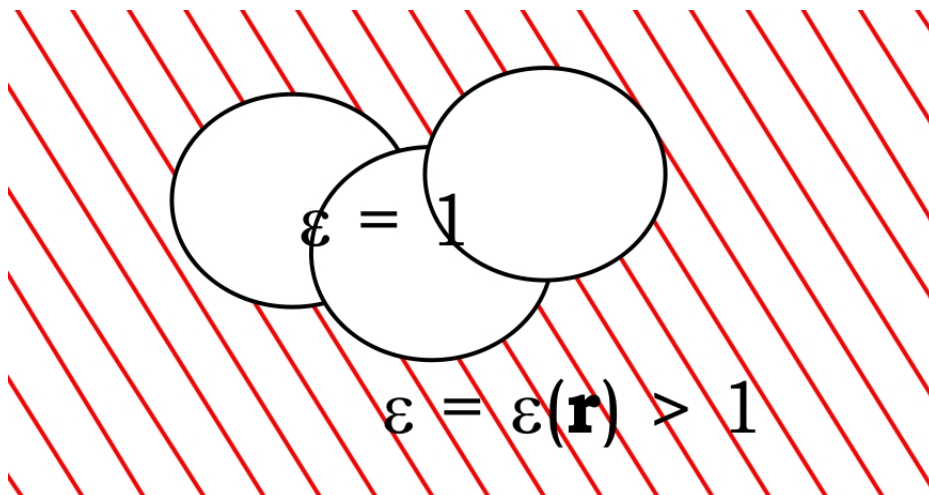


Figura 2.1. Cavidad en la que se encuentra el soluto rodeada por el medio dieléctrico

comportamiento de una fase líquida, sino que representará al solvente congelado en alguno de sus muchos mínimos de energía.

La otra aproximación del solvente continuo o implícito, que aplicamos en esta tesis, describe el efecto de la polarización por solvente de forma promediada. Las moléculas de solvente se remplazan por un medio dieléctrico continuo caracterizado por la constante dieléctrica estática o permitividad (ϵ) del mismo en su fase bulk. Como el medio dieléctrico está parametrizado para representar el efecto promedio del solvente sobre el soluto, esta estrategia ofrece la posibilidad de obtener la estructura de equilibrio del sistema en solución por medio de una optimización de geometría del soluto. La consecuencia directa de no considerar la estructura del fluido, es la pérdida de las interacciones específicas entre el soluto y el solvente. Este problema puede resolverse parcialmente incluyendo un número acotado de moléculas de solvente (en nuestro caso, agua), generalmente en busca de representar la primera o primeras capas de solvatación de forma explícita; las cuales, fruto de las fuertes interacciones que se dan entre estas y el sustrato, poseen una estructura bien definida.

En esta tesis utilizamos una reciente implementación desarrollada en nuestro grupo [22], que permite tratar sistemas periódicos en solución bajo el formalismo descrito en las secciones anteriores. Como lo muestra la figura 2.1, el soluto se encuentra en una cavidad rodeada por el medio dieléctrico, la cual se define en función de los radios de van der Waals de los átomos presentes, variando suavemente desde los núcleos, en donde vale 1.0, hasta la correspondiente constante dieléctrica en el seno del solvente, 79 en el caso del H_2O a temperatura ambiente.

El potencial electrostático ϕ en un medio dieléctrico ϵ no constante se comporta según la ecuación de Poisson

$$\nabla \cdot (\varepsilon(\mathbf{r})) \nabla \phi(\mathbf{r}) = -4\pi \rho_{tot}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

donde ρ_{tot} representa la suma de la densidad de carga de los electrones y los núcleos. Esta ecuación se acopla a la solución autoconsistente de la densidad electrónica a lo largo del proceso iterativo en el esquema DFT. En esta tesis empleamos un desarrollo diseñado específicamente para realizar cálculos en la interfaz sólido-líquido, siendo una adaptación de un modelo anterior en el cual la permitividad dependía de la densidad de carga del soluto [25, 26].

La ecuación de Poisson en el vacío se resuelve eficientemente mediante métodos de transformada de Fourier, sin embargo esto no es posible para la ecuación 2.24, la cual requiere un tratamiento más sofisticado. En nuestro caso esta ecuación se resuelve iterativamente por un esquema de multigrilla implementado recientemente en nuestro grupo [22]. Para moléculas, las energías de solvatación obtenidas con esta metodología son comparables, y en algunos casos aún más exactas (en relación a los experimentos) que las obtenidas con el ampliamente utilizado modelo PCM (ver refs. [22, 25]). El presente esquema representa cuantitativamente la polarización del agua por efecto de la solvatación, siendo que el momento dipolar obtenido mediante DFT pasa de 1.84 Debye a 2.71 Debye en presencia del medio dieléctrico, en excelente acuerdo con valores experimentales [23] o cálculos mecanocuánticos con solvente explícito [24]. Por añadidura, describe correctamente la energética de la hidratación en la interfase sólido-líquido, lo cual se refleja en el hecho de que el reemplazo de una molécula de agua explícita por solvente implícito resulta en un proceso isoenergético [22].

2.2. Métodos basados en la mecánica clásica

Debido al nivel de recursos computacionales que demandan, los métodos basados en la mecánica cuántica se vuelven prohibitivos para sistemas con cientos de átomos. Una alternativa altamente difundida es la utilización de técnicas donde todas las partículas se consideran clásicas, conocidas como métodos de mecánica molecular o de campos de fuerza [14]. Estos ignoran el tratamiento cuántico de los electrones, calculando la energía del sistema a partir de potenciales que solo dependen de las posiciones nucleares. En última instancia, el rol de los electrones en las interacciones se halla embebido en los parámetros del potencial. Para poder construir un campo de fuerza, uno debe definir dicho potencial, es decir, la forma funcional a través de la que interactúan las partículas, y los parámetros involucrados en el mismo (por ejemplo constantes de fuerza, cargas, etc.).

Tabla 2.1. Parámetros para el potencial de interacción entre las aguas SPC/E. ($E_{ij} = q_i q_j / r_{ij} + \epsilon_{ij} [(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - 2(\sigma_{ij}/r_{ij})^6]$).

| $i - j$ | ϵ_{ij} , kcal mol ⁻¹ | σ_{ij} , Å |
|--------------------------------------|--|-------------------|
| O _{agua} -O _{agua} | 0.15539 | 3.5532 |
| O _{agua} -H _{agua} | 0.0 | |
| H _{agua} -H _{agua} | 0.0 | |

Tabla 2.2. Cargas utilizadas sobre los átomos. Ot y Op hacen referencia respectivamente a oxígenos superficiales tricoordinados y en el plano (para más detalles observar figura).

| átomo | carga | átomo | carga | átomo | carga |
|--------------------|-------|-------------------|---------|-------------------|--------|
| Ti _{bulk} | 2.196 | O _{bulk} | -1.098 | | |
| Ti5 | 2.156 | Ot | -1.098 | | |
| Ti6 | 2.156 | Op | -1.018 | | |
| | | O _{agua} | -0.8476 | H _{agua} | 0.4238 |

2.2.1. Campos de fuerza

En esta sección definiremos con detalle los campos de fuerza utilizados durante esta tesis.

Potencial de Buckingham

En la sección 5.3 se analizará la adsorción de agua en poros de óxido de titanio, para lo cual utilizaremos el campo de fuerza derivado por Bandura et al. a partir de cálculos *ab initio* en clusters y superficies periódicas de TiO₂ [15]. Estos autores representan al agua a través del difundido modelo SPC/E [16]. El mismo describe al agua con tres centros (asociados a los dos átomos de hidrógeno y al oxígeno), con cargas puntuales sobre cada uno de ellos. En la versión empleada en este trabajo la molécula de H₂O es rígida, y los átomos interactúan con los pertenecientes a otras moléculas (nunca dentro de la misma molécula) a través de un potencial coulombico y uno de Lennard-Jones. Los parámetros de Lennard-Jones se resumen en la tabla 2.1 y las cargas sobre cada átomo, incluyendo a los de la titania, en la tabla 2.2.

Para representar la matriz del óxido, y las interacciones de ésta con el agua, Bandura y colaboradores adaptaron un campo de fuerza desarrollado previamente para tratar los distintos polimorfos del TiO₂ bulk [17]. La adaptación de este último es imprescindible para poder considerar los particulares de la superficie, y la interacción de la misma con

Tabla 2.3. Parámetros utilizados en el potencial de Buckingham. Para las interacciones superficiales que no figuran en la tabla se utilizaron los mismos parámetros que para el bulk.

| Interacciones para los átomos del bulk | | | |
|---|-----------------------------------|-----------------|--|
| $i - j$ | A_{ij} , kcal mol ⁻¹ | ρ_{ij} , Å | C_{ij} , kcal mol ⁻¹ Å ⁶ |
| Ti-O | 391049.1 | 0.194 | 290.3317 |
| Ti-Ti | 717647.4 | 0.154 | 121.0676 |
| O-O | 271716.3 | 0.234 | 696.8883 |
| Ti-O(H ₂) | 28593.02 | 0.265 | 148.000 |
| Interacciones para los átomos superficiales | | | |
| $i - j$ | A_{ij} , kcal mol ⁻¹ | ρ_{ij} , Å | C_{ij} , kcal mol ⁻¹ Å ⁶ |
| Ti-Ot | 449223.3 | 0.194 | 290.3317 |
| O-Ot | 570799.0 | 0.234 | 696.8883 |
| Ot-Ot | 150150.9 | 0.234 | 696.8883 |
| Ti-O(H ₂) | 28593.02 | 0.265 | 148.000 |

el solvente. El campo de fuerza original, diseñado para el TiO₂, combina interacciones coulómbicas con el potencial de Buckingham, el cual se usa asiduamente para la descripción de sólidos iónicos. La ecuación 2.25 nos muestra la forma funcional de este último:

$$E_{ij}^{buckingham} = A_{ij}e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.25)$$

en donde A y C son constantes, ρ es un parámetro que depende de la distancia de equilibrio del par iónico y r es la distancia entre dos átomos. Las tablas 2.3 y 2.2 resumen los parámetros y las cargas utilizados para cada tipo de interacción, respectivamente.

Potencial de agua monoatómica (mW)

Este campo de fuerzas, que utilizaremos en los capítulos 6 y 7, pertenece a la categoría de los modelos de grano grueso (*coarse-grained*). En él, cada agua es descrita como una sola partícula, con interacciones regidas por el potencial de Stillinger-Weber [18], el cual es la suma de la contribución de un término atractivo de dos centros (ϕ_2) y uno repulsivo de tres cuerpos (ϕ_3). Así, la energía potencial queda definida como:

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \quad (2.26)$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A\varepsilon \left[B \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^4 - 1 \right] \exp \left(\frac{\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right) \quad (2.27)$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda\varepsilon [\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_0]^2 \exp \left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right) \exp \left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ik} - a\sigma} \right) \quad (2.28)$$

donde r_{ij} es la distancia entre las partículas i y j , θ_{ijk} es el ángulo formado por los vectores de posición $i - j$ e $i - k$, $A = 7.049556277$, $B = 0.6022245584$, $\gamma = 1.2$, $a = 1.8$, $\theta_0 = 109.47^\circ$, el tamaño característico $\sigma = 2.3925 \text{ \AA}$, la energía de interacción $\varepsilon = 6.189 \text{ kcal mol}^{-1}$, y el peso de la interacción de tres cuerpos $\lambda = 23.15$. El modelo favorece la aparición de configuraciones tetraédricas para reproducir el efecto de la formación de puentes hidrógeno en el agua, a través del término de tres cuerpos (ϕ_3), el cual penaliza toda geometría cuyo ángulo se aparte del valor de θ_0 [19]. A pesar de su simplicidad, el modelo mW captura las propiedades termodinámicas y estructurales del H_2O con una exactitud comparable, y en muchos casos superior, a la de los modelos atomísticos más utilizados, tal como se ve en la tabla 2.4. La ausencia de átomos de hidrógeno, que elimina un modo rotacional a la movilidad del agua, resulta en que este modelo sobreestime las propiedades dinámicas del fluido, lo cual se puede advertir en los coeficientes de difusión, aunque sin afectar a la termodinámica del mismo.

La omisión de términos electrostáticos en el modelo permite la utilización de radios de corte bajos para el cálculo de las interacciones (cercano a 4 \AA), mientras que la ausencia de modos vibracionales y rotacionales posibilita largos pasos de integración para las ecuaciones de movimiento –de hasta 10 fs. Todo esto conduce a que el campo de fuerzas mW resulta unas 180 veces más rápido frente a los modelos atomísticos de agua rígida bajo un esquema de sumas de Ewald, permitiendo simular procesos de miles de moléculas en el orden del microsegundo.

Desde lo conceptual, uno de los aportes interesantes de este modelo es que se aparta del paradigma prevaleciente en el campo del modelado de agua: el uso de fuerzas de largo alcance (electrostáticas) para reproducir estructura de corto alcance (puentes hidrógeno). El mW recupera, solo considerando interacciones de corto alcance, la energética, la densidad y la estructura del agua líquida, sus anomalías y transiciones de fase, con muy bajo costo computacional y alta precisión. Esto es un fuerte indicio de que la conectividad, y no la naturaleza de la interacción, determina la estructura y el comportamiento termodinámico del agua [19].

Tabla 2.4. Comparación de propiedades termodinámicas y cinéticas obtenidos con el campo de fuerzas mW y los campos de fuerza atómicos más difundidos. Se incluyen valores experimentales. En negrita se resaltan los valores más cercanos al experimental.

| | T_f, Ih^a (K) | $\Delta H_f(T_f)^b$ (kcal/mol) | $\rho_{liq}(T_f)^c$ (g/cm ³) | $\rho_{hielo}(T_f)^d$ (g/cm ³) | $\rho_{liq}(298K)^e$ (g/cm ³) |
|-------|--|--|---|---|---|
| exp | 273.15 | 1.436 | 0.999 | 0.917 | 0.997 |
| mW | 274.6 | 1.26 | 1.001 | 0.978 | 0.997 |
| SPC | (191) | 0.62 | 0.991 | 0.934 | 0.977 |
| SPCE | (215) | 0.74 | 1.007 | 0.950 | 0.999 |
| TIP3P | (146) | 0.30 | 1.017 | 0.947 | 0.986 |
| TIP4P | 232 | 1.05 | 1.002 | 0.940 | 1.001 |
| TIP5P | (274) | 1.75 | 0.987 | 0.982 | 0.999 |
| | $\Delta H_{vap}(298K)^f$ (kcal/mol) | $D(298K)^g$ (10 ⁻⁵ cm ² /s) | $\gamma_{LV}(300K)^h$ mJ/m ² | TMD^i (K) | $\rho_{liq,MAX}(TMD)^j$ (g/cm ³) |
| exp | 10.52 | 2.3 | 71.6 | 277 | 0.99997 |
| mW | 10.65 | 6.5 | 66.0 | 250 | 1.003 |
| SPC | 10.56 | 4.0 | 53.4 | 228 | 1.008 |
| SPCE | 10.76 | 2.4 | 61.3 | 241 | 1.012 |
| TIP3P | 10.17 | 5.3 | 49.5 | 182 | 1.038 |
| TIP4P | 10.65 | 3.9 | 54.7 | 253 | 1.008 |
| TIP5P | 10.46 | 2.6 | 52.3 | 285 | 0.989 |

^aTemperatura de fusión del hielo hexagonal

^bEntalpía de fusión a la temperatura de fusión

^cDensidad del agua líquida a la temperatura de fusión

^dDensidad del hielo a la temperatura de fusión

^eDensidad del agua líquida a 298 K

^fEntalpía de vaporización a 298 K

^gCoeficiente de difusión a 298 K

^hTensión superficial líquido-vapor a 300 K

ⁱTemperatura de densidad máxima

^jDensidad máxima del líquido a TMD

2.2.2. Dinámica Molecular

Los campos de fuerza descriptos nos permiten calcular la energía potencial, mientras que a través de la técnica de dinámica molecular podemos obtener una trayectoria que describe como varían en el tiempo las posiciones y las velocidades de las partículas del sistema. Esta trayectoria se obtiene integrando las ecuaciones de movimiento de Newton para todas las partículas:

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.29)$$

donde N es el número de partículas, m_i y \vec{R}_i representan la masa y el vector posición de la partícula i -ésima, y F_i la fuerza que opera sobre dicha partícula.

La integración de estas ecuaciones se realiza numéricamente, para lo cual se han desarrollado diferentes algoritmos, dentro de los cuales el más simple y ampliamente difundido es el de Verlet [20, 21]. Este se basa en la expansión de Taylor de las coordenadas de las partículas \mathbf{r} alrededor del tiempo t ,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2M}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d\mathbf{r}}{dt^3} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.30)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2M}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d\mathbf{r}}{dt^3} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.31)$$

donde \mathbf{v} es la velocidad de las partículas, M es la masa, \mathbf{F} la fuerza, y Δt es el intervalo temporal entre dos puntos de integración a lo largo de la trayectoria, conocido generalmente como 'paso temporal' (del inglés *time step*).

Sumando estas dos ecuaciones, y despreciando los términos de mayor orden, obtenemos el algoritmo de Verlet:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{M}\Delta t^2 \quad (2.32)$$

Bajo este esquema, el paso temporal emerge como un parámetro fundamental, debiendo seleccionarse cuidadosamente luego de hacer una serie de estudios preliminares. Cuanto mayor sea el paso temporal, más rápidamente evolucionará la simulación, pero en la medida que este crece, la integración de las ecuaciones de Newton pierde exactitud. En consecuencia, el valor óptimo de Δt será el máximo valor para el cual la energía total del sistema (potencial más cinética) se mantiene constante. En general se observa que si el paso temporal es demasiado grande, la energía diverge [14].

Para poder evaluar las propiedades del sistema a partir de simulaciones de dinámica

molecular, es imprescindible recurrir a una de las hipótesis centrales que postula la mecánica estadística, la hipótesis ergódica. Esta establece que bajo ciertas condiciones, el promedio temporal de una propiedad $O(\vec{R}, \vec{P})$ puede reemplazarse por el promedio estadístico sobre un ensamble.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int O(\vec{R}(t), \vec{P}(t)) dt = \int O(\vec{R}, \vec{P}) \rho(\vec{R}, \vec{P}) d\vec{R} d\vec{P} \quad (2.33)$$

donde \vec{R} y \vec{P} representan las coordenadas y los momentos de todas las partículas del sistema y $\rho(\vec{R}, \vec{P})$ es la densidad de microestados en el ensamble.

Referencias

- [1] I. N. Levine, *Química Cuántica*, 5ª Ed., Prentice Hall.
- [2] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [5] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*, Cambridge University Press, 2006.
- [6] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd Edition, Wiley.
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [8] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [9] J. P. Perdew, et al., *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- [10] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, 2003.
- [11] H. Monkhorst, J. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [12] D. R. Hammann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1494.
- [13] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- [14] A. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Pearson Education Limited, 1999.

-
- [15] A. V. Bandura, J. D. Kubicki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11072.
- [16] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269.
- [17] M. Matsui, M. Akaogi, *Mol. Simul.* **1991**, *6*, 239.
- [18] F. H. Stillinger, T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 5262.
- [19] V. Molinero, E. B. Moore, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4008.
- [20] L. Verlet, *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98.
- [21] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, 2002.
- [22] V. M. Sánchez, M. Sued, D. A. Scherlis *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 174108.
- [23] Y. S. Badyal, M.-L. Saboungi, D. L. Price, S. D. Shastri, D. R. Haeffner, A. K. Soper *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9206.
- [24] A. V. Gubskaya, P. G. Kusalik *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5290.
- [25] D. A. Scherlis, J.-L. Fattebert, F. Gygi, M. Cococcioni, N. J. Marzari, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 074103.
- [26] J.-L. Fattebert, F. Gygi, *J. Quantum Chem.* **2003**, *93*, 139.

Integración de Moléculas con Superficies de Oro

El rol del átomo de unión

3.1. Antecedentes y motivaciones

En las últimas décadas se ha observado un creciente interés en la funcionalización de superficies metálicas. Esto se debe a las posibilidades que presentan en áreas tan diversas como sensado [2], fotoconversión solar [3], electrónica molecular [4], electrocatálisis [5,6] y como sistemas modelo para la determinación de constantes de transferencia electrónica [7–9]. A raíz de sus potencialidades, se han desarrollado métodos robustos para la preparación de monocapas orgánicas sobre superficies sólidas. Estas monocapas ultradelgadas exponen una superficie orgánica con propiedades específicas que permiten modificar las características de la superficie de manera controlada. Por ello, buscando racionalizar diferencias en las constantes de transferencia electrónica medidas recientemente para monocapas autoensambladas (SAMs) unidas a electrodos de oro, en este capítulo nos proponemos dilucidar el rol que juega el átomo de unión a la superficie en estas arquitecturas autoensambladas.

En particular, la formación de monocapas auto-ensambladas de tioles se ha erigido como el ejemplo más prominente en este área. Estos sistemas proveen una manera versátil y sencilla de modificar las propiedades superficiales de metales, óxidos de metales y semiconductores [5,6]. Se encuentra bien establecido que los tioles orgánicos reaccionan con las superficies metálicas formando enlaces covalentes S-metal, generando un ensamblado molecular que se organiza espontáneamente.

Una prometedora alternativa a las altamente desarrolladas SAMs de tioles, se da a partir del aporte seminal de Samant y colaboradores [10], en donde el selenio se propone como una opción viable para el crecimiento de sistemas autoensamblados. Por medio de determinaciones de difracción superficial de rayos-X, Samant reportó la formación de monocapas autoensambladas de dodecano selenol sobre Au(111). Su aporte ofreció la primera evidencia experimental de la factibilidad de formar SAMs de selenio. Luego de este trabajo, y también sobre Au(111), Dishner demuestra la presencia de monocapas ordenadas de difenil-diselenuro y bencen-selenol [11] por medio de microscopía tunel de barrido

(STM). A partir de allí, han aparecido en el campo diferentes trabajos en los que combinando técnicas electroquímicas y espectroscópicas se ha caracterizado la formación de monocapas ordenadas para diferentes selenoles sobre superficies de oro [12–17], nanopartículas de oro [18–20] y superficies de plata (111) [21, 22].

En base a cálculos teóricos, diferentes autores han señalado que el reemplazo de un átomo de azufre por uno de selenio en cables moleculares conjugados, genera un incremento en la conductancia a lo largo del dispositivo. Mientras que Ratner [23] predice un incremento en la conductancia por un factor de 25, resultados más recientes de Di Ventra y Lang esperan un incremento en un factor de tres para el mismo sistema [24]. Usando información de espectroscopía fotoelectrónica de rayos UV (UPS), Patrone y colaboradores [25] concluyen que la unión a la superficie de oro a través del selenio ofrece un mejor acoplamiento electrónico que cuando esta se da con el azufre. Estos resultados han sido respaldados por medidas de STM de tertiofenos terminados en tioles y selenoles [26, 27], y también por datos de XPS y UPS sobre benzotiol y benzenselenol [28]. Por otra parte, existen medidas independientes de STM que están en contradicción con estos últimos resultados, es decir, muestran que los alcanotioles poseen menor barrera de tuneleo [29] que los análogos basados en selenio. Más allá de estas diferencias, las cuales en este capítulo buscaremos desentrañar, el desarrollo de SAMs de selenio se presenta como una prometedora alternativa en electrónica molecular, en donde la resistencia del contacto del átomo de unión es de crucial importancia para el transporte electrónico [30].

Más novedoso aún es el desarrollo de rutas sintéticas que posibilitan la formación de monocapas moleculares mediante la unión covalente de moléculas orgánicas a superficies de oro, usando el carbono en lugar del azufre o el selenio como átomo de anclaje. Diversos estudios han mostrado la unión directa del carbono a grafito [31], hierro [32], nanotubos de carbono [33], arseniuro de galio [34], silicio [34], paladio [34], oro [35–38] y otros materiales. Existen dos métodos establecidos en la literatura para generar uniones carbono-metal. Uno involucra la electro-deposición catódica de compuestas vinílicos (i.e. $\text{CH}_2=\text{CHR}$) en soluciones anhidras, generando estructuras poliméricas [39]. El otro método se basa en la electro-reducción de sales de arildiazonio ($\text{Ar}-\text{N}_2^+$), la cual genera un radical arilo altamente reactivo que se une eficientemente a la superficie [40]. Kim Daasbjerg y sus coautores han propuesto recientemente una tercera alternativa verdaderamente novedosa y prometedora. Esta consiste en la oxidación anódica suave de arilhidrazinas en agua. Por esta vía pudo mostrar que es posible modificar de manera controlada las superficies de carbon vítreo y oro [41], formando SAMs a través del átomo de carbono. En publicaciones recientes, la constante de transferencia electrónica fue informada para un complejo de osmio cableado a un electrodo de oro a través de átomos de azufre y de carbono [42, 43]. Estas medidas arrojan constantes de transferencia de 550 y 17 s^{-1} para sistemas similares,

en los cuales la única diferencia consiste en que el complejo está unido covalentemente a la superficie a través del enlace S-Au o C-Au, respectivamente.

Es interesante notar que más allá de que las investigaciones en este área han proliferado vertiginosamente en los últimos años, existen muy pocas referencias en la bibliografía a temas tan fundamentales como la estabilidad de la unión C-Au o a sus potencialidades para la conducción electrónica. La teoría del funcional de la densidad (DFT) es capaz de proporcionar información termodinámica, estructural y electrónica en sistemas de algunas decenas de átomos, que aportan una visión que se complementa de manera natural con los resultados experimentales con detalle atómico procedentes de microscopías y espectroscopías [44, 45]. Por ello la interacción de oro con tioles ha sido extensamente explorada utilizando cálculos desde primeros principios, ofreciendo una caracterización del fenómeno de auto-ensamblado a nivel molecular. Se han cubierto aspectos tan variados como la energética de la interacción y las reconstrucciones superficiales que estas conllevan [46–55], la estructura electrónica [56–58] y el transporte electrónico [59, 60] en sistemas autoensamblados de tioles. Sorprendentemente no encontramos en la literatura un aporte similar, desde una perspectiva teórica, para el caso de las SAMs generadas a través de átomos de Se o de C.

La mayoría de los trabajos referidos a la interfaz Se-Au se han concentrado en las propiedades de transporte de la junta, mientras que aspectos energéticos y estructurales han sido vagamente analizados desde una perspectiva teórica. Geometrías de equilibrio, distribuciones de carga y la energética de los orbitales HOMO-LUMO fueron obtenidos a partir de modelos simples de *clusters* de uno, dos y tres átomos de metal [62]. Hasta donde conocemos, el único trabajo en el que han estudiado, con cálculos de primeros principios, la interacción de selenio con una superficie bajo condiciones periódicas se ha limitado a la adsorción de átomos de selenio a diferentes cubrimientos con el propósito de establecer posibles diferencias entre las interfaces de S-Au y Se-Au.

La misma deficiencia encontramos para la unión del carbono a superficies metálicas. A la fecha, el único trabajo que encontramos en la bibliografía a este respecto es el de Jian y colaboradores [63]. Ellos, por medio de cálculos de DFT con ondas planas y bajo condiciones periódicas de contorno, determinan la geometría y energética de la unión del grupo arilo a diferentes metales. En el artículo exploran de forma sistemática las orientaciones y afinidades del C_6H_5 sobre superficies de Ti, Fe, Cu, Au, Pd y Si. Su principal hallazgo es el de determinar que la geometría de adsorción es dependiente de la superficie; en particular afirman que en base al predominio de las interacciones π o σ entre el adsorbato y la superficie, el C_6H_5 se acomoda de forma paralela o perpendicular a la misma, respectivamente.

En tal contexto, en este capítulo buscaremos realizar un estudio comparativo entre los

enlaces Se-Au(111), C-Au(111) y S-Au(111) para acceder a una descripción estructural y electrónica de la quimisorción aromática y alifática para los distintos tipos de enlaces. Por medio de este trabajo esperamos aportar información que complementa y amplía el conocimiento teórico y experimental existente en el área. En particular nos enfocaremos en la adsorción de SCH_3 , SC_6H_5 , SeCH_3 , SeC_6H_5 , CH_3CH_2 y C_6H_5 sobre Au (111), analizaremos propiedades estructurales y electrónicas; indagaremos las densidades de estado total y proyectadas; y discutiremos acerca de la polarización del enlace y la transferencia de carga entre la molécula y la superficie.

3.2. Detalles metodológicos

La superficie de Au(111) se construye truncando la geometría optimizada del sólido de forma tal de dejar expuesta la cara perpendicular a la dirección (111). Dadas las condiciones periódicas de cálculo, se genera de este modo un apilamiento infinito de estructuras bidimensionales, con continuidad en las orientaciones x e y (donde z se define como la dirección perpendicular a la superficie). Esta lonja que representa un trozo de material y deja expuestas dos superficies se denomina usualmente con el término inglés *slab*. En este caso, el espesor del slab queda definido por el número de capas paralelas al plano (111). Cuanto mayor sea este número, mejor será el modelado de la superficie, que en un material de dimensiones macroscópicas se extiende normalmente del orden de 10^{23} capas en la dirección z . Sin embargo en la mayoría de los casos unas pocas capas bastan para representar el comportamiento de la misma de manera adecuada. Estas estructuras están separadas unas de otras por una cierta distancia de vacío –en nuestros cálculos alrededor de 12 Å– de forma tal de que no exista interacción entre las imágenes replicadas.

En particular, nuestros cálculos se realizaron en superceldas que contienen 4 capas de Au, en las que hay 12 átomos metálicos por capa, con dimensiones de 10.03 Å en la dirección x , 8.68 Å en y , y de 22.00 Å en z . Al mismo tiempo, para poder representar el efecto de los átomos de oro del *bulk* sobre las capas superficiales, se fijan los átomos de la capa más interna en las posiciones que poseen en la estructura cristalina.

Todos los cálculos se llevaron a cabo usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) [66, 67], como esta implementada en el código *Quantum Espresso* [68], el cual se basa en el uso de pseudopotenciales para representar las interacciones ion-electrón y funciones de base expandidas en ondas planas para representar los orbitales de Kohn-Sham. Para calcular el término de intercambio y correlación se utiliza el formalismo de PBE [69], y se opta por la incorporación de pseudopotenciales del tipo '*ultrasoft*' [70] para llevar adelante las optimizaciones de geometría.

Se usaron criterios de corte de 25 y 200 Ry en la energía para la expansión de las

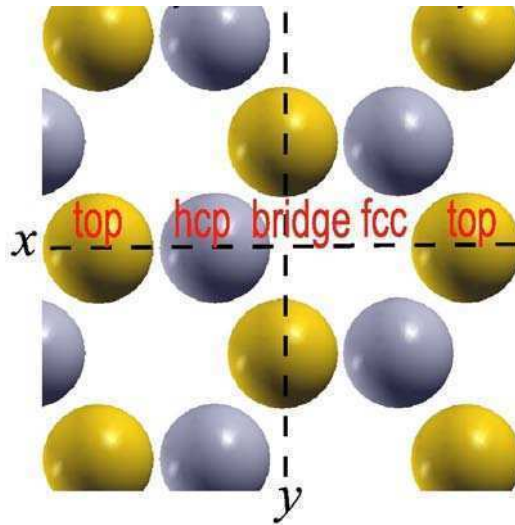


Figura 3.1. Sitios de alta simetría en la cara (111) del Au. Amarillo: átomos de oro de la primera capa. Gris: átomos de oro de la segunda capa

funciones de onda electrónicas y la densidad de carga, respectivamente. El muestreo de la zona de Brillouin se hizo con una grilla de Monkhorst-Pack [71] de $2 \times 3 \times 1$, en proporción inversa a las dimensiones de la superficie en el espacio real. Se impuso un criterio de convergencia para los ciclos autoconsistentes de 1×10^{-8} a.u., mientras que el criterio para la optimización de geometría se fijó en 1×10^{-4} a.u. para la energía y en 1×10^{-3} a.u. para las fuerzas por átomo. También, a fin de permitir la integración en el espacio recíproco alrededor del nivel de Fermi, se suavizaron las autofunciones de acuerdo al método de Methfessel-Paxton [72].

3.3. Estructura y energía de unión

Al inspeccionar la topología de la cara (111) del oro se evidencia la presencia de cuatro sitios de alta simetría, denotados frecuentemente en la literatura como *top*, *hcp*, *bridge* y *fcc*. Vale notar que el sitio *hcp* y el *fcc* se diferencian en virtud de su posición con respecto a la estructura de la segunda capa de la superficie, ya que ambos son huecos o intersticios entre tres átomos de la primera capa, pero el sitio *hcp* se encuentra sobre un átomo de oro de la segunda (ver figura 3.1).

Nuestro primer objetivo consiste en establecer cual será la geometría más estable de adsorción. Para ello calcularemos las energías de interacción entre la superficie y cada adsorbato, en cada uno de los sitios de alta simetría que se muestran en la figura 3.1. Para lograr esto restringimos las coordenadas x, y del átomo de unión en la posición deseada (recordemos que llamamos z a la dirección perpendicular a la superficie), y dejamos que

Tabla 3.1. Energías de unión (kcal/mol) en los diferentes sitios de alta simetría de la superficie de Au(111).

| Sitio | CH ₃ Se-Au | CH ₃ S-Au | CH ₃ CH ₂ -Au | C ₆ H ₅ Se-Au | C ₆ H ₅ S-Au | C ₆ H ₅ -Au |
|--------|-----------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| bridge | -37.9 | -36.5 | -17.1 | -30.6 | -26.0 | -25.6 |
| top | -30.2 | -30.5 | -23.0 | -25.1 | -23.5 | -31.8 |
| fcc | -35.5 | -31.3 | -12.1 | -29.7 | -24.7 | -22.9 |
| hcp | -33.0 | -31.0 | -16.1 | -26.2 | -24.2 | -24.9 |

el resto de los grados de libertad del sistema relajen libremente. Luego, las energías de adsorción (E_{ads}) se calculan de acuerdo a la ecuación 3.1.

$$E_{ads} = E_{(sup+ads)} - E_{sup} - E_{ads} \quad (3.1)$$

donde E_{sup} es la energía de la superficie relajada sin ningún adsorbato, E_{ads} es la energía del adsorbato aislado y $E_{sup+ads}$ es la energía del sistema cuando la molécula está adsorbida sobre la superficie. Estos resultados se resumen en el perfil de energía potencial presentado en la figura 3.2, el cual muestra las energías de interacción a lo largo de la dirección x , conectando los cuatro sitios de alta simetría de la superficie, para el caso de los adsorbatos aromáticos.

El perfil de energía potencial refleja claramente que para el Se y S la interacción más favorable con la superficie se da con el sitio *bridge*, mientras que el *top* emerge como el menos estable. La tabla 3.1 muestra que el radical C₆H₅S posee una energía de unión de -26.0 kcal/mol, mientras que para el C₆H₅Se esta es de -30.6 kcal/mol. En los últimos años, fueron propuestos diferentes modelos para el auto-ensamblado de tioles en oro, incluyendo la posibilidad de reconstrucciones superficiales [51–55], la formación de oligómeros y super-estructuras [64] y la coexistencia de más de una fase [48]. Más allá de que esta controversia sigue en pie, existe un acuerdo general en el hecho de que en el caso de tioles aromáticos [47] y alifáticos [6] de cadena corta, el átomo de azufre se coordina a dos átomos de oro superficiales en una configuración *bridge*, levemente desplazada hacia el sitio *fcc* (convencionalmente denominada *bridge-fcc*) como lo muestra la figura 3.3. Al mismo tiempo, como ya marcamos en la introducción, el único trabajo que encontramos en bibliografía acerca de la geometría de unión de selenoles es el análisis que hace Monnell [15] por medio de microscopía de efecto túnel (STM). Allí muestra que para cadenas alquílicas de 10 a 12 carbonos, los alcanoselenolatos se adsorben tanto en el sitio *bridge* como en los huecos *hcp* y *fcc*. Afirma que para altos cubrimientos superficiales este efecto es controlado por las interacciones entre los átomos de Se adsorbidos y por interacciones específicas con

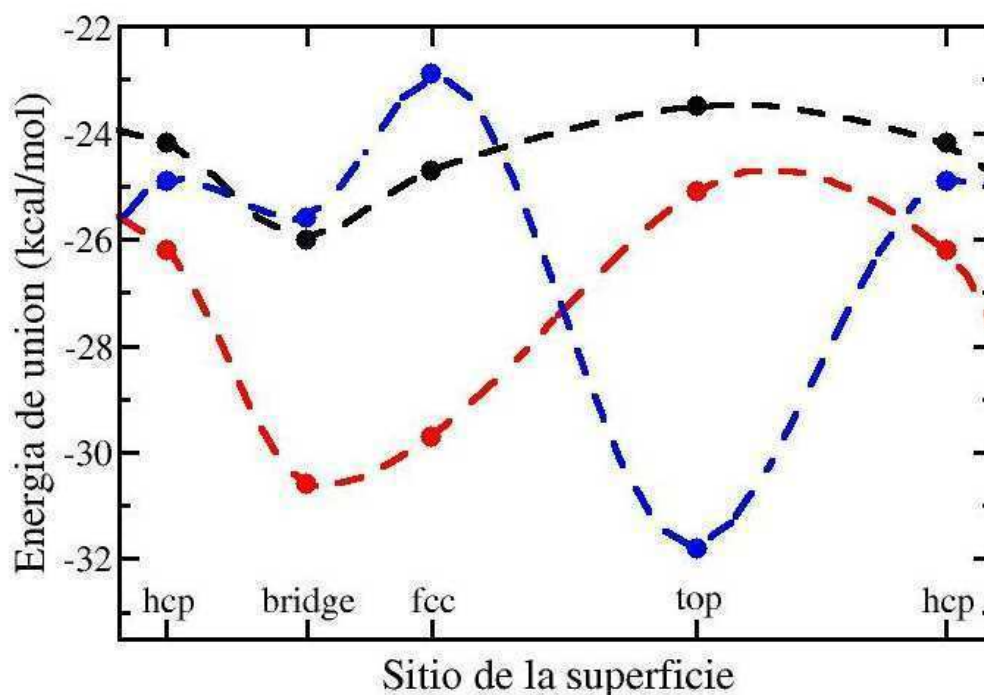


Figura 3.2. Perfil de energía potencial para la interacción de C_6H_5S (en negro), C_6H_5Se (en rojo) y C_6H_5 (en azul) con la superficie de Au(111) a lo largo de las posiciones de alta simetría mostradas en la figura 3.1

el sustrato. En lo referente a este último aspecto, nuestros cálculos ofrecen respaldo teórico a las conclusiones de Monnell al mostrar que entre el sitio más estable y el hueco *fcc* existe una diferencia de 0.9 kcal/mol para el SePh, haciendo que una competencia entre estos dos sitios sea altamente probable (ver tabla 3.1 y figura 3.3).

Otro debate establecido fuertemente en la literatura trata acerca de la estabilidad relativa de las SAMs de tioles frente a las de selenoles. Trabajos como el de Samant *et al.* [10], seminal en la exploración de tioles sobre Au, y recientes experimentos de espectroscopía de desorción térmica, de XPS y de STM [17] concluyen que la interacción del tiolato con el oro es más estable que la del selenolato. Esto se contrapone con los hallazgos de otros investigadores quienes por medio de STM [11], espectroscopía Raman [12], electroquímica [16], o XPS [19,21], concluyen exactamente lo contrario. Como muestra la tabla 3.1, nuestros resultados están en línea con esta última posición, sugiriendo que para el mismo tipo de cadena lateral, los selenolatos presentan una leve estabilización con respecto a los tiolatos. En los metil derivados (CH_3Se y CH_3S), la estabilización es de 1.4 kcal/mol para el sitio *bridge*, y de 2 a 4 kcal/mol para los huecos tri-coordinados. En el caso de los benzil derivados esta diferencia se pronuncia para el sitio de mayor afinidad (4.6 kcal/mol), mientras se observa una tendencia similar al caso alifático para el resto de los sitios (ver tabla 3.1). Sin lugar a dudas, en las mediciones experimentales comentadas

Tabla 3.2. Parámetros estructurales para la adsorción de los distintos adsorbatos en el sitio de unión termodinámicamente más estable sobre la superficie de Au(111). X = Se, S o C dependiendo del caso.

| | Sitio de adsorción | Au-X (Å) | Au-X-C (grados) |
|-------------------------------------|--------------------|----------|-----------------|
| C ₆ H ₅ Se-Au | bridge | 2.57 | 117/120 |
| C ₆ H ₅ S-Au | bridge | 2.49 | 126/128 |
| C ₆ H ₅ -Au | top | 2.08 | 120 |
| CH ₃ Se-Au | bridge | 2.58 | 107/110 |
| CH ₃ S-Au | bridge | 2.48 | 110/112 |
| CH ₃ CH ₂ -Au | top | 2.15 | 115 |

anteriormente pueden jugar otros factores que incidan en la estabilidad relativa de las distintas SAMS, como por ejemplo la rugosidad de la superficie, el cubrimiento efectivo, las interacciones entre cadenas, etc. Más allá de esto, nuestros resultados sugieren que bajo las mismas condiciones, los selenolatos presentarán mayores interacciones con la superficie que los tiolatos. A partir de esto podemos afirmar que los selenolatos se presentan como una alternativa viable a los tiolatos cuando lo que se desea es construir una SAM en la que el adsorbato posea una mayor energía de unión con la superficie.

La unión a través del átomo de carbono presenta un panorama completamente diferente. El mínimo en el perfil de energía potencial de la figura 3.2 se encuentra desplazado con respecto al del S y Se. Para el C₆H₅ el sitio de adsorción *top* se presenta como el más estable termodinámicamente, con el anillo aromático en una configuración perpendicular a la superficie (ver figura 3.3 y tabla 3.2), en coincidencia con la geometría de adsorción propuesta en el trabajo de Jiang [63]. Otra característica distintiva se evidencia al observar que en este caso el perfil de energía potencial muestra dos mínimos (ver figura 3.2), uno correspondiente al sitio *top*, y otro menos pronunciado, alrededor de 6 kcal/mol por encima de este último, correspondiente al sitio *bridge*. Es interesante notar que el movimiento en las direcciones paralelas a la superficie del radical arilo, genera una significativa distorsión de la estructura de la primera capa de átomos de oro, tendiente a preservar la geometría *top*. Debido a esto, la distancia C-Au permanece prácticamente constante, independientemente de la posición en la que se encuentre el átomo de carbono. A raíz de este efecto, el átomo de oro unido directamente al carbono es arrastrado hacia el adsorbato hasta 0.6 Å más allá de su posición original en la superficie. El resto de los átomos de la primera capa experimentan un desplazamiento prácticamente paralelo, en la misma dirección, de alrededor de 0.3 Å. Esto produce un movimiento concertado de la primera capa, con respecto al resto del *slab*, en la dirección del adsorbato de manera tal de minimizar la distancia de enlace (ver tabla

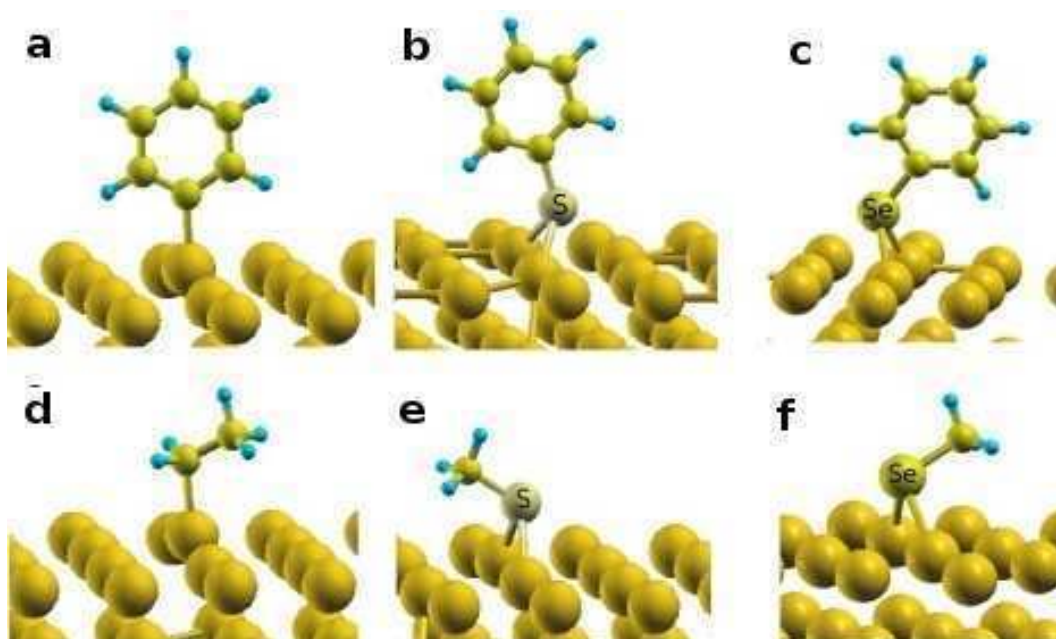


Figura 3.3. Estructuras optimizadas de los adsorbatos sobre Au(111). (a) arilo, (b) feniltiol, (c) fenilselenol, (d) etilo, (e) metiltiol y (f) metilselenol.

3.2).

Aplicando los operadores de simetría adecuados, el perfil de la figura 3.2 puede extenderse para generar una superficie completa de energía potencial en tres dimensiones. El panel izquierdo de la figura 3.4 muestra este perfil para el caso del radical C_6H_5 , superpuesto con la estructura atómica de la primera capa superficial del Au(111). A partir de la misma, se construye el mapa de contorno mostrado en el panel derecho de la misma figura 3.4. El análisis de este diagrama muestra que existen dos caminos prácticamente isoenergéticos para la migración del adsorbato entre dos sitios *top*. Uno se da a través de la configuración *bridge*, mientras que el otro involucra moverse entre sitios *hcp* y *fcc* adyacentes. En ambos casos, la barrera que debe remontar el radical C_6H_5 es de alrededor de 6 kcal/mol. Al mismo tiempo, el perfil de energía potencial que se observa en la figura 3.2 para el caso del C_6H_5S , es mucho más suave que para el C_6H_5 . Esto también se evidencia al ver que hay solo 2.5 kcal/mol entre la energía de adsorción en los sitios *bridge* y *top*, los termodinámicamente más y menos estables respectivamente (ver tabla 3.1). Este último hecho, sumado a la mayor energía de unión que presentan, sugieren que el fenómeno de migración superficial en SAMs de derivados arílicos debe ser significativamente menor al observado en el caso de los tioles [65].

Nuestra discusión hasta aquí se enfocó en la adsorción del radical arilo, ya que este se obtiene a partir de la reducción de sales de diazonio, la cual es la ruta más explorada

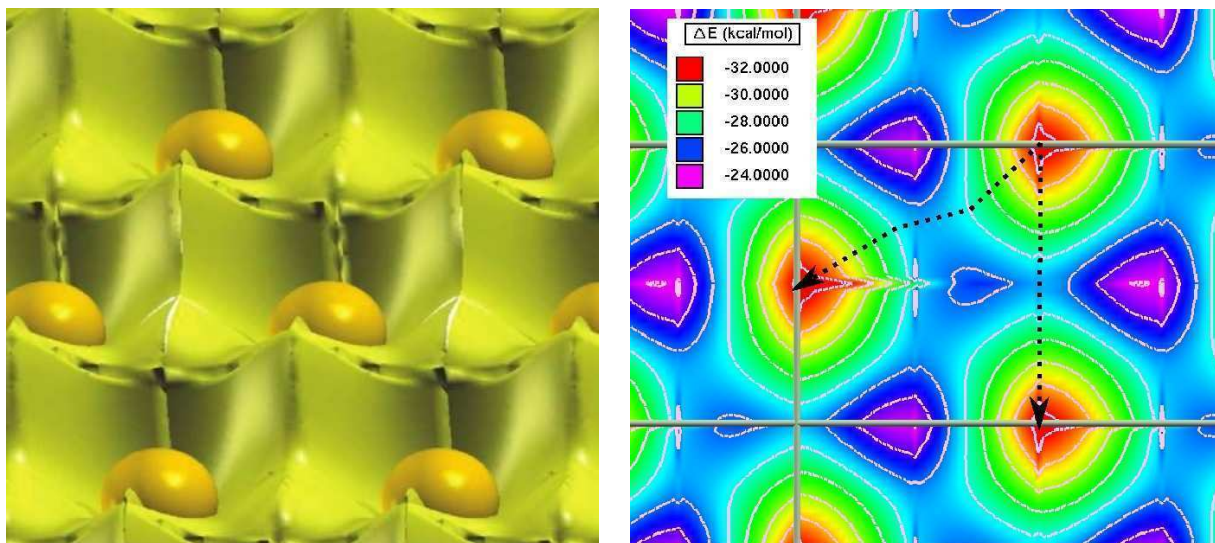


Figura 3.4. Panel izquierdo: Superficie de energía potencial para la interacción del C_6H_5 con Au(111) superpuesta con la primera capa del sustrato. Las energías de unión varían de 31.8 kcal/mol en el mínimo (sitio top) a 22.9 en el máximo (sitio fcc). Panel Derecho: Diagrama de contorno de la superficie de energía potencial para la interacción del C_6H_5 con Au(111). Las líneas punteadas indican los dos caminos de mínima energía para la migración del adsorbato entre sitios top vecinos. En ambos casos las barreras de energía son cercanas a las 6 kcal/mol.

experimentalmente para la obtención de enlaces C-Au. Sin embargo, como marcamos en el capítulo anterior, también es posible generar esta unión a partir de la deposición electroquímica de monómeros vinílicos [39], dando así lugar a la formación de monocapas autoensambladas con cadenas laterales alifáticas. Por ello queremos finalizar esta sección, analizando la naturaleza de la unión de especies alquílicas al oro; temática que, hasta donde conocemos, no ha sido abordada desde un enfoque teórico en la bibliografía.

La estructura optimizada del radical etilo sobre la superficie de Au(111) se muestra en el panel (d) de la Figura 3.3, junto con información relevante acerca de la geometría de la unión en la tabla 3.2. Aquí nuevamente la geometría *top* emerge como la preferencial, pero con una energía de unión 10 kcal/mol menor que en el caso del C_6H_5 (ver tabla 3.1). Al mismo tiempo se observa que la distorsión generada en la primera capa de la superficie es menor que para el compuesto aromático (unos 0.5 Å en la dirección z en este caso), y que el ángulo Au-C-C posee un valor de 115° , consistente con una hibridización sp^3 sobre el carbono (ver 3.2).

Es interesante resaltar que en los casos de los adsorbatos aromáticos (C_6H_5Se , C_6H_5S , C_6H_5) la unión a través del carbono se presenta como la más energética, mientras que para la serie de los alifáticos (CH_3Se , CH_3S , CH_3CH_2) se observa lo opuesto. Esta diferencia, generalmente soslayada en la bibliografía, puede ser una de las principales razones que generan la aparente discrepancia entre los diferentes estudios realizados. En particular, entre selenoles y tioles, donde diferentes experimentos han caracterizado a una u otra

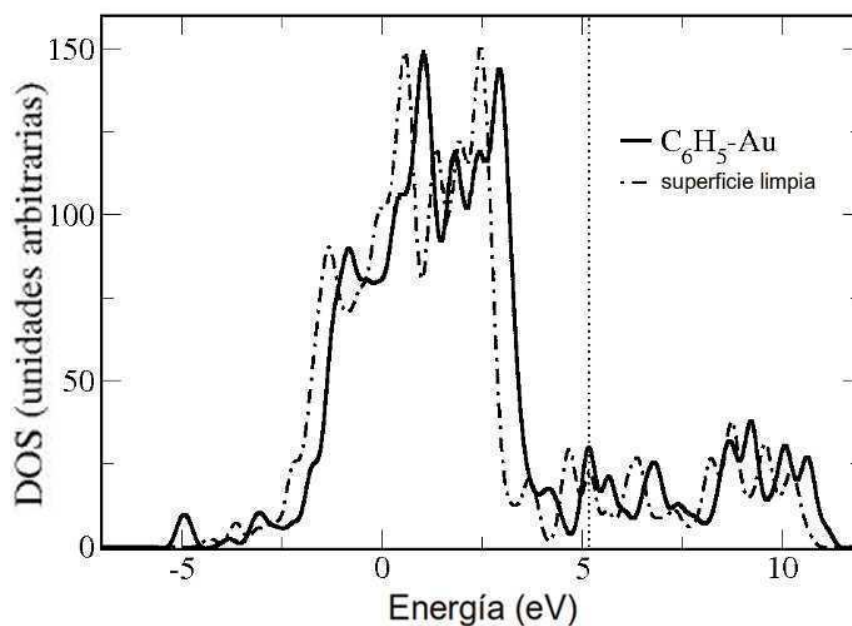


Figura 3.5. Densidad de estados total para la superficie de oro limpia y funcionalizada con el radical C_6H_5 . La línea vertical marca la energía de Fermi para el sistema con la molécula adsorbida.

especie como la más estable. A partir de nuestro análisis nos parece razonable concluir que la reducción de sales de aril-diazonio generará monocapas más estables que aquellas construidas a partir de la electrodeposición de compuestos vinílicos.

3.4. Densidad de estados

La figura 3.5 muestra la densidad de estados total (DOS) para la superficie de Au en presencia y ausencia del radical C_6H_5 quimisorbido. Como se observa, la adsorción de la molécula no modifica significativamente la forma de la DOS. Se aprecia que las curvas están levemente corridas una respecto a la otra debido a la distinta cantidad de electrones en cada caso. Comportamiento similar se advierte para el resto de los adsorbatos. Es importante notar también que no se observa *gap* en el nivel de Fermi, como es esperable para sistemas metálicos.

Información relevante se puede obtener a partir de la densidad de estados proyectada (PDOS) sobre los orbitales atómicos. En una molécula, la DOS es simplemente el diagrama de orbitales moleculares: una serie de N líneas discretas que aparecen a los valores de energía asociados con los autovalores de los N orbitales moleculares. En este caso, las correspondientes PDOS mostrarán la contribución de un determinado orbital atómico a cada uno de los N orbitales moleculares. De forma análoga, en un sistema extendido la PDOS refleja la contribución de un orbital atómico particular a la densidad de estados total.

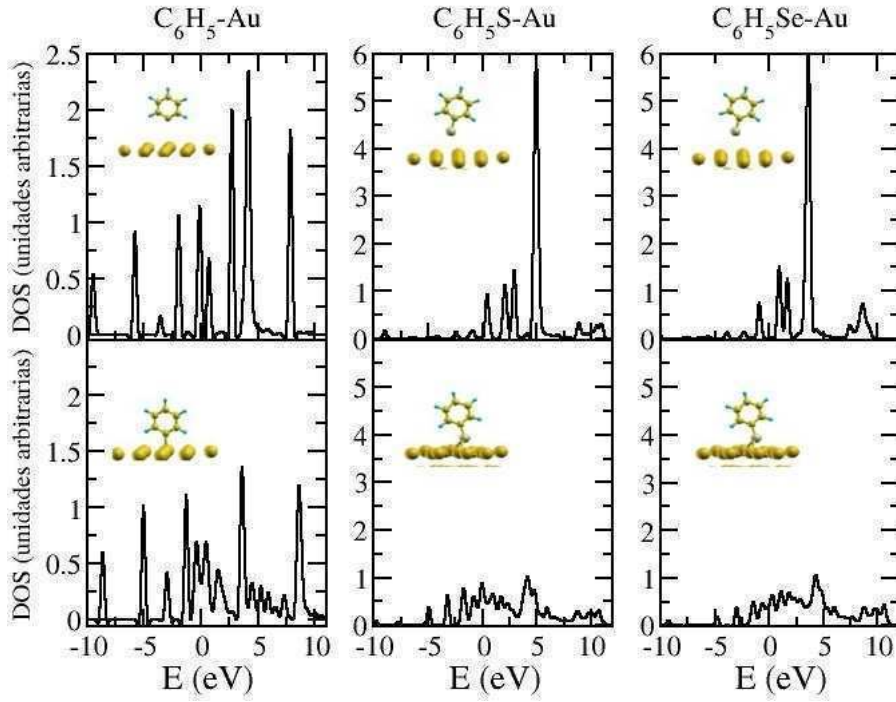


Figura 3.6. Densidad de estados proyectada sobre los orbitales p de los átomos unidos a la superficie (C, S o Se) para el arilo (panel izquierdo), el feniltiol (panel central) y el fenilselenol (panel derecho) adsorbidos sobre Au(111). Los paneles superiores corresponden a las moléculas desplazadas aproximadamente 4 Å respecto a la superficie, de forma que las interacciones adsorbato-superficie se vuelven despreciables. Los paneles inferiores muestran la PDOS obtenida con las moléculas adsorbidas en sus posiciones optimizadas.

Formalmente, para un sistema de N bandas, la densidad de estados $D_i(\epsilon)$ asociada a la banda i puede escribirse como

$$D_i(\epsilon) = \frac{1}{\Omega_R} \int_{BZ} \frac{\delta(\epsilon_i(k) - \epsilon)}{|\nabla \epsilon_i(k)|} dk \quad (3.2)$$

donde $\epsilon_i(k)$ es el autovalor asociado a la autofunción correspondiente a la banda i en el punto k , $\psi_i(k)$, BZ refiere a la primera zona de Brillouin y Ω_R al volumen asociado a la misma. Luego, la densidad de estados proyectada (PDOS) sobre un orbital atómico ϕ_j es:

$$PDOS_j(\epsilon) = \frac{1}{\Omega_R} \sum_i^n \int_{BZ} |\langle \phi_j | \psi_i(k) \rangle|^2 \frac{\delta(\epsilon_i(k) - \epsilon)}{|\nabla \epsilon_i(k)|} dk \quad (3.3)$$

De esta manera, la deslocalización de la PDOS a lo largo de un amplio rango de energías es indicativo de una fuerte participación de la función atómica en la estructura electrónica del sistema extendido.

Hemos hallado que las PDOS para los orbitales pertenecientes a los adsorbatos prácticamente no se alteran al unirse a la superficie, con una excepción: los orbitales p del átomo

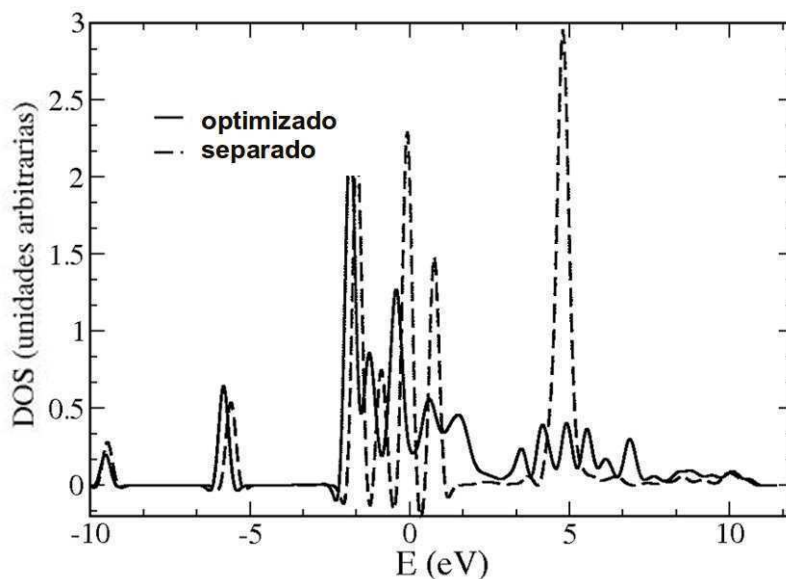


Figura 3.7. Densidad de estados proyectada sobre los orbitales p del átomo de unión para el CH_3CH_2 con la superficie de $\text{Au}(111)$. Las líneas punteadas corresponden a la molécula aproximadamente a 4 \AA de la superficie, de manera de estar desacoplada electrónicamente de la misma.

de unión (S, Se o C). La figura 3.6 muestra la PDOS para el C_6H_5 (panel izquierdo), SC_6H_5 (panel central) y el SeC_6H_5 (panel derecho). El panel superior refleja la contribución de los orbitales p del átomo de unión a los orbitales de la molécula aislada, ya que la PDOS se obtuvo con las moléculas separadas aproximadamente 4 \AA respecto a la superficie (en esta situación las interacciones adsorbato-superficie se vuelven despreciables); mientras que los paneles inferiores muestran las mismas PDOS obtenidas para las geometrías optimizadas. Observamos que la respuesta a la adsorción cuando el C es el átomo de unión es bien diferente al caso del Se o del S. Tanto los selenoles como los tioles exhiben al adsorberse una gran deslocalización de los orbitales p alrededor del nivel de Fermi, mientras que en el caso del carbono estos conservan la mayoría de las características que poseían antes de la adsorción. Esto evidencia que la mezcla entre los orbitales p del átomo de C y los estados de valencia del sustrato es pobre en comparación con los otros adsorbatos.

Para poder cuantificar el grado de deslocalización de un determinado orbital q , definimos un índice de deslocalización $I(q) = \max[\int D_i(\epsilon)D_f(\epsilon - \epsilon_0)d\epsilon]$, donde D_i y D_f son las densidades de estado proyectadas (y normalizadas) asociadas con q antes y después de la unión a la superficie, respectivamente. Este índice vale 1 cuando no existe ninguna deslocalización ($D_i(\epsilon) = D_f(\epsilon)$), y es cercano a cero cuando la PDOS final se aparta sustancialmente de su distribución inicial¹. La evaluación de este parámetro para los casos AuCH_2CH_3 , AuSeCH_3

¹Sin lugar a dudas no existe una única manera de elegir este índice, por ello la fórmula propuesta aquí es solo uno de muchos criterios posibles. En particular, $I(q)$ busca el máximo solapamiento entre la PDOS final e inicial, para todos los posibles corrimientos en energía ϵ_0 . Bajo esta definición, una perturbación que solo

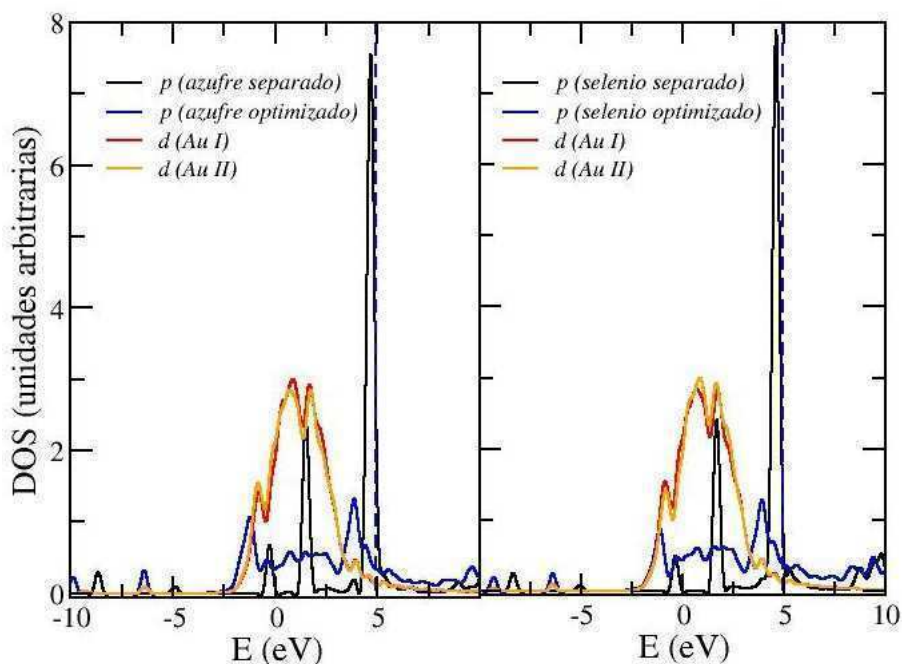


Figura 3.8. Densidad de estados proyectada sobre los orbitales p del átomo de S (izquierda) y Se (derecha) para la unión del CH_3S y CH_3Se respectivamente. En azul se observa la PDOS para la geometría optimizada y en negro para la molécula desacoplada electrónicamente de la superficie. En ambos casos se presentan en rojo y naranja las PDOS de los orbitales d de los átomos de oro directamente unidos a los adsorbatos. En ambos paneles las líneas punteadas marcan el nivel de Fermi del sistema relajado.

y AuSCH_3 entregó valores de $I(q)$ de 0.67, 0.60, y 0.57, respectivamente. Estos resultados pueden explicar de manera natural las diferentes propiedades de transporte observadas para las distintas junturas molécula-metal [23–25], y pueden ser la clave para interpretar las diferencias en las velocidades de transferencia electrónica medidas para SAMs formadas con distintos átomos de unión [42, 43]. Sin lugar a dudas pueden existir otros factores que modulen las diferencias observadas experimentalmente, sin embargo consideramos que la hibridación en la interfaz debe ser un efecto predominante a este respecto.

Las figuras 3.7 y 3.8 muestran que este comportamiento distintivo no es excluyente para los adsorbatos aromáticos. Una hibridización similar a la observada para el $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Au}$ se observa en el caso del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Au}$. Al mismo tiempo, para el CH_3S y el CH_3Se se aprecia una significativa participación de los orbitales p del átomo de unión en los estados de la superficie (ver figura 3.8). De esta forma podemos afirmar que la naturaleza química del átomo de unión pareciera ser la que controla el acoplamiento electrónico, independientemente del adsorbato analizado.

En la figura 3.8 se evidencia otro aspecto interesante, el solapamiento entre las PDOS de desplace los centros de la PDOS a mayores o menores energías sin afectar la forma de la misma, devolverá un valor de $I(q) = 1$, detectando que no hubo deslocalización.

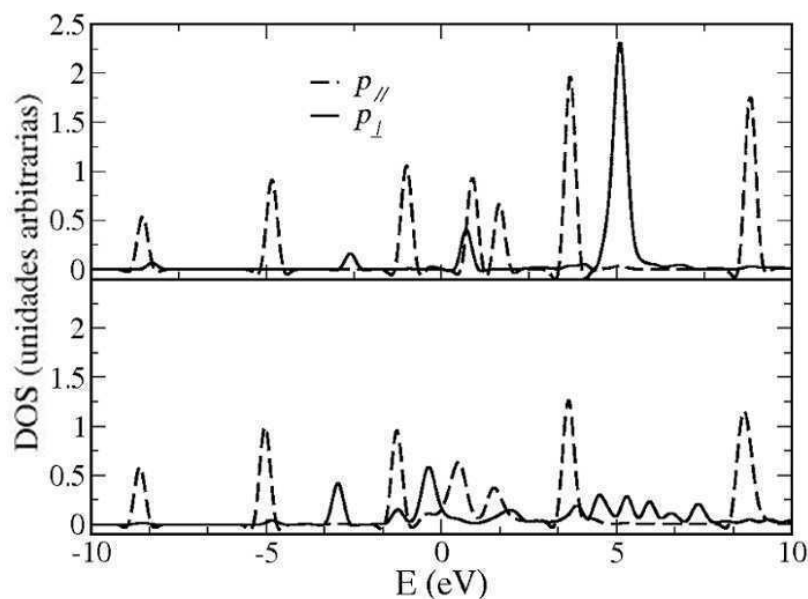


Figura 3.9. Densidad de estados proyectada sobre las componentes paralela y perpendicular (con respecto al plano de la superficie) de los orbitales p del átomo C unido a la superficie para el caso de la interacción del radical arilo con el Au(111). Los paneles superior e inferior permiten la comparación entre el sistema electrónicamente desacoplado y acoplado respectivamente. En línea llena se muestran los orbitales perpendiculares, los cuales están significativamente más hibridizados que las componentes paralelas representadas con líneas discontinuas.

los orbitales d del oro con los orbitales p del azufre (panel izquierdo) y del selenio (panel derecho). Se observa que por debajo del nivel de Fermi, estos orbitales se deslocalizan a lo largo de un rango similar de energías que el correspondiente a los p . Esto reafirma la idea que la interacción molécula-metal está determinada por un enlace sigma $p-d$ con el átomo de unión. En este punto es oportuno resaltar que el grado de hibridización no está directamente relacionado con la energía del enlace. Para el radical arilo la unión es 5.8 kcal/mol mayor que para el feniltiol, y 1.2 kcal/mol mayor que para el fenilselenol; sin embargo la deslocalización electrónica es mayor para estos últimos.

En la figura 3.9 se presenta la PDOS incluyendo la descomposición de los orbitales p en sus componentes angulares p_{\parallel} y p_{\perp} , donde \parallel y \perp hacen referencia a la dirección paralela y perpendicular al sustrato, es decir $p_{\perp} = p_z$ y $p_{\parallel} = p_x \pm p_y$ para el radical arilo. Se observa como la única componente que participa significativamente en la interacción con la superficie es la perpendicular. Este resultado se mantiene en línea con la interpretación química más cualitativa que concibe que el acoplamiento electrónico entre la molécula y la superficie está dado principalmente por un enlace sigma, fruto de la hibridización del orbital p_z del adsorbato con un orbital d de los átomos superficiales.

Tabla 3.3. Transferencia de carga desde el Au hacia el átomo de unión para las superficies funcionalizadas.

| Transferencia de carga (e) | | | | | |
|--------------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| CH ₃ Se-Au | CH ₃ S-Au | CH ₃ CH ₂ -Au | C ₆ H ₅ Se-Au | C ₆ H ₅ S-Au | C ₆ H ₅ -Au |
| 0.11 | 0.23 | 0.44 | 0.08 | 0.21 | 0.45 |

3.5. Polarización del enlace y transferencia de carga

A partir de la densidad de estados proyectada es posible estimar la transferencia de carga. La integración de la DOS total hasta la energía de Fermi devuelve el número de electrones en el sistema. Por otro lado, al integrar hasta la energía de Fermi la densidad de estados proyectada sobre los orbitales atómicos de la molécula, se obtiene la carga electrónica asociada únicamente a los átomos de esa molécula. De esta manera, se puede estimar la transferencia de carga (T.C.) en estos sistemas a partir de:

$$T.C. = \int_{Au}^{Ef} PDOS_{(sin-adsorbato)} d\varepsilon - \int_{Au}^{Ef} PDOS_{(con-adsorbato)} d\varepsilon \quad (3.4)$$

Las dos integrales del miembro derecho involucran a los átomos de la superficie, pero la primera es en ausencia de adsorbato, mientras que la segunda es en presencia del mismo. Con lo cual la diferencia entre ambas integrales proporciona la cantidad de carga transferida desde el slab a la molécula. Los valores de la T.C. computados de esta manera se resumen en la tabla 3.3. Lo primero a notar es que en todos los casos este valor resulta positivo, es decir, la carga electrónica de la superficie aislada es mayor que en presencia del adsorbato, en concordancia con la idea de un enlace polarizado en la forma $X^{\delta-}Au^{\delta+}$. Un comportamiento similar han mostrado Gronbäck y colaboradores [50] para el caso de tioles y disulfuros.

También es interesante notar que tanto en el caso de los adsorbatos alifáticos como en el de los aromáticos, la T.C. para el Se es la mitad que para el S, y alrededor de cuatro veces menor que para el C (ver tabla 3.3). Al comparar estos valores debemos recordar que en una juntura molecular ideal, al igual que en un conductor, el potencial es homogéneo y consecuentemente no hay acumulación de carga a ninguno de los lados del contacto. De esta manera, cuanto más polarizado está el enlace, mayor es el carácter iónico del enlace y mayor la resistencia que va a presentar a la transferencia electrónica. De acuerdo a esta interpretación, la conducción a través de la unión Se-Au debería ser más eficiente que la del S-Au, emergiendo como la menos conductora la unión a través del carbono.

La naturaleza de estos enlaces ha sido discutida recientemente en la bibliografía, sin

embargo existen controversias acerca del carácter iónico del enlace S-Au o Se-Au. De acuerdo con nuestros hallazgos, recientemente han predicho por medio de técnicas de XPS que la unión S-Au posee mayor carácter iónico que la Se-Au [28]. También en concordancia con nuestros resultados, encontramos trabajos de transporte cuántico [23–25], y resultados de experimentos de STM [26, 27] y XPS [28]; mientras que recientes medidas STM de Monnell [29] presentan un panorama que se opone a nuestras conclusiones.

Es un hecho que la interpretación de experimentos de STM ha conducido a diferentes investigadores a conclusiones contradictorias. Por un lado Bourgoin y colaboradores encontraron que tertiofenos anclados a través de selenio muestran un acoplamiento electrónico molécula-metal más eficiente que cuando los mismos se unen por azufre [26, 27]. Por otro lado, Monnell ha medido corrientes de tuneleo para moléculas y agregados de tertiofenos en matrices de dodecanotiol arribando a conclusiones opuestas a las del trabajo de Bourgoin [29]. Valga resaltar que estas corrientes de STM observadas son moduladas por diferentes factores como la geometría de la superficie, el empaquetamiento local, las interacciones laterales, y la resistencia de los contactos. En el trabajo de Monnell se realizó un delicado análisis con el propósito de filtrar todos estos efectos adicionales y extraer las contribuciones particulares del contacto Se-Au o S-Au. Se construyeron SAMs mixtas de alcanoselenolatos y alcanotiolatos, que fueron preparadas y medidas sobre la misma plataforma, para así poder determinar las conductancias relativas en igualdad de condiciones. Los autores arguyen pues que las diferencias en conductancia solo pueden atribuirse al átomo de unión: bajo este protocolo estiman que los alcanotiolatos son 2.5 veces más conductores que los alcanoselenolatos [29].

Del análisis de estos experimentos surge una hipótesis que consideramos relevante discutir. Aquellos experimentos que muestran que la conducción a través de Se es mejor que a través del S, están hechos con moléculas aromáticas o que presentan conjugación; mientras que cuando se evidencia el comportamiento opuesto los adsorbatos son alifáticos. Podemos pues conjeturar que la naturaleza química de la molécula puede generar una inversión aparente entre las velocidades de transferencia de carga entre los enlaces S-Au y Se-Au. Nuestros resultados muestran que la naturaleza aromática o alifática de la molécula no modifica las tendencias observadas en la unión S-Au y Se-Au. Luego, podemos especular con que las causas de tales diferencias residen en la distinta conducción intramolecular entre los enlaces C-S y C-Se. Así la disponibilidad del sistema electrónico π -conjugado potenciaría un transporte más eficiente a lo largo del enlace C-Se, mientras que en ausencia de conjugación estaría favorecido el transporte a través de la unión C-S. En busca de aportar alguna evidencia al respecto, repetimos el análisis de la transferencia de carga, pero ahora incluyendo al grupo de unión. En este caso encontramos valores de 0.57 y 0.54 e para el caso del SeCH₃ y del SCH₃ respectivamente, y de 0.59 e para el SePh y 0.60 e para el SPh.

Debemos reconocer que más allá de que estos resultados sean consistentes con la hipótesis planteada, la tendencia observada es demasiado pequeña como para ser concluyente a este respecto. Sin embargo, si esta hipótesis pudiera ser verificada, la controversia entre los resultados experimentales podría ser saneada.

3.6. Conclusiones

En este capítulo, utilizando herramientas basadas en la teoría del funcional de la densidad, pudimos determinar la naturaleza energética y electrónica de la unión de carbono, azufre y selenio con el oro. Nuestros cálculos sugieren que la estabilidad relativa de las SAMs analizadas depende marcadamente de la naturaleza de la cadena lateral de la molécula. En el caso de los radicales alifáticos el Se presenta las SAMs más estables, mientras que para los aromáticos la unión a través del carbono se presenta marginalmente como la más estabilizada. Vale recordar que en el contexto de la controversia entre la estabilidad de SAMs de Se y S, podemos aportar que en lo referente a la incidencia del átomo de enlace, en todos los casos analizados observamos que las SAMs de Se presentan mayores energías de unión que las de S. Tanto para el S como para el Se el sitio superficial *bridge* emerge de los cálculos como el más estable, mientras que para la unión por carbono el *top* es el termodinámicamente más favorable.

Por otro lado, el análisis de la densidad de estados proyectadas muestran un patrón muy similar para el S y el Se, y bien diferenciado al del carbono. Más allá de esto, la transferencia de carga estimada para el enlace Se-Au es menor que para el S-Au, siendo mayor para el caso C-Au. Esta tendencia es indicativa de que el enlace Se-Au presenta un mayor carácter metálico (o menor carácter iónico), haciendo esperable que las SAMs de selenio sean las que presentan mejores propiedades conductoras, mientras que las de carbono emergen como las que ofrecerían menores constantes de transferencia electrónica. Estos resultados son consistentes con experimentos y cálculos previos realizados sobre sistemas π -conjugados, pero encontrados con conclusiones obtenidas para SAMs alifáticas. Una explicación natural para este comportamiento es suponer que la conjugación altera la eficiencia relativa de la transferencia electrónica, afectando el transporte dentro de la molécula de modo distinto cuando el carbono se une a azufre o a selenio. Esperamos que nuestra hipótesis motive nuevos estudios, tanto del lado experimental como teórico, en vías de ofrecer una respuesta definitiva a este respecto.

Referencias

- [1] G. Valincius, G. Niaura, B. Kazakeviciene, Z. Talaikyte, M. Kazemekaite, E. Butkus, V. Razumas, *Langmuir* **2004**,*20*, 6631.
- [2] R.A. Potyrailo, V.M. Mirsky, *Chem. Rev.* **2008**,*108*, 770.
- [3] N.A. Anderson, T.Q. Lian, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**,*248*, 1231.
- [4] M. Jurow, A.E. Schuckman, J.D. Batteas, C.M. Drain, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**,*254*, 2297.
- [5] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- [6] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805.
- [7] F. Schreiber, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, R881
- [8] L. Wanga, W. Chenc, A.T. Shen Wee, *Surface Science Reports* **2008**,*63*, 465.
- [9] R. Cao Jr., A.M. Díaz-García, R. Caob, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**,*253*, 1262.
- [10] M. G. Samant, C. A. Brown, J. G. II. Gordon, *Langmuir* **1992**,*8*, 1615.
- [11] M. H. Dishner, J. C. Hemminger, F. J. Feher *Langmuir* **1997**,*13*, 4788.
- [12] F. K. Huang, R. C. Jr. Horton, D. C. Myles, R.L Garrell, *Langmuir* **1998**,*14*, 4802.
- [13] T. Nakamura, R. Kimura, F. Matsui, H. Kondoh, T. Ohta, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, *Langmuir* **2000**,*16*, 4213.
- [14] K. Nakano, T. Sato, M. Tazaki, M. Takagi, *Langmuir* **2000**,*16*, 2225.
- [15] J. D. Monnell, J. J. Stapleton, J. J. Jackiw, T. Dunbar, W. A. Reinerth, S. M. Dirk, J. M. Tour, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **2004**,*108*, 9834.
- [16] Y. Sato, F. Mizutani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**,*6*, 1328.
- [17] D. Käfer, A. Bashir, G. Witte, *J. Phys. Chem. C* **2007**,*111*, 10546.
- [18] M. Brust, N. Stuhr-Hansen, K. Nørgaard, J. B. Christensen, L. K. Nielsen, T. Bjørnholm, *Nano Lett.* **2001**,*1*, 189.

- [19] C. K Yee, A. Ulman, J. D. Ruiz, A. Parikh, H. White, M. Rafailovich, *Langmuir* **2003**, *19*, 9450.
- [20] B. S. Zelakiewicz, T. Yonezawa, Y. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8112.
- [21] A. Shaporenko, J. Müller, T. Weidner, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2232.
- [22] A. Shaporenko, A. Ulman, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3898.
- [23] S. N. Yaliraki, M. Kemp, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3428.
- [24] M. Di Ventra, N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **2001**, *65*, 045402.
- [25] L. Patrone, S. Palacin, J. Charlier, F. Armand, J. P. Bourgoin, H. Tang, S. Gauthier, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 096802.
- [26] L. Patrone, S. Palacin, J. P. Bourgoin, J. Lagoute, T. Zambelli, S. Gauthier, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 352.
- [27] L. Patrone, S. Palacin, J. P. Bourgoin, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *212-213*, 446.
- [28] K. Yokota, M. Taniguchi, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5818.
- [29] J. D. Monnell, J. J. Stapleton, S. M. Dirk, W. A. Reinert, J. M. Tour, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20343.
- [30] V. B. Engelkes, J. M. Beebe, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14287.
- [31] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201
- [32] A. Adenier, M.-C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4541.
- [33] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, *Science* **2003**, *301*, 1519.
- [34] M. P. Stewart, F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuinness, D. L. Allara, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 370.
- [35] M.-C. Bernard, A. Chausse, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, C. Vautrin-Ul, *Chem. Mat.* **2003**, *15*, 3450.
- [36] K. Seshadri, S. V. Atre, Y. Tao, M. Lee, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4698.

- [37] A. Laforgue, T. Addou, D. Belanger, *Langmuir* **2005**, *21*, 6855.
- [38] A. Ricci, C. Bonazzola, E. J. Calvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4297.
- [39] S. Palacin, C. Bureau, J. Charlier, G. Deniau, B. Mounada, P. Viel, *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 1468.
- [40] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429.
- [41] K. Malmos, J. Iruthayaraj, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4928.
- [42] A. Ricci, C. Rolli, S. Rothacher, L. Baraldo, C. Bonazzola, E. J. Calvo, N. Tognalli, A. Fainstein, *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1511.
- [43] A. Ricci, E. J. Calvo, S. Martin, R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2494.
- [44] E. A. Carter, *Science* **2008**, *321*, 800.
- [45] G. J. Kroes, *Science* **2008**, *321*, 794.
- [46] F. P. Cometto, P. Paredes-Olivera, V. A. Macagno, E. M. Patrino, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21737.
- [47] A. Bilic, J. R. Reimers, N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 94708.
- [48] V. De Renzi, R. Di Felice, D. Marchetto, R. Biagi, U. del Pennino, A. Selloni, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16.
- [49] Y. Yourdshahyan, A. M. Rappe, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 825.
- [50] H. Gronbeck, A. Curioni, W. Andreoni *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839.
- [51] H. Gronbeck, H. Hakkinen *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3325.
- [52] L. M. Molina, B. Hammer, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 264.
- [53] P. Maksymovych, D. C. Sorescu, J. T. Yates Jr. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 146103.
- [54] R. Mazzarello, A. Cossaro, A. Verdini, R. Rousseau, L. Casalis, N. F. Danisman, L. Floreano, S. Scandolo, A. Morgante, G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 16102.
- [55] J.-g. Wang, A. Selloni, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12149.
- [56] R. Di Felice, A. Selloni, E. Molinari *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1151.
- [57] Q. Sun, A. Selloni, G. Scoles *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3493.

- [58] H. Basch, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11943.
- [59] G. K. Ramachandran, J. K. Tomfohr, J. Li, O. F. Sankey, X. Zarate, A. Primak, Y. Terazono, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, L. A. Nagahara, S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6162.
- [60] D. Q. Andrews, R. Cohen, R. P. Van Duyne, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 174718.
- [61] R. Remacle, R. D. Levine, *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 45.
- [62] J. M. Standard, B. W. Gregory, B. K. Clark, *THEOCHEM* **2007**, *803*, 103.
- [63] D. E. Jiang, B. G. Sumpter, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6030.
- [64] K. Ikeda, Y. Kobayashi, Y. Negishi, M. Seto, T. Iwasa, K. Nobusada, T. Tsukuda, N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7230.
- [65] A. Badia, R. B. Lennox, L. Reven, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 475.
- [66] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864.
- [67] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
- [68] <http://www.quantum-espresso.org/>
- [69] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [70] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- [71] H. Monkhorst, J. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [72] M. Methfessel, T. Paxton, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3616.

Interacciones con modulación reversible: porfirinas de cobalto

4.1. Antecedentes y motivaciones

Las metaloporfirinas ancladas sobre sustratos sólidos han surgido como promisorios sistemas debido a que forman estructuras regulares que poseen todas las potencialidades de las mismas como sensores [1–4], celdas solares [5–7], electrónica molecular [8–10] y en virtud de su actividad catalítica [11–13]. Monocapas ordenadas sobre superficies de metales inertes se han transformado en sistemas modelo convencionales, cuya reactividad y estructura electrónica ha sido investigadas en detalle mediante distintas espectroscopías superficiales [14–18].

Gottfried y colaboradores [19] estudiaron porfirinas de cobalto sobre Ag(111) por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) encontrando evidencias de que existe una interacción directa entre el centro metálico y la superficie, la cual está acompañada de una transferencia de carga desde la superficie hacia el centro metálico. Trabajos anteriores han demostrado que este acoplamiento puede ser modulado por medio de la coordinación de NO [20–22], interpretando este fenómeno como una manifestación del efecto trans descrito en compuestos de coordinación. Esta hipótesis es examinada en varias metaloporfirinas usando métodos experimentales y computacionales en un trabajo reciente de Gottfried y otros autores [23].

El resumen hasta aquí descrito muestra el extendido interés en los aspectos fundamentales de la interacción de superficies con porfirinas, siendo imprescindible una descripción detallada de la influencia de la interfaz sobre las propiedades del centro metálico. En este capítulo mostraremos algunos de los resultados preliminares de nuestro trabajo en esta temática, analizando puntualmente la interacción de porfirinas de cobalto libre (CoII(P)) y nitrosiladas (CoII(P)NO), con superficies de oro.

4.2. Detalles metodológicos

Para la obtención de los resultados discutidos en este capítulo, la superficie de oro se modeló a través de 4 capas de Au, conteniendo 30 átomos de oro cada una. Considerando z la dirección normal a la cara (111), las dimensiones del slab metálico en x e y son de 15.05 Å y 14.44 Å. De la misma manera en que se ha procedido con el slab de oro (ver capítulo 3), se fijan los átomos de la capa más interna en las posiciones que poseen en su estructura cristalina bulk.

Todos los cálculos se llevaron a cabo utilizando el mismo formalismo DFT y los criterios de convergencia ya descritos en el capítulo anterior (ver 3.2); la única diferencia significativa que debimos introducir, debido a la presencia del centro de cobalto, fue la ampliación del tamaño de la base de ondas planas, introduciendo energías de corte de 55 y 440 Ry para las funciones de onda y la densidad de carga, respectivamente. Por otra parte, las considerables dimensiones del slab en x e y permitieron restringir el muestreo de la zona de Brillouin solo al punto Γ . Esto se verificó comprobando que el aumento en el número de puntos k no producía cambios significativos en los resultados. Valga señalar que este sistema alcanza un total de 157 átomos, con lo cual un muestreo más extenso del espacio recíproco se vuelve computacionalmente prohibitivo.

4.3. Estados de espín: incidencia de la superficie

Nuestros cálculos muestran claramente que el estado de espín de las porfirinas de cobalto (II) corresponde a un doblete, sin embargo, cuando estas se adsorben sobre la superficie de Au(111) se produce un fenómeno por demás interesante. La tabla 4.1 muestra la diferencia energética (ΔE_{c-d}) entre los dos estados de espín de menor energía accesibles a la porfirina, a saber, doblete y cuadruplete. Observamos que el doblete es el estado más estable en cualquier caso. No obstante, es notable que la interacción con la superficie perturba la estructura electrónica de la porfirina, haciendo que la diferencia en energía entre los distintos estados de espín se modifique desde 19.2 kcal/mol hasta solo 0.7 kcal/mol.

En la misma tabla se informa la magnetización total (M.T.) y absoluta (M.A.) para estos sistemas. Como lo muestran las ecuaciones 4.1 y 4.2, la magnetización total se obtiene a partir de la resta entre las densidades de espín α y β , ambas integradas en todo el espacio. De esta manera M.T. devuelve la carga electrónica desapareada, que para un sistema en su estado doblete se espera alcance un valor igual a 1. A diferencia de la M.T., la magnetización absoluta aporta información acerca de la distribución espacial de las densidades de espín, mostrando si las distintas contribuciones de espín α y β están o no compensadas en el espacio. Como muestra la tabla 4.1, se observa que al adsorberse, la M.T. permanece en 1,

Tabla 4.1. Separación de estados de espín y magnetización de la porfirina de cobalto (II) aislada y unida a la superficie. $\Delta E_{c-d} = E_c - E_d$: diferencia de energía entre los estados cuádruplete y doblete. M.T._d y M.A._d: magnetización total y absoluta para el estado de espín más estable (doblete).

| | ΔE_{c-d} (kcal/mol) | M.T. _d (e) | M.A. _d (e) |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| CoII(P) aislada | 19.2 | 1.0 | 1.2 |
| CoII(P) adsorbida | 0.7 | 1.0 | 1.5 |

es decir, el estado fundamental continua siendo un doblete, y la M.A. se incrementa de 1.2 a 1.5. Esto sugiere que en presencia de la superficie aumenta la contaminación de espín, es decir, los orbitales α y β se diferencian no sólo en su componente de espín, sino también en su parte espacial.

$$M.T. = \int (\rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r)) dr \quad (4.1)$$

$$M.A. = \int |\rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r)| dr \quad (4.2)$$

En la figura 4.1 se grafica la densidad de espín, la cual se obtiene de la diferencia punto a punto entre ρ_α y ρ_β , superpuesta sobre la geometría de la porfirina adsorbida sobre la superficie, para el estado doblete (panel izquierdo) y cuádruplete (panel derecho). El lóbulo rojo (densidad de espín positiva) evidencia que en el doblete, el electrón desapareado se localiza en la porfirina, principalmente sobre el centro de cobalto. Más específicamente, el estado electrónico desapareado puede identificarse con el orbital d_{z^2} del Co. En la figura 4.2 se cuantifica la densidad de espín a lo largo del eje perpendicular a la superficie, obtenida integrando la magnetización total en el plano x, y para cada valor de z . La línea punteada vertical señala la posición del centro de cobalto. En negro y en rojo se representan los resultados para el doblete y el cuádruplete, respectivamente.

En el primer caso, la mayoría de la densidad de espín se concentra en las inmediaciones del átomo de cobalto. En particular, no existe densidad de espín sobre la superficie: toda la carga desapareada proviene del adsorbato. La línea negra discontinua refleja la densidad de espín integrada sobre z : la misma es nula hasta alcanzar la posición del Co, a partir de la cual se produce un salto en una unidad, que corresponde a la carga desapareada. En el caso del cuádruplete, la densidad de espín sobre la porfirina es semejante a la hallada en el doblete, pero se observa que dos tercios de la carga desapareada (2 e) se localizan en la superficie. Este efecto también se pone de manifiesto a través de la aparición de densidad

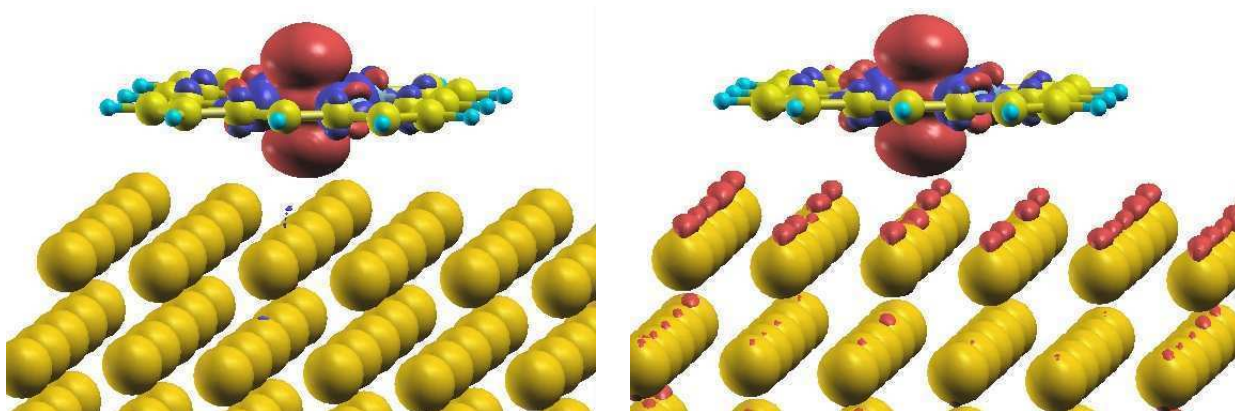


Figura 4.1. Densidad de espín (lóbulos rojos y azules), superpuesta sobre la geometría de la porfirina adsorbida sobre Au(111). Panel izquierdo: estado doblete, panel derecho: estado cuadruplete. En ambos casos se representan las superficies de isodensidad correspondientes a $\pm 0.0005 e$.

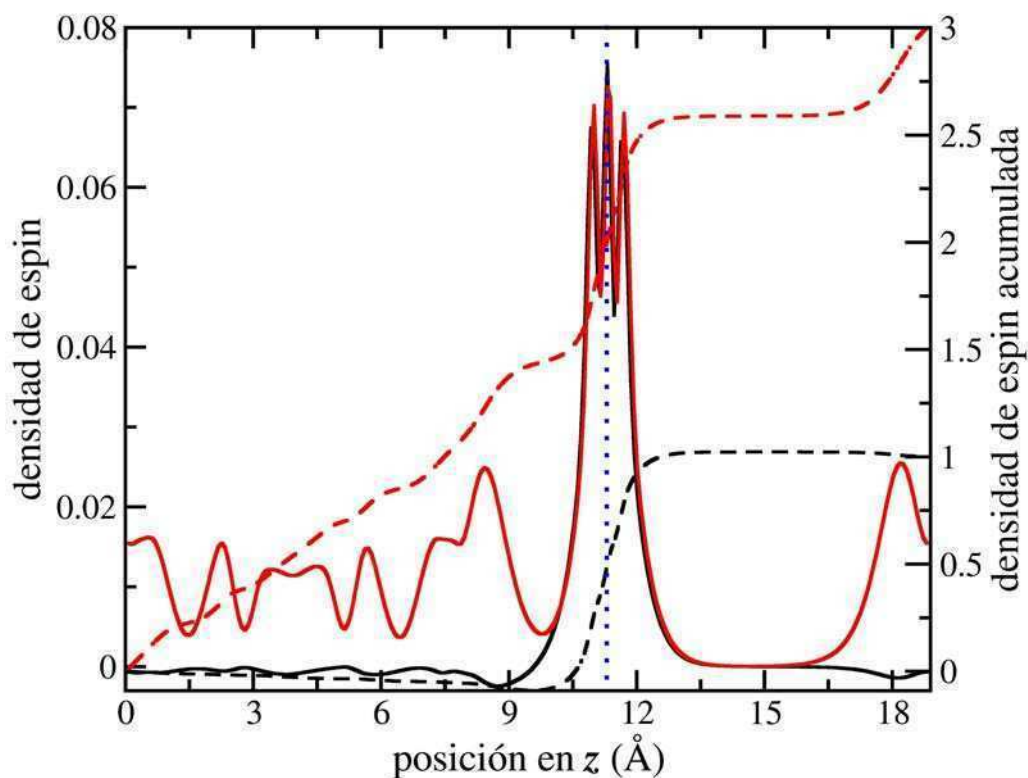


Figura 4.2. Magnetización total (e) integrada en el plano x, y para cada valor de z , que es la dirección perpendicular a la superficie. En negro y rojo se presentan los resultados correspondientes al doblete y al cuadruplete respectivamente. Las líneas discontinuas, referenciadas en las abscisas a la derecha, representan la densidad de espín integrada en z . La línea punteada vertical (en azul) marca la posición en z del átomo de cobalto

Tabla 4.2. Energías de unión (E.U.), distancia promedio (d) desde la primer capa superficial al anillo porfirínico, transferencia de carga (T.C.) y cambio en la función trabajo ($\Delta\Phi$) para la porfirina adsorbida sobre la superficie de Au(111), en presencia y ausencia de NO.

| | E.U. (kcal/mol) | d (Å) | T.C. ^a (e) | $\Delta\Phi^b$ (eV) |
|--------------|-----------------|-------|-----------------------|---------------------|
| CoII(P)-Au | -19.9 | 3.6 | 0.74 | -0.17 |
| CoII(P)NO-Au | -4.1 | 4.7 | -0.58 | -0.29 |

^ase calcula de la misma manera que en 3.4

^bse calcula como la diferencia entre la Φ de la superficie con y sin la porfirina adsorbida

de espín sobre los átomos de oro (lóbulos rojos), observada en el panel derecho de la figura 4.1. En otras palabras, el acoplamiento entre la porfirina y la superficie vuelve accesible un estado magnético del Au, a menos de 1 kcal/mol del estado de bajo espín, de manera que los dos estados doblete y cuadruplete resultan prácticamente degenerados. Evidentemente este efecto se relaciona con la transferencia de carga electrónica desde la superficie hacia el macrociclo, tal como se verá en lo que resta de este capítulo.

4.4. Rol del NO en la energía y la geometría de unión

Como señalamos en la introducción, una de las aplicaciones más atractivas de las superficies funcionalizadas con porfirinas de cobalto es su capacidad para actuar como sensor selectivo de NO. Nuestros cálculos muestran que la energía de unión del NO sobre la porfirina adsorbida es extremadamente alta, de -65.8 kcal/mol (ver ecuación 4.3), en consistencia con la elevada afinidad encontrada experimentalmente. La tabla 4.2 muestra que esta fuerte interacción, debilita la unión de la misma con la superficie en casi 16 kcal/mol. La energía de unión para la porfirina sobre la superficie, estimada de acuerdo a la ecuación 4.4, es de -19.9 kcal/mol mientras que para la misma nitrosilada es de -4.1 kcal/mol (ecuación 4.5).

$$E.U._{(NO)} = E_{(Co(P)NO-Au)} - E_{(Co(P)-Au)} - E_{(NO)} \quad (4.3)$$

$$E.U._{(Co(P)-Au)} = E_{(Co(P)-Au)} - E_{(Co(P))} - E_{(Au)} \quad (4.4)$$

$$E.U._{(Co(P)NO-Au)} = E_{(Co(P)NO-Au)} - E_{(Co(P)NO)} - E_{(Au)} \quad (4.5)$$

La figura 4.3 representa las geometrías de adsorción de equilibrio para la porfirina nitrosilada y sin nitrosilar. Lo primero que se evidencia es que en ambos casos la adsorción se da de forma paralela al plano superficial, y que la unión del NO distorsiona apreciablemente la geometría del anillo de la porfirina. La misma se acomoda sobre la superficie de forma

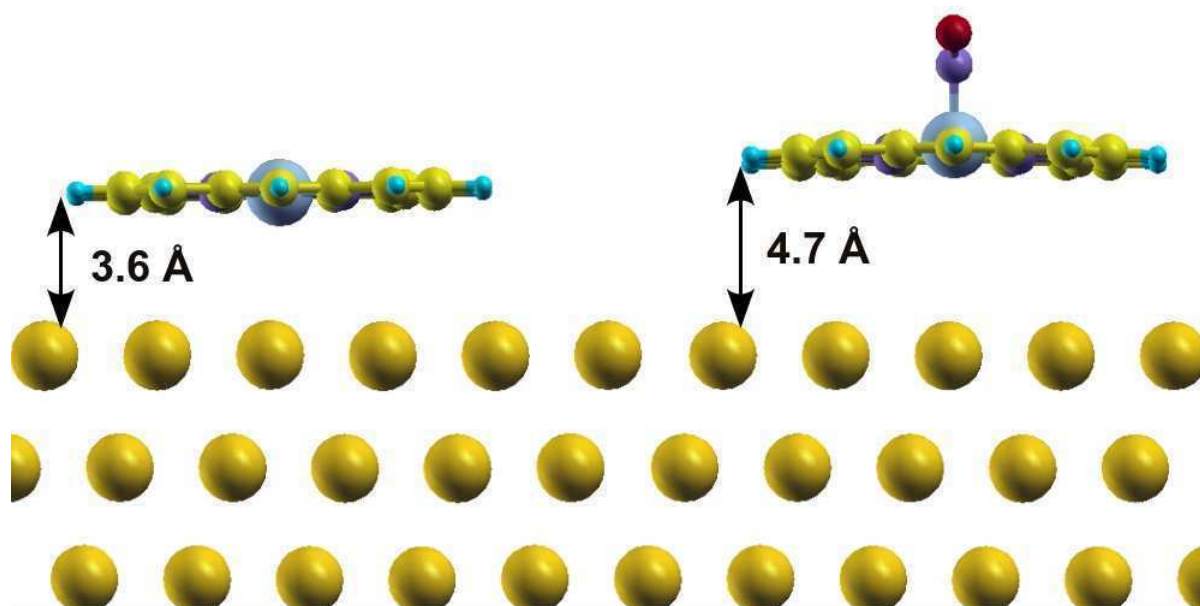


Figura 4.3. Estructuras optimizadas de CoII(P) y CoII(P)NO sobre la superficie de Au(111). En cada caso se presenta la distancia promedio desde la primera capa superficial al anillo porfirínico.

tal de dejar al átomo de cobalto sobre un sitio superficial *bridge*. La tabla 4.2 también muestra que, asociado al cambio en la energía de unión, se evidencia una significativa modificación en la distancia de adsorción de equilibrio. Para la porfirina libre, la distancia de equilibrio promedio desde la primera capa superficial al anillo porfirínico es de 3.6 Å, en ajustada concordancia con datos experimentales [24]; mientras que cuando se da la unión del NO, esta distancia se incrementa a 4.7 Å. Tal diferencia de 1.1 Å es clara evidencia del profundo efecto trans negativo que genera la unión del NO sobre la porfirina adsorbida en la superficie. Una perturbación similar ha sido reportada recientemente para la misma porfirina sobre Ag(111) [23].

4.5. Transferencia de carga entre la porfirina y la superficie

Las cargas atómicas fruto del análisis de poblaciones de Löwdin¹ se muestran en la tabla 4.3. Al unirse la CoII(P) a la superficie, las cargas sobre el cobalto se tornan menos positivas. El efecto contrario se observa cuando el complejo CoII(P)NO se acerca a la superficie. Este comportamiento evidencia la distinta naturaleza de la interacción Au-Co en ausencia y presencia de NO. Se ve al mismo tiempo que cierta densidad de carga electrónica abandona

¹Existen diferentes métodos para estimar la carga atómica sobre un átomo. En particular para este trabajo seleccionamos el análisis poblacional de Löwdin [25,26].

Tabla 4.3. Cargas atómicas calculadas a partir del análisis de poblaciones de Lowdin para las estructuras relajadas del Co(P) y CoII(P)NO en vacío (aislada) y sobre la superficie de Au(111) (adsorbida).

| | | Co | $\sum N_p$ | $\sum NO^a$ |
|-----------|-----------|-------|------------|-------------|
| CoII(P) | aislado | +0.83 | -1.0 | - |
| | adsorbido | +0.78 | -0.89 | - |
| CoII(P)NO | aislado | +0.73 | -0.89 | +0.06 |
| | adsorbido | +0.77 | -0.87 | +0.12 |

^a $\sum N_p$ y $\sum NO$ se refiere a las cargas sumadas sobre los átomos de nitrógeno de la porfirina y de los átomos del NO, respectivamente.

los átomos de N porfirínicos en el caso de CoII(P), mientras que esto no ocurre cuando el NO está unido.

Para profundizar en este fenómeno analizamos la transferencia de carga (T.C.) entre la porfirina y la superficie, adoptando una aproximación análoga a la descrita en la ecuación 3.4. Debemos recordar que valores de T.C. positivos son indicativos de una transferencia desde la superficie a la porfirina, mientras que un valor negativo permite concluir lo opuesto. La tabla 4.2 muestra que para la porfirina libre se observa una transferencia de carga desde el Au hacia la porfirina, mientras que la coordinación axial del NO modifica significativamente la naturaleza de esta transferencia, obteniéndose un valor con el signo opuesto.

La tabla 4.2 informa como cambia la función trabajo del sistema cuando se une a la superficie la porfirina de cobalto libre y nitrosilada. En ambos casos existe una disminución de la misma con respecto a la de la superficie de Au(111), profundizándose el efecto para el caso del sistema nitrosilado.

4.6. Conclusiones

A partir de los resultados discutidos podemos concluir que la fuerte interacción que se da entre la porfirina de cobalto y la superficie metálica modifica significativamente la estructura electrónica de la primera, observándose un acoplamiento electrónico con una transferencia de carga asociada desde la superficie hacia la porfirina. Esto tiene por efecto una disminución en la separación de los estados magnéticos accesibles a la superficie metálica, que se vuelven casi isoenergéticos.

Esta importante interacción se ve perturbada radicalmente cuando una molécula de NO se coordina al centro metálico. La nitrosilación produce un significativo desacoplamiento entre la porfirina y la superficie, modificando la geometría y la energía de la unión. Este

efecto, anteriormente reportado para superficies de plata [23], resulta generado por la competencia de los dos ligandos axiales (el NO y la superficie de Au). La modulación reversible de la interacción de la porfirina con la superficie tiene importantes implicaciones en la utilización de este nuevo material como sensor de NO. Los resultados presentados en este capítulo no son sino un primer paso en la búsqueda de racionalizar y eventualmente diseñar dispositivos con respuesta a pequeños ligandos, en conjunto con grupos experimentales.

Referencias

- [1] G. Guillaud, J. Simon, J.P. Germain, *Coord. Chem. Rev.* **1998**,178, 1433.
- [2] N.A. Rakow, K.S. Suslick, *Nature* **2000**,406, 710.
- [3] G. Ashkenasy, A. Ivanisevic, R. Cohen, C.E. Felder, D. Cahen, A.B. Ellis, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**,122, 1116.
- [4] W.J.R. Santos, A.L. Sousa, R.C.S. Luz, F.S. Damos, L.T. Kubota, A.A. Tanaka, S.M.C.N. Tanaka, *Talanta* **2006**,70, 588.
- [5] T. Hasobe, H. Imahori, T. Sato, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Nano Lett.* **2003**,3, 409.
- [6] D.S. Hecht, R.J.A. Ramirez, M. Briman, E. Artukovic, K.S. Chichak, J.F. Stoddart, G. Gruner, *Nano Lett.* **2006**,6, 2031.
- [7] H. Imahori, S. Fukuzumi, *Adv. Funct. Mater.* **2004**,14, 525.
- [8] M.Q. Long, K.-Q. Chen, L. Wang, W. Qing, B.S. Zou, Z. Shuai, *Appl. Phys. Lett.* **2008**,92, 243303.
- [9] Y. Chen, A. Prociuk, T. Perrine, B.D. Dunietz, *Phys. Rev. B* **2006**,74, 245320.
- [10] S.U. Lee, R.V. Belosludov, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, *Small* **2008**,4, 962.
- [11] I.O. Benitez, B. Bujoli, L.J. Camus, C.M. Lee, F. Odobel, D.R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**,124, 4363.
- [12] E. Brule, Y.R. de Miguel, *Org. Biomol. Chem.* **2006**,4, 599.
- [13] E. Zampronio, M. Gotardo, M.D. Assis, H.P. Oliveira, *Catal. Lett.* **2005**,104, 53.
- [14] J.M. Gottfried, K. Flechtner, A. Kretschmann, T. Lukasczyk, H.-P. Steinruck, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**,128, 5644.
- [15] D.E. Barlow, L. Scudiero, K.W. Hipps, *Langmuir* **2004**,20, 4413.

-
- [16] F. Williams, O. Vauhgan, K.J Knox, N. Bampos, R.M. Lambert, *Chem. Commun.* **2004**, 1688.
- [17] A. Kretschmann, M. Walz, K. Flechtner, H.P. Steinruck, J.M. Gottfried, *Chem. Commun.* **2007**, 568.
- [18] W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, S. Brink, A. Riemann, A. Schiffrin, M. Ruben, J.V. Barth, *ChemPhysChem* **2007**,8, 250.
- [19] J.M. Gottfried, H.Z. Marbach, *Phys. Chemie* **2009**,223, 53.
- [20] T. Lukasczyk, K. Flechtner, L.R. Merte, N. Jux, F. Maier, J.M. Gottfried, H.-P. Steinruck, *J. Phys. Chem. C* **2007**,111, 3090.
- [21] L. Scudiero, D.E. Barlow, U. Mazur, K.W. Hipps, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**,123, 4073.
- [22] K. Flechtner, A. Kretschmann, H.P. Steinruck, J.M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**,129, 12110.
- [23] W. Hieringer, K. Flechtner, A. Kretschmann, K. Seufert, W. Auwärter, J.V. Barth, A. Görling, H-P. Steinrück, J.M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**,133, 6206.
- [24] S.A. Suárez, M.H. Fonticelli, A.A.Rubert, E. de la Llave, D.A. Scherlis, R.C. Salvarezza, M.A. Martí, F. Doctorovich, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6955.
- [25] P-Q Löwdin, *Advance in Quantum Chemistry* **1970**, 5, 185.
- [26] L.C. Cusachs, Politzer *Chem. Phys. Lett.* **1968**, 1, 529.

Físico Química del Agua bajo Confinamiento

Estructura del agua en nanoporos de TiO_2

5.1. Antecedentes y motivaciones

El desarrollo de rutas sintéticas para construir sólidos meso- y nanoporosos, de tamaño y estructura controlada, puede contarse entre los más notables avances de los últimos años en química de materiales [1–5]. La gran área superficial, la uniformidad en el diámetro de poro y la conectividad, si bien supone grandes desafíos desde una perspectiva sintética, los transforma en sistemas altamente atractivos por sus propiedades fisicoquímicas. Este alto control adquirido sobre las variables químicas y morfológicas, sumado a posibilidad de post-funcionalizarlos con sustituyentes orgánicos o moléculas con relevancia biológica, los postulan como materiales muy promisorios por su potencialidad en campos de aplicación tan diversos como separación química, catálisis, óptica o microelectrónica [2, 6–10].

Para su construcción se han utilizado una gran variedad de compuestos inorgánicos, principalmente aluminosilicatos, diferentes fosfatos y una gran variedad de óxidos inorgánicos como titania, sílica y alumina [1–3]. En particular, los mesoporos de óxidos hidroxilados y los de silicatos, poseen de moderada a alta hidrofiliidad, ofreciendo de esta manera un abanico de opciones a la hora de ajustar la química de las paredes de los poros. En este contexto, el comportamiento del agua dentro de estos materiales ha sido ampliamente estudiado [11–19].

De forma análoga, la interacción del agua en la interfaz sólido-gas del TiO_2 ha sido objeto de numerosos estudios, incluyendo diferentes microscopías y espectroscopías [20–23], principalmente sobre la cara (101) de la anatasa y (110) del rutilo, que son termodinámicamente las más estables. En la superficie (110), tanto experimentos de desorción térmica (TPD) [25] como de XPS [24], sugieren que la adsorción de H_2O en condiciones de bajo cubrimiento y hasta una monocapa, se da de modo molecular. Los cálculos de DFT están en acuerdo con estas observaciones. Sobre anatasa (101), Selloni y colaboradores demostraron que el agua se adsorbe molecularmente tanto para una, dos como tres monocapas de agua

en vacío [36–38].

En la literatura ha sido más controvertido el tipo de adsorción que el agua presenta sobre la superficie de rutilo (110) en vacío [40–44]. Experimentos de TPD muestran cuatro diferentes picos [49–52]: los tres que aparecen a menores temperaturas son adjudicados al agua adsorbida molecularmente en las primeras capas, mientras que el cuarto se observa a mayor temperatura se asigna a agua disociada en vacancias de oxígenos superficiales [44]. Harris et al. [41] afirman que las energías de adsorción calculadas por DFT para el estado molecular y disociado son comparables, estabilizándose una sobre la otra en función del número de capas utilizados para modelar la superficie. Si el número de capas es suficientemente grande, con cubrimientos superficiales menores a la monocapa, el estado molecular es más estable que el disociado. Para mayores cubrimientos, los mismos cálculos sugieren la preminencia de un estado mixto (50 % adsorbido molecularmente y 50 % disociado) o molecular, dependiendo de la cantidad de capas de TiO_2 , en todos los casos separados por pequeñas diferencias energéticas [41]. Superficies con cubrimientos de dos y tres monocapas fueron analizados por Zhang y colaboradores [47], mostrando que el incremento del tamaño de la capa de agua adsorbida, favorece la adsorción molecular. Se encuentran en acuerdo con estos hallazgos los resultados de Kowalski, sugiriendo que bajo condiciones ambientales el agua se adsorbe molecularmente [48]. Más allá de la controversia planteada, la visión general es que tanto los experimentos como las simulaciones respaldan la idea de que sobre la superficie de rutilo (110) puede darse una adsorción mixta, favoreciéndose el modo molecular en presencia de más de una monocapa de agua.

Además de favorecer la adsorción molecular, las multicapas de agua saturan las superficies de TiO_2 , formando estructuras ordenadas que presentan propiedades diferentes a las del fluido bulk. Recientemente, Mamontov investigó la estructura del agua sobre la cara cristalina (110) del rutilo por medio de dispersión cuasi-elástica de neutrones (*Quasielastic Neutron Scattering*) y dinámica molecular, identificando tres capas de hidratación bien diferenciadas tanto en su estructura como en su dinámica [28]. El mismo autor en un trabajo posterior, por medio de otros experimentos de dispersión de neutrones (*Backscattering Neutron Spectroscopy*) y dinámica molecular sobre nanopulvos (*nanopowder*) de TiO_2 , encontró que en la superficie del óxido existe una monocapa de agua adsorbida prácticamente inmóvil, seguida por dos capas más que presentan mayor fluidez, pero que se diferencian del agua bulk [29]. En esta misma línea, por medio de cálculos de dinámica molecular, Koparde y Cummings encuentran una estructuración de bicapa para las aguas en la superficie de nanopartículas de rutilo y anatasa. La primera de estas capas está fuertemente estructurada por la superficie, mientras que la segunda no muestra un templado tan marcado como la anterior [30]. También por medio de dinámica molecular, Predota analiza la estructura y

dinámica del agua sobre la superficie de rutilo (110). Afirma que sobre las superficie existe una primera capa de agua prácticamente inmóvil, y que las propiedades del agua bulk se recuperan aproximadamente a una distancia de 15 Å de la interfaz [31].

El estudio del agua confinada en matrices de sílica, repasado con algún detalle en la sección 6.1, ha sido tópico de numerosos estudios. Existe menos información sobre las propiedades del agua en poros que presenten alta hidrofiliidad, como los de titania. Una de las pocas referencias donde se evalúa sistemáticamente el efecto de la afinidad del poro es el trabajo de Brovchenko y colaboradores, en el cual estudiaron las propiedades dinámicas del agua en nanoporos con superficies planas y continuas, sin estructura atomística. Utilizando un esquema mixto de Monte Carlo en el ensamble de Gibbs y dinámica molecular, exploraron el diagrama de fases del agua en poros de distinta filicidad. Hallaron que para un amplio rango de temperaturas y porcentajes de llenado del poro, el estado más probable es aquel en el que existe una coexistencia de dos fases. Una de ellas, la fase de alta densidad, es esencialmente agua líquida llenando una rodaja del poro en forma de tapón, la cual está en equilibrio con una fase de baja densidad constituida por una bicapa de agua adsorbida superficialmente [27].

Como marcamos anteriormente, la afinidad de las superficies de TiO_2 por H_2O es del orden de 3 veces superior que las de sílica. Nuestro propósito es investigar la estructura, la dinámica y la condensación capilar del agua en matrices altamente hidrofílicas como las de titania, y contrastar estos resultados con los obtenidos posteriormente en esta tesis en sistemas de hidrofiliidad moderada, similares a los que exhiben las matrices de sílica. Para ello, como primer paso, examinamos la reactividad del H_2O sobre distintas superficies de TiO_2 . En particular en este capítulo presentaremos cálculos de DFT sobre distintas caras, buscando explorar el proceso de adsorción tanto en la interfaz sólido-gas como en la sólido-líquido. Luego, aportaremos información relevante acerca de la estructura del agua dentro de nanoporos de distintos tamaños, bajo una descripción atomística basada en la dinámica molecular clásica.

5.2. Adsorción y reactividad del agua sobre superficies de TiO_2

Comenzamos nuestro estudio analizando la interacción del agua con diferentes superficies de óxido de titanio. En estas superficies, estudiamos las energías de adsorción de moléculas a bajo cubrimiento o en monocapas en los modos molecular y disociado. En el caso de las monocapas, también se consideró la posibilidad de la adsorción mixta, en la que parte de las moléculas se disocian y parte no. En este contexto, también se analizó la adsorción de agua en la interfase sólido-líquido en TiO_2 . A tal fin se empleo un modelo de solvente

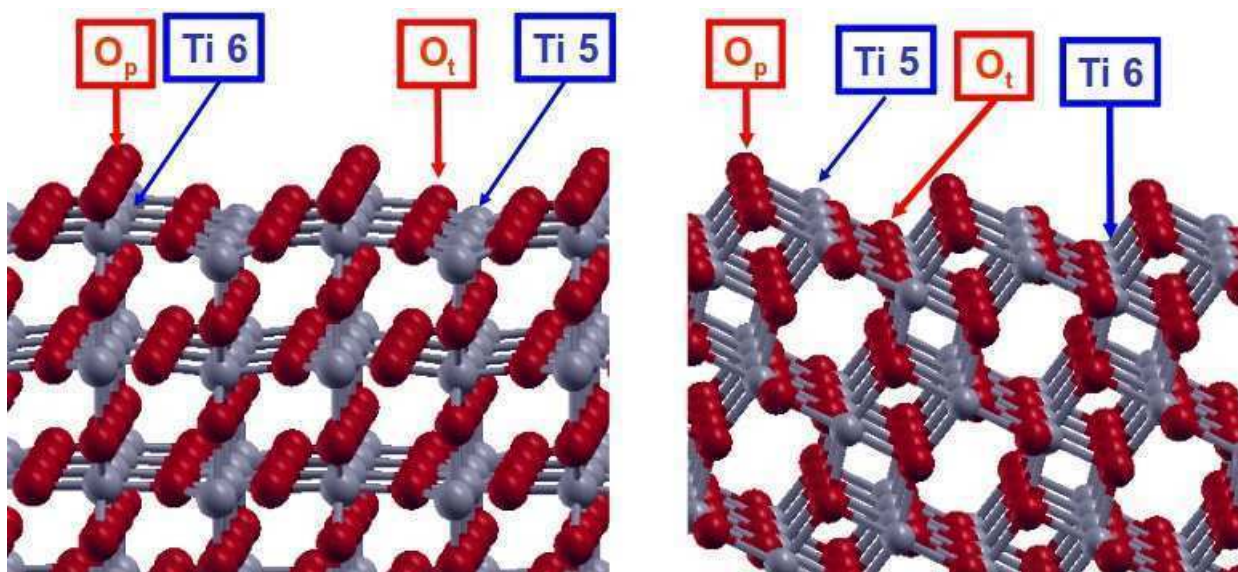


Figura 5.1. Geometría de la cara (110) del rutilo (izquierda) y de la cara (101) de la anatasa (derecha). En rojo se presentan los átomos de oxígeno y en azul los de titanio.

continuo donde se representa el efecto dieléctrico del agua.

5.2.1. Sistemas modelados

Estudios teóricos y experimentales han demostrado que la cara cristalina (110) del rutilo y la (101) de la anatasa son las superficies termodinámicamente más estables del óxido de titanio [24]. Las superficies se muestran en la figura 5.1. Como se observa, existen dos clases diferentes de átomos de titanio, unos hexa (Ti6) y otros penta (Ti5) coordinados. Ambos están unidos a átomos de oxígeno denominados “oxígenos tricoordinados” (O_t), los cuales exhiben el mismo número de coordinación que en la fase bulk. Asimismo, los Ti6 están unidos entre si por medio de una clase diferente de átomos de oxígeno, denominados “oxígenos puente” o “de puenteo” (O_p), que se hallan enlazados a sólo dos centros de titanio, es decir, están subcoordinados respecto de la geometría bulk. Además de investigar las dos superficies planas, consideramos dos sistemas modelo de defectos estructurales tipo escalón, representativos de la estructura superficial en poros nanométricos. (ver figura 5.2).

Para los cálculos en vacío, la superficie plana y el escalón de rutilo fueron representados con seis capas, mientras que en los análogos de anatasa se utilizaron cuatro. En todos los casos, se fijaron las dos capas más internas en las posiciones del bulk, de manera de representar la estructura de los átomos subsuperficiales. En el caso de anatasa (101) la celda unidad empleada expone cuatro Ti5 superficiales, mientras que en la de rutilo, solo dos. Al analizar estos sistemas en presencia de un medio dieléctrico, se redujo el tamaño de la superficie de rutilo a sólo cuatro capas. Esta elección es análoga a la utilizada en estudios

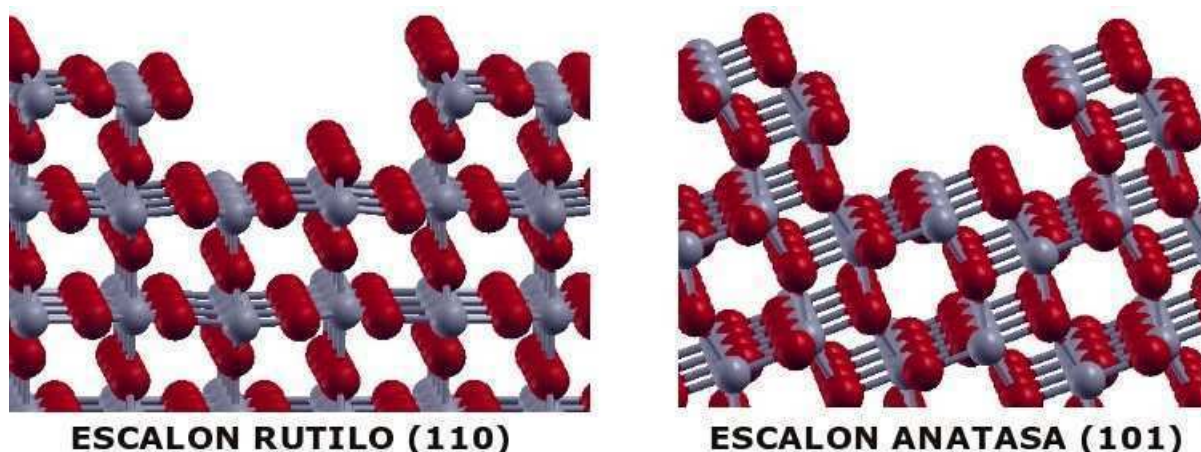


Figura 5.2. Geometría tipo escalón en la cara (110) del rutilo (izquierda) y en la cara (101) de anatasa (derecha) En rojo se presentan los átomos de oxígeno y en azul los de titanio.

previos sobre ambas superficies [37–40].

5.2.2. Detalles de la simulación

Los cálculos de estructura electrónica en vacío fueron realizados aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT) bajo condiciones periódicas de contorno, utilizando la implementación del paquete de simulación “Quantum Espresso” [32]. Este programa utiliza funciones de base expandidas en ondas planas y pseudopotenciales para representar la interacción ión-electrón. En la expansión de los orbitales de Kohn-Sham y de la densidad de carga se utilizaron energías de corte 25 y 200 Ry, respectivamente; mientras que el muestreo del espacio recíproco se suscribió al punto Γ . Para representar el término de intercambio y correlación se utilizó la aproximación de Perdew-Wang (PW91) [33, 34], en combinación con pseudopotenciales ultrasuaves (del inglés *ultrasoft*) de Vanderbilt [35] para calcular la energía total y las fuerzas.

Para las optimizaciones de geometría y el cálculo de las energías de unión en presencia de solvente, se aplicaron los mismos parámetros y el mismo nivel de cálculo que en vacío, utilizando el modelo de solvente continuo descrito en la sección 2.1.4. Para el caso del agua, el valor de la constante dieléctrica a temperatura ambiente es de 79.0 (ver figura 5.3). Debe notarse que una de las principales desventajas que ofrecen los modelos de solvente continuo, es la omisión de las interacciones específicas soluto-solvente. Por ello, con el propósito de representar las interacciones específicas entre el agua y las moléculas vecinas, es que se procede a la incorporación de una monocapa de aguas adsorbidas explícitamente; este acercamiento más completo también será discutido en lo subsiguiente.

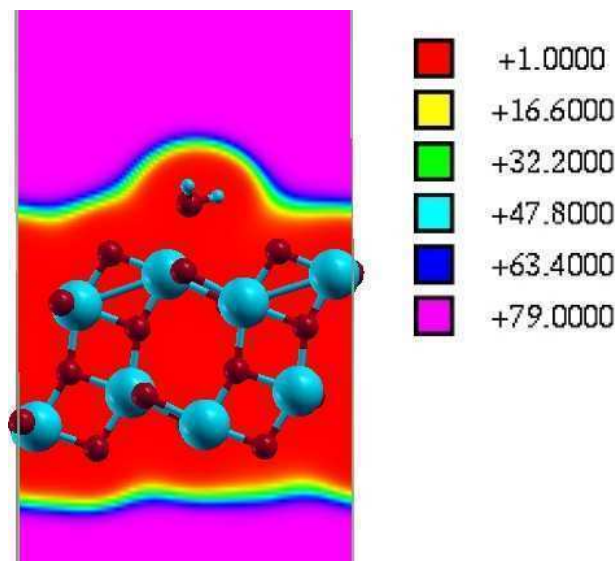


Figura 5.3. Representación del contorno de isodensidad de la constante dieléctrica para una superficie de anatasa (101) con una molécula de agua adsorbida sobre ella. Se puede apreciar como la permitividad va desde un valor de 1.0 en el seno del sólido, hasta un valor de 79.0 lejos de la superficie, propio del agua líquida.

5.2.3. Adsorción sobre TiO_2

El primer aspecto a establecer es el sitio y la geometría de la adsorción, para lo cual debemos recordar las características de la superficie plana que presenta la figura 5.1. La misma muestra dos clases de centros de titanio, uno de los cuales (Ti5) posee un número de coordinación inferior al que se encuentra en bulk; por ello, este sitio se presenta como una zona superficial con carácter electrofílico, y resulta naturalmente el sitio con mayor afinidad frente al oxígeno del agua. Por otra parte, se exponen superficialmente los oxígenos de puenteo (Op), los que están también subcoordinados, erigiéndose como potenciales formadores de puente hidrógeno. Los antecedentes bibliográficos muestran que el sitio de adsorción de moléculas ROH sobre las superficies planas de rutilo (110) y anatasa (101) es el Ti5 [24].

El panorama para el caso de la anatasa (101) es claro y poco controversial, teoría y experimentos se dan la mano afirmando que el agua al adsorberse se mantiene en forma molecular, es decir, no se disocia [24, 25, 36–38]. De acuerdo a nuestros cálculos, para la adsorción en presencia de una monocapa de solvatación, el estado molecular se encuentra 3.3 kcal/mol más estabilizado que la forma disociada. Es interesante notar que esta diferencia, en ausencia de la monocapa (o a bajo cubrimiento) es de 12.2 kcal/mol (ver tabla 5.1). Se torna evidente que a altos cubrimientos se forma una red de puentes hidrógeno que estabiliza los residuos OH, disminuyendo la brecha energética entre la forma molecular y disociada. Más allá de este efecto, la adsorción sobre esta superficie sigue

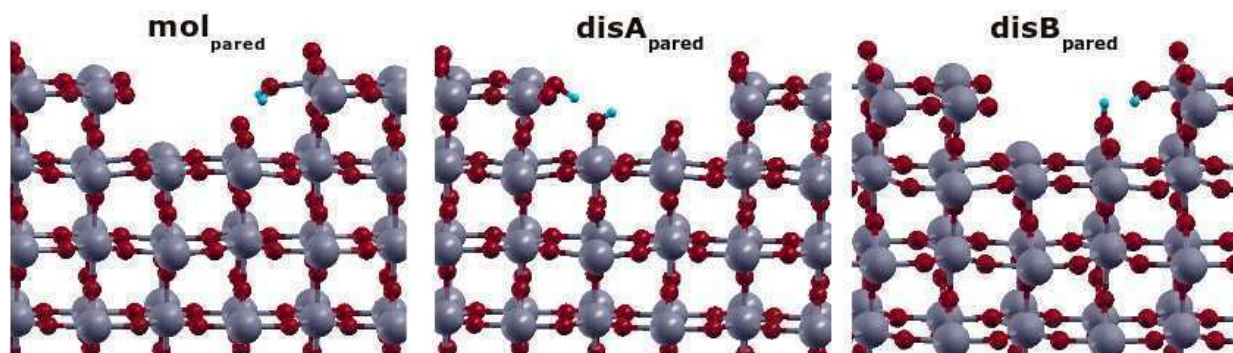


Figura 5.4. Adsorción del agua sobre los sitios de Ti penta-coordinados expuestos en la geometría de tipo escalón, para la cara (110) del rutilo. En rojo se presentan los átomos de oxígeno, en azul los de titanio y en celeste los hidrógenos. La nomenclatura se explica en el texto.

siendo preferencialmente molecular.

Como marcamos anteriormente, ha sido profusa la caracterización del agua sobre anatasa (101) desde una perspectiva computacional, sin embargo, no hemos hallado en la literatura esfuerzo equivalente para explorar el fenómeno de adsorción en la interfaz sólido-líquido utilizando simulaciones desde primeros principios. La única excepción a este respecto son los trabajos de Selloni y colaboradores, en los cuales, por medio de dinámica molecular de Car-Parrinello e incluyendo algunas capas de solvente de forma explícita, caracterizan la naturaleza química del H_2O y de la interacción del ión hidróxido en la interfaz agua-anatasa [37, 38, 46]. Nuestros resultados muestran que en presencia de un solvente continuo, la energía de interacción se ve marginalmente afectada, disminuyendo solo en 0.3 kcal/mol para el caso de una monocapa de agua (ver tabla 5.1). Nótese que las energías se informan en términos relativos, porque la energía de adsorción de una molécula en un solvente implica el reemplazo de un adsorbato por otro, por lo cual no puede definirse una energía de adsorción como se hace en vacío. En general, vemos que la incorporación del modelo dieléctrico genera un incremento en las distancias de las interacciones puente hidrógeno de un 10 a 20%. Esto es una consecuencia directa del apantallamiento que se produce en estas interacciones, debido a que las mismas son mayoritariamente electrostáticas. En particular se observa que la optimización de geometría para una monocapa de agua sobre la cara (101) produce una elongación de los enlaces entre el hidrógeno del agua y el oxígeno de puenteo (Op), desde 1.9 en vacío a 2.5 Å en solvente. Un comportamiento análogo también hemos observado para el caso de la adsorción disociativa.

La superficie (110) del rutilo presenta una complejidad diferente. Trabajos previos han dejado asentado que las diferencias de energía entre los distintos modos de adsorción son particularmente pequeñas sobre esta superficie [40–44]. En vistas de tales antecedentes, es

Tabla 5.1. Energías de adsorción del agua en las distintas superficies planas estudiadas en vacío y con solvente implícito, en presencia y ausencia de una monocapa de moléculas de agua explícitas. Todas las energías se informan en kcal/mol y se dan en forma relativa al estado de adsorción molecular, el cual en todas las condiciones estudiadas resulta el más estable.

| | Anatasa (101) | Rutilo (110) | |
|-------------------------|---------------|--------------|-------|
| | disociado | disociado | mixto |
| Fase gaseosa | 12.2 | 3.7 | — |
| Solvente | 2.2 | 5.6 | — |
| Fase gaseosa + Monocapa | 3.3 | 6.1 | 2.0 |
| Solvente + Monocapa | 3.0 | 5.9 | 2.5 |

que hemos adicionado a nuestro análisis la posibilidad de la existencia de una adsorción mixta en estos sistemas. En vacío, para superficies de cuatro capas o más, la adsorción de monocapas de agua se da de forma molecular. Nuestros resultados muestran, para la adsorción en fase gaseosa o a bajo cubrimiento, que los estados mixto y disociado están 2.0 y 6.1 kcal/mol desestabilizados con respecto al modo más estable (ver tabla 5.1).

La incorporación del efecto del solvente, tanto en presencia como en ausencia de una monocapa de agua explícita, tampoco altera la tendencia observada; ya que predice diferencias en energía de 2.5 y 5.9 kcal/mol para la forma mixta y disociada, respectivamente. Analizando las geometrías relajadas se observa que la presencia del medio dieléctrico conlleva a un fortalecimiento de la unión Ti5-agua, presentando un fuerte apantallamiento de las interacciones puente hidrógeno entre las aguas, y entre estas y la superficie. En todos los casos, la posibilidad de la adsorción mixta se presenta como preferencial por sobre la posibilidad de la disociación completa de las aguas adsorbidas superficialmente. Adviértase que el modelo de solvente continuo (ver segunda fila en tabla 5.1) predice cuantitativamente, con diferencias no mayores a 1 kcal/mol, el efecto de solvatación que provoca la incorporación de la monocapa explícita, lo cual valida nuevamente el modelo. Consideramos que la combinación de una monocapa explícita con el solvente continuo (resultados en la última fila de la tabla 5.1) es el tratamiento más exacto, al capturar las interacciones específicas con moléculas coadsorbidas, al mismo tiempo que el efecto dieléctrico del entorno.

Si bien la interacción de agua en fase gaseosa con estas superficies ha sido ampliamente caracterizada en bibliografía, no hemos encontrado trabajos que exploren la adsorción de esta molécula sobre escalones de TiO₂, que son más adecuados para representar el efecto de la curvatura de la interfase en nanoporos. Al considerar estos sistemas, podemos ver que aparecen en las paredes del escalón nuevos sitios de adsorción, los cuales no son equivalentes a los de las superficies planas. A estos nuevos sitios, también de titanio

Tabla 5.2. Energías de adsorción (kcal/mol) de una molécula de agua en vacío para los distintos sitios superficiales presentes en los escalones de anatasa (101) y rutilo (110). Se incluyen las energías de adsorción en las superficies planas a los fines comparativos.

| | escalón anatasa (101) | anatasa (101) | escalón rutilo (110) | rutilo (110) |
|-----------------------|-----------------------|---------------|----------------------|--------------|
| mol | -21.5 | -20.3 | -18.8 | -16.7 |
| dis | -18.3 | -8.1 | -11.3 | -13.0 |
| mol _{pared} | -27.0 | — | -19.7 | — |
| disA _{pared} | -22.7 | — | -13.7 | — |
| disB _{pared} | -10.4 | — | mol | — |

penta-coordinado, los denotaremos en la tabla 5.2 con el sufijo ``pared``. Así obtendremos energías de interacción para el modo mol_{pared} y dis_{pared}, en donde ``mol`` y ``dis`` provienen de molecular y disociado, respectivamente. De la misma manera, esta nueva geometría, ofrece al agua dos oxígenos no equivalentes para disociarse, situaciones que consideraremos y notaremos como disA_{pared} y disB_{pared}. Estas estructuras de adsorción se ilustran en la figura 5.4 para el caso del escalón de rutilo (110). Por último, llamaremos simplemente molecular (mol) y disociado (dis), sin ningún sufijo, a los modos que en estos escalones se presentan como equivalentes a los de las superficies planas.

En la tabla 5.2 se resumen los resultados hallados en estas geometrías no planas. Notable es que en los escalones, las diferencias entre las formas molecular y disociada se conservan y hasta en algun caso se profundizan. Por ejemplo para uno de los estados disociados (disB_{pared}), no se halla un mínimo de energía, sino que la relajación de geometría converge a la forma molecular (mol_{pared}) (ver tabla 5.2). El panorama en los escalones, pues, no se modifica apreciablemente. En los sitios propios de la geometría de escalón denotados con el sufijo ``pared`` en la tabla 5.2 (ver también figura 5.4), la energía de adsorción se incrementa en unas 5.5 kcal/mol para el modo termodinámicamente más estable en la anatasa y en 0.9 kcal/mol para el rutilo (ver diferencia entre mol_{pared} y mol en la tabla 5.2), sugiriendo estos resultados que la rugosidad propia de los nanoporos de estos materiales cristalinos favorecería el modo de adsorción molecular.

5.3. Agua confinada en nanoporos de TiO₂

5.3.1. Modelado del poro

Nanocanales de 14 y 26 Å de diámetro con 10.6 y 7.1 nm de largo respectivamente, fueron construidos a partir de un bloque rectangular de rutilo en su estructura bulk. Para ello se eliminaron los átomos situados a menos de 7 o 13 Å del eje principal que atraviesa

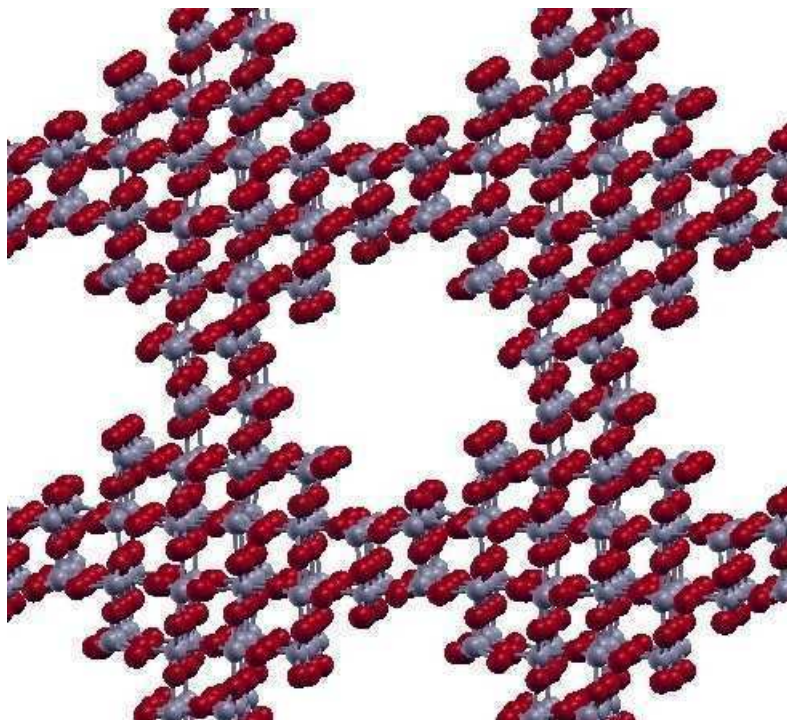


Figura 5.5. Corte del poro de 14 Å construido a partir de la geometría del rutilo bulk. En rojo se presentan los átomos de oxígeno y en azul los de titanio.

el bloque a lo largo de z , por el centro del plano xy . Las superficies internas del poro fueron luego reconstruidas de manera tal de reproducir la estructura del rutilo (110), bajo la premisa de que los átomos de titanio superficiales presentaran la menor insaturación posible. De esta manera, se obtuvieron canales cilindricos, los cuales dejan expuestos en la interfase sitios similares a los encontrados en las superficies planas (Ti5, Ti6, Op y Ot) y en los escalones antes estudiados (ver figura 5.5). Basándonos en las conclusiones derivadas en la sección anterior, consideraremos un campo de fuerzas en el que el agua no se disocia, y que se describe en la sección 5.3.2. De acuerdo a los resultados obtenidos por cálculos de primeros principios, el predominio de la forma molecular del agua justifica esta elección.

5.3.2. Detalles de la simulación

Las simulaciones de dinámica molecular fueron realizadas utilizando el paquete LAMMPS [53]. El agua y las interacciones de ésta con la matriz del óxido se modelaron con el campo de fuerza de Buckingham descrito en 2.2.1.

Los experimentos se llevaron a cabo con diferentes cantidades de agua dentro de los canales, de forma tal de obtener distintos porcentajes de llenado. Se consideró un llenado del 100 % cuando el agua dentro de este alcanza la densidad del bulk ($\rho_{bulk} = 0.997 \text{ g/cm}^3$). En busca de que la condición inicial presente una distribución uniforme del agua a lo largo

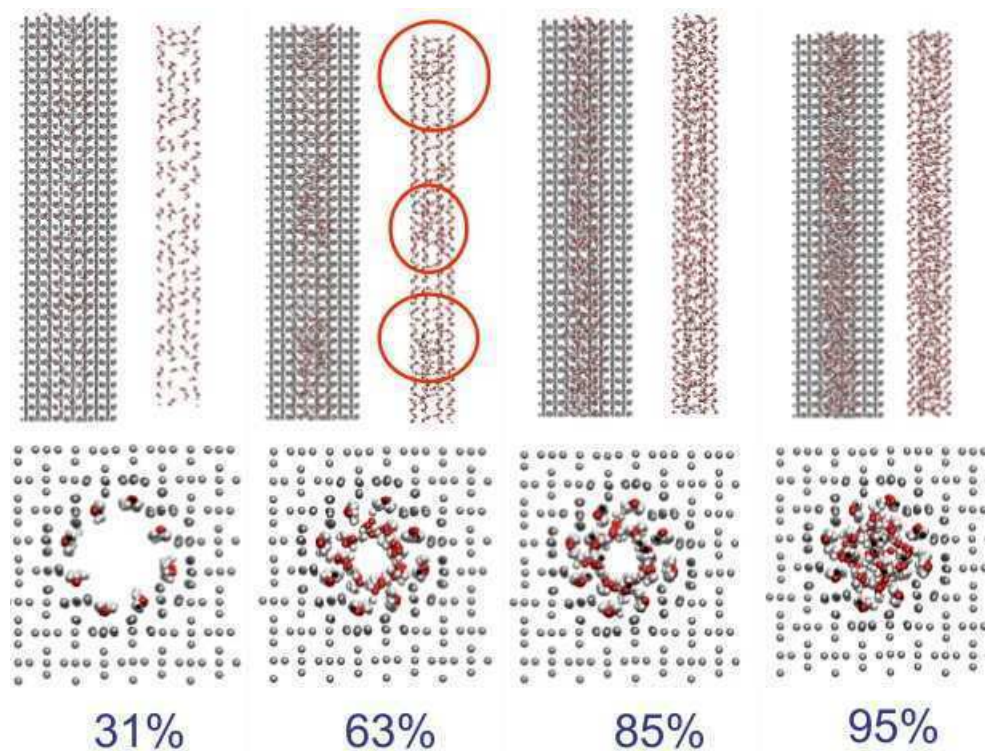


Figura 5.6. Imágenes representativas del poro de 14 Å bajo distintas condiciones de llenado. Panel superior: para cada porcentaje de llenado se muestra a la izquierda una transparencia del poro contenido al agua, y a la derecha solo el agua dentro del mismo. Panel inferior: vista frontal. En todos los casos se presenta en gris la estructura del poro, en blanco los hidrógenos y en rojo los oxígenos pertenecientes a las moléculas de agua.

del poro, se realiza una primera etapa de 1 nanosegundo (ns) de termalización a 1000 K. Esto es seguido por una rampa lineal de enfriamiento hasta alcanzar los 300 K, desde donde se comienza con el muestreo estadístico necesario para el análisis por 10 ns. Todas las corridas se llevaron a cabo en el ensamble NVT, con un paso temporal de 1 fs y bajo condiciones periódicas de contorno.

5.3.3. Estructura del agua en los nanoporos

La figura 5.6 muestra algunas imágenes representativas del poro de 14 Å de diámetro a distintos porcentajes de llenado. Como lo muestra claramente el panel inferior de esta figura, en el que se presenta una vista en la dirección axial del poro, al ir incrementando el contenido de agua se observa el desarrollo de una capa de moléculas desde las paredes del canal hacia el centro del poro. Esto se evidencia claramente en el perfil de densidad radial en la figura 5.7. Allí se presenta la densidad del agua, promediada a lo largo de la dinámica molecular a temperatura ambiente, como función de la distancia al centro del poro. Para un llenado del 31 %, la curva negra en esta figura evidencia que el agua comienza agrupándose

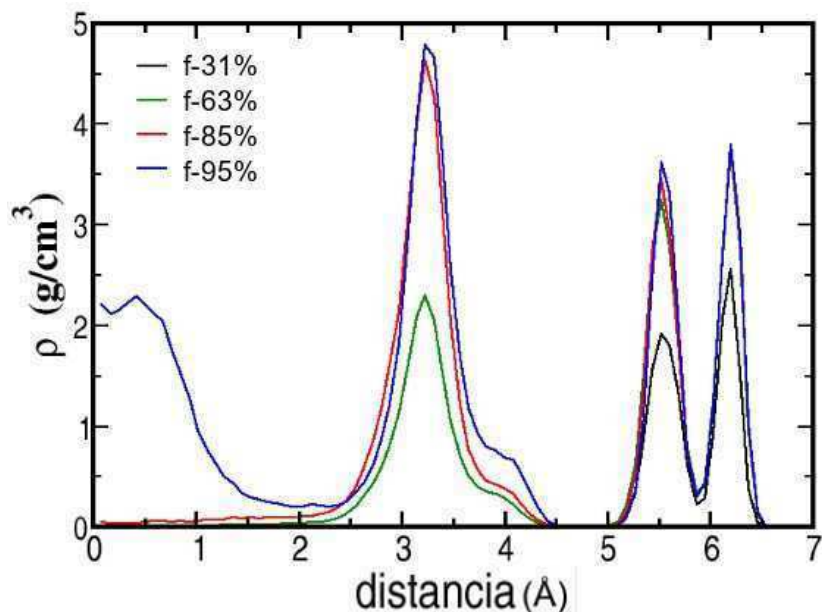


Figura 5.7. Perfil de densidad radial para el poro de 14 \AA en diferentes condiciones de llenado. Se grafica la densidad del agua en función de la distancia al centro del poro.

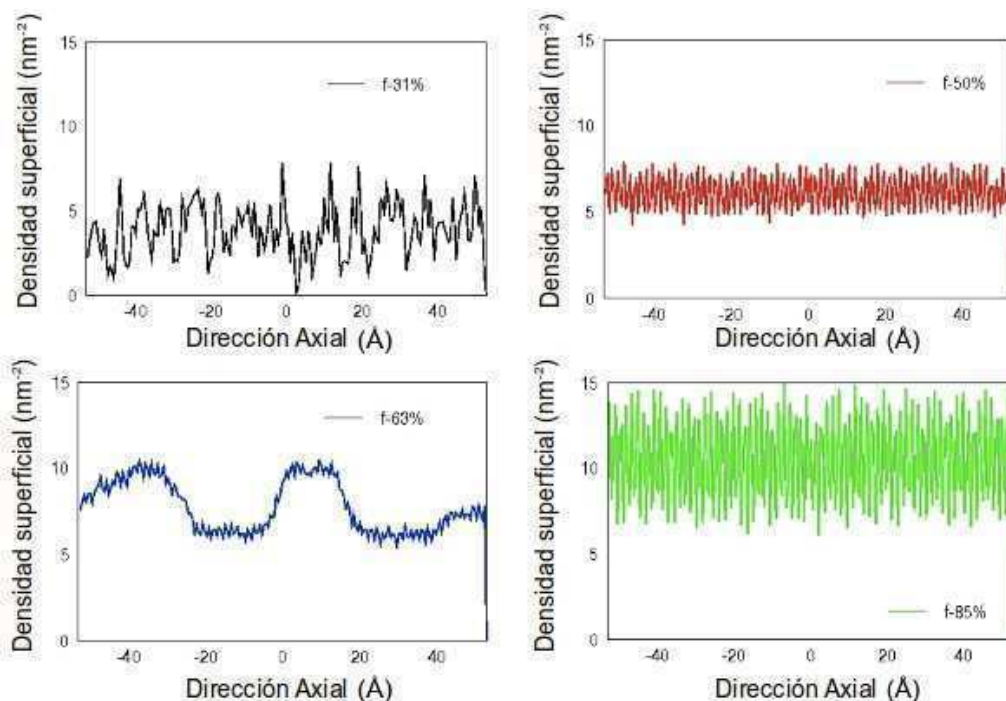


Figura 5.8. Perfiles de densidad superficial a lo largo del eje principal para el poro de 14 \AA en diferentes condiciones de llenado.

en la región cercana a las paredes. El perfil presenta para esta región dos picos centrados aproximadamente en 5.5 y 6.3 Å, propios del desarrollo de una monocapa fuertemente estructurada por la topología de la superficie.

Al llegar al 85 %, se observa que no solo existe una primera monocapa consolidada, sino que también creció una segunda capa, caracterizada por el pico centrado alrededor de 3.3 Å, formando un ordenado cilindro concéntrico al canal (ver también figura 5.6). Es interesante notar, que a diferencia de lo que sucede con la primera capa, el desarrollo de esta segunda no se da de manera homogénea, sino que la misma va nucleando en diferentes regiones a lo largo del tubo. Esto se hace evidente en el perfil de densidad superficial mostrado en la figura 5.8, en donde se presenta el valor de la densidad de agua a lo largo de la dirección axial al canal. Se observa que para el 31 % de llenado, el desarrollo de la primera capa es homogéneo. Esta sigue creciendo hasta que se completa para un llenado cercano al 50 %, alcanzando una densidad aproximada de 6 nm^{-2} . Como marcábamos anteriormente, al 63 % se observa que hay regiones en que el valor de la densidad es el de una monocapa, mientras que en otros sectores la misma alcanza un valor cercano a 10 nm^{-2} , coincidente con el que se observa para el poro al 85 %, en el cual la bicapa está completamente desarrollada. Las diferencias que se observan entre el crecimiento de la primera y la segunda capa se originan en que al comienzo del llenado las moléculas de H_2O saturan los sitios de alta afinidad en la interfase. Una vez que la primera monocapa se completa, la afinidad por la interfase decrece, con lo cual la nucleación de pequeños agregados de H_2O favorecidos por la curvatura del poro, resulta más eficiente para minimizar la energía libre. La figura 5.6 muestra de forma pictórica el comportamiento descrito.

De esta manera, observamos que el agua dentro de estos poros altamente hidrofílicos, posee una estructura muy bien definida en multicapas, a saber:

1. Una primera capa superficial, fuertemente adsorbida y prácticamente sin libertad traslacional, con una estructura fuertemente templada por la topología superficial (en efecto, se observa que las moléculas de esta primera capa no se intercambian con el resto a lo largo de los tiempos de simulación explorados).
2. Una segunda capa, la cual va desarrollándose de forma inhomogénea, con mayor movilidad que la anterior.
3. Por último, una tercera zona en la cual las moléculas se acomodan de forma ordenada, en el espacio disponible luego de que se completa la bicapa superficial.

En el caso de los poros de 26 Å observamos un comportamiento diferente al antes descrito. Como lo muestra la figura 5.9, para bajos porcentajes de llenado se observa el crecimiento y desarrollo de una bicapa, fuertemente estructurada y con baja movilidad,

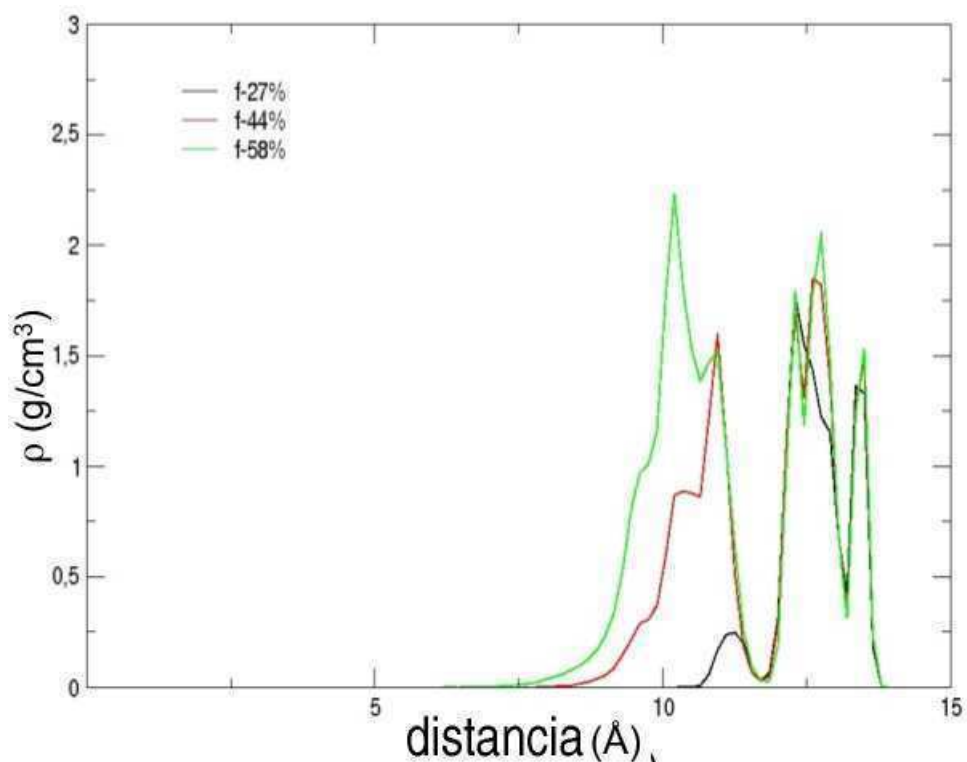


Figura 5.9. Perfil de densidad radial para el poro de 26 Å en condiciones de llenado previas a que se observe la condensación capilar. Para cada porcentaje de llenado se grafica la densidad del agua en función de la distancia al centro del poro.

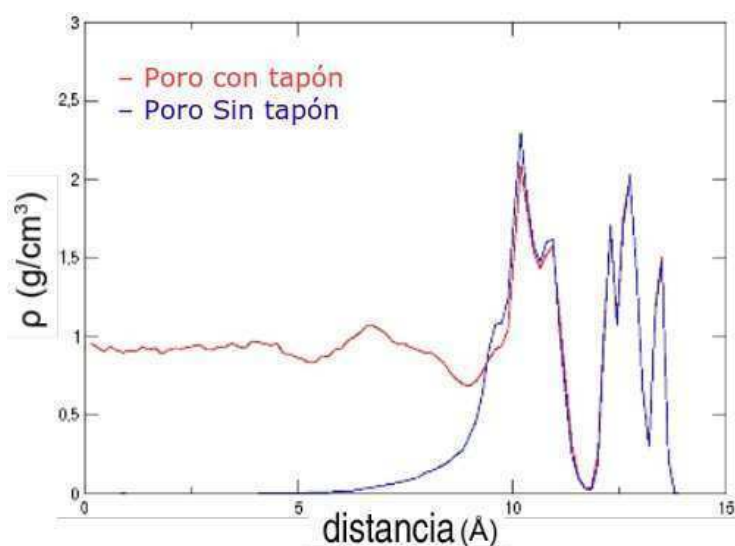


Figura 5.10. Perfil de densidad radial para un poro de 26 Å en la región correspondiente a la fase condensada o tapón (rojo), y fuera de esta (azul). En cada caso se grafica la densidad del agua en función de la distancia al centro del poro.

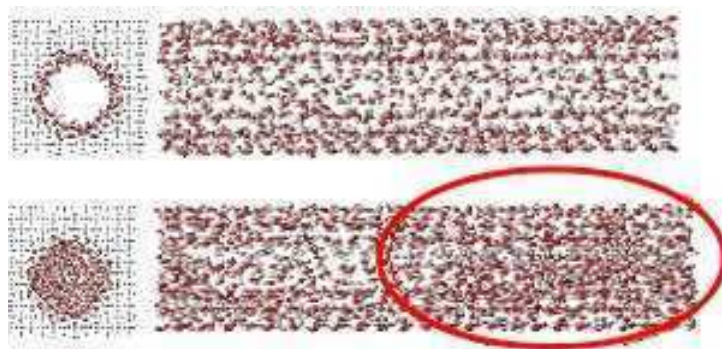


Figura 5.11. Imágenes representativas del poro de 26 Å con y sin coexistencia de fases (panel inferior y panel superior, respectivamente). En el panel inferior se redondea en rojo la zona de alta densidad (tapón). A la izquierda de cada figura se muestra una perspectiva frontal.

cuya densidad incrementa con el llenado. Sin embargo, para porcentajes de llenado mayores al 68 %, se observa la aparición de una segunda fase, la cual se manifiesta como un tapón que cubre la brecha entre las paredes del poro en una región particular del mismo (ver figura 5.11). Por encima de este llenado crítico, la densidad de cada zona no depende del porcentaje de llenado: ambas fases están en equilibrio, y el añadido de moléculas solo produce el crecimiento del tapón. Como lo muestra el perfil de densidad de la figura 5.10, se observa la presencia o ausencia del tapón en el centro del poro, pero una estructura similar en las cercanías de la superficie. Los resultados obtenidos en este capítulo para el caso específico de los canales de rutilo con potenciales atomísticos, obran a modo de validación del estudio que se presenta en el siguiente, en el cual se examina el efecto del radio y de la afinidad del poro en el comportamiento del agua confinada, empleando técnicas de grano grueso que permiten abarcar sistemas de mayor tamaño durante tiempos más prolongados. En el próximo capítulo, pues, profundizaremos en este fenómeno, conocido como condensación capilar, y analizaremos detalladamente el equilibrio líquido-vapor observado bajo confinamiento.

5.4. Conclusiones

Por medio de cálculos desde primeros principios consideramos la adsorción de agua sobre superficies planas y escalones de TiO₂, en la interfaz sólido-gas y sólido-líquido, comprobando que el agua se adsorbe molecularmente sobre las superficies planas, evidenciándose una mayor estabilización de la forma molecular en los defectos estructurales en forma de escalón. En la literatura de superficies de óxidos, se considera que la interfaz de TiO₂ posee principalmente grupos hidroxilos ionizados (-O⁻) [54], sin embargo consideramos que esta no es una descripción acertada en el contexto de superficies cristalinas.

Nuestros resultados, y los aportes de otros grupos discutidos anteriormente, muestran que en estas superficies la mayoría de las moléculas de agua no están disociadas, por lo que la densidad de -OH^- en equilibrio resulta baja. Más allá de esto, nos gustaría remarcar que el grado de hidroxilación de la interfaz estará fuertemente determinado por la ruta sintética elegida. Es bastante probable que estos materiales amorfos de TiO_2 , obtenidos a partir de hidrólisis y condensaciones por el proceso sol-gel [56], dejarán grupos Ti-OH expuestos que se ionizarán parcialmente en solución formando Ti-O^- superficiales.

Luego, por medio del uso de dinámica molecular con campos de fuerza atómicos, pudimos determinar la estructura del agua en nanoporos de 14 y 26 Å de diámetro, en función del llenado de los mismos. En primer lugar pudimos observar que los perfiles de densidad axial y radial muestran un fuerte templado de la matriz del óxido sobre la geometría del agua dentro del poro. Esta fuerte estructuración es responsable del arreglo en multicapas observado en estos sistemas.

Al mismo tiempo, vimos que ambos nanoporos evidencian la presencia de una bicapa fuertemente adsorbida a la superficie. En el poro más pequeño, se observa la aparición de un tercer pico en el perfil de densidad radial, que corresponde a un arreglo unidimensional de moléculas que se acomodan hasta llenar el espacio disponible. Para el poro de mayor radio, el desarrollo de la bicapa es acompañado del fenómeno de condensación capilar, el cual se desencadena para porcentajes de llenado mayores al 68 %.

Referencias

- [1] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, *Nature (London)* **1992**, 359, 710.
- [2] M. Davis, *Nature (London)* **2002**, 417, 813.
- [3] G. J. d. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
- [4] J. Lee, M. C. Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. Disalvo, U. Wiesner, *Nature Mater.* **2008**, 7, 222.
- [5] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191.
- [6] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature (London)* **2003**, 423, 705.
- [7] D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, 273.

- [8] F. H. Jones, *Surf. Sci. Rep.* **2001**, *42*, 75.
- [9] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed* **2008**, *47*, 4966.
- [10] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed* **2011**, *50*, 2904.
- [11] P. Llewellyn, F. Schüth, Y. Grillet, F. Rouquerol, K. Unger, *Langmuir* **1995**, *11*, 574.
- [12] S. Takahara M. Nakano, S. Kittaka, Y. Kuroda, T. Mori, H. Hamano, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5814.
- [13] P. Smirnov, T. Yamaguchi, S. Kittaka, S. Takahara, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5498.
- [14] J. Oh, W. Shim, J. Lee, J. Kim, H. Moon, G. Seo, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 1458.
- [15] B. Grünberg, T. Emmler, E. Gedat, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H-H. Limbach, G. Buntkowsky, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 5689.
- [16] V. Kocherbitov, V. Alfredsson, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12906.
- [17] S. Jähnert, F. Vaca Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff, G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6039.
- [18] R. Mancinelli, S. Imberti, A. K. Soper, K. H. Liu, C. Y. Mou, F. Bruni, M. A. Ricci, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 16169.
- [19] E.-P. Ng, S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 1.
- [20] C.-Y. Wang, H. Groenzin, M. J. Shultz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8094.
- [21] C.-Y. Wang, H. Groenzin, M. J. Shultz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9736.
- [22] L. W. Bruch, R. D. Diehl, J. A. Venables, *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 1381.
- [23] A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, *Surf. Sci. Rep* **2004**, *55*, 49.
- [24] U. Diebold, *Surface Science Reports* **2003**, *48*, 53.
- [25] G. S. Herman, Z. Dohnalek, N. Ruzycski, U. Diebold, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2788.
- [26] M. Lazzeri, A. Selloni *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *53*, 266105.
- [27] I. Brovchenko, A. Geiger, A. Oleinikova, D. Paschek *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 69.
- [28] E. Mamontov, L. Vlcek, D. J. Wesolowski, P. T. Cummings, W. Wang, L. M. Anovitz, J. Rosenqvist, C. M. Brown, V. Garcia Sakai, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4328.

- [29] E. Mamontov, D. J. Wesolowski, L. Vlcek, P. T. Cummings, J. Rosenqvist, W. Wang, D. R. Cole *J. Phys. Chem. C* **2008**,*112*, 12334.
- [30] V. N. Koparde, P. T. Cummings, *J. Phys. Chem. C* **2007**,*111*, 6920.
- [31] M. Predota, A. V. Bandura, P. T. Cummings, J. D. Kubicki, D. J. Wesolowski, A. A. Chialvo, M. L. Machesky, *J. Phys. Chem. B* **2004**,*108*, 12049.
- [32] P. Giannozze, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**,*21*, 395502. <http://www.quantum-espresso.org/>
- [33] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**,*45*, 13244.
- [34] J. P. Perdew, et al., *Phys. Rev. B* **1992**,*46*, 6671.
- [35] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**,*41*, 7892.
- [36] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Gätzel *Phys. Rev. Lett.* **1998**,*81*, 2954.
- [37] A. Tilocca, A. Selloni, *J. Phys. Chem. B* **2004**,*108*, 4743.
- [38] A. Tilocca, A. Selloni, *Langmuir* **2004**,*20*, 8379.
- [39] V. M. Sánchez, J. A. Cojulun, D. A. Scherlis *J. Phys. Chem C* **2010**,*114*, 11522.
- [40] J. Oviedo, R. Sánchez de Armas, M. A. San Miguel, J. F. Sanz *J. Phys. Chem C* **2008**,*112*, 17737.
- [41] L. A. Harris, A. A. Quong, *Phys. Rev. Lett.* **2004**,*93*, 08610.
- [42] S. P. Bates, G. Kresse, M. J. Gillan *Surf. Sci.* **1998**,*409*, 336.
- [43] P. J. D. Lindan, C. Zhang, *Phys. Rev. B* **2005**,*72*, 075439.
- [44] C. L. Pang, R. Lindsay, G. Thornton *Chem. Soc. Rev.* **2008**,*37*, 2328.
- [45] V. M. Sánchez, M. Sued, D. A. Scherlis *J. Chem. Phys.* **2009**,*131*, 174108.
- [46] H. Cheng, A. Selloni, *Langmuir* **2010**,*26*, 11518.
- [47] C. Zhang, P. J. D. Lindan, *J. Chem. Phys.* **2003**,*119*, 9183.
- [48] P. M. Kowalski, B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* **2009**,*79*, 115410.
- [49] M. B. Huggenschmidt, L. Gamble, C. T. Campbell, *Surf. Sci.* **1994**,*302*, 329.
- [50] M. A. Henderson, *Surf. Sci.* **1996**,*355*, 151.

- [51] M. A. Henderson, *Langmuir* **1996**,12, 5093.
- [52] M. A. Henderson, *Surf. Sci.* **1998**,400, 203.
- [53] S. J. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **1995**, 117, 1.
- [54] A. E. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S. Bilmes, M. A. Blesa
Langmuir **1998**, 14, 868.
- [55] M. J. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 253, 77.
- [56] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, **1990**, Academic Press: San Diego, CA.

Mecanismos de llenado y equilibrio líquido-vapor bajo confinamiento

6.1. Antecedentes y motivaciones

Las isothermas de adsorción-desorción de agua y el equilibrio líquido-vapor asociado en mesoporos altamente ordenados como MCM-41 y FSM-16, con poros de entre 1 y 5 nm, han sido caracterizados experimentalmente por diferentes autores [6–9, 11, 12, 15]. Típicamente las isothermas de adsorción-desorción muestran el contenido de agua en el material poroso en función de la presión de vapor a la que el mismo es expuesto. En líneas generales, uno puede identificar tres regímenes en estos gráficos: un *plateau* a bajas presiones de vapor asociado a la adsorción del agua en la superficie interna del poro, una rama de condensación capilar en la que se observa un abrupto aumento en la cantidad de agua dentro del poro y finalmente un *plateau* a altas presiones correspondiente al material prácticamente lleno con el fluido. Los detalles en la forma de estas curvas dependen de la temperatura, la filicidad de las paredes del poro, y el tamaño del mismo [14].

Una característica distintiva de las isothermas de agua en MCM-41 es que suele observarse histéresis asociada al proceso de adsorción-desorción. La misma se evidencia en el hecho de que el salto en el contenido de agua durante el proceso de desorción se encuentra desplazado a menores presiones con respecto al de la rama de adsorción [7, 8, 11, 12]. Está bien determinado que este fenómeno toma lugar en poros de ciertos radios, y solo se observa por debajo de cierta temperatura crítica, la cual depende del sustrato y el fluido analizado. Particularmente en lo que respecta a la adsorción de agua, se ha reportado histéresis para poros de hasta 2.0 nm de diámetro, desapareciendo la misma para aquellos menores a 1.4 nm [15].

Más allá de que este es un fenómeno conocido desde hace tiempo, una descripción microscópica del equilibrio de adsorción en nanoporos, el ciclo de histéresis, y su relación con la estructura y filicidad del poro es aún tema de debate. Sobre la base de modelado computacional y diferentes acercamientos termoestadísticos, como ser Monte Carlo, dinámi-

ca molecular y teoría del funcional de la densidad clásica, diferentes autores han propuesto que en canales cilíndricos de radio homogéneo y con extremos abiertos la desorción sucede en condiciones de equilibrio, sin embargo la condensación se produce en algún lugar entre el punto de equilibrio y la espinodal [16–19]. Particularmente se ha dicho que la histéresis de la rama de desorción es un artefacto de las condiciones periódicas impuestas en las simulaciones [18], sin embargo esta afirmación está enfrentada con los resultados de Morishige e Ito, quienes analizaron el llenado de diferentes muestras de MCM-41 con nitrógeno concluyendo que ni la condensación capilar, ni la evaporación, deben darse necesariamente bajo una situación de equilibrio termodinámico [20]. Visto esto, y en especial en poros con morfologías más complejas, la condensación de fluidos confinados puede producir ricos diagramas de fases con diversas transiciones [21–23].

Diferentes estudios de simulación computacional ofrecen información acerca de la estructura microscópica y los procesos asociados a las transiciones de fase en estos sistemas. Usando el método de Monte Carlo *'gauge cell'*, Vishnyakov y Neimark analizan la incidencia del radio en la formación del film de argón que se observa previo a la condensación capilar en poros cilíndricos de distintos radios [24]. Demuestran que la monocapa adsorbida aparece a menores presiones cuanto más pequeño es el poro, aunque la densidad de la monocapa es prácticamente independiente del radio del mismo (entre 1.5 y 5.5 nm de diámetro). Informan que para los poros de diámetros menores a 3 nm, la totalidad de la superficie se llena con el fluido condensado antes que comience el crecimiento de una segunda capa. En los poros de mayor diámetro, en cambio, hallan que antes de que se desencadene la condensación capilar se observa la formación de una segunda y hasta una tercera capa [24]. Basándose en simulaciones de Monte Carlo en el ensamble de Gibbs para agua TIP4P confinada en un poro cilíndrico de Lennard-Jones, Brovchenko y colaboradores [22] identifican en poros hidrofílicos la existencia de tres tipos de transiciones de fase, además de líquido-vapor. Ellos se refieren a estas como: *'prewetting'*, *'first layering'* y *'second layering'*, asociadas respectivamente a los equilibrios vapor-bicapa, vapor-monocapa, y monocapa-bicapa. El predominio de una u otra depende de la hidrofiliidad del poro y de su tamaño [22]. En un trabajo más reciente, Shirono y Daiguji [25] aplican Monte Carlo y dinámica molecular para explorar el diagrama de fases del agua SPC/E en poros de sílica en un rango de 1 a 3 nm. Los poros de sílica son construidos vaciando parcialmente un cilindro sobre un modelo atomístico de cuarzo- α , adicionando hidrógenos sobre los átomos de oxígeno que quedan sub-coordinados; de esta forma obtienen un nanoporo con una concentración superficial en grupos Si-OH de aproximadamente 2.5 nm^{-2} . En este estudio consiguen caracterizar tres fases distintas: una con cubrimiento menor a la monocapa donde el agua se halla solvatando a los grupos silanoles, luego una segunda fase consistente en una monocapa completa, y por último una tercera en la cual el poro esta

completamente lleno de H₂O. Adicionalmente muestran que debido a la fuerte interacción entre el agua y los grupos superficiales, la movilidad del agua en la primera capa es mucho menor que en el *bulk*; resultados similares fueron informados para sílica [26] y titania [27]. Aún más reciente es el trabajo de Mancinelli, quien combinando experimentos de difracción de neutrones con simulaciones de Monte Carlo caracteriza la estructura de las paredes del poro y el agua en muestras de MCM-41 con un llenado del 90 % [13]. Este trabajo muestra que a diferencia de la estructura cristalina asumida en el trabajo de Shirono [25], los poros de sílica poseen una estructura superficial amorfa.

La distribución del agua en poros MCM-41 y SBA-15 fue investigada como función del llenado por Grünberg *et al.* usando espectroscopías de ¹H-RMN de estado sólido. Sus resultados indican que todas las moléculas de agua forman puentes hidrógeno, ya sea entre sí o con los grupos Si-OH de las paredes del poro. Para el poro MCM-41 de 3.3 nm de diámetro, a baja hidratación, se observa un solo pico en el espectro el cual es asignado al agua unida a especies superficiales Si-OH, que permite estimar una densidad superficial para estos grupos de 3.5 nm⁻². Una segunda señal adjudicada a conglomerados superficiales de agua aparece a hidrataciones intermedias, la cual exhibe mayores desplazamientos químicos cuando el contenido de agua aumenta, evidenciando un incremento en el número de puentes hidrógeno asociados a las aguas adsorbidas sobre la superficie. Por último, para un llenado del 23 % vol/vol, aparece una señal vinculada a una fase de agua líquida a bajos desplazamientos químicos [10]. Relacionando estos resultados con un análisis similar hecho sobre un poro de SBA-15 de 8 nm de diámetro, mucho mayor que el anterior, los autores postulan que el mecanismo de llenado depende del radio del poro. El llenado del poro MCM-41 (d = 3.3 nm) se desarrolla a partir de la formación de una monocapa en la superficie del poro, seguida por la aparición de un tapón de agua líquida en coexistencia con el agua adsorbida superficialmente. Sin embargo para el poro SBA-15 (d = 8.0 nm) el llenado involucra la formación de multicapas superficiales que van creciendo radialmente hasta completar la totalidad del mismo.

Este recuento muestra el grado de avance que se ha alcanzado en la caracterización del proceso de llenado y adsorción de agua en poros hidrofílicos. Existen sin embargo algunas preguntas fundamentales que permanecen sin respuesta, a saber: ¿cómo es la estructura del agua dentro del poro durante el proceso de llenado? ¿En qué condiciones y a qué llenado aparece este 'tapón' líquido? ¿Cuál es el origen microscópico de la histéresis? ¿Cuál es el efecto del tamaño y la filicidad del poro sobre cada uno de estos fenómenos? Para responder estos interrogantes, en este capítulo, aplicaremos un modelo de grano grueso descrito en la sección 2.2.1, que nos permitirá alcanzar los tiempos de simulación y los tamaños de poro necesarios para obtener información relevante relacionada con este proceso. En este modelo todas las partículas son equivalentes, estando descriptas por el mismo campo

de fuerza. Por consiguiente, las simulaciones realizadas representan moléculas de agua en nanoporos con paredes de agua amorfa inmovilizada. Si bien esto puede ser llamativo en un principio, esta construcción resulta valiosa para modelar agua en nanoporos amorfos con distinta hidrofiliidad, puesto que la magnitud de las interacciones agua-pared pueden sintonizarse independientemente de las interacciones agua-agua. Como se verá en los dos capítulos siguientes, el sistema de agua confinada en “nanoporos de agua sólida” provee información relevante y contrastable con experimentos en nanoporos de óxidos capaces de formar puente de hidrógeno con el H₂O. En efecto, en rasgos generales, la naturaleza de las interacciones puente hidrógeno y el cubrimiento en la hidratación de óxidos como sílica o titania es muy semejante a los que se observa en nuestras simulaciones para la hidratación de las paredes de agua. Así, este abordaje de grano grueso nos permitirá describir desde una óptica microscópica el mecanismo de llenado, y el equilibrio líquido-vapor asociado, poniendo particular énfasis en la incidencia de la hidrofiliidad y el radio del poro sobre estos procesos.

6.2. Detalles de la simulación

6.2.1. Modelado del poro

Se construyó un poro amorfo a partir de un bloque de aguas contenido en celdas rectangulares, en una configuración instantánea del agua líquida proveniente de una dinámica molecular equilibrada a 298 K y 1 atm (densidad 0.997 g cm⁻³). Los canales cilíndricos se obtienen vaciando parcialmente estos bloques, de manera tal de producir nanoporos de 15, 30 y 40 Å de diámetro y 200, 100 y 150 Å de largo, respectivamente. Dependiendo del tamaño del poro, y de su porcentaje de llenado, el número total de moléculas de agua representadas se encuentra entre 2900 y 8500. En todos los casos el espesor de las paredes del poro es de al menos 1 nm, mucho más allá del alcance de las interacciones del campo de fuerza mW [28], el cual posee una distancia de corte (*cutoff*) en sus interacciones de 4.32 Å. Las partículas que conforman las paredes, al igual que el agua en su interior, están gobernadas por el campo de fuerzas mW, con distinto valor para los parámetros σ y ε a fin de modular la magnitud de las interacciones agua-pared. Con esta estrategia, se pudo barrer un rango de hidrofiliidades que muestrean energías de adsorción entre 6.1 y 13.7 kcal/mol. Estas energías de adsorción representan promedios de la energía de interacción del agua con la pared del poro a lo largo de una dinámica efectuada con una molécula única de H₂O en el canal. De manera adicional, las partículas que forman la pared interactúan con sus primeros vecinos a través de potenciales armónicos suaves, los cuales preservan la estructura original del poro permitiendo que las moléculas vibren

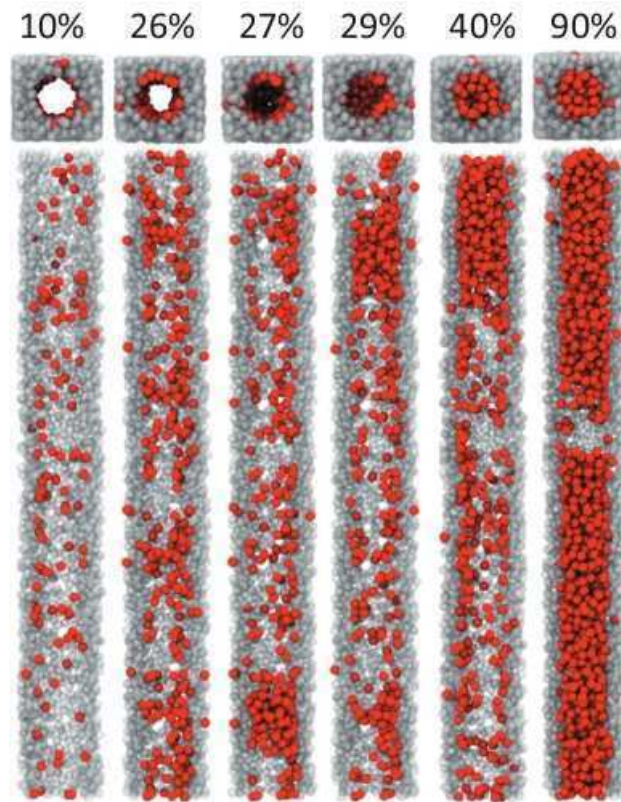


Figura 6.1. Fotos del agua dentro del poro de 15 Å obtenidas de simulaciones de dinámica molecular. Cada columna corresponde a un porcentaje de llenado distinto (denotado en la parte superior). El panel superior presenta una vista frontal alineada con el eje del poro, mientras que el inferior muestra una vista lateral en la que se ha omitido el hemisferio delantero del poro de forma tal de permitir la visualización del agua en el interior. Las moléculas de agua se representan como esferas rojas, mientras que las de la pared del poro con esferas grises semitransparentes. La condensación ocurre para un 27 % de llenado.

alrededor de sus posiciones de equilibrio.

6.2.2. Protocolo de simulación

Las simulaciones de dinámica molecular se llevaron a cabo en el ensamble canónico (NVT) bajo condiciones periódicas de contorno, usando el paquete de simulación LAMMPS [29]. Las ecuaciones de movimiento se integraron usando el algoritmo de Verlet en velocidades con un paso temporal de 5 fs. Para controlar la temperatura se utilizó un termostato de Nosé-Hoover con tiempos de relajación de 0.5 ps. Para cada radio y afinidad, se llevaron adelante simulaciones a distintos porcentajes de llenado, de forma tal de determinar el punto de condensación capilar.

Para generar una distribución uniforme del agua en los poros, todas las corridas fueron sometidas a una termalización inicial de 10 ns a altas temperaturas (600 K para el poro de

mayor radio, y 400 K para el resto). Esta etapa fue seguida de rampas de enfriamiento de 2 K ns^{-1} hasta alcanzar una temperatura de 298 K. Desde allí, el muestreo estadístico se efectuó a lo largo de 25 ns por lo menos. Para poder obtener las funciones de distribución radial del agua de forma adecuada, se extendió a 200 ns el muestreo de los poros de 15 y 30 Å de diámetro al 90% de llenado. De la misma manera, para investigar el mecanismo de nucleación en el poro de 15 Å a un 27% de llenado, la dinámica fue prolongada hasta unos 600 ns.

6.3. Mecanismos de llenado

Dependiendo del radio del poro y de la hidrofiliidad de sus paredes, es posible reconocer tres comportamientos bien diferenciados durante el proceso de llenado. A lo largo del trabajo hablaremos de poros "hidrofóbicos" e "hidrofilicos", dependiendo de si las interacciones agua-pared son mayores o menores, respectivamente, que las interacciones agua-agua (estas son de $6.83 \pm 0.08 \text{ kcal/mol}$ a 298 K). Nuestras simulaciones indican que el llenado del poro más pequeño (15 Å) es prácticamente independiente de la magnitud de la interacción agua-superficie, y que la condensación capilar ocurre cercana al equilibrio. En cambio, en los poros más grandes, se pueden identificar dos regímenes diferentes bien caracterizados.

En el poro de 15 Å, al ir adicionando moléculas de agua se observa el crecimiento de una capa adsorbida a la superficie, hasta que la densidad superficial Γ alcanza un cierto valor de equilibrio (Γ_{eq}) y se desencadena la condensación capilar. Luego de este evento, dos fases coexisten en equilibrio: (i) una fase de baja densidad adsorbida en las paredes internas del poro con densidad igual a Γ_{eq} , y (ii) una fase de alta densidad formando un "tapón" líquido (ver figura 6.1). La figura 6.2 muestra un histograma del número de moléculas de agua a lo largo del eje del poro, para el sistema de 7.5 Å de radio y a diferentes fracciones de llenado. Los valores de densidad superficial están promediados sobre ventanas de 0.5 Å a lo largo de 25 ns de trayectoria, y normalizados por la superficie de una rodaja cilíndrica de $0,5 \times 2\pi \times 7,5 \text{ Å}^2$, lo cual produce el perfil de densidad del agua dentro del poro por unidad de área. Para bajas concentraciones, por debajo del 27%, una inspección visual de las trayectorias muestra que todas las moléculas de agua se encuentran adsorbidas en la superficie del poro (ver panel superior de la figura 6.1), y los perfiles de densidad son constantes en el eje z (las pequeñas fluctuaciones que se observan en la figura 6.2 desaparecerían si el muestreo se extendiera a cientos de nanosegundos, y el promedio entrega la densidad superficial del agua, Γ). Bajo este regimen, antes de la condensación capilar, la densidad superficial crece linealmente con el porcentaje de llenado f , como lo

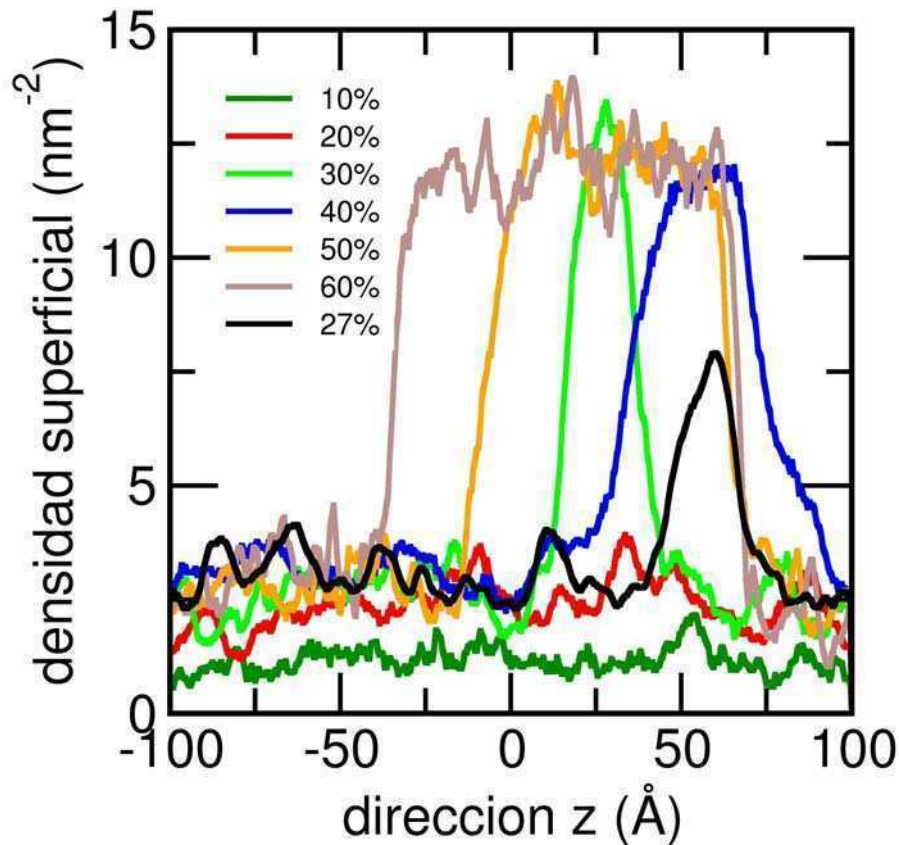


Figura 6.2. Densidad superficial del agua a lo largo del eje del poro de 15 Å de diámetro. Cada curva corresponde a un porcentaje de llenado diferente. El pico que comienza a desarrollarse a partir del 27 % corresponde al tapón líquido.

muestra la siguiente ecuación basada en consideraciones meramente geométricas:

$$\Gamma = \frac{N}{A} = \frac{fV\rho}{100A} = \frac{f\pi R^2 L\rho}{2\pi RL100} = \frac{\rho}{2} \frac{f}{100} R \quad (6.1)$$

donde V es el volumen, A es el área del poro, N es el número de moléculas de agua dentro del mismo, $f/100$ es la fracción del volumen del poro ocupado con las moléculas de agua, y ρ la densidad del agua líquida.

Cuando los porcentajes de agua son mayores al 27 %, la simetría en el perfil se rompe y comienza a observarse la aparición de la región de alta densidad, indicativo de la presencia de una segunda fase, la cual aparece formando un tapón líquido. Una vez que este tapón se forma, las densidades de las regiones de baja y alta densidad no se modifican. En la figura 6.2 la zona de alta densidad que se observa al superar el 27 % de llenado corresponde a una fase condensada que se genera como un crecimiento de la fase líquida (tapón) a expensas de la disminución de la fase adsorbida superficialmente, sin provocar mayores alteraciones en las correspondientes densidades. Esta situación es análoga al cambio producido, por

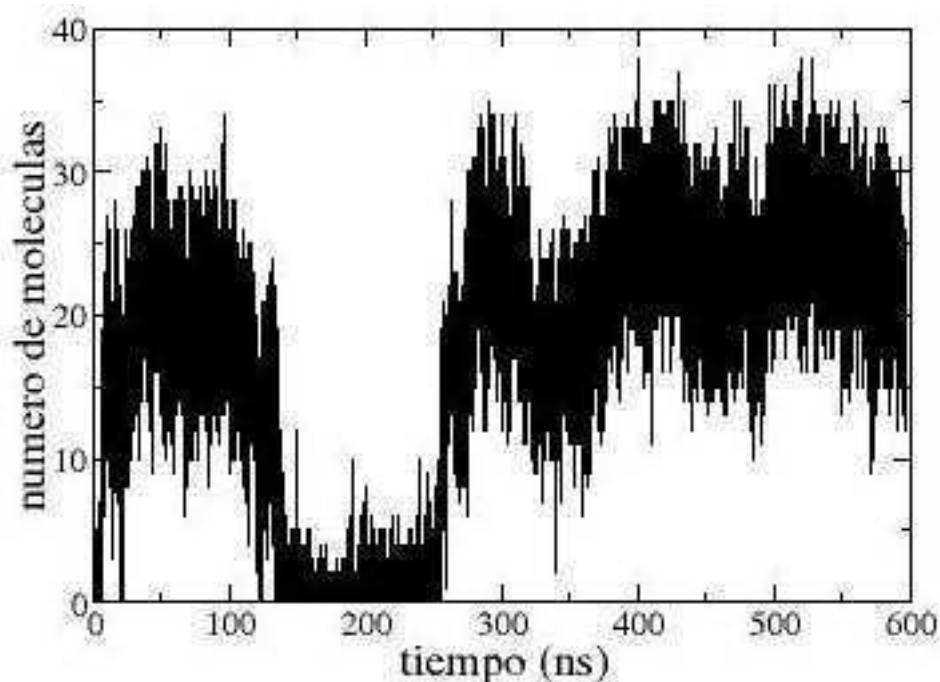


Figura 6.3. Evolución temporal del número de aguas en el centro del poro de 15 Å de diámetro, para un porcentaje de llenado (27 %) en el que se observa formación y desaparición de la fase condensada.

ejemplo, por una compresión isotérmica en un sistema macroscópico en el que coexisten vapor y líquido bajo condiciones de equilibrio termodinámico. Notamos que el perfil para el 27 % de llenado aparenta un valor de densidad menor al correspondiente al tapón plenamente formado, como consecuencia de que a lo largo de la trayectoria el tapón se forma y desaparece sucesivamente, resultando el valor graficado un promedio entre la densidad del líquido y la fase interfacial. Para observar estas oscilaciones con mayor detalle, extendimos la ventana de muestreo sobre el poro llenado al 27 % hasta unos 600 ns. La figura 6.3 presenta el número de partículas dentro de un cilindro de 0.4 nm concéntrico con el eje del poro, elegido de manera tal de excluir las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie. La aparición de moléculas en la región delimitada por este cilindro interior es indicativa de la formación de la fase condensada, con lo cual esta figura muestra las oscilaciones de formación y desaparición del tapón en tiempo real. Resulta evidente que las fluctuaciones de la densidad hacia el centro del poro son el paso limitante para la formación del tapón. De acuerdo a este análisis, el tiempo asociado con esta oscilación es del orden de los 100 ns. La figura sugiere que la formación del tapón se da bajo condiciones de equilibrio, con una barrera de nucleación suficientemente baja que permite observar la condensación de forma reversible a lo largo de la dinámica molecular.

El incremento en la afinidad del poro por el H₂O conduce a un aumento en la densidad superficial de equilibrio, pero no altera la densidad de la fase condensada ni modifica el

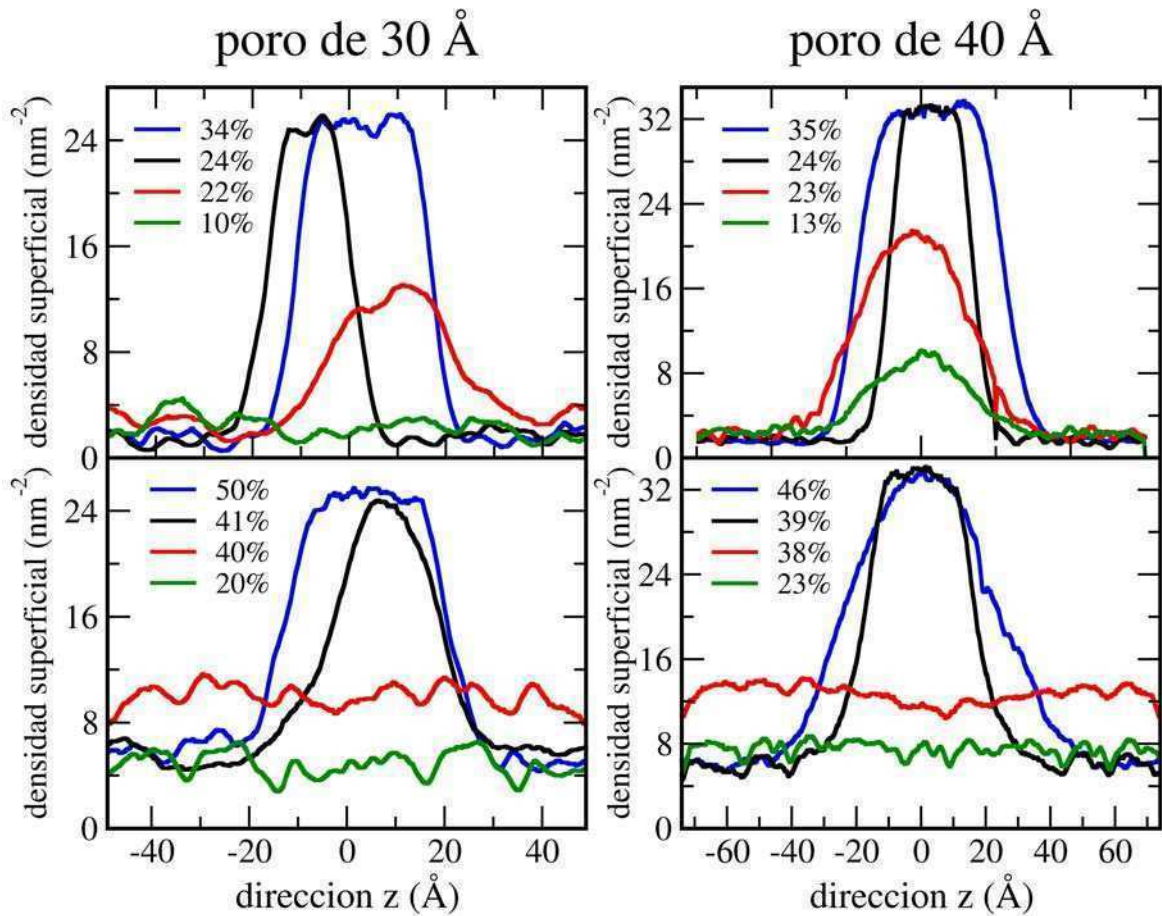


Figura 6.4. Perfil de densidad del agua dentro de los poros de 30 Å (paneles izquierdos) y 40 Å (paneles derechos) de diámetro, a lo largo del eje axial, para diferentes porcentajes de llenado. Las energías de adsorción para el agua son 6.1 y 8.5 kcal/mol para los poros con paredes hidrofóbicas (paneles superiores) e hidrofílicas (paneles inferiores), respectivamente.

mecanismo de llenado (este punto lo ampliaremos más adelante). Debido al pequeño radio de la cavidad, cualquier incremento del contenido de agua por encima de Γ_{eq} desencadena la formación del tapón. Una vez que el agua superficial alcanza la densidad superficial de equilibrio, cualquier fluctuación, por más pequeña que sea, es suficiente para cubrir el espacio entre paredes diametralmente opuestas del poro e inducir la condensación. En nuestro estudio hemos encontrado que este proceso es cualitativamente el mismo para todo el rango de hidrofílicidades explorado.

El análisis de los poros de mayor radio ofrece un panorama aún más interesante, ya que dependiendo de la afinidad de la paredes del poro por el agua, se evidencian dos mecanismos de llenado diferentes. La figura 6.4 muestra el perfil de densidad superficial del agua en la dirección axial de los poros de 30 y 40 Å de diámetro, para dos energías de interacción agua-pared diferentes. El panel superior muestra perfiles típicos de aquellos

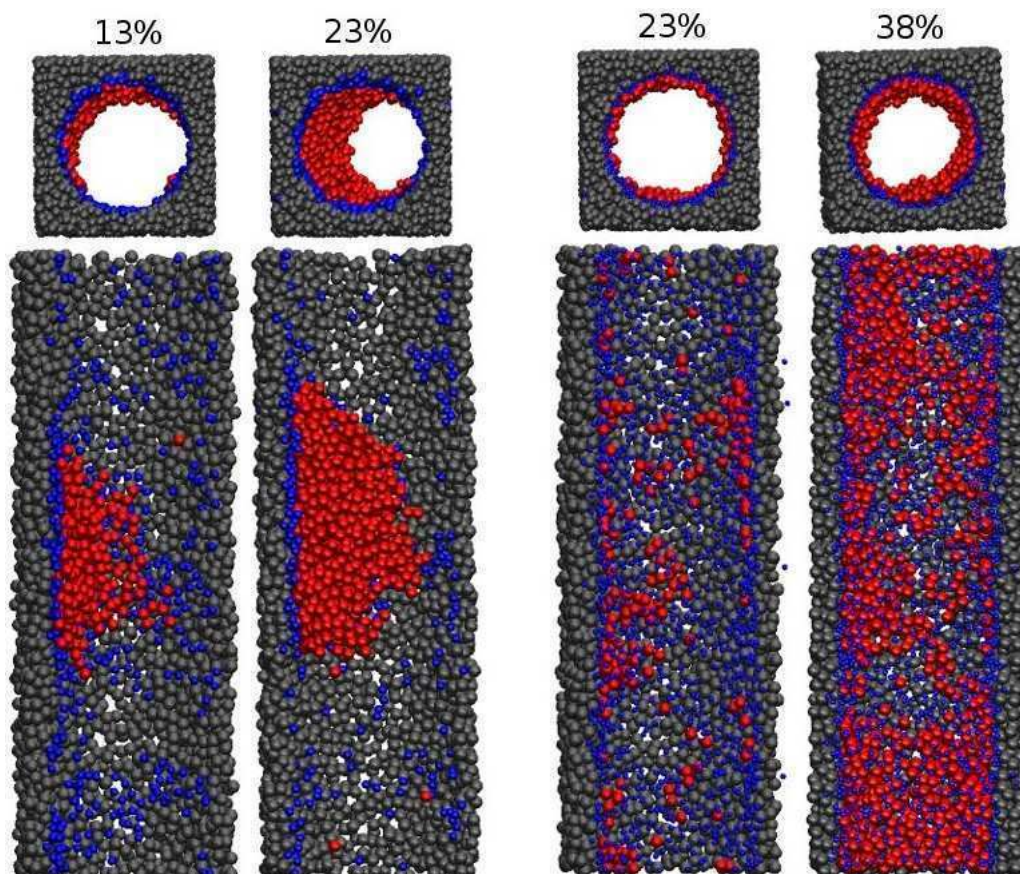


Figura 6.5. Imágenes representativas de poros de 40 Å hidrofóbicos (izquierda) e hidrofílicos (derecha), para porcentajes de llenado previos a los que se completa la formación del tapón. Para poder apreciar mejor este fenómeno, se muestran en rojo las moléculas de agua que se encuentran a menos de 16 Å del centro del poro, mientras que el resto se presenta en azul. En gris se exhiben las partículas que pertenecen a la pared del mismo. El panel superior ofrece una vista frontal, mientras que en el inferior la vista es lateral, excluyendo una mitad de la pared del poro de forma de apreciar mejor las moléculas de agua dentro del mismo.

poros en los cuales la energía de interacción poro-agua es menor a la energía de la interacción del agua con si misma (a estos los denominaremos como ``poros hidrofóbicos``), mientras que el panel inferior presenta los resultados para el caso en que la energía de interacción entre el agua y las paredes del poro es mayor a la energía agua-agua (a estos los llamaremos ``poros hidrofílicos``). Los perfiles de los poros hidrofílicos muestran un crecimiento homogéneo, a lo largo del eje del poro, de multicapas de agua adsorbidas sobre la superficie, hasta que se desencadena el fenómeno de condensación capilar con una transición de fase. Esto se evidencia claramente en los paneles inferiores de la figura 6.4, en donde para porcentajes de llenado por debajo del 41 % (39 % para el caso del poro de 40 Å), se observa una distribución uniforme del agua a lo largo del poro con el objeto de maximizar las interacciones con la superficie. Una vez que el tapón se forma, dos fases

coexisten (agua adsorbida en la superficie y el tapón líquido) y todo agregado posterior de agua produce que crezca la fase condensada, sin afectar de manera significativa los valores de las densidades de equilibrio de cada fase. Valga notar que, asociada a la condensación capilar, hay una caída en el valor de Γ de la fase de baja densidad a su valor de equilibrio Γ_{eq} , que discutiremos en la siguiente sección.

Por otro lado, el panel superior de la figura 6.4 presenta un panorama completamente diferente para los poros hidrofóbicos. Aquí, al incrementar el porcentaje de agua se observa un aumento gradual de la densidad superficial en una región determinada del poro. La multicapa de agua crece de forma inhomogénea, formando una gota en equilibrio con una fase de agua superficial, cuya densidad aparece inalterada durante el proceso de llenado. La acumulación local del agua en una región particular del espacio, procede de manera continua hasta cerrar la brecha que existe entre lados opuestos del poro: este mecanismo desarrolla el tapón líquido de manera gradual. La figura 6.5 ilustra la distribución de las partículas de agua dentro del poro, para porcentajes de llenado por debajo de los que producen la formación completa del tapón, en poros hidrofóbicos e hidrofílicos. Es de notar, como se observa en el panel superior de la figura 6.5, que en el caso hidrofóbico la acumulación del agua es inhomogénea también alrededor de la circunferencia del poro.

En este punto es oportuno remarcar que en todos los poros analizados, incluyendo aquellos que denominamos hidrofóbicos, la energía de interacción del agua con la superficie es al menos tres veces mayor que en el caso del grafeno o de los nanotubos de carbono, en donde esta es de alrededor de 2 kcal/mol. En estos sistemas, simulaciones y experimentos muestran que se produce el fenómeno de condensación capilar, pero a porcentajes de llenado significativamente menores a los valores informados en esta tesis. Las moléculas de agua no se distribuyen uniformemente a lo largo de la superficie, sino que forman agregados de algunas moléculas, los cuales crecen hasta un determinado tamaño crítico luego del cual coalescen produciendo una fase condensada [31–34], conduciendo a la condensación capilar a través de un mecanismo alternativo a los discutidos más arriba. Es decir, podemos considerar tres regímenes de llenado en función de la afinidad de la pared: para poros extremadamente hidrofóbicos se detecta una transición asociada a la condensación de agregados de pocas moléculas que resulta en un fenómeno de condensación capilar. Tal transición desaparece en la medida que la interacción agua-pared se aproxima a la de agua-agua, como en el caso de los poros moderadamente hidrofóbicos examinados en esta tesis. Finalmente, para poros con hidrofiliidad mayor, se observa nuevamente condensación capilar, consecuencia de fluctuaciones que permiten la nucleación de un tapón.

La figura 6.6 muestra el perfil de densidad radial del agua, el cual muestra la densidad superficial de moléculas de agua promediada en toda la región de baja densidad, como función de la distancia al centro del poro de 40 Å de diámetro. La estructura amorfa de las

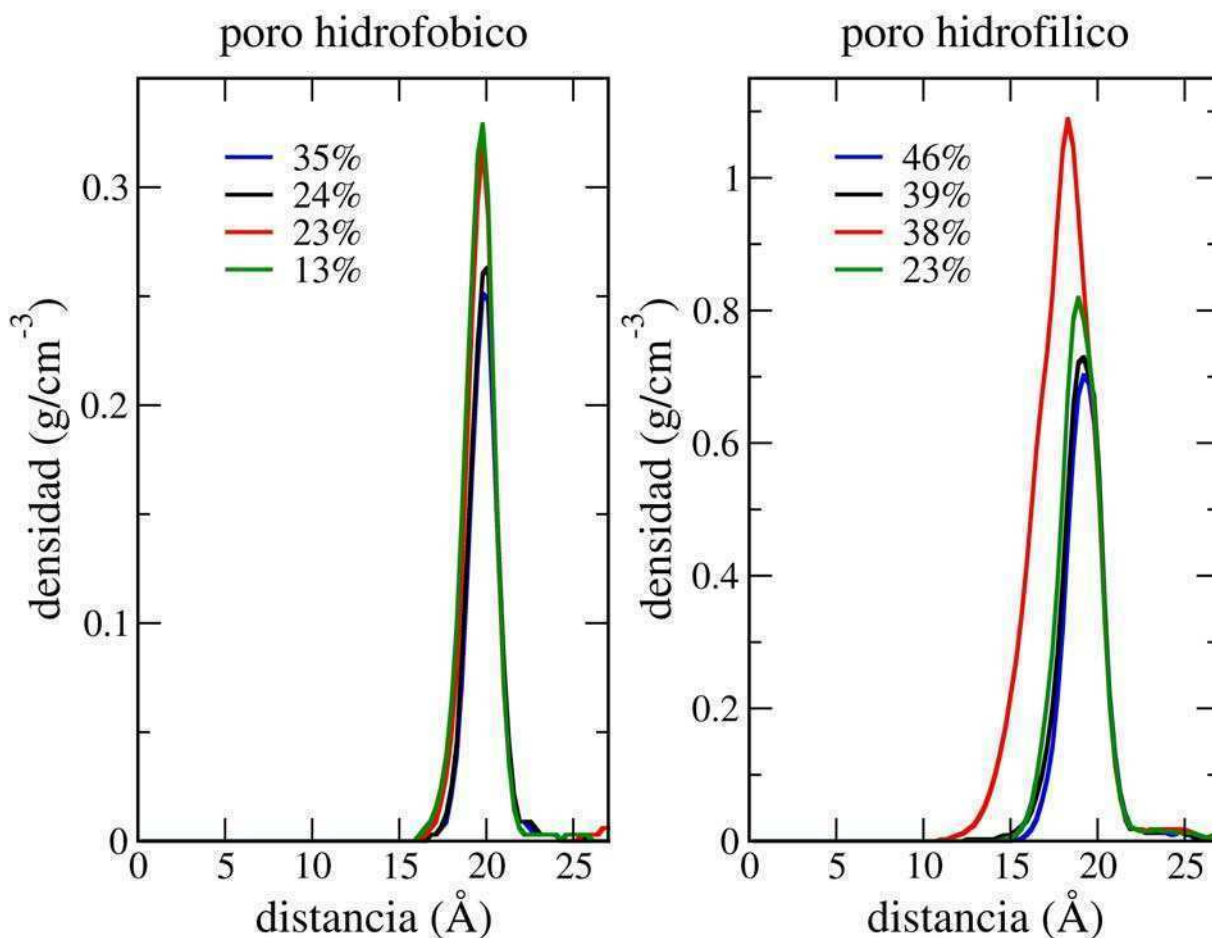


Figura 6.6. Perfiles de densidad radial del agua correspondientes a las regiones de baja densidad en un poro de 40 Å de diámetro, para distintos porcentajes de llenado. Izquierda: poro hidrofóbico (energía de adsorción 6.1 kcal/mol). Derecha: poro hidrofílico (energía de adsorción 8.5 kcal/mol). El cero corresponde al centro del poro.

paredes suaviza el perfil de densidad radial generando la aparición de un solo pico, tanto en el caso del poro hidrofóbico e hidrofílico. Esto distingue estos sistemas de aquellos en los que la geometría superficial del poro produce un marcado templado sobre la distribución del agua, observándose perfiles más estructurados (ver por ejemplo la figura 5.7, en la que la superficie del óxido de titanio produce perfiles con picos bien diferenciados). Las curvas rojas y verdes representan porcentajes de llenado previos a que se complete el tapón; estos porcentajes corresponden a los que muestra la figura 6.5. En el caso hidrofóbico, el perfil (el cual se calcula excluyendo la zona en que se produce la acumulación), claramente muestra que la densidad de la fase adsorbida sobre la superficie no se modifica significativamente con el contenido de agua. En la figura se observa que luego de que se forma el tapón la densidad disminuye levemente, sugiriendo que en este caso existe una suave transición para un llenado del 23%. Sin embargo, en el poro hidrofílico, se evidencia un incremento

gradual de la densidad superficial hasta que se produce una marcada transición, asociada con la aparición de la fase condensada. Las curvas negras y azules muestran porcentajes de llenado posteriores a la formación de la fase condensada: una vez más se evidencia claramente que tras la formación del tapón líquido, la densidad de la fase adsorbida cae a su valor de equilibrio y ya prácticamente no se modifica. Esto se discute en la sección siguiente.

6.4. El fenómeno de histéresis

Desde una perspectiva termodinámica, el fenómeno de histéresis está asociado con la barrera energética que separa la fase de agua adsorbida en la superficie y la fase del líquido condensado bajo confinamiento [18, 24]. Se ha sugerido que el mecanismo de adsorción involucra la formación de una densa monocapa de fluido sobre las paredes, en algunos casos seguida por otras capas, con la aparición de fluctuaciones en la densidad a lo largo del poro que terminan conduciendo a que se desencadene el fenómeno de condensación capilar [16–18]. En este contexto, nuestro análisis ofrece un enriquecedor cuadro acerca del fenómeno de histéresis observado en las isothermas de adsorción-desorción. Para poder caracterizar el comienzo de la condensación capilar se llevaron a cabo dinámicas moleculares para distintos porcentajes de llenado, controlando la aparición de la fase condensada en trayectorias de 25 ns a temperatura ambiente. Este trabajo sistemático permitió determinar el porcentaje de llenado que desencadena la condensación capilar, para cada radio de poro y energía de interacción agua-pared, con una incerteza del 1 a 2 %.

Un resultado interesante, que se evidencia en el perfil de densidad radial de la figura 6.6, es la dependencia de la densidad superficial de equilibrio con la afinidad de las paredes del poro por el agua. En el caso hidrofílico (cuya energía de adsorción es de 8.5 kcal/mol) se observa que la capa superficial es tres veces más densa que en el caso hidrofóbico (con una energía de adsorción de 6.1 kcal/mol). Estos resultados están directamente relacionados con el fenómeno de histéresis que describiremos en esta sección. Para el caso de los poros hidrofílicos, la ecuación 6.1 muestra que antes de la condensación capilar la densidad superficial crece linealmente con el porcentaje de llenado. La figura 6.7 presenta la densidad superficial en función de este porcentaje, para poros de diferentes diámetro y filicidad. Estas densidades fueron promediadas en la región fuera del tapón líquido (en los poros hidrofílicos) o fuera de la gota (en los poros hidrofóbicos). De esta figura surgen tres resultados evidentes: (i) En los poros hidrofílicos la condensación requiere una sobresaturación de la densidad superficial, lo cual refleja una transición fuera del equilibrio. Una vez nucleada la fase condensada, la densidad de la otra fase cae a su valor de equilibrio. (ii) En los poros hidrofílicos, este grado de sobresaturación previo a la condensación capilar

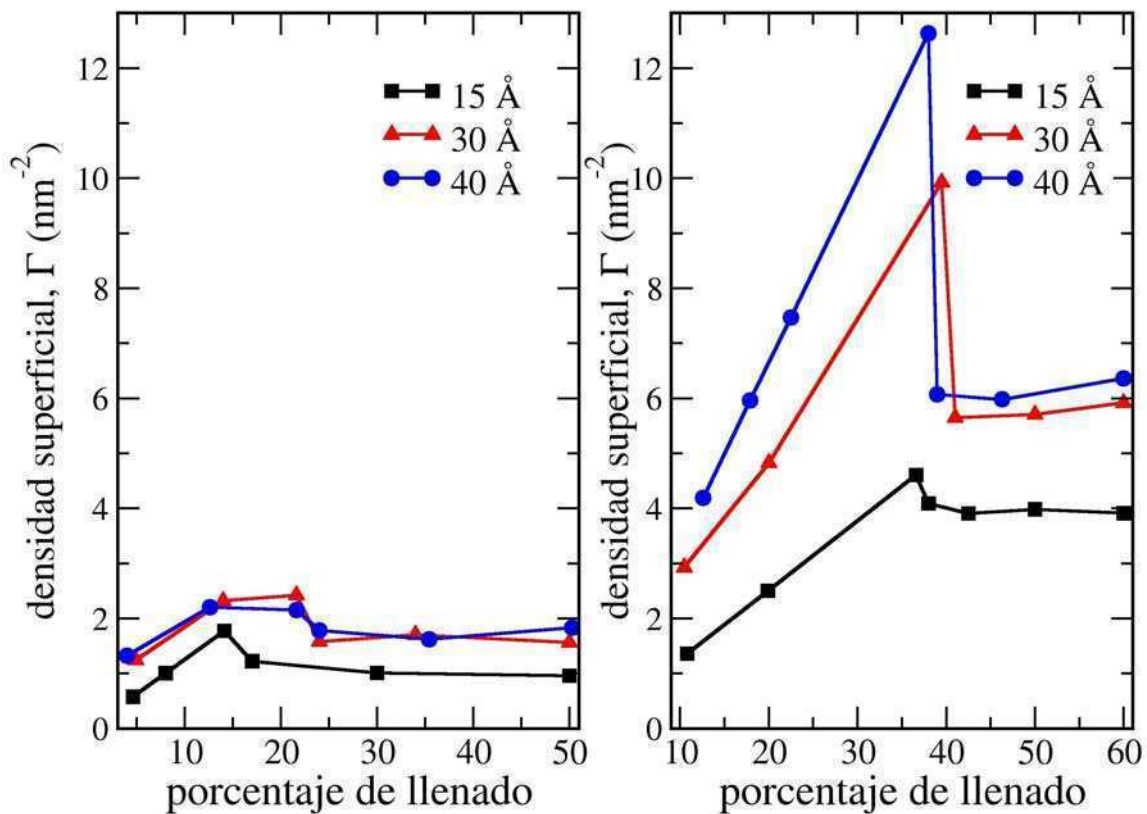


Figura 6.7. Densidad superficial del agua en función del porcentaje de llenado para poros hidrofóbicos (izquierda) e hidrofílicos (derecha) de diferentes diámetros. La densidad superficial se promedia excluyendo la región de la gota líquida o el tapón, cuando alguno de ellos está presente.

es fuertemente dependiente del radio, mientras que es particularmente independiente del mismo en el caso de los hidrofóbicos. (iii) La densidad de equilibrio de la fase adsorbida en las paredes (Γ_{eq}) no pareciera tener una marcada dependencia del radio (por encima de los 3 nm), pero si es fuertemente dependiente de la hidrofiliidad de la pared del poro.

Como marcamos anteriormente, la figura 6.7, refleja una diferencia significativa en el comportamiento de los poros hidrofílicos para porcentajes de llenado previos a la nucleación del tapón líquido. Para los poros de mayor radio, la densidad superficial que se observa previamente a la condensación capilar es de prácticamente el doble del valor de equilibrio, mostrando una gran sobresaturación necesaria para producir la transición. Este efecto es una contribución directa al fenómeno de histéresis dependiente del radio del poro, observado en los experimentos. Sin embargo, para el poro de 15 Å de diámetro, este efecto de sobresaturación es despreciable, haciendo que la formación del tapón se de en una situación cercana al equilibrio. En concordancia con nuestro hallazgo, en los experimentos sobre poros de sílica de 1.4 nm la histéresis desaparece, mientras que se vuelve evidente para nanoporos a partir de los 2 nm de diámetro [15]. De esta manera podemos decir que

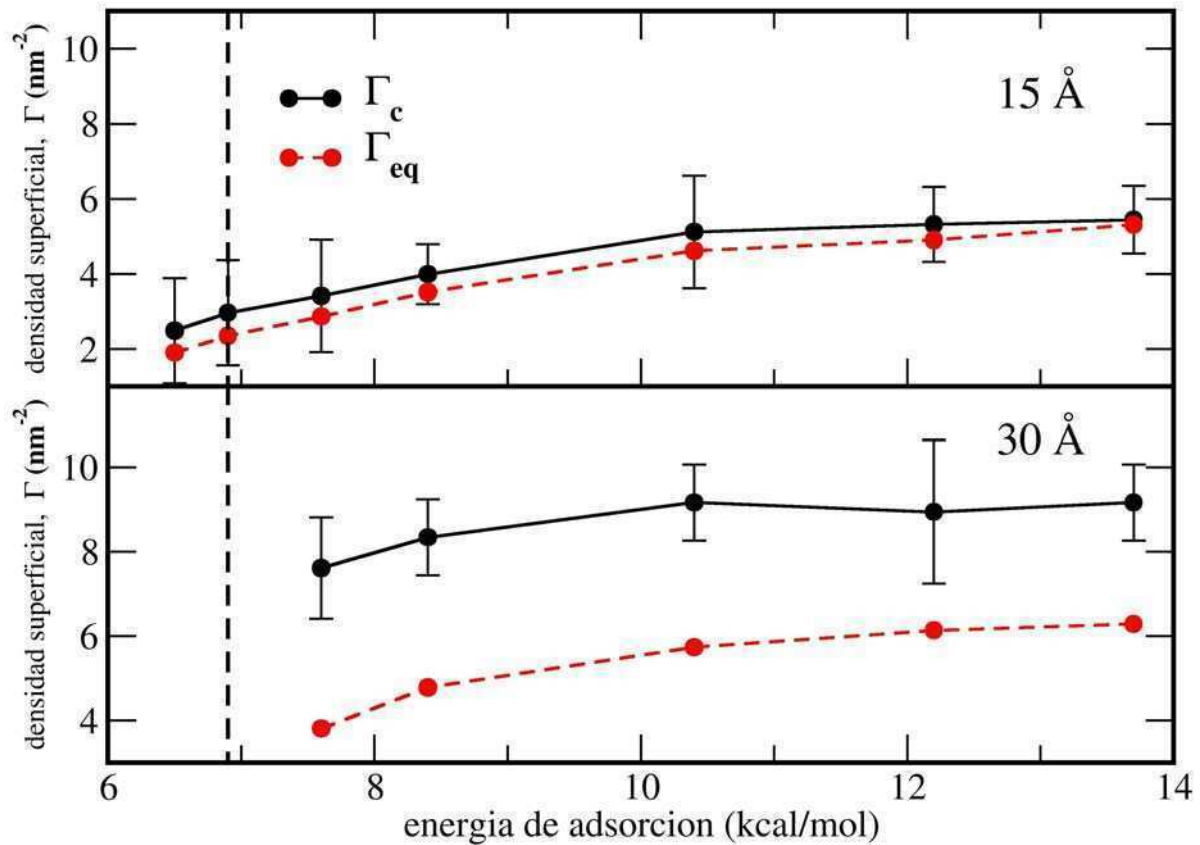


Figura 6.8. Densidad superficial de equilibrio (Γ_{eq}) y crítica (Γ_c) en función de la energía de adsorción. Panel superior: poro de 15 Å. Panel inferior: poro de 30 Å. Γ_c corresponde al porcentaje de llenado anterior al que produce la aparición de la fase condensada, y se calcula a partir del porcentaje de llenado utilizando la ecuación 6.1.

en el fenómeno de condensación capilar, el exceso de densidad superficial que se necesita alcanzar para comenzar la nucleación es un indicativo de la existencia de histéresis. Este exceso es más pronunciado cuanto mayor es el radio del poro. Aquí debemos recordar que la formación del tapón es desencadenada por una fluctuación que permite cerrar la brecha que existe entre las paredes del nanoporo. Un panorama diferente se observa en el caso del poro hidrofóbico, en donde la fase líquida condensada va creciendo gradualmente a partir de una gota sobre la superficie. La baja afinidad por la pared conduce a que el mecanismo que minimiza la energía libre sea la formación de protuberancias o agregados que facilitan la interacción entre moléculas de agua a expensas de las interacciones con la superficie.

En lo referente a la tercera observación, los datos resumidos en la figura 6.7 indican que la densidad superficial de equilibrio (Γ_{eq}) tiende a converger para diámetros superiores a los 3 nm. En el caso del sistema hidrofóbico, Γ_{eq} es aproximadamente 1 nm⁻² en el poro de 15 Å de diámetro y de 1.5 nm⁻² para los poros de 30 y 40 Å de diámetro. De manera similar, en los poros hidrofílicos se observa que $\Gamma_{eq} \sim 4$ nm⁻² para el canal más pequeño

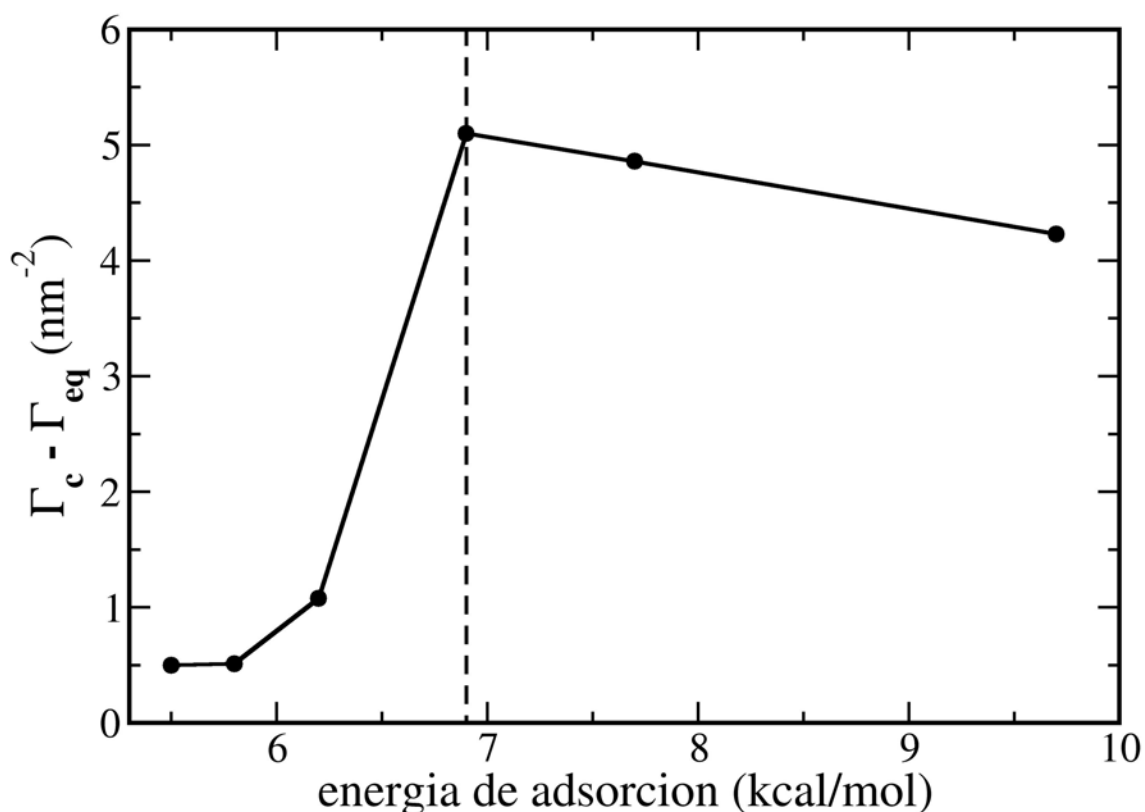


Figura 6.9. Diferencia entre la densidad superficial crítica y la densidad superficial de equilibrio, en función de la energía de adsorción para el agua en el poro de 40 Å. La línea vertical de puntos indica la energía de adsorción correspondiente a la interacción agua-agua: en este punto se observa la transición del régimen hidrofóbico al hidrofílico.

y de alrededor de 6 nm⁻² para los mayores. Estos resultados sugieren que para un poro de una dada filicidad, la curvatura del mismo modula la densidad de equilibrio de la fase adsorbida en la superficie. En los poros más pequeños, con superficies de mayor curvatura, las moléculas adsorbidas se encuentran en una situación de mayor repulsión que en un poro de mayor radio. En la medida que disminuye la curvatura y se alcanza el límite de una superficie plana, Γ_{eq} se vuelve independiente del radio del poro. Tanto para los canales hidrofílicos como para los hidrofóbicos, este límite pareciera alcanzarse para poros de 3 nm de diámetro.

Debemos resaltar que el valor de Γ_{eq} es muy sensible a la afinidad de la superficie por el agua. Comparando los paneles derecho e izquierdo de la figura 6.7, se observa que un aumento del 40% en la energía de adsorción, produce un incremento de un 300% en el valor de la densidad de equilibrio. Esta dependencia se representa en la figura 6.8 para los poros de 15 y 30 Å de diámetro, que muestra el valor de la densidad superficial de equilibrio Γ_{eq} junto con la densidad superficial crítica Γ_c , que definiremos como el mayor valor de la densidad superficial antes que se observe condensación capilar. En la figura

6.8 se exhiben estos datos para todo el rango de energías analizadas, exceptuando solo el caso de los poros más hidrofóbicos para el canal de 30 Å (ya que en estos casos en que se observa el crecimiento continuo de la gota, no se puede definir Γ_c del mismo modo que en los sistemas hidrofílicos). El incremento en Γ_{eq} puede racionalizarse pensando que el aumento de la energía de interacción con el poro genera una disminución del potencial químico de la fase adsorbida, sin modificar significativamente el potencial químico de la fase condensada. Para energías de interacción mayores a 10 kcal/mol, Γ_{eq} alcanza una meseta a densidades consistentes con la formación de una monocapa. Una vez que las moléculas de agua saturan la interfase, el efecto de un incremento en la energía de interacción se vuelve menos importante. En otras palabras, podemos decir que para cubrimientos superiores a la monocapa, las paredes hidrofílicas están completamente cubiertas con moléculas de agua, y el poro comienza a comportarse más o menos como un poro hecho de agua, independientemente de la magnitud de la interacción. Es un hecho que Γ_{eq} varía levemente una vez que alcanza un valor de 4 nm⁻², para eventualmente estabilizarse alrededor de un valor de 6 nm⁻², el cual corresponde aproximadamente a un valor intermedio entre una bicapa y una monocapa.

La figura 6.8 también muestra el valor de la densidad superficial crítica Γ_c . Para el caso de los poros hidrofílicos, en los que la fase de agua superficial crece de manera homogénea a lo largo de z , Γ_c se calcula a partir del máximo porcentaje de llenado antes de producir condensación, según la ecuación 6.1. Digno de resaltar es que el valor de Γ_c y Γ_{eq} crecen al mismo ritmo, y notablemente la diferencia entre ellos se mantiene prácticamente constante en todo el rango de las interacciones hidrofílicas. Como mencionamos anteriormente, esta diferencia es una medida de la sobresaturación fuera del equilibrio, y es directamente asociable con el grado de histéresis observado en las isotermas de adsorción-desorción. Ya que no podemos relacionar de manera sencilla la densidad superficial (o el porcentaje de llenado) con la presión, no tenemos la capacidad de reproducir de forma precisa el ciclo de histéresis observado en los experimentos. Más allá de esto, podemos afirmar que la afinidad del poro por el agua no juega un rol tan significativo en el proceso de histéresis como podría pensarse. Para poros de 15 Å de diámetro, la transición se da bajo condiciones de equilibrio y de manera independiente de la magnitud de la interacción agua-pared. En los poros más grandes, y con energías de adsorción mayores a las 7 kcal/mol (ver la figura 6.9 para los resultados del poro de 40 Å de diámetro), la diferencia $\Gamma_c - \Gamma_{eq}$ se ve levemente afectada por la filicidad del poro, sugiriendo que el ciclo de histéresis en poros altamente hidrofílicos no diferiría significativamente del caso de los poros con una moderada afinidad por el agua. En realidad, esto es lo que hubiera sido esperable para superficies en las que el agua se adsorbe fuertemente, para las cuales las densidades superficiales previa y posterior al equilibrio se encuentran descorrelacionadas de la afinidad de la interfase, que está

completamente revestida de H_2O . Por último, es interesante notar que la magnitud $\Gamma_c - \Gamma_{eq}$, que puede pensarse como una "densidad superficial de exceso" necesaria desencadenar la condensación capilar en los poros hidrofílicos, es estrictamente dependiente del radio, y corresponde a un valor levemente menor a una monocapa para el poro de 30 Å de diámetro, y aproximadamente una monocapa completa ($\sim 4.5 \text{ nm}^{-2}$) para el poro de 40 Å (ver figura 6.9)

6.5. Conclusiones

Pudimos caracterizar dos mecanismos diferentes para la transición entre el agua adsorbida superficialmente y el líquido condensado (líquido-vapor bajo confinamiento), y para el llenado en nanoporos. Para un material con paredes hidrofílicas, es decir, con una afinidad por el agua igual o mayor a la energía de interacción agua-agua, la densidad superficial crece uniformemente a lo largo del poro, hasta que se alcanza un cierto porcentaje de llenado a partir del cual se desencadena el crecimiento de la fase condensada; la cual coexiste en equilibrio con una fase de menor densidad adsorbida en la superficie del poro. Para canales de 15 Å de diámetro esta transición ocurre en equilibrio, pero se da con una cierta sobresaturación de la densidad superficial para los sistemas más grandes. La histéresis observada en las isothermas de adsorción-desorción puede adjudicarse a esta sobresaturación, apareciendo de manera más pronunciada al incrementar el radio, pero mostrándose prácticamente independiente de la magnitud de la afinidad del poro por el agua. Valga notar que en el capítulo precedente, se determinó que el llenado de canales de TiO_2 de diámetro 1.4 nm se produce de manera continua, sin detección de condensación capilar, en contraste con lo que se observa en el poro *corse-grained* de 1.5 nm. La diferencia estriba en que la interacción del TiO_2 con el H_2O es mucho más alta (más del doble) que el caso más hidrofílico examinado en este capítulo. En el poro de TiO_2 , la primera capa de H_2O constituye una estructura casi sólida, y en consecuencia el radio efectivo del poro decrece en aproximadamente 3 Å. En otras palabras, un poro de 1.4 nm de diámetro de un material altamente hidrofílico puede compararse a microporos de menor hidrofiliidad (en el rango de 0.8 nm), en los cuales el llenado también es continuo [35].

Por otro lado en los poros hidrofóbicos, en los cuales las energías de adsorción son menores a la interacción del agua con sí misma, el aumento en el contenido de agua induce un incremento localizado de la densidad superficial, observándose el crecimiento de una gota líquida en una determinada región del poro, mientras que en el resto del mismo la densidad superficial permanece prácticamente en su valor de equilibrio. Como marcamos anteriormente, es posible identificar una suave transición coincidente con el desarrollo completo del tapón líquido, produciéndose un leve descenso en la densidad

de la fase adsorbida superficialmente. Esto es evidente en las figuras 6.6 y 6.7. Luego, también es posible definir una densidad crítica en los sistemas hidrofóbicos considerando un promedio de la densidad superficial fuera de la zona de acumulación y justo antes de la mencionada transición. La figura 6.9 muestra claramente la transición que se da entre el régimen hidrofóbico y el hidrofílico, mostrando que el cambio de fase en canales con matrices hidrofóbicas se desarrollan en o cerca del equilibrio, con $\Gamma_c - \Gamma_{eq} \approx 0$. En estos casos se produce un crecimiento continuo de un agregado de moléculas de agua, que se desarrolla tanto en la dirección axial como en la radial.

Para poros extremadamente hidrofóbicos, donde la afinidad por el agua es aún tres o cuatro veces menor que para los canales descritos en este capítulo, la bibliografía refiere un mecanismo diferente de llenado. En los nanoporos grafiticos, antes de que ocurra el fenómeno de condensación capilar, la densidad superficial del agua es despreciable [31–34]. A diferencia de los poros con moderada hidrofobicidad, los cuales evidencian, previo a la condensación capilar, una apreciable cantidad de agua sobre la superficie, los nanotubos de carbono promueven la agregación de conglomerados aislados, los cuales son responsables de la histéresis observada en estos sistemas. De esta manera, para poros en el orden de los 1 a 4 nm, es posible describir tres mecanismos diferentes para el proceso de llenado: (i) una condensación abrupta acompañada de una pronunciada histéresis para poros altamente hidrofóbicos; (ii) un llenado suave y gradual bajo condiciones de equilibrio para poros que presentan moderada hidrofobicidad, es decir aquellos que poseen energías de adsorción levemente menores o comparables con la interacción del agua con si misma; y (iii) transiciones fuera del equilibrio asociadas con histéresis en la adsorción, para poros de moderada a alta hidrofiliidad

Por último, encontramos que la densidad superficial de equilibrio aumenta al crecer el tamaño del poro y la afinidad del mismo por el agua, pero converge a un valor cercano a 6 nm^{-2} para poros de 30 \AA de diámetro o mayores, y para energías de interacción por encima de las 10 kcal/mol . La razón detrás de este comportamiento es que una vez que la superficie se cubre con una densa capa de moléculas de agua, las propiedades del fluido se vuelven prácticamente insensibles a la filicidad de la pared del sólido. Nuestros resultados muestran un acuerdo cuantitativo con densidades superficiales de 6.4 y 6.8 nm^{-2} , reportadas al comienzo de la condensación capilar, para poros de sílica hidroxilada de 2.7 nm de diámetro [15]. Al realizar la primera corrida de adsorción, cuando la superficie todavía no esta hidroxilada, estos autores obtienen, valores de alrededor de 3.4 nm^{-2} , muy cercanos a los hallados por nosotros para el poro de 3 nm de diámetro con moderada hidrofiliidad.

Referencias

- [1] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, *Nature (London)* **1992**, 359, 710.
- [2] M. Davis, *Nature (London)* **2002**, 417, 813.
- [3] G. J. d. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
- [4] J. Lee, M. C. Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. Disalvo, U. Wiesner, *Nature Mater.* **2008**, 7, 222.
- [5] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191.
- [6] P. Llewellyn, F. Schüth, Y. Grillet, F. Rouquerol, K. Unger, *Langmuir* **1995**, 11, 574.
- [7] S. Takahara M. Nakano, S. Kittaka, Y. Kuroda, T. Mori, H. Hamano, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5814.
- [8] P. Smirnov, T. Yamaguchi, S. Kittaka, S. Takahara, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5498.
- [9] J. Oh, W. Shim, J. Lee, J. Kim, H. Moon, G. Seo, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 1458.
- [10] B. Grünberg, T. Emmler, E. Gedat, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H-H. Limbach, G. Buntkowsky, *Chem.-Eur. J.* **2004**, 10, 5689.
- [11] V. Kocherbitov, V. Alfredsson, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 12906.
- [12] S. Jähnert, F. Vaca Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schön-hoff, G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6039.
- [13] R. Mancinelli, S. Imberti, A. K. Soper, K. H. Liu, C. Y. Mou, F. Bruni, M. A. Ricci, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 16169.
- [14] E.-P. Ng, S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 114, 1.
- [15] S. Inagaki, Y. Fukushima, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 21, 667.
- [16] G. Heffelfinger, F. van Swol, K. Gubbins, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5202.
- [17] U. Marini Bettolo Marconi, F. Van Swol, *Phys. Rev. A* **1989**, 39, 4109.
- [18] A. Papadopoulou, F. van Swol, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 20.
- [19] A. Neimark, P. Ravikovitch, A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E* **2000**, 62, R1493.

-
- [20] K. Morishige, M. Ito, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 8036.
- [21] P. Tarazona, U. M. Marconi, R. Evans *Mol. Phys.* **1987**, *60*, 573.
- [22] I. Brovchenko, A. Geiger, A. Oleinikova, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1958.
- [23] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, R15.
- [24] A. Vishnyakov, A. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7009.
- [25] K. Shirono, H. Daiguji, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 26.
- [26] S. Takahara, N. Sumiyama, S. Kittaka, T. Yamaguchi, M. Bellissent-Funel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11231.
- [27] E. Mamontov, D. J. Wesolowski, L. Vlcek, P. T. Cummings, J. Rosenqvist, W. Wang, D. R. Cole, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12334.
- [28] V. Molinero, E. B. Moore, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4008.
- [29] S. J. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1.
- [30] A. Saugey, L. Bocquet, J. L. Barrat, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6520.
- [31] A. Striolo, A. A. Chialvo, P. T. Cummings, K. E. J. Gubbins *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 74710.
- [32] T. Iiyama, M. Ruike, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 359.
- [33] T. Ohna, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1560.
- [34] T. Ohna, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 227.
- [35] H. Naono, M. Hakuman, *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *158*, 19.

Equilibrio sólido-líquido bajo confinamiento

7.1. Antecedentes y motivaciones

La cristalización y la fusión de agua dentro de nanoporos fue analizada a través de técnicas de RMN, calorimetría diferencial de barrido (DSC), y difracción de neutrones y de rayos X [1–6]. Estos estudios muestran que la temperatura de fusión del hielo en los poros decrece con respecto a la del *bulk*. Tal efecto se puede racionalizar a partir de una modificación en la ecuación de Gibbs-Thomson, en la cual se considera que el radio efectivo del hielo bajo confinamiento es menor que el radio del poro (R), debido a la existencia de una capa de agua de ancho d que no cristaliza a la temperatura de cristalización T_c . Bajo esta hipótesis se llega a que $\Delta T_f = K_{GT}/(R-d)$ [2], en donde la constante de Gibbs-Thomson (K_{GT}) puede derivarse usando termodinámica clásica, agregando un término interfacial a la energía libre de cada fase. Bajo la suposición de que la fase líquida moja completamente las paredes, para un poro cilíndrico, $K_{GT} = 2T_f^{bulk}\gamma_{h-l}V_l/\Delta H_f$, donde V_l es el volumen molar de la fase líquida, γ_{h-l} es la tensión interfacial entre el hielo y el líquido, y ΔH_f es la entalpía de fusión del hielo. De esta forma se observa que la disminución de la temperatura de fusión solo depende de las propiedades del agua *bulk* [2]. Recientemente se estudió el descenso de la temperatura de fusión en poros de sílica SBA-15 funcionalizada con ácidos carboxílico, fosfórico y sulfónico, mostrando que al modificar las interacciones entre la pared del poro y el agua no se observan efectos marcados en ΔT_f [7].

La temperatura de fusión (T_f), de cristalización y ΔH_f fueron determinados con precisión por medio de técnicas de RMN y DSC para el agua dentro de nanoporos. Sin embargo, su estructura no ha sido descrita detalladamente. La ecuación modificada de Gibbs-Thomson sugiere la existencia de una capa de agua que no se congela, pero no da precisiones acerca de su estructura o su espesor. Resultados de RMN dan cuenta de la presencia de una fase con cierta movilidad dentro del nanoporo, siendo esto interpretado como la presencia de un líquido viscoso o una forma de hielo 'plástico' (del inglés *plastic*

ice) [8]. Sin embargo, esta técnica no puede indicar la posición de esta capa plástica, pudiendo estar tanto en la interface como en cualquier otro lugar. También es interesante notar que la diferencia entre la temperatura de fusión y cristalización, así como la entalpía de fusión, tienden a cero para poros de diámetros de ~ 2.7 nm [2, 7]. Este efecto se ha atribuido a que la cristalización deja de darse por una transición de primer orden bajo estas condiciones de confinamiento extremo [2].

El estudio de sílica SBA-15 a distintos grados de llenado a través de difracción de neutrones muestra la presencia de hielo cúbico más una componente amorfa en el cristal dentro del poro [9–11]. Es importante notar que el hielo cúbico formado en bulk nunca tiene una estructura perfecta, sino que presenta defectos de apilamiento hexagonales (del inglés *hexagonal stacking faults*), cuyo porcentaje depende del método y las condiciones experimentales en las que el hielo fue obtenido [12–15]. Liu y colaboradores concluyen que existe una región interfacial entre el hielo que se encuentra en el centro del poro y la superficie, que contiene una forma desordenada de agua/hielo, que se convierte de manera reversible a hielo a bajas temperaturas [9]. Experimentos de difracción de RX sobre poros de MCM-41 y SBA-15 de diámetros entre 4.2 y 72 nm también ofrecen evidencia de la presencia de una mezcla entre hielo cúbico y hexagonal [16]. Morishige y Uematsu modelaron patrones de difracción partiendo de la presencia de hielo hexagonal y considerando una cierta probabilidad de defectos de apilamiento; así hallaron que la densidad de defectos disminuye al aumentar el tamaño del poro, proponiendo que la secuencia de apilamiento del hielo confinado se da al azar [16].

La simulación computacional posee una resolución espacial que la convierte en herramienta óptima para el estudio de la estructura del hielo en nanoporos, la existencia y distribución de la fase líquida y los procesos de fusión, cristalización y crecimiento del mismo. Sin embargo, el uso de dinámica molecular para describir este fenómeno representa a la vez un gran desafío, puesto que la cristalización involucra la nucleación espontánea de cristalitas, que es un evento de baja probabilidad, y su posterior crecimiento. Un análisis adecuado de este proceso requiere de extensos muestreos que involucren largos tiempos de simulación en sistemas de miles de partículas. Más allá de esto, algunos autores han utilizado estas estrategias para analizar la nucleación de hielo en agua *bulk* [17] o en la interfaz agua-vacío [18], y también en agua confinada entre superficies planas [19–26], o en nanotubos de carbono [27]. No obstante, la simulación de la cristalización espontánea de agua en nanoporos hidrofílicos no ha sido aún reportada.

Alternativamente, se han utilizado estrategias de muestreo sesgado en busca de analizar este fenómeno, las cuales permiten explorar el espacio de las fases de manera acelerada. Así, la nucleación de hielo *bulk* se examinó a través de simulaciones de Monte Carlo (MC) acoplado al método *'umbrella sampling'* [28, 29], y también por simulaciones de metadina-

mica [30], definiendo una coordenada de reacción que considera el cambio global en la simetría durante la transformación del agua líquida en cristal. Las simulaciones de 'umbrella sampling' [28] y de metadinámica [30], conducen a resultados diferentes, prediciendo respectivamente la aparición de hielo hexagonal (Ih) y cúbico (Ic) como los productos de la cristalización, mas allá que en ambos casos usan el mismo modelo de agua (TIP4P) bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, aplicando un muestreo sesgado a lo largo de la misma coordenada de reacción. Brukhno *et al.* introduce un método de proyección vectorial que discrimina entre hielo cúbico y hexagonal, y lo utiliza para inducir la formación del hielo mediante 'umbrella sampling' en simulaciones de Monte Carlo. Este método no es rotacionalmente invariante, con lo cual no permite diferenciar entre las estructuras Ih o Ic cuando estas se hallan orientadas de forma arbitraria. Aunque la metodología es adecuada para guiar el crecimiento del hielo en una dirección predeterminada, la orientación de las fallas de apilamiento que se dan en hielo no se conocen de antemano, y el eje de apilamiento (el eje c) cambia de dirección mientras que el hielo crece a lo largo del poro.

En este capítulo, usaremos simulaciones de dinámica molecular con el modelo de agua de grano grueso mW [41], para contestar las siguientes preguntas: ¿Cómo se modifican las temperaturas de fusión y cristalización del agua en los nanoporos frente a las del agua bulk? ¿Cómo es el proceso de nucleación y crecimiento de hielo en los poros hidrofílicos? ¿Cuál es la estructura del agua cristalizada en el nanoporo? El modelo mW nos permite superar las dos mayores limitaciones que presentan la simulación de estos sistemas, a saber, el costo computacional y la precisión de los modelos de agua existentes. Frente a un modelo atomístico en el que se utilizan sumas de Ewald, el mW se presenta 180 veces más eficiente; al mismo tiempo describe de forma precisa la termodinámica y estructura del agua líquida, y la estabilidad relativa de las formas de hielo Ih e Ic . También reproduce de forma adecuada la estructura de distintas fases de agua (además del hielo Ih e Ic , clatratos, hielo amorfo de baja densidad) [33–35], las anomalías termodinámicas del agua y la entalpía de las transiciones de fase entre líquido, vapor y hielo con una precisión comparable o mejor a la que ofrecen la mayoría de los modelos de agua atomísticos más populares, incluyendo el TIP4P/ice [41].

Más importante aún para este estudio es que el mW predice que la fase cristalina más estable es la hexagonal con una temperatura de fusión de T_m^{Ih} de 274 K; presentando al hielo cúbico como levemente menos estable con una T_m^{Ic} de 271 K, en excelente concordancia con el valor de 271.7 K estimado a partir de ciclos termodinámicos [36]. Todo esto nos permite generar un conjunto de trayectorias de cristalización y acceder a un muestreo estadístico relevante, a través de dinámica molecular sin restricciones sobre los grados de libertad.

7.2. Detalles de la simulación

7.2.1. Modelado del poro

Tanto el poro como el líquido contenido en este consiste en moléculas de agua. La construcción del nanoporo se efectúa a partir de un bloque de 12288 aguas mW contenidas en una celda de $15 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$, cuya configuración fue extraída de la dinámica molecular de agua líquida equilibrada a 298 K y 1 atm (densidad 0.997 g cm^{-3}). De acuerdo a su posición, las moléculas son asignadas al grupo 'agua' o al grupo 'poro'. El grupo 'poro', que identifica las partículas correspondientes a la pared, está conformado por aquellas moléculas que se encuentran fuera de un cilindro de radio 1.5 nm desde el centro del bloque respecto al plano (x,y) y con una posición en z mayor a 1 nm desde la base del bloque (ver ecuación 7.1). De esta manera se conforma un poro de 1.5 nm de radio y 14 nm de largo, conteniendo 4429 moléculas. El poro queda construido en forma de T, con un reservorio de 1 nm que puede cambiar su volumen, de forma tal de contraerse y dilatarse para poder responder a las modificaciones que sufre el agua durante los procesos de fusión y cristalización.

$$(x_i - x_{centro})^2 + (y_i - y_{centro})^2 \geq (1,5nm)^2 \cap z_i > 1nm \quad (7.1)$$

Las interacciones entre todas las partículas son descritas por el modelo mW. En particular, sobre las moléculas pertenecientes al poro se adiciona un potencial armónico que conecta los vecinos pertenecientes a la pared ($K(r_{ij} - r_{ij}^0)^2$, siendo r_{ij}^0 las distancias iniciales a los primeros vecinos, $r_{ij}^0 < 3.5 \text{ \AA}$). Usamos una constante de enlace suave, $K = 30 \text{ kcal/\AA}^2$, compatible con los largos pasos temporales que nos permite utilizar el modelo mW (10 fs, ver más abajo), pero lo suficientemente grande como para asegurarnos que las paredes del poro conservan la estructura de equilibrio del agua a 298 K bajo la que fueron construidas. De este modo las moléculas del poro vibran alrededor de sus posiciones originales, como un sólido cuya estructura, en términos de ángulos y distancias intermoleculares, es la del agua a 298 K.

7.2.2. Protocolo de simulación

Las dinámicas moleculares se llevaron a cabo en el ensamble NPT , bajo condiciones periódicas de contorno utilizando el paquete de simulación LAMMPS [37]. Se utilizó el algoritmo de Verlet en velocidades para la integración de las ecuaciones de movimiento con un paso temporal (*time step*) de 10 fs. La temperatura se controló con un termostato de Nosé-Hoover con tiempos de relajación de 0.5 ps, mientras que la presión se controló con

un barostato de Nosé-Hoover con una constante de tiempo de 2.5 ps.

7.2.3. Determinación de parámetros termodinámicos

Temperatura de cristalización

Se comienza equilibrando el agua dentro del poro por 20 ns a 220 K, luego se enfría desde 220 hasta 180 K con rampas lineales en función del tiempo, a distintas velocidades, a saber 10, 1, 0.5, 0.2 y 0.1 K ns⁻¹. De esta forma se busca determinar la rampa de enfriamiento más veloz que permite que el hielo cristalice y la temperatura de cristalización del agua en el poro (T_c^{poro}). La cristalización se cuantifica analizando el número total de moléculas en la fase cristalina (N_{hielo}) y el número de moléculas en el núcleo de hielo más grande (N_{nucleo}), como función de la temperatura. T_c^{poro} se determina como aquella temperatura a la cual se desencadena el proceso de cristalización.

También se realizaron diez simulaciones independientes a T_c^{poro} para recoger estadística del proceso de cristalización y de la estructura del hielo en el nanoporo. Estas experiencias comienzan desde configuraciones decorrelacionadas del agua líquida en el poro a 220 K, las cuales se enfrían instantáneamente a T_c^{poro} y se dejan evolucionar entre 80 y 170 ns, hasta que se completa la cristalización del agua dentro del mismo. Para determinar la finalización del proceso de cristalización controlamos la evolución temporal en la energía y el número de moléculas en la fase cristalizada.

Temperatura de fusión

A partir de simulaciones a temperatura constante, para sistemas en los que el agua se encuentra completamente cristalizada, determinamos la temperatura de fusión (T_f^{poro}) como aquella en la que se observa la transformación del hielo en agua líquida. Para esto se corren dinámicas por 10 ns, a $p = 1$ atm y para diferentes temperaturas, a saber: $T = 220, 225, 230$ y 235 K.

La entalpía de fusión se calcula a partir de la diferencia entre la entalpía del agua en el poro a la menor temperatura para la cual todavía se encuentra líquida y la entalpía del hielo a la mayor temperatura para la cual permanece cristalina.

7.2.4. Clasificación estructural del hielo

La caracterización de la estructura del hielo durante el proceso de cristalización presenta dos desafíos. Primeramente es necesario distinguir la fase líquida de la cristalina, y en segundo lugar se debe poder diferenciar el hielo cúbico (I_c) de su polimorfo hexagonal (I_h).

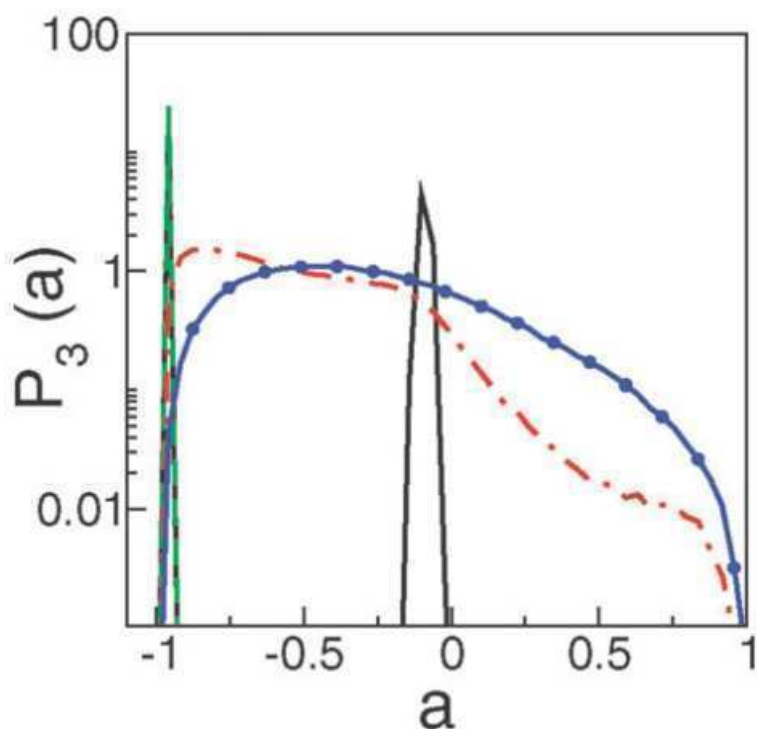


Figura 7.1. Densidad de probabilidad del alineamiento del orden orientacional $P_3(a)$ para I_h (línea continua negra), I_c (línea discontinua verde), hielo amorfo de baja densidad (línea discontinua-punteada roja) y agua líquida a temperatura ambiente (línea azul punteada). Esta distribución presenta picos agudos para I_h e I_c , con valores alrededor de $a = -0.11$ y $a = -1$ correspondientemente (ver texto).

Para esto utilizamos el algoritmo '*CHILL*' [38] desarrollado por Emily Moore en el grupo de Valeria Molinero.

Este algoritmo adopta el método del 'parámetro de orden del enlace local' (del inglés *local bond order parameter*) introducido por Wolde para la indentificación de núcleos cristalinos en fluidos de Lennard-Jones [39], el cual se basa a su vez en los parámetros de orden propuestos por Steinhardt [40]. En este método se clasifica a las moléculas como hielo o líquido, basándose en la coherencia del orden orientacional local de una molécula con respecto a sus vecinas. En nuestro caso es crítica la detección no sólo del orden local, sino de la coherencia en el mismo, a fin de poder diferenciar entre las fases vítreas y cristalinas que pueden presentarse durante el enfriamiento [33]. El agua altamente sobreenfriada comienza a ganar carácter tetraédrico y conduce a vidrios en forma de redes tetraédricas aleatorias que sólo el análisis de la coherencia permite distinguir del hielo cristalino.

El orden local alrededor de cada molécula de agua se define por el vector de orden

orientacional de enlace $q_{lm}(i)$ con $2l+1$ componentes complejas

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 Y_{l,m}(\hat{r}_{ij}). \quad (7.2)$$

$q_{lm}(i)$ proyecta en la base de armónicos esféricos $Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}) = Y_{l,m}(\hat{r}_{ij})$ la estructura orientacional de los primeros cuatro vecinos de la molécula i . \hat{r}_{ij} es el vector unitario que conecta la molécula i con uno de sus cuatro vecinos más cercanos j . El alineamiento orientacional de la estructura local se mide para cada par de moléculas vecinas a través del siguiente producto vectorial:

$$a(i, j) = \frac{q_l(i) \cdot q_l(j)}{|q_l(i)||q_l(j)|} = \frac{\sum_{m=-l}^l q_{lm}(i)q_{lm}^*(j)}{\left(\sum_{m=-l}^l q_{lm}(i)q_{lm}^*(j)\right)^{1/2} \left(\sum_{m=-l}^l q_{lm}(j)q_{lm}^*(i)\right)^{1/2}} \quad (7.3)$$

donde q_{lm}^* es el complejo conjugado de q_{lm} . En particular, se observa que un valor de $l = 3$ es el que mejor permite resolver las diferencias entre las distintas estructuras [33]. La distribución de los alineamientos tetraedricos permiten distinguir entre Ih (hielo hexagonal) e Ic (hielo cúbico), y a estos del agua. La figura 7.1 muestra la distribución del alineamiento $P(a)$ para distintas fases del H_2O . Mas allá de que ambas fases cristalinas poseen coordinación tetraedrica, en el hielo cúbico todas las moléculas presentan un arreglo de enlaces intermoleculares alternado con respecto a sus primeros cuatro vecinos; mientras que en el hielo hexagonal, tres de ellos estan alternados y uno se halla eclipsado. Cuando $l=3$, el valor de a resulta -1 para enlaces alternados y -0.11 para enlaces eclipsados.

De esta manera, considerando el alineamiento de la orientación con respecto a sus primeros cuatro vecinos, es posible clasificar a las moléculas en cuatro grupos distintos:

- **C:** Aquellas moléculas que pertenecen a una fase de hielo cúbico, es decir aquellas en la cual todos los enlaces con sus primeros vecinos están alternados. Considerando la existencia de pequeñas fluctuaciones térmicas, estos son aquellos que cumplen la condición de que $a < -0.8$.
- **H:** Si la molécula pertenece a la fase de hielo hexagonal. Es decir, posee tres enlaces alternados ($a < -0.8$) y uno eclipsado ($-0.2 < a < -0.05$).
- **I:** Una molécula que pertenece a la fase cristalina, pero que no alcanza a cumplir los requisitos para ser clasificada como **H** o **C**. Puntualmente pertenecen a **I** quienes presentan (i) solo dos enlaces alternados y al menos un vecino con más de dos enlaces alternados, o (ii) tres enlaces alternados, ninguno eclipsado, y al menos un vecino con dos enlaces alternados. Este es el caso de las moléculas que se encuentran en la

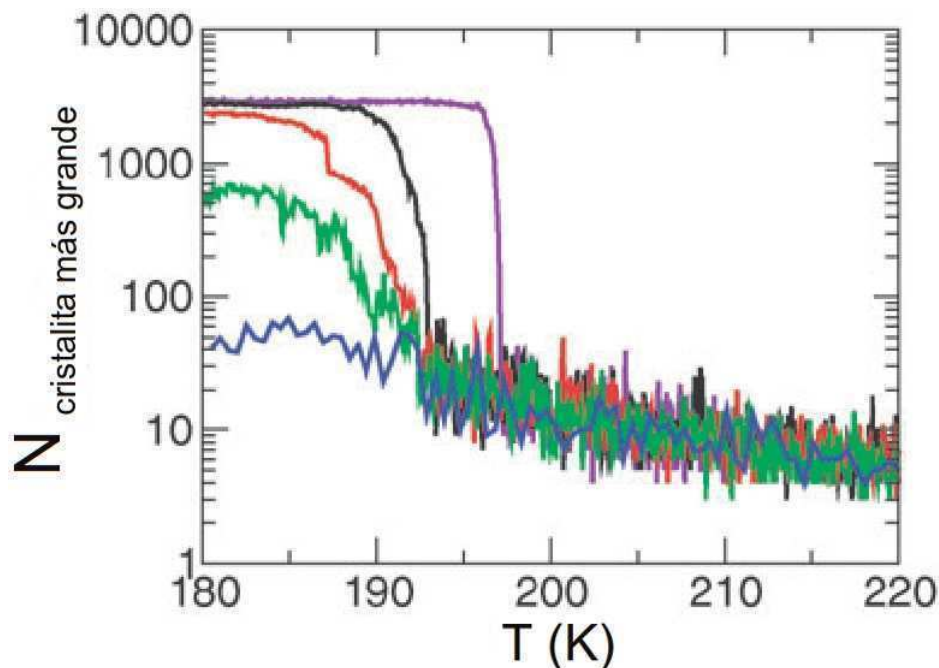


Figura 7.2. Número de moléculas en el núcleo más grande de hielo en función de la temperatura, para distintas velocidades de enfriamiento. Violeta: 0.1 K ns^{-1} , negro: 0.2 K ns^{-1} , rojo: 0.5 K ns^{-1} , verde: 1 K ns^{-1} y azul: 10 K ns^{-1} . Al finalizar las rampas de enfriamiento el porcentaje de agua que cristalizó fue: 25 % para 1 K ns^{-1} , 54 % 0.5 K ns^{-1} , 62 % 0.2 K ns^{-1} , 66 % 0.1 K ns^{-1}

superficie de las cristalitas, las cuales en el resto del capítulo denominaremos como 'hielo interfacial'.

- **L:** Son las moléculas que pertenecen a una fase líquida o amorfa. Estas no satisfacen ninguno de los requisitos explicitados anteriormente. Analizando la movilidad de las moléculas que pertenecen a este grupo, es posible definir si pertenecen a una fase líquida o vitrea.

7.3. Cristalización bajo confinamiento

Debido a que el modelo mW no representa los átomos de hidrógeno de forma explícita, la nucleación y el crecimiento de hielo son más rápidos en este modelo que en el agua real. Experimentalmente, gotas del orden del micrón pueden cristalizar con enfriamientos de hasta 1000 K ns^{-1} [42]. En el bulk, la mayor velocidad de enfriamiento capaz de producir cristalización del agua mW es $q_c = 2 \text{ K ns}^{-1}$ para un sistema de 32768 moléculas y de $q_c = 1 \text{ K ns}^{-1}$ para 512 aguas [33, 41]. En estas condiciones la temperatura de cristalización es $T_c^{bulk} \approx 200 \text{ K}$. Esta resulta aproximadamente 30 K menor que la que se obtiene experimentalmente para el agua bulk, la cual presenta una temperatura de

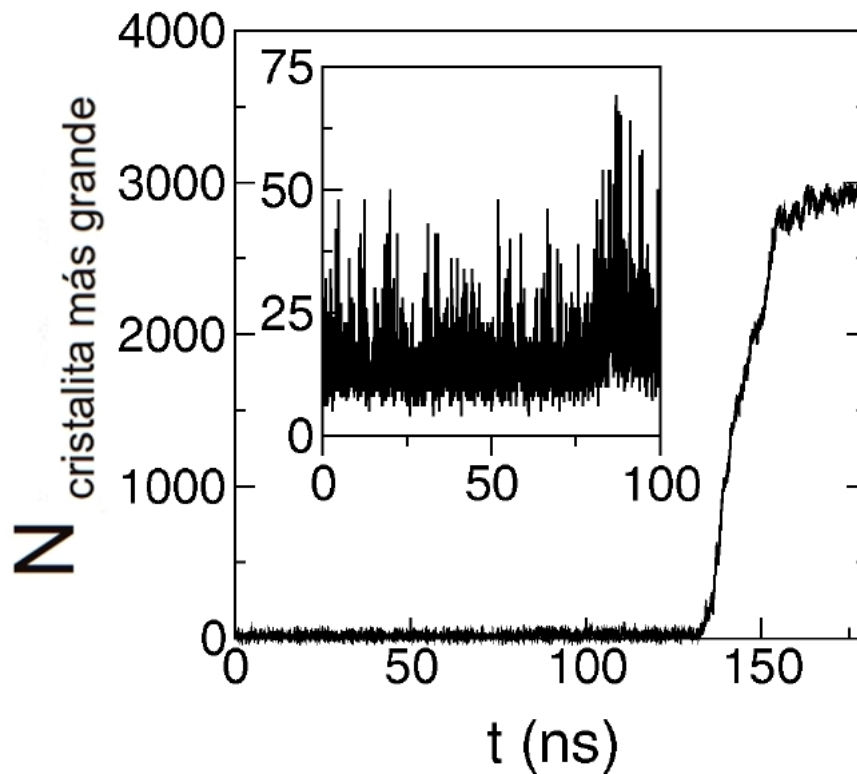


Figura 7.3. Número de moléculas en el núcleo más grande de hielo en función del tiempo para una trayectoria de cristalización representativa a $T_c^{poro} = 195$ K. Un periodo de inducción, $0 < t < t_n = 130$ ns, es seguido por el crecimiento del hielo. El gráfico insertado amplía los primeros 100 ns del periodo de inducción permitiendo analizar el tamaño de las cristalitas que no llegan a desencadenar cristalización.

nucleación homogénea igual a 231 K [43].

Comenzamos cuantificando el grado de cristalización del agua dentro del poro para rampas de enfriamiento entre 10 y 0.1 K ns^{-1} . La figura 7.2 muestra el número de moléculas en el núcleo más grande de hielo (incluyendo C , H e I) a lo largo de las trayectorias de enfriamiento. La rampa más veloz que desencadena la cristalización de hielo (aunque solo cristaliza el 25 % del agua) es 1 K ns^{-1} . Este valor es comparable al obtenido para agua mW bulk, aunque en ese caso la cristalización a 1 K ns^{-1} involucra la totalidad de las moléculas. Es notable resaltar que aún en la rampa de enfriamiento más lenta, llegando hasta los 180 K, se observa que no todo el agua cristaliza. En este caso se observa un 66 % de conversión, mientras que el 34 % restante consiste en agua líquida, la cual moja la superficie interna del poro (extenderemos este análisis en las secciones 7.4 y 7.5). Así, nuestros resultados confirman la existencia de una capa líquida móvil en los poros cristalizados reportada por medio de experimentos de RMN y DSC [2].

La temperatura de cristalización del agua en el poro (T_c^{poro}), se encuentra entre 197 y 193 K para velocidades entre 0.1 K ns^{-1} y 1 K ns^{-1} (Fig. 7.2). No se observa una correlación

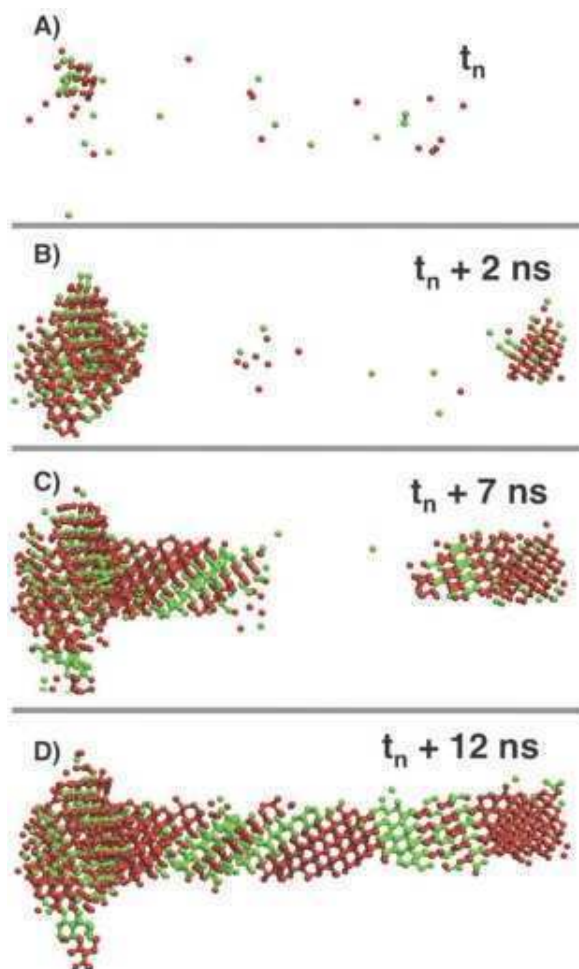


Figura 7.4. Cristalización progresiva a partir del comienzo de la nucleación (t_n) para una trayectoria representativa. Solo se muestran las partículas de hielo hexagonal H (verde) y cúbico C (rojo). Vale notar que el hielo crece a partir de una sola cristalita, la cual aparenta desarrollarse desde la izquierda y la derecha de la figura debido a las condiciones periódicas de la simulación. Para el núcleo crítico la dirección de apilamiento no se encuentra bien definida, pero esta se observa claramente luego de los primeros nanosegundos.

entre la velocidad de enfriamiento y la zona donde se origina la nucleación del hielo: esta comienza en la cabeza del poro para el caso de la rampa de 0.1 K ns^{-1} , dentro del volumen confinado por el poro para 0.2 y 0.5 K ns^{-1} y desde diferentes sitios de nucleación (dentro del poro y en la cabeza) para 1 K ns^{-1} . La disminución de la temperatura de cristalización, medida con respecto al valor del agua mW bulk, es $\Delta T_c \approx 7 \text{ K}$. Este valor está en buen acuerdo con resultados encontrados para poros MCM-41 de 3 nm de diámetro, en los cuales se observa una disminución de $\approx 8\text{-}18 \text{ K}$ con respecto a la temperatura de nucleación homogénea del agua [2, 3].

La cristalización involucra la nucleación y el crecimiento de cristalitas de hielo. La figura 7.3 muestra el número de moléculas en el núcleo de hielo más grande como función del

tiempo durante una simulación isotérmica. Para una trayectoria representativa a $T_c^{poro} = 195$ K, se observan dos regímenes bien diferenciados. Primeramente se evidencia un período de inducción, en donde se forman y desaparecen núcleos cristalinos con menos de 70 moléculas. Esta etapa es seguida por un período de crecimiento, en el cual los núcleos formados se desarrollan dando lugar a cristales masivos. El tiempo de inducción está determinado por un proceso estocástico; para un grupo de diez simulaciones independientes, encontramos que se da entre 52 a 134 ns. Luego de que comienza el crecimiento a t_n , todas las muestras cristalizan en el término de 17 ± 4 ns. A partir del tamaño de los núcleos que se formaron y no llegaron a cristalizar durante el período de inducción podemos estimar que el núcleo de hielo crítico contiene entre 75-100 moléculas de agua. Al mismo tiempo se observa que la nucleación es homogénea, es decir, la formación del núcleo crítico no es asistida por las paredes del poro.

En todas las simulaciones a temperatura constante el hielo se forma a partir de un solo núcleo, el cual crece extendiéndose hasta llenar todo el poro. Esto no es sorprendente dado que la formación del núcleo crítico es un evento con baja probabilidad y el volumen del agua en el poro es pequeño ($\sim 100 \text{ nm}^3$). Estimamos que la frecuencia relativa con la que núcleos en formación desencadenan la cristalización es de sólo el 6% a 195 K. Este resultado refleja que el crecimiento del hielo está impedido bajo confinamiento a causa de que el radio del poro es comparable al tamaño del núcleo crítico (el radio de giro del núcleo crítico es de 0.8-1.2 nm, similar a los 1.5 nm del radio del poro).

La figura 7.4 muestra fotos del crecimiento del hielo en el poro. Solo se muestran las aguas que pertenecen al hielo cúbico (C) o al hexagonal (H). Estas están rodeadas por hielo interfacial (I), el cual a su vez está rodeado por agua líquida (L). La cristalización comienza con la formación de un pequeño núcleo en el cual se observa la presencia de ambos polimorfos, sin embargo no se aprecia un apilamiento de capas H y C hasta que este núcleo alcanza unas 150 moléculas. Al consolidarse el cristal, se ve claramente la aparición de un apilamiento bien definido de planos de hielo H y C . La orientación de estos planos con respecto al eje del poro se da al azar, quedando determinada por la orientación que adquiere el núcleo crítico inicial.

7.4. Estructura del hielo bajo confinamiento

La tabla 7.1 resume los porcentajes de hielo y líquido en los sistemas cristalizados. Como ya se vio en las simulaciones de enfriamiento, no toda el agua dentro del poro puede cristalizar a $T_c^{poro} = 195$ K, a pesar de que esta temperatura está unos 30 K por debajo del punto de fusión (ver sección 7.5). A esta temperatura, existe un $37.4 \pm 4.4\%$ de agua líquida en equilibrio con el hielo dentro del poro. La mayor parte de este líquido, el $88 \pm$

Tabla 7.1. Porcentaje de hielo cúbico, hexagonal e intersticial en los nanoporos cristalizados. 1^{ra} y $1^{ra}+2^{da}$ denotan las aguas que se encuentran dentro de un radio de 0.35 (1^{ra} capa) y 0.55 nm ($1^{ra} + 2^{da}$ capa) desde la pared del poro

| | % Hexagonal (H) | % Cúbico (C) | % Interfacial (I) | % Líquido (L) |
|-------------------------|-----------------|----------------|-------------------|----------------|
| Agua total, 195 K | 11.2 ± 3.3 | 23.2 ± 3.6 | 28.2 ± 1.0 | 37.4 ± 4.4 |
| 1^{ra} , 195 K | 2.2 ± 1.1 | 4.0 ± 1.9 | 22.5 ± 3.4 | 71.3 ± 3.1 |
| Agua total, 220 K | 7.9 ± 2.5 | 19.2 ± 2.2 | 22.3 ± 1.9 | 50.6 ± 2.1 |
| 1^{ra} , 220 K | 0.8 ± 0.4 | 2.5 ± 0.8 | 12.8 ± 1.7 | 83.9 ± 3.8 |
| $1^{ra}+2^{da}$, 220 K | 1.7 ± 0.5 | 4.4 ± 0.9 | 17.1 ± 1.8 | 76.8 ± 4.1 |

6%, forma una monocapa que moja las paredes del poro. De las moléculas en esta primera monocapa 3/4 son líquidas, mientras que las restantes fueron caracterizadas principalmente como hielo interfacial (ver tabla 7.1).

La figura 7.5 muestra estructuras representativas del hielo bajo confinamiento una vez que el fenómeno de cristalización se ha completado. Como se observa, todas las muestras presentan apilamiento de capas de hexagonales (h) y cúbicas (c) formando una cristallita continua. La relación entre el hielo cúbico y hexagonal a la temperatura de cristalización es aproximadamente 2:1 (ver tabla 7.1). Además de la variedad de arreglos de apilamiento que hemos observado, se encuentra que la diferencia de energía entre los diez poros cristalizados es de solo 80 J/mol; mostrando que el apilamiento no afecta significativamente la energía del cristal. Esto es consistente con que los apilamientos se encuentren en arreglos ordenados prácticamente al azar (ver figura 7.5), y con las medidas de calorimetría en condiciones adiabáticas hechas por Yamamuro, en las que muestra que $H_{Ic} - H_{Ih} \approx 35$ J/mol [44].

Analizando las secuencias de apilamiento en estos diez casos, calculamos la probabilidad de que un par de capas del tipo hh , hc , ch y cc sea seguida de una capa c [13, 15]. Estas respectivamente son, $\alpha = 0.72$, $\beta = 0.71$, $\gamma = 0.70$ y $\delta = 0.61$. Es interesante notar que la probabilidad de que dos capas hexagonales sean seguidas por una tercera capa h es $1 - \alpha = 0.28$, mucho menor que la probabilidad de que una c siga a cc la cual es igual a $\delta = 0.61$. Resultados similares fueron obtenidos por Hansen a partir del análisis de patrones de difracción de hielo I formado por descompresión de hielo V y IX [13]. Morishige y Uematsu estimaron la probabilidad del crecimiento de defectos α analizando patrones de difracción de hielo dentro de nanoporos de silica, reportando valores de α que crecen de 0.1 a 0.53 al ir disminuyendo el diametro del poro desde 72 a 9.8 nm [16]. El valor hallado por nosotros para un poro de 3 nm, $\alpha = 0.72$, es consistente con esta tendencia demostrada a partir de experimentos de difracción de RX.

Los patrones de difracción reportados en la referencia [13] indican que la secuencia

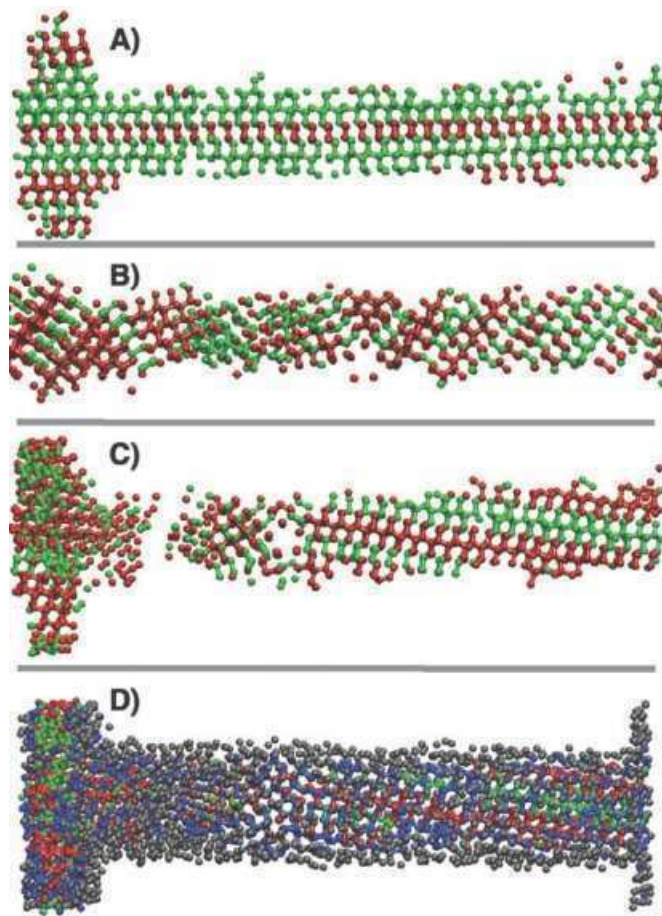


Figura 7.5. Estructura del hielo bajo confinamiento a la temperatura de cristalización. Los paneles A, B y C muestran el hielo cúbico (rojo) y hexagonal (verde) para tres simulaciones independientes. El panel inferior, muestra además al hielo intersticial (azul) y al agua líquida (gris) para la misma configuración que se presenta en el panel C.

hexagonal que se obtiene en el hielo I se encuentra mayormente en pares (denominados defectos de deformación, del inglés *deformation faults*) y raramente de manera singular (llamados defectos de crecimiento, del inglés *growth faults*). Este no es el caso en los poros de 1.5 nm de radio, ya que hallamos cuatro veces más defectos de crecimiento (una secuencia *chc*) que defectos de deformación hexagonales (secuencias *chhc*). Para los defectos cúbicos (*hch* vs. *hcch*) se observa una proporción de 1:1. Los defectos de deformación cúbicos y hexagonales (*hcch* vs. *chhc*) se encuentran en una relación de 3:2. Mas allá de esto debe remarcarse que secuencias de hielo puramente cúbico o hexagonal con más de 3 capas son difíciles de observar bajo estas condiciones de nanoconfinamiento.

7.5. Fusión bajo confinamiento

En nuestras simulaciones a 225 K observamos la fusión del hielo, pero no a 220 K. Consecuentemente establecemos la temperatura de fusión del hielo en el poro $T_f^{poro} = 222.5 \pm 2.5$ K. Este valor concuerda con el de $215 \leq T_f^{poro} \leq 231$ K, predicho con la ecuación de Gibbs-Thomson para un poro de 1.5 nm de radio, con valores de K_{GT} y d obtenidos del ajuste de medidas en poros de MCM-41 y SBA-15 [1–3]. Este acuerdo con los experimentos confirma que la depresión en el punto de fusión está determinada por las propiedades del agua pura y del hielo (las cuales están bien representadas por el modelo mW), y no por los detalles de la interacción del agua con la pared del poro [7].

Sin lugar a dudas es imposible determinar los valores de K_{GT} y d a partir de un solo radio de poro, sin embargo es interesante resaltar que la cantidad de agua líquida en el poro, aproximadamente una monocapa ($d \sim 0.35$ nm) a $T_c^{poro} = 195$ K, crece a un valor cercano a la bicapa a 220 K. La tabla 7.1 muestra que la fracción total de agua aumenta de un 37 % a un 51 % a 220 K, y que la fracción de líquido en la capa superficial crece de un 71.3 % a 195 K hasta un 83.9 % a 220 K. Además, a 220 K la fracción líquida representa $3/4$ del agua que se encuentra a una distancia menor a 0.55 nm desde la superficie interna del poro ($1^{ra} + 2^{da}$ capa). El ancho de la capa líquida observado en nuestras simulaciones justo por debajo de T_c^{poro} es ~ 0.5 nm, en excelente acuerdo con los valores de 0.35 - 0.6 nm obtenidos del ajuste experimental de la ecuación de Gibbs-Thomson [1–3]. Este aumento en el porcentaje de agua líquida en equilibrio con el hielo a medida que se acerca al punto de fusión confirma la hipótesis de Liu [9] de la existencia de una región interfacial en la cual el agua se convierte reversiblemente a una forma de hielo desordenada (a la que nosotros denominamos hielo interfacial). Este fenómeno de "pre-fusión" (del inglés *premelting*), ha sido observado también para otros líquidos confinados en nanoporos cilíndricos, en donde por medio de simples modelos se ha predicho que existe un aumento continuo de la capa líquida durante el calentamiento seguida por una transición abrupta a T_f^{poro} [45].

La entalpía del proceso de fusión del agua dentro del nanoporo resulta del 42 % de su valor en bulk; experimentalmente se han reportado porcentajes similares [2, 4]. Es interesante notar que la depersión obtenida es consistente con la menor fracción de hielo que existe en el poro, alrededor de un 50 % de la cantidad total de agua confinada. Más allá de esto, cuando el ΔH_f^{poro} es normalizado por la cantidad de hielo en el poro (considerando H , C e I), y no por el número total de moléculas de agua, se obtiene que $\Delta H_f^{poro} / \Delta H_f^{bulk} \approx 0.9$. De esta manera, nuestras simulaciones sugieren que la depresión en la entalpía de fusión no se debe principalmente a una pérdida de orden de la fase cristalina como consecuencia del confinamiento, sino a la presencia de una porción significativa de agua en equilibrio con el hielo, aun por debajo de la T_f^{poro} . Para poder ser concluyentes a este

respecto, en este momento proseguimos la profundización del análisis por medio de la inclusión en el estudio de poros con diferentes radios, llenados y filicidades; resultados que esperamos publicar en un futuro cercano.

7.6. Conclusiones

El equilibrio sólido-líquido dentro de los nanoporos presenta una serie de particularidades que lo distinguen del que se desarrolla en bulk.

Primeramente se observa que el hielo bajo confinamiento coexiste con una capa de agua líquida situada mayoritariamente en las cercanías de la superficie interna del poro. A 220 K, unos pocos grados por debajo del punto de fusión, el agua líquida llega a formar una bicapa, mientras que a 195 K, la temperatura de cristalización, posee las dimensiones de una monocapa líquida. La formación de esta monocapa no depende de la diferencia en la magnitud de las interacciones agua-agua y pared-agua, ya que en nuestro caso son idénticas, sino a raíz de que el líquido puede acomodarse mejor a la estructura de la pared que a la del hielo. Para las superficies que presentan una fuerte interacción con el agua, como es el caso de los nanoporos de óxido de titanio que describimos en el capítulo 5, la pared es pasivada con una capa prácticamente inmóvil de agua, haciendo que el radio efectivo del poro sea menor del que consideramos en este capítulo.

En segundo lugar obtuvimos resultados para la temperatura de fusión que están en excelente acuerdo con los experimentos observados en poros de sílica MCM-41. Esto puede deberse a que la naturaleza de las interacciones entre el agua y las paredes de sílica no difiere significativamente de las interacciones agua-agua; o bien a que la temperatura a la que se da el equilibrio sólido-líquido no es muy sensible a los detalles de la interacción agua-poro. La última posibilidad parece estar respaldada por el trabajo de Findenegg [7], sin embargo, como comentamos en la sección 7.5, para aclarar cuál es el peso de estos dos factores es necesario profundizar el análisis considerando un mayor rango de interacciones agua-poro.

En base a nuestros resultados podemos afirmar que el hielo se nuclea homogéneamente en el poro, o sea, la superficie de las paredes del poro no asiste la formación de las cristalitas de hielo. A partir del análisis del tamaño de los núcleos formados en función del tiempo en las trayectorias isotérmicas y con rampas de enfriamiento, estimamos que el núcleo crítico de cristalización posee un tamaño de 75 a 100 moléculas, con un radio de giro de ~ 1.0 nm, muy cercano a los 1.5 nm del radio del poro, lo que dificulta la nucleación. Esta debe ser la razón principal por la cual experimentalmente no se observa nucleación en poros más pequeños [2, 7].

El apilamiento de distintas capas de hielo empieza a evidenciarse cuando el núcleo

cristalino alcanza las 150 moléculas. Al continuar creciendo, la cristalita mantiene su orientación dando lugar a una gran variedad de orientaciones con respecto al eje del poro. Observamos que el hielo nanoconfinado es rico en defectos de apilamiento, como habían propuesto Morishige y Uematsu [16] por medio de difracción de RX, y Dore y colaboradores [9–11] a partir de experiencias de difracción de neutrones. En esta línea nuestro aporte fue encontrar una relación de 2:1 entre capas cúbicas y hexagonales, en franco acuerdo con los resultados obtenidos sobre hielo I por medio de difracción de neutrones [13]. Sin embargo, la diferencia con este último caso es que pudimos observar una gran abundancia de defectos de crecimiento y deformación en el hielo confinado, los cuales no se observan cuando este se desarrolla en bulk. En virtud de esto, no se debe considerar que el hielo confinado es una fase cúbica con defectos, sino un apilamiento de capas *c* y *h* en donde prácticamente no se observan dominios con tres o más capas puras.

Referencias

- [1] R. Schmidt, E. Hansen, M. Stocker, D. Akporiaye, O. Ellestad, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4049.
- [2] S. Jahnert, F. V. Chavez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schonhoff, G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6039.
- [3] A. Schreiber, I. Ketelsen, G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1185.
- [4] S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, T. Yamaguchi *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3223.
- [5] K. Morishige, K. Kawano, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4867.
- [6] K. Morishige, H. Uematsu, N. Tateishi, *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 7241.
- [7] G. H. Findenegg, S. Jaehnert, D. Akcakayiran, A. Schreiber, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2651.
- [8] J. B. W. Webber, J. C. Dore, J. H. Strange, R. Anderson, B. Tohidi, *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 415117.
- [9] E. Liu, J. C. Dore, J. B. W. Webber, D. Khushalani, S. Jahnert, G. H. Findenegg, T. Hansen *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 10009.
- [10] J. Seyed-Yazdi, H. Farman, J. C. Dore, J. B. W. Webber, G. H. Findenegg, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 205108.

- [11] J. Seyed-Yazdi, H. Farman, J. C. Dore, J. B. W. Webber, G. H. Findenegg, T. Hansen, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 205107.
- [12] W. F. Kuhs, D. V. Bliss, J. L. Finney, *J. Phys.: Colloques* **1987**, *48*, 631.
- [13] T. C. Hansen, M. M. Koza, W. F. Kuhs, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 285104.
- [14] T. C. Hansen, A. Falenty, W. F. Kuhs, 'Modelling ice Ic of different origin and stacking faulted hexagonal ice using neutron powder diffraction data' en *Physics and Chemistry of Ice* ed. W. F. Kuhs, RSC Publishing, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2006**, 201.
- [15] T. C. Hansen, M. M. Koza, P. Lindner, W. F. Kuhs, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 285105.
- [16] K. Morishige, H. Uematsu, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044711.
- [17] M. Matsumoto, S. Saito, I. Ohmine, *Nature* **2002**, *416*, 409.
- [18] L. Vrbka, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18126.
- [19] K. Koga, H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104711.
- [20] K. Koga, H. Tanaka, X. C. Zeng *Nature* **2000**, *408*, 564.
- [21] K. Koga, X. C. Zeng, H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 5262.
- [22] P. Kumar, F. W. Starr, S. V. Buldyrev, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, 8.
- [23] N. Giovambattista, P. J. Rossky, P. G. Debenedetti, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 050603.
- [24] N. Giovambattista, P. J. Rossky, P. G. Debenedetti, *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 041604.
- [25] R. Zangi, A. E. Mark, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 1694.
- [26] R. Zangi, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, S5371.
- [27] K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka, X. C. Zeng, *Nature* **2001**, *412*, 802.
- [28] R. Radhakrishnan, B. L. Trout, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7743.
- [29] A. V. Brukhno, J. Anwar, R. Davidchack, R. Handel, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 494243.
- [30] D. Quigley, P. M. Rodger, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 154518.
- [31] H. Tanaka, I. Okabe, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 593.

- [32] R. G. Fernandez, J. L. F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 144506.
- [33] E. B. Moore, V. J. Molinero, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 244505.
- [34] N. Kastelowitz, J. C. Johntson, J.C., V. J. Molinero, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 124511.
- [35] L. C. Jacobson, W. Hujo, V. J. Molinero, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10298.
- [36] W. Zhang, C. He, J. Lian, Q. Jiang *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 251.
- [37] S. J. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1.
- [38] E. B. Moore, E. de la Llave, K. Welke, D. A. Scherlis, V. Molinero *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4124.
- [39] P. R. Ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9932.
- [40] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, M. Ronchetti, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1297.
- [41] V. Molinero, E. B. Moore, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4008.
- [42] C. A. Angell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 559.
- [43] P. G. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, R1669.
- [44] O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, *The journal of physics and chemistry of solids* **1987**, *48*, 935.
- [45] D. Wallacher, K. Knorr, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 104202.

Conclusiones

Conclusiones generales y perspectivas

La ciencia de materiales ha alcanzado en el plano experimental un conocimiento y control sin precedentes en la escala nanométrica. En forma paralela, y fruto de su desarrollo y sofisticación, los métodos de simulación computacional se han transformado en herramientas que se encuentran en constante interpelación con los avances experimentales. En tónica de diálogo, en las páginas precedentes nos hemos esforzado en proveer, desde una perspectiva teórica pero en fluido contacto con resultados de experimentos, información que complementa y amplía la frontera del conocimiento en áreas centrales para la ciencia de materiales.

En los primeros capítulos exploramos la integración de moléculas con superficies metálicas. Analizando similitudes y diferencias en SAMs unidas a las superficies de oro por distintas moléculas, evidenciamos las razones por las que el átomo de unión juega un papel central en las velocidades de transferencia electrónica observadas experimentalmente. Enfatizamos que el acoplamiento electrónico entre los estados superficiales y los orbitales p del adsorbato modulan la transferencia de carga, rigiendo la polarización del enlace y las propiedades y fenómenos asociados a esta. Este aspecto, llamativamente soslayado en la literatura, no solo fue esencial para explicar los experimentos descritos –y proponer nuevos sistemas a explorar experimentalmente– sino que constituye un aporte que desde lo conceptual puede ser clave en el análisis e interpretación de experimentos de conducción en moléculas únicas, a la vez que oficia de estímulo, motivación e impulso para la construcción de dispositivos moleculares de forma racional.

Otro sistema autoensamblado, en el que el acoplamiento electrónico entre la superficie y el sustrato juega un rol clave, es el de las porfirinas de cobalto sobre oro. Observamos que existe una fuerte transferencia de carga desde la superficie hacia el macrociclo, acompañada de una significativa magnetización de los átomos metálicos. Al mismo tiempo pudimos descubrir que la nitrosilación de la porfirina produce un notable desacoplamiento de la interacción, modificando profundamente la geometría, energética y estructura electrónica de la unión. Este hallazgo es clave en la perspectiva de utilización de estos materiales para

sensado y catálisis, ya que muestran cómo la reactividad y propiedades de las porfirinas pueden ser moduladas por la unión a superficies metálicas, y cómo la unión de moléculas pequeñas puede inducir rotundos cambios en las propiedades del sistema.

Entre las perspectivas futuras relacionadas con estas temáticas, se destaca como promisorio profundizar el análisis de ambos sistemas – SAMs y porfirinas – incorporando el efecto de la presencia del solvente, y de un campo eléctrico externo. Desafíos que nos permitirán indagar con mayor profundidad la respuesta de estos sistemas frente al entorno, con vistas a sus aplicaciones.

En segundo lugar nos propusimos, utilizando una amplia batería de metodologías computacionales, ofrecer una visión molecular en varias escalas del comportamiento del agua en entornos altamente confinados. En esta tesitura observamos que para poros altamente hidrofílicos, como ser los de óxido de titanio, la superficie estructura fuertemente al agua en un arreglo de multicapas, adsorbiéndose firmemente y de manera molecular sobre las paredes del poro, con un comportamiento tendiente al del bulk a unos 9 Å de las paredes del mismo.

Al mismo tiempo, pudimos determinar la incidencia del radio del poro y de la filicidad del mismo en el mecanismo de llenado, el fenómeno de condensación capilar e histéresis asociada a estos procesos. Lo cual nos permitió racionalizar desde una perspectiva molecular las isothermas de adsorción medidas experimentalmente, dando una interpretación microscópica de las causales de la histéresis observada, y los fenómenos que inciden sobre ella. Este aporte robustece el entendimiento y comprensión que se posee de estos sistemas, siendo nuestro deseo que este aporte pueda dirigir y orientar la futura síntesis de materiales mesoporosos con propiedades deseadas.

Finalmente pudimos acceder una a detallada comprensión de la estructura y termodinámica del hielo bajo confinamiento. En particular, y gracias a la implementación de metodologías de grano grueso, pudimos verificar que la depresión en la temperatura de fusión descrita empíricamente por la relación de Gibbs-Thomson, tiene sustento en la presencia de una capa de agua superficial que permanece líquida aún 20 K por debajo de la temperatura de cristalización. Al mismo tiempo hemos observado que esta fracción de agua no cristizable es la principal responsable de la disminución de la entalpía de fusión del hielo nanoconfinado medida experimentalmente. En este punto una vez más es necesario resaltar cómo la relación simulación-experimentos ofrece perspectivas complementarias, que amplían el horizonte de nuestra comprensión, retroalimentando la actividad científica.

Como marcamos anteriormente, queda un amplio abanico de posibilidades a explorar en un futuro cercano en este tópico. En primer lugar, valga mencionar que estamos profundizando el análisis del comportamiento del agua en los poros de TiO₂, en especial en la

descripción cuantitativa de los aspectos dinámicos de estos sistemas, como ser por ejemplo el cálculo de constantes difusionales y rotacionales en función de la distancia a la pared del poro para los distintos radios, o bien un estudio detallado de cómo se perturba la red de puentes hidrógeno en las cercanías de la superficie de las mismas. Al mismo tiempo estamos en vías de complementar el estudio de la cristalización del agua en confinamiento considerando la incidencia del radio y la filicidad del canal sobre las propiedades estructurales y termodinámicas del hielo. Estas investigaciones, actualmente en evolución, sin llegar a formar parte de esta tesis, serán su continuación natural. El andamiaje que hemos construido a lo largo de esta tesis resulta en punto de partida para el estudio de fenómenos a una escala aún mayor, como ser transporte, separación y segregación de fases, por efecto de confinamiento y de la funcionalización en materiales nano y mesoporosos.

Publicaciones

Publicaciones fruto de esta tesis

- “Role of Confinement and Surface Affinity on Filling Mechanisms and Sorption Hysteresis of Water in Nanopores” **Ezequiel de la Llave**, Valeria Molinero and Damián A. Scherlis, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 1833.
- “Water filling of hydrophilic nanopore” **Ezequiel de la Llave**, Valeria Molinero and Damián A. Scherlis, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 034513.
- “Freezing, melting and structure of ice in a hydrophilic nanopore” Emily B. Moore, **Ezequiel de la Llave**, Kai Welke, Damián A. Scherlis and Valeria Molinero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 4124.
- “Selenium-Based Self-Assembled Monolayers: The Nature of Selenium-Based Self-Assembled Monolayers: The Nature of Adsorbate-Surface Interactions ” **Ezequiel de la Llave** and Damián A. Scherlis, *Langmuir* **2010**, 26, 173.
- “The binding between carbon and the Au(111) surface, and what makes it different from the S-Au(111) bond” **Ezequiel de la Llave**, Alejandra Ricci, Ernesto J. Calvo and Damián A. Scherlis, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 17611.

Otras publicaciones vinculadas a esta tesis

- “Melting and crystallization of ice in partially filled nanopores” Estefanía González Solveyra, **Ezequiel de la Llave**, Damián A. Scherlis and Valeria Molinero, *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115, 14196.
- “Adsorption of R-OH molecules on TiO₂ surfaces at the solid-liquid interface” Verónica M. Sánchez, **Ezequiel de la Llave** and Damián A. Scherlis, *Langmuir* **2011**, 27, 2411.
- “Electrochemistry of Os(2,2'-bpy)₂ClPyCH₂NHCOPh tethered to Au electrodes by S-Au and C-Au junctions” A. M. Ricci, N. Tognalli, **E. de la Llave**, C. Vericat, Lucila P. Méndez De Leo, Federico J. Williams, D. Scherlis, R. Salvarezza and E. J. Calvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 5336.
- “A Surface Effect Allows HNO/NO Discrimination by a Cobalt Porphyrin Bound to Gold” Sebastián A. Suárez, Mariano H. Fonticelli, Aldo A. Rubert, **Ezequiel de la Llave**, Damián A. Scherlis, Roberto C. Salvarezza, Marcelo A. Martí and Fabio Doctorovich, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6955.

Agradecimientos

Necio, y por demás pedante, sería pensar que he podido llegar a este punto sin el apoyo y estímulo de muchos, vallan estas breves líneas en gratitud y reconocimiento.

Agradecer primeramente al CONICET por las becas que me permitieron sustentarme durante estos años de tesis, y a la FCEN-UBA por brindarme no solo una formación de excelencia, sino también el lugar propicio para desarrollarme como docente. Valga aquí resaltar las bondades de la educación pública y gratuita de mi país, la cual como ayo fue acompañandome desde pequeño.

Débiles parecen las palabras para manifestar mi respecto, admiración y afecto por Damián. Su compromiso, conocimiento y sabiduría me siguen sorprendiendo día a día; sin embargo todas estas virtudes quedan relegadas frente a su integridad y calidez. Agradecerle por el infinito tiempo invertido en mi formación académica, estando atento aun de los detalles más pequeños; sin lugar a dudas su asistencia fue imprescindible cuando sentía naufragar en los mares de esta tesis. Para todos son evidentes sus capacidades como científico, pero aquellos que le conocemos podemos testimoniar de la altura de su calidad humana, difícilmente se pueda encontrar un director más completo.

A Valería por recibirme, enseñarme, y demostrarme afecto mientras estaba lejos de casa; sin lugar a dudas yo fui el mayor beneficiado del tiempo que compartimos en UTAH.

Especialmente agradecer a mis compañeras de gesta, Tefi y Vero. Ambas han sido colaboradoras excepcionales, apoyándome y desafiándome de distintas maneras. No solo se transformaron en un motor constante para avanzar con la tesis, sino que son excelentes personas, por lo cual guardan mi cariño y afecto.

Al GMM y afines en toda su extensión y profundidad, a los que están y estuvieron, a quienes sin lugar a dudas aprecio profundamente. Gracias por proveer el clima adecuado para la creatividad, el trabajo duro y el necesario ocio. Mi reconocimiento particular a Darío, sus siempre sabios consejos, su altruismo e intachable ejemplo fueron imprescindible a lo largo del camino.

Todo hubiera sido imposible sin mi familia, ellos fueron los que me impulsaron, acompañaron y estimularon como nadie. Mis viejos con su amor servicial, su apoyo material y espiritual, y su constante desafío a desarrollar un espíritu crítico fueron pilares en todo momento. Mis hermanos, por quienes literalmente daría mi vida. Mis tíos, claros ejemplos de

lo que quisiera para mi futuro. Mis primos, con quienes disfruto al máximo cada momento juntos, por poquitos que sean. En fin, es cierto aquello que se dice de que la familia no se elige, y gracias a Dios que fue así, porque yo no hubiera podido elegir una mejor.

A Barby, compañera de locuras y sueños, alma como la mía. Agradecerte porque al perderme en tus ojos, recupero la visión, el verdadero sentido de la vida.

Por último agradecer a aquel humilde galileo que partió la historia en dos – no solo de la humanidad, sino fundamentalmente de mi vida – quien al seguirle, me acompaña y va enderezando mi camino.