Biblioteca Digital FCEN-UBA

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR FACULTAD DE CTENCTAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral



Solvatación de protones en soluciones y agregados mesoscópicos agua-acetona

Semino, Rocío

2014-05-16

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:

Semino, Rocío. (2014-05-16). Solvatación de protones en soluciones y agregados mesoscópicos agua-acetona. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Semino, Rocío. "Solvatación de protones en soluciones y agregados mesoscópicos aguaacetona". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2014-05-16.

EXACTAS Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293 **Contacto:** digital@bl.fcen.uba.ar



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

Solvatación de protones en soluciones y agregados mesoscópicos agua-acetona

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

Rocío Semino

Director de Tesis: Daniel Laría Consejero de Estudios: Damián Scherlis Buenos Aires, 2014

SOLVATACIÓN DE PROTONES EN SOLUCIONES Y AGREGADOS MESOSCÓPICOS AGUA-ACETONA

El fenómeno de transferencia protónica es ubicuo y de fundamental importancia en la química de soluciones. En medio acuoso, la dinámica del protón está controlada por el mecanismo de Grotthuss, que considera a la carga en exceso como un "defecto" en la red de puentes hidrógeno del agua. El protón se transfiere entre moléculas vecinas a través de rupturas y formaciones de uniones hidrógeno, en tiempos del orden del picosegundo. En este trabajo analizamos las características de la solvatación y dinámica de protones en exceso en dos sistemas que involucran mezclas agua-acetona: por un lado, soluciones macroscópicas homogéneas; por otro, agregados de dimensiones nanométricas. Para ello, hemos realizado simulaciones de dinámica molecular, utilizando un Hamiltoniano de multiestados de enlaces de valencia, que incluye la posibilidad de translocación de protón. Para el análisis de las mezclas macroscópicas, también hemos realizado mediciones directas de conductividad eléctrica.

Nuestros experimentos directos muestran que la incorporación de acetona provoca una paulatina disminución de la brecha que separa las conductividades molares a dilución infinita de HCl y LiCl, hasta igualarse para $x_{\rm w} \sim 0.25$. Esto sugiere que la contribución del mecanismo de Grotthuss a la movilidad protónica se vuelve cada vez menos significativa al aumentar el contenido de acetona. Asimismo, observamos un cambio cualitativo en la tendencia de la conductividad de HCl con la composición, alrededor de $x_{\rm w} \sim 0.8$.

Por otra parte, nuestras simulaciones muestran tendencias similares a las de los resultados experimentales. En todas las mezclas estudiadas, la estructura más estable para el protón es la de un complejo Eigen, $[H_3O (H_2O)_3]^+$, que incluye tres moléculas de agua aceptoras de puente hidrógeno, y ausencia de conectividad de tipo HOH \cdots $[OH_3]^+$. Las modificaciones en el entorno del protón tienen lugar en la segunda capa de solvatación del "hidronio", que comienza a incorporar solvente aprótico en mezclas con $x_w \leq 0.8$. El incremento en el contenido de acetona se traduce en velocidades de transferencia y difusión menores. El mecanismo de transferencia protónica en soluciones de composiciones intermedias, $0.25 \leq x_w \leq 0.8$, parece estar controlado por intercambios agua - acetona en la segunda capa de solvatación del "hidronio". Este proceso daría lugar a la formación de un complejo activado con estructura Zundel, $[H(H_2O)_2]^+$, completamente hidratado. La probabilidad de que se forme el complejo activado comienza a ser apreciable para $x_w \sim 0.25$, lo que coincide con el comienzo de aportes significativos de mecanismos de tipo Grotthuss a la difusión del protón.

Por último, analizamos agregados mesoscópicos mixtos de tipo $[H(H_2O)_m((CH_3)_2CO)_n]^+$ con m = 50 y n = 6, 25 y 100. Encontramos que los agregados en los que predomina el agua exhiben un núcleo acuoso parcialmente recubierto por una capa de acetona. En este caso, el protón forma un complejo Eigen que se encuentra predominantemente en la superficie del núcleo acuoso, con 3-4 moléculas de acetona en su segunda capa de solvatación. Esto lleva a que la dinámica de translocación del protón se vuelva mucho más lenta respecto de la observada para las mezclas macroscópicas de igual composición, llegando a la escala del nanosegundo. El mecanismo de transferencia parece ser similar al propuesto para mezclas macroscópicas, con un ingrediente adicional: una "inmersión" preliminar de la carga en el núcleo acuoso. Por último, para n = 100, observamos incipiente miscibilidad. En este caso, el protón se ubica en dominios acuosos de forma irregular, de manera tal que su segunda capa de solvatación se encuentra completamente saturada de acetona. No hemos observado transferencias para este agregado en trayectorias de ~ 30 ns de duración.

Palabras claves: mezclas agua-acetona, transferencia de protón, solvatación, dinámica, conductividad eléctrica, dinámica molecular, nanoagregados protonados, mecanismo de Grotthuss, Hamiltoniano de enlaces de valencia.

PROTON SOLVATION AND DYNAMICS IN WATER-ACETONE SOLUTIONS AND MESOSCOPIC AGGREGATES

Proton transfer is an ubiquitous phenomenon and it is of paramount relevance in solution chemistry. In aqueous media, proton transfer episodes take place in the picosecond timescale, and are controlled by the well-known Grotthuss mechanism. The transferences involve translocations of the average position of the excess charge, which require successive spatial rearrangements along chains of hydrogen bonds. In this work, we analyze structural and dynamical characteristics of the proton solvation in two different systems involving water-acetone mixtures: on the one hand, bulk mixtures; on the other hand, mesoscopic nanoclusters. We used molecular dynamics simulation techniques and, in the bulk study, we complemented our simulation results with direct electrical conductivity measurements. The theoretical approach was based on a multistate empirical valence bond Hamiltonian model that incorporates a proton translocation mechanism.

Our direct experiments show that the ratio between HCl and LiCl conductivities at infinite dilution is practically unity for acetone-rich solutions, up to $x_{\rm w} \sim 0.25$. At this composition, the acid conductivity exceeds the corresponding one for the salt, and the Grotthuss mechanism gradually activates, as the water content is increased. Moreover, we observed a qualitative change in HCl conductivity around $x_{\rm w} \sim 0.8$.

Furthermore, our simulations are in excellent agreement with the experimental results. For all mixtures studied, we have verified that the structure of the first solvation shell of the hydronium moiety is composed of three water molecules acting as hydrogen bond acceptors, $[H_3O (H_2O)_3]^+$, with no evidence of HOH \cdots $[OH_3]^+$ connectivity. At $x_w \sim 0.8$, the concentration dependences of rates of proton transfer and diffusivity, change at a qualitative level. The origins of this transition can be traced back to modifications operated in the nearby, second solvation shell of the excess charge which, in acetone rich solutions, normally includes at least one acetone molecule. Our results suggest that one possible mechanism controlling the proton transfer in $0.25 < x_w < 0.8$ solutions, is the exchange of one of these tagged acetone molecules by nearby water ones. This exchange would give rise to a Zundel-like activated complex, $[H(H_2O)_2]^+$, exhibiting a symmetric, first solvation shell composed exclusively of water molecules. The probability of finding such a structure becomes physically meaningful at $x_w \sim 0.25$, a composition that coincides with the onset of significant contributions from Grotthuss-like mechanisms to the proton diffusion.

Finally, we present results for binary mesoscopic aggregates of the type $[H(H_2O)_m((CH_3)_2CO)_n]^+$, with m = 50 and n = 6,25 and 100. We found that, at low acetone contents, the clusters consist of a water core partially coated by acetone. The proton lies at the surface of the water core, with at least three acetone molecules in its second solvation shell. The transfer dynamics appears to be much slower than in bulk mixtures of equal composition, reaching the nanosecond timescale. In these clusters, the proton transfer mechanism seems to be controlled not only by water-acetone exchanges at the second solvation shell of the hydronium, as it was in bulk mixtures, but also by a preliminary proton "immersion" in the underlying water core. For n = 100, we found evidence of incipient water-acetone miscibility. At this composition, the proton resides in aqueous domains of irregular shape, fully embedded within the acetone phase, with its closest solvation shell comprising three water molecules, followed by a second one fully composed of acetone. In the latter case, we did not detect proton transfer events along ~ 30 ns trajectories.

Keywords: water-acetone mixtures, proton transfer, solvation, dynamics, electrical conductivity, molecular dynamics, protonated nanoclusters, Grotthuss mechanism, valence bond Hamiltonian.

AGRADECIMIENTOS

A toda la gente maravillosa y a las instituciones que hicieron que esto fuera posible:

- **Daniel,** gracias por acompañarme en la aventura de la ciencia desde 2008, cuando comencé a colaborar en el grupo como estudiante de grado. Gracias por haberme enseñado a llevar adelante un trabajo de investigación, primero guiándome paso a paso, y luego confiando en mí y permitiéndome tomar mis propias decisiones. Gracias por toda la mecánica estadística que me enseñaste, y por la pasión que pusiste en cada clase. Gracias por darme la oportunidad de ir a una *Gordon Conference*, y a varios congresos de la AAIFQ. Gracias por hacer ameno el día a día, por todas las recomendaciones de películas, y por los millones de cafés, caramelos, chocolates y almuerzos que me convidaste. Y muy especialmente, gracias por aconsejarme acerca de mi futuro y por escucharme las veces que la vida se puso dura conmigo durante estos últimos años.
- Paula, gracias por guiarme en mi reencuentro con la mesada, por enseñarme un montón de fisicoquímica, en la carrera y durante el año en que trabajamos juntas, y por hacerlo siempre con una sonrisa. Gracias por leer esta tesis dos veces desinteresadamente, y por todas las sugerencias que la hicieron mucho más legible. Gracias por las charlas acerca de mi futuro, y sobre todo muchísimas gracias por darme esta oportunidad, aprendí mucho y lo disfruté de verdad.
- A mis compañeros de grupo, tanto a los del grupo de Daniel como a los del grupo de Paula, por tantos almuerzos tan divertidos y por toda la buena onda. Quiero agradecer especialmente a Javier, por sus excelentes clases de fisicoquímica durante la carrera, que me motivaron a trabajar en este área, y por ayudarme siempre en todo lo que necesité, al igual que Dolores. También quiero agradecer a Esteban y Dani R, por cooperar con mi entrenamiento en programación, en mis comienzos como becaria estudiante, cuando Linux y las computadoras me daban pánico.
- A mis viejos, gracias por haberme criado para ser curiosa, y por apoyarme en todos mis proyectos, aún cuando nunca fui capaz de explicarles bien en qué consistían. Gracias por adelantar el dinero para que pudiera cumplir mi sueño de ir a la *Gordon Conference*. Y muy especialmente, gracias por su infinito cariño, y por dar siempre todo lo que pudieron para verme feliz.
- A mis amigos, Ana, Gise, Pat, Ce, la negra Maru, Cris y Vir. Gracias por estar siempre, por acompañarme en cada una de mis victorias y en cada uno de mis fracasos y por compartir sus alegrías y tristezas conmigo. Gracias por confiar en mí incondicionalmente,

por todas las cosas lindas que vivimos estos últimos años, y muy especialmente, muchísimas gracias por enseñarme a vivir mejor, en cada una de nuestras charlas. Soy la persona más afortunada del mundo por tenerlos en mi vida.

Quiero agradecer especialmente a mis compañeros de carrera, empezando por Ana, por todas las horas (tantas!) invertidas en discusiones acerca de química, física y matemática. También a JP y a Pablo, que nos acompañaron tantas tardes, allá en el depto en Libertad, estudiando obsesiva-compulsivamente. Por último, a Gise, Pat y Seba, por ser tan buenos compañeros de laboratorio, y transitar conmigo el último tramo de la licenciatura, haciéndolo no sólo llevadero, sino también muy divertido.

- A Fer, gracias por ver una mujer con proyectos y no salir corriendo, más aún, gracias por elegir acompañarme y mudarte de país para que pudiéramos vivir juntos y que yo pudiera seguir con mi tesis. Creo que no es posible ser más generoso, y todavía me parece un sueño que estés acá conmigo.
- A mis compañeros de oficina, gracias por tantos buenos momentos, y en particular a Mati, por los mates y por hacerme reír todo el tiempo y a Sabri, por la compañía, los reemplazos en docencia y el apoyo logístico en las últimas etapas de la tesis.
- A Vale Molinero, gracias por darme una clase *express* de cómo dar presentaciones en la *Gordon Conference*, por escucharme desinteresadamente y hacerme muchas sugerencias positivas. Aprendí un montón de vos en pocos días, y me encantó conocerte.
- Al Institut Pasteur de Montevideo, gracias por becarme para asistir al NFS Workshop on Multiscale Modeling and Simulation, donde aprendí muchísimo y por si fuera poco, tuve la inmensa suerte de conocer a Fer.
- A CONICET, gracias por las becas de postgrado tipo I y tipo II, que me permitieron comer, vivir, e incluso, con un poco de esfuerzo, financiar mi viaje a Lille para asistir a la EMLG-JMLG Meeting 2013.
- A la UBA, gracias por la educación pública, gratuita y de calidad, una buena razón para sentirme orgullosa de ser argentina. Gracias por invertir alrededor de 15 años en mi formación, desde la escuela secundaria, y en estos últimos 4 años, gracias por darme el espacio para llevar adelante mi tesis. Gracias por la Beca Estímulo, que me permitió acercarme a la investigación siendo aún estudiante de grado, y por financiar mi asistencia al *CCP5 Summer School in Molecular Simulation*, en Belfast, hacia los comienzos de mi tesis doctoral.

A Buenos Aires, y a las vueltas de la vida.

ÍNDICE GENERAL

Índice de Figuras			XI	
Ín	dice	de Tal	blas	II
1.	Intr	oducci	ión \ldots	1
	1.1.	El Coi	mportamiento del Protón Acuoso	1
	1.2.	¿Qué (Ocurre en Mezclas Agua - Solvente Orgánico?	4
		1.2.1.	Solventes Polares Próticos	4
		1.2.2.	Solventes Polares Apróticos	5
		1.2.3.	Solventes No Polares	6
	1.3.	Protór	n en Agregados de Dimensiones Nanoscópicas	6
2.	Teo	ría, M	étodos y Modelos	9
	2.1.	Simula	aciones Computacionales	9
		2.1.1.	Fundamentos: Mecánica Estadística y Dinámica Molecular Clásica $\ .\ .$	9
		2.1.2.	Fundamentos: Simulación de Sistemas Macroscópicos	12
		2.1.3.	Método Empírico de Multiestados de Enlaces de Valencia 1	13
		2.1.4.	Potenciales	18
		2.1.5.	$Mezclas Bulk \dots \dots$	22
		2.1.6.	Nanoagregados	23
	2.2.	Condu	ıctividad Eléctrica	24
		2.2.1.	Fundamentos: Transporte de Carga Eléctrica y Dependencia de la Con-	
			ductividad Eléctrica con la Concentración	24
		2.2.2.	Fundamentos: Ecuación de Nernst-Einstein	27
		2.2.3.	Fundamentos: Regla de Walden	27
		2.2.4.	Soluciones	28
		2.2.5.	Desarrollo Experimental	28
		2.2.6.	Modelo para el Análisis de Datos	30
		2.2.7.	Propiedades Físicas de la Mezcla Solvente	31
3.	Solv	vatació	on de Protones en Soluciones Agua-Acetona	33
	3.1.	Los He	echos: Agregar Acetona a una Solución Acuosa de un Ácido "Envenena" el	
		Mecan	nismo de Grotthuss	33
		3.1.1.	Comparación de Resultados con los de Otros Sistemas	38
	3.2.	Interp	retación Microscópica: Experimentos de Dinámica Molecular	39
		3.2.1.	Las Moléculas de Acetona Aparecen Recién en la Segunda Esfera de	
			Solvatación del Protón	39
		3.2.2.	La Energía de Interconversión Zundel-Eigen Aumenta a Mayor Contenido	
			de Acetona	14

 con un Punto de Quiebre en x_w ~ 0,8	
 3.2.4. La Difusión del Protón Disminuye con el Contenido de Acetona, con un Punto de Quiebre en x_w ~ 0,8	45
 Punto de Quiebre en x_w ~ 0,8	
 3.2.5. ¿Qué Cambia en las Mezclas Alrededor de x_w ~ 0,8?	49
 3.2.6. En la Región B₁, el Mecanismo de Transferencia Involucra Intercambios Agua-Acetona en la Segunda Capa de Solvatación del Protón	52
 Agua-Acetona en la Segunda Capa de Solvatación del Protón	
 3.2.7. En la Región A, no Hay Suficiente Agua como para Formar un Complejo Zundel Tetra-Hidratado	57
Zundel Tetra-Hidratado 6 4. Solvatación de Protones en Agregados Mesoscópicos Agua-Acetona 6 4.1. Los Agregados con Exceso de Agua Consisten de un Núcleo Acuoso Recubierto por Acetona 6 4.1.1. El Protón se Ubica en la Superficie del Núcleo Acuoso, y También Adopta Estados Internos Cuando n = 25 6 4.1.2. Cuando el Hidronio se Encuentra en la Superficie, su "Begión Hidrofóbica" 6	
 4. Solvatación de Protones en Agregados Mesoscópicos Agua-Acetona	60
 4.1. Los Agregados con Exceso de Agua Consisten de un Núcleo Acuoso Recubierto por Acetona	65
por Acetona	
 4.1.1. El Protón se Ubica en la Superficie del Núcleo Acuoso, y También Adopta Estados Internos Cuando n = 25	65
Estados Internos Cuando $n = 25$	
4.1.2. Cuando el Hidronio se Encuentra en la Superficie, su "Región Hidrofóbica"	67
Apunta Hacia el Aire	58
4.1.3. La Densidad Superficial de Acetona es Más Alta en las Inmediaciones del	
Hidronio	<u> 59</u>
 4.2. En el Agregado [50 : 100], Acetona y Agua se Mezclan	70
$Mezcla Bulk \dots \dots$	71
4.3. El Protón se Solvata Formando Preferentemente Estructuras de Tipo Eigen en	
Todos los Agregados	72
4.4. La Transferencia de Protón es Mucho más Lenta en los Agregados que en el $Bulk~7$	74
4.5. El Mecanismo de Transferencia en Agregados $\left[50:25\right]$ involucra una "inmersión"	
del Protón	75
5. Conclusiones	79
5.1. Solvatación de Protones en Soluciones Bulk Agua-Acetona	79
5.2. Solvatación de Protones en Agregados Mesoscópicos Agua-Acetona 8	82
5.3. Comentarios Finales	84
Apéndice: Conductividad Molar en Función de la Concentración y Gráficos de	
Fuoss-Kraus	35
Publicaciones y Presentaciones	95
Bibliografía	97

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1.	Esquema que ilustra el mecanismo de transferencia de carga de Grotthuss	2
1.2.	Esquema de estructuras límites adoptadas por el protón en solución acuosa	3
2.1.	Esquema que ilustra las condiciones periódicas de borde	13
2.2.	Esquema de los cuatro estados diabáticos necesarios para describir un complejo Eigen utilizando la metodología MSEVB.	16
2.3.	Esquema de uniones hidrógeno bifurcadas.	24
2.4.	Fotografía de la celda empleada para las mediciones de conductividad eléctrica.	29
2.5.	Constante dieléctrica, viscosidad y densidad en función de la composición para	-0
	mezclas agua - acetona.	31
3.1.	Conductividades molares a dilución infinita de HCl y LiCl en función de la composición de la mercla agua-acetona	34
3.2.	Producto de Walden para HCl y LiCl en función de la composición de la mezcla	01
	agua-acetona	35
3.3.	Cociente entre las conductividades molares a dilución infinita de HCl y LiCl en	
	función de la composición de la mezcla agua-acetona	36
3.4.	Cociente entre conductividades molares a dilución infinita de ácidos y sales en	
	función de la composición para distintas mezclas agua-solvente aprótico \ldots .	38
3.5.	Conductividad molar a dilución infinita de diferentes ácidos en función de la	
	composición para distintas mezclas agua-solvente aprótico	39
3.6.	Esquema de una función de distribución radial.	40
3.7.	Funciones de distribución radiales $O_p - O_w$ y $O_p - O_k$ para mezclas agua-acetona	
	de distintas composiciones.	41
3.8.	Funciones de distribución radiales $O_p - O_w$, $O_p - H_w$, $O_p - Me_k \ y \ O_p - O_k$ restringidas a las regiones hidrofílica e hidrofóbica del hidronio, para la mezcla	
	de composición $x_{\rm w} = 0.5.$	43
3.9.	Energía libre de interconversión Zundel-Eigen en función de la composición de la	
	mezcla agua-acetona	44
3.10	. Evolución temporal de la etiqueta del oxígeno del pivot para distintas mezclas	
	agua-acetona	45
3.11	. Funciones de correlación temporal asociadas al decaimiento del etiquetado del	
	pivot para diferentes mezclas agua-acetona y velocidad de transferencia protónica	10
	en función de la composición.	48
3.12	. Desplazamiento cuadrático medio de la coordenada protónica en distintas mezclas	
	agua-acetona y coeficientes de difusion de proton y de litio en funcion de la	۲1
9 1 9	Configuration de difusión de protón e difusión infinite en función de la composición	51
J.13	de la morela agua agetena, determinados a través de mediciones de conductividad	
	eléctrica y a través de experimentos de dinámica molecular	59
	orounda y a mayos do experimentos de dinamida inorcentar,	04

3.14.	Número y tamaño de dominios de agua y fracción de percolación en función de	
	la composición de las mezclas agua-acetona	54
3.15.	Integrales de la función de correlación espacial $O_p - O_w$, restringida a moléculas de agua pertenecientes al dominio que incluye al pivot, y sin restricciones	55
3.16.	Probabilidad de encontrar $n_{\rm w}^2$ aguas aceptoras de puente hidrógeno en la segunda	
3.17.	capa de solvatación del pivot para mezclas agua-acetona de distintas composiciones. Esquema de configuraciones seleccionadas a lo largo de una transferencia protónica	56
3.18.	en la mezcla de composición $x_w = 0,25$	57
3.19.	protón en la mezcla de composición $x_w = 0.25$	59
3.20.	esfera de solvatación del pivot, para diferentes mezclas agua-acetona Esquema de transferencias protónicas permitidas y prohibidas para topologías	61
9 01	moleculares típicas en distintas mezclas agua-acetona.	62
3.21.	de estados considerados en la construcción de la matriz del Hamiltoniano EVB,	
	para la mezcla de composición $x_{\rm w} = 0,25.$	63
4.1.	Configuraciones seleccionadas de agregados con bajos contenidos de acetona.	66
4.2.	Funciones de correlación espaciales a lo largo de la dirección radial de <i>clusters</i> con bajos contenidos de acetona para distintas especies	67
4.3.	Distribución angular del momento dipolar del pivot a lo largo de la dirección radial para agregados con bajos contenidos de acetona	60
4.4.	Distribución angular de moléculas de acetona adsorbidas en la superficie del	03
15	núcleo acuoso respecto de la posición del pivot.	70 71
4.5. 4.6.	Funciones de correlación espaciales a lo largo de la dirección radial de un <i>cluster</i>	11
	con alto contenido de acetona para distintas especies	71
4.7.	Funciones de distribución radial sitio-sitio $O_p - O_w \ge O_p - O_k \ge 0$ para distintos agregados	73
4.8.	Logaritmo de la función de correlación asociada al decaimiento del etiquetado	10
1.0	del pivot para distintos agregados.	74
4.9.	Evolución temporal de varios observables a lo largo de un episodio de transferencia protónica en un agregado con 50 moléculas de agua y 25 de acetona	76
A1.	Gráfico de Fuoss-Kraus para HCl y LiCl en la mezcla con $x_{\rm w} \sim 0,05.~.~.~.$	86
A2.	Gráfico de Fuoss-Kraus para HCl y LiCl en la mezcla con $x_{\rm w} \sim 0, 1$	87
A3.	Gráfico de Fuoss-Kraus para HCl y LiCl en la mezcla con $x_{\rm w} \sim 0,15.~.~.~.$	88
A4.	Gráfico de Fuoss-Kraus para HCl y LiCl en la mezcla con $x_{\rm w} \sim 0.25.~\ldots~\ldots$	89
A5.	Gráfico de Fuoss-Kraus para HCl y LiCl en la mezcla con $x_{\rm w} \sim 0,35.~.~.~.$	90
A6.	Gráfico de Fuoss-Kraus para HCl y LiCl en la mezcla con $x_{\rm w} \sim 0.5$	91

ÍNDICE DE TABLAS

2.1.	Parámetros para el término $V_{\rm H_3O^+}^{intra}$, que contribuye a los elementos diagonales de la matriz del Hamiltoniano MSEVB.	18
2.2.	Parámetros para el término $V_{H_2O}^{intra,k}$, que contribuye a los elementos diagonales de la matriz del Hamiltoniano MSEVB.	19
2.3.	Parámetros para el término $V_{\text{COMe}_2}^{intra,k}$, que contribuye a los elementos diagonales de la matriz del Hamiltoniano MSEVB.	19
2.4.	Parámetros para el término $V^{rep}(R_{OO_k})$, que contribuye al potencial intermole- cular hidronio-agua y está incluido en los elementos diagonales de la matriz del	2.0
2.5.	Hamiltoniano MSEVB Parámetros de Lennard-Jones y cargas puntuales para H_3O^+ , H_2O y COMe ₂ , para el cálculo de interacciones intermoleculares, incluidas en los elementos	20
2.6.	diagonales del Hamiltoniano MSEVB	20 21
3.1.	Conductividades molares a dilución infinita de HCl y LiCl para mezclas de	9.4
3.2.	Constantes de asociación iónica para HCl y LiCl en mezclas de distintas compo- siciones con sus errores	$\frac{34}{37}$
3.3.	Constantes de asociación iónica y de formación de tripletes iónicos para HCl en mezclas ricas en acetona.	37
A1.	Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.05$.	86
A2.	Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0, 1. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	87
A3.	Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.15$.	88
A4.	Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.25$.	89
A5.	Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.35$.	90
A6.	Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.5$	91
A7.	Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_m \sim 0.6$.	92
A8.	Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $r_m \sim 0.7$	02
A9.	Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.8$	92 93

A10. Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla	J	
agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.87$. 93	;

1. INTRODUCCIÓN

But I don't have to know an answer. I don't feel frightened by not knowing things, by being lost in the mysterious universe without having any purpose which is the way it really is, as far as I can tell. It doesn't frighten me. -Richard Feynman

En este trabajo de tesis analizaremos las propiedades estructurales y dinámicas del protón en mezclas agua - acetona en dos tipos de ambientes: por un lado, fases condensadas macroscópicas; por otro, agregados mesoscópicos que contienen aproximadamente 100 moléculas. Para poder comprender las características de estos sistemas, será importante describir los aspectos más sobresalientes de la solvatación del protón en agua pura; éste será el tema de la primera sección de este capítulo. A continuación, repasaremos algunos resultados relevantes de estudios experimentales y teóricos acerca de protón en mezclas agua - cosolvente. Por último, hablaremos acerca de protones en agregados acuosos. Comienza la aventura...

1.1. El Comportamiento del Protón Acuoso

El transporte de protones juega un rol fundamental en muchas reacciones químicas en solución, incluyendo procesos tan importantes como la química ácido-base, catálisis enzimática [1], transferencia y conservación de energía en biomoléculas [2, 3] y en materiales [4, 5, 6], entre otras múltiples aplicaciones. A pesar de su aparente simplicidad, el transporte protónico en solución es un fenómeno muy complejo, que aún no ha sido develado en su totalidad. El protón acuoso posee propiedades muy diferentes a las de otros electrolitos simples. Por ejemplo, exhibe una movilidad inusualmente alta: su conductividad eléctrica a dilución infinita es entre 5 y 10 veces mayor que la de otros cationes simples pequeños, como Li⁺, mientras que su difusión es 4 veces mayor que la autodifusión del agua.

En 1806, von Grotthuss [7] propuso un mecanismo en el cual el protón puede ser descripto como un "defecto topológico" que difunde a través de la red tridimensional de puentes hidrógeno del agua. Así, el protón acuoso dista de ser el clásico hidronio, $[H_3O]^+$, que se enseña en los cursos de fisicoquímica, para pasar a ser descripto en términos de una carga "deslocalizada" entre múltiples moléculas de agua. Aún así, normalmente, es posible identificar una molécula de agua que se encuentra más próxima al "defecto", y que por ende, exhibe un mayor "carácter de hidronio". La identidad de esta molécula cambia a lo largo del tiempo, a medida que el "defecto" difunde, "saltando" de una a otra molécula, mediante el intercambio de uniones hidrógeno por uniones químicas. De esta manera, la carga se transporta a lo largo de distancias de varios diámetros moleculares, prácticamente sin alterar las posiciones de los centros de masas de las moléculas involucradas. En la figura 1.1 mostramos un esquema que ilustra este singular mecanismo.



Fig. 1.1: Esquema que ilustra el mecanismo de transferencia de carga de Grotthuss.

Muchos estudios teóricos han contribuido a la descripción de la estructura del protón acuoso, mediante diferentes técnicas de simulación computacional [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. De acuerdo con estos trabajos, el protón adopta un continuo de estructuras entre dos casos límites: el dímero resonante Zundel [17] $[H(H_2O)_2]^+$ (panel (a) de la figura 1.2), y el tetrámero Eigen [18] $[H_3O (H_2O)_3]^+$ (panel (b) de la figura 1.2). Este último complejo consiste de un hidronio central fuertemente solvatado por tres moléculas de agua aceptoras de puente hidrógeno. Otro rasgo característico del complejo Eigen es que la presencia de una carga neta positiva impide que el hidronio central actúe como aceptor de uniones hidrógeno.

La interconversión Zundel-Eigen ha sido predicha a través de simulaciones *ab initio* empleando la formulación de integrales de camino [19] y posteriormente verificada en experimentos de espectroscopía vibracional resuelta en el tiempo [20, 21]. La energía de interconversión en medio acuoso ha sido obtenida en base a datos experimentales [22], así como también a través de simulaciones de dinámica molecular [10, 11]. Los resultados indican que a temperatura ambiente, el complejo Eigen es aproximadamente 1-2 kcal más estable que el dímero Zundel.

El mecanismo de transferencia protónica en solución acuosa también ha sido extensamente estudiado. Entre los diferentes caminos posibles, el que ha recibido mayor consenso describe al proceso de transferencia como un pasaje de una estructura de tipo Eigen a otra del mismo tipo. El estado de transición corresponde a un complejo Zundel, e involucra a las dos moléculas de agua que constituyen los hidronios centrales en los estados inicial y final. Este mecanismo se conoce por el acrónimo EzE (Eigen-Zundel-Eigen), y hay evidencias experimentales y teóricas



Fig. 1.2: Esquema de estructuras límites adoptadas por el protón en solución acuosa: (a) Zundel, (b) Eigen.

que lo soportan [23, 24].

La transferencia protónica en agua ocurre en la escala temporal del picosegundo, y coincide con la correspondiente a la formación y ruptura de uniones hidrógeno [25, 26]. Sin embargo, la interconversión Zundel-Eigen ocurre en tiempos sensiblemente más cortos, del orden de 100 fs [20, 21]. Esto sugiere que la transferencia ocurriría en una serie de etapas, y que la interconversión entre las diferentes estructuras de solvatación del protón no sería el paso limitante. De hecho, actualmente hay suficiente consenso en que el paso controlante del mecanismo involucra rupturas y formaciones de uniones hidrógeno en la segunda capa de solvatación de la carga en exceso [27, 28].

Un estudio reciente, llevado a cabo por Markovitch y colaboradores, ha propuesto una descripción más detallada en la que se puede apreciar claramente cómo la topología controla el mecanismo de transferencia [24]. El proceso comienza con la selección de la molécula de agua aceptora de protón. En esta primera etapa, el complejo Eigen reactante se distorsiona: una de las tres uniones hidrógeno del hidronio central se hace más corta. De esta manera, una de las tres moléculas de agua en su primera esfera queda en una posición preferencial para la transferencia respecto de las otras dos. Sin embargo, la identidad de esta molécula especial cambia rápidamente entre las tres moléculas de agua debido a fluctuaciones térmicas, por lo que se requiere de un proceso adicional para que la transferencia avance. Este segundo proceso involucra la ruptura de una unión hidrógeno de tipo aceptora entre la molécula de agua singular y otra molécula de agua localizada en la segunda capa de solvatación de la carga en exceso. Si esta ruptura no tuviera lugar y el protón se transfiriera, el nuevo complejo Eigen contendría un hidronio central aceptor de puente hidrógeno, y esta configuración, como hemos mencionado, está energéticamente desfavorecida. Una vez que la coordinación es la adecuada, se pasa a la segunda etapa. Esta instancia comprende múltiples resonancias, durante las cuales la estructura del protón alterna entre la de un complejo activado de tipo Zundel, y dos de tipo Eigen distorsionadas. Finalmente, si la transferencia es exitosa, el hidronio original se convierte en aceptor de puente hidrógeno de una molécula de agua, y esta coordinación impide nuevos recruzamientos sobre el estado de transición.

1.2. ¿Qué Ocurre en Mezclas Agua - Solvente Orgánico?

Muchos estudios han puesto el foco en la transferencia protónica en soluciones mezcla agua - solventes orgánicos, debido a que se trata de sistemas que son manejables en el laboratorio, y que pueden brindar información adicional acerca de la solvatación del protón. El agregado de cosolventes produce cambios estructurales importantes en el entorno de la carga en exceso, alterando la red de puentes hidrógeno del agua, y por lo tanto, dará lugar a modificaciones apreciables en las propiedades estructurales y dinámicas del protón respecto de las que exhibía en agua pura.

A grandes rasgos, las alteraciones que produce la presencia del cosolvente en la solvatación protónica pueden ser clasificadas según su capacidad de formar uniones hidrógeno y su interacción con el agua. Dentro de los solventes que forman soluciones homogéneas con el agua, podemos distinguir a los próticos de los apróticos. Los primeros pueden actuar como aceptores y como donores de puentes de hidrógeno simultáneamente, de manera que tienen la capacidad, en principio, de participar de mecanismos de tipo Grotthuss. Los solventes apróticos, en cambio, sólo pueden actuar como aceptores de puente hidrógeno. El efecto de este tipo de solventes parece ser puramente geométrico, al actuar "inhibiendo" las translocaciones. En esta tesis analizaremos el sistema agua - acetona, representativo de este grupo. Por último, resta considerar las mezclas agua - solventes no polares, que son heterogéneas a nivel macroscópico, y poseen dominios interfaciales que alteran sensiblemente las propiedades de solvatación del protón. Veremos que las características del protón en este tipo de sistemas están estrechamente relacionadas con las que posee en agregados de dimensiones nanométricas, lo que constituye nuestro segundo sistema de análisis.

En las próximas secciones presentaremos algunos resultados relevantes para cada uno de los tipos de mezcla. Estos resultados son fruto de análisis basados principalmente en dos técnicas: por un lado, la medición directa de conductividad eléctrica, y por otro, simulaciones de dinámica molecular. En nuestro trabajo hemos utilizado estas mismas técnicas, y las desarrollaremos en el Capítulo 2.

1.2.1. Solventes Polares Próticos

Goffredi y Shedlovsky han estudiado la conductividad de soluciones diluidas de HCl y NaCl en función de la composición en mezclas agua - 1-propanol [29, 30]. Los autores encontraron que para soluciones caracterizadas por fracciones molares de agua mayores a $x_{\rm w} \sim 0.45$, la conductividad de protón se vuelve gradualmente mayor a la de Na⁺. En mezclas con menor contenido acuoso, la conductividad del protón es similar a la de Na⁺, lo que indica que el mecanismo principal de la movilidad iónica es la difusión fickiana. Sin embargo, en las mezclas muy ricas en alcohol, la conductividad del protón vuelve a superar a la del catión Na⁺ en forma significativa. Estas mezclas también han sido estudiadas por Conway y colaboradores, en un análisis extensivo de conductividad de HCl en mezclas agua - solventes orgánicos [31]. Los autores muestran que la tendencia no monótona en la conductividad del ácido, también se observa en mezclas agua-etanol y agua-metanol, y que el efecto se vuelve más pronunciado cuanto menor es el tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol.

La solvatación y la dinámica del protón en mezclas agua-metanol han sido estudiadas además a través de simulaciones de dinámica molecular, empleando dos metodologías: por un lado, Petersen *et al* [32] han utilizado un modelo basado en un formalismo de enlaces de valencia, MSEVB [11], que es en esencia el mismo que utilizamos en las simulaciones que forman parte de esta tesis (ver sección 2.1.3). Por otra parte, Morrone y colaboradores llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular *ab initio* [33]. Todos estos trabajos proveen información suficiente como para concluir que, a medida que se incrementa el contenido de alcohol en soluciones ricas en agua, el mecanismo de Grotthuss se desactiva gradualmente. Por otro lado, existe una concentración umbral de alcohol por encima de la cual la contribución de un mecanismo de tipo Grotthuss vuelve a cobrar relevancia. En efecto, las simulaciones indican que este mecanismo podría ocurrir mediado por moléculas de alcohol, de acuerdo con la siguiente secuencia de procesos:

$$H_3O^+ + MeOH + H_2O \rightarrow H_2O + MeOH_2^+ + H_2O \rightarrow H_2O + MeOH + H_3O^+$$

1.2.2. Solventes Polares Apróticos

Gileadi y colaboradores [34, 35] estudiaron la conductividad de HClO_4 y LiClO_4 en mezclas agua - acetonitrilo y agua - tetrahidrofurano, y extrapolaron los resultados a dilución infinita. Encontraron que la conductividad de protón es prácticamente igual a la del catión Li^+ en soluciones ricas en solvente aprótico hasta una fracción molar de agua $x_w \sim 0,25$; esto sugiere que, en ese intervalo de composiciones, el transporte protónico puede ser descripto a partir de consideraciones fickianas. A contenidos acuosos mayores, la conductividad del ácido supera a la de la sal, y la brecha entre ambas aumenta con la fracción molar de agua. Estos resultados son independientes de la naturaleza del solvente elegido. Los autores sugieren como posible interpretación, que la presencia del solvente aprótico altera la estructura local de la red de puentes hidrógeno en las cercanías de la carga en exceso, "bloqueando" así la transferencia a través de un mecanismo de tipo Grotthuss. Lo mismo se observa en estudios de conductividad de ácido en mezclas sulfolano - agua [36] y etilencarbonato - agua [37].

Hasta el momento de comenzar con esta tesis, no existían análisis microscópicos que brindaran detalles acerca de la solvatación del protón y su mecanismo de transferencia en mezclas de este tipo. Elegimos entonces estudiar soluciones agua - acetona, como modelo de estas mezclas, ya que la acetona cumple con tres propiedades relevantes para el análisis: (i) es una molécula polar, miscible en agua en todas las proporciones, (ii) es un solvente aprótico, y (iii) la constante de acidez del acetonio es mucho mayor que la del hidronio $(pKa([(CH_3)_2COH]^+) \sim -7,2))$ versus pKa($[H_3O]^+$) ~ -1,7). De esta manera, la presencia del acetonio puede ser despreciada frente a la del hidronio, en un amplio rango de composiciones. Para estudiar este sistema, utilizamos técnicas de conductividad eléctrica y de dinámica molecular. La combinación de estas herramientas nos permitió obtener una descripción detallada de la solvatación protónica en estas mezclas en función de la composición, verificar la calidad de nuestras predicciones basadas en la simulación a través de las mediciones experimentales directas y proponer una interpretación microscópica de los fenómenos que ocurren. Presentaremos estos resultados en el Capítulo 3.

1.2.3. Solventes No Polares

Para concluir, presentaremos algunos resultados del análisis de la solvatación protónica en sistemas heterogéneos. Petersen y colaboradores [38] analizaron la estructura adoptada por un protón en exceso en agua en contacto con aire por medio de simulaciones computacionales, mientras que el grupo de Jungwirth ha realizado estudios teóricos [39, 40, 41] y experimentales [42] del mismo sistema. Todos estos trabajos muestran que el protón se ubica preferentemente en la superficie en contacto con el aire. Los autores justifican este fenómeno, en parte, por la minimización en la ruptura de la red de uniones hidrógeno producida por el "defecto"; y por otra parte, por el carácter "anfifílico" intrínseco del protón acuoso. El "hidronio" posee una geometría nuclear de tipo piramidal, por lo que su entorno de solvatación es fuertemente anisotrópico: las tres moléculas aceptoras se ubican en el triángulo que forma la base de la pirámide, mientras que no hay coordinación en la región donde se acumula densidad de carga negativa. Así, la región del espacio donde se ubican las tres moléculas de agua aceptoras es la "región hidrofílica" del hidronio, mientras que el extremo donde se ubica el "par libre" del átomo de oxígeno es la "región hidrofóbica". Un estudio de mezclas agua - CCl4 [43], ha mostrado resultados análogos a los obtenidos para interfases agua - aire.

1.3. Protón en Agregados de Dimensiones Nanoscópicas

Los agregados acuosos protonados están presentes en la alta atmósfera, y son relevantes en la química atmosférica [44]. Muchos trabajos han analizado agregados de tipo $[H(H_2O)_n]^+$ con $n \leq 30$, tanto desde el punto de vista experimental [45] como desde el punto de vista teórico [46, 47, 48]. Sin embargo, el grupo de agregados acuosos con dimensiones entre 50-100 Å, intermedios entre sistemas macroscópicos y agregados de unas pocas moléculas, no ha sido estudiado con tanta profundidad [49]. Iyengar y colaboradores [50] analizaron agregados con n= 41 y 51 y encontraron que el protón tiende a localizarse en la superficie del agregado, al igual que lo reportado por Galvagno *et al* [51] para el caso n = 125. En este sentido, las características de la solvatación protónica en interfases agua - medio hidrofóbico se relacionan directamente con lo que ocurre en agregados acuosos protonados: nuevamente, el comportamiento del protón estaría regido por su carácter anfifílico.

La mayoría de las características singulares que presenta la solvatación en agregados mesoscópicos, puede explicarse teniendo en cuenta que una fracción importante de los componentes se encuentra en contacto con la interfase libre; sin embargo, en este rango de tamaño, también entran en juego variables colectivas en la determinación de la estructura y la reactividad. Por ejemplo, algunos agregados mezclas de agua - acetonitrilo y agua - acetona muestran indicios de separación de fases, a pesar de que las mezclas macroscópicas son homogéneas en todas las proporciones [52, 53, 54]. El análisis de agregados mesoscópicos protonados también resulta interesante. Varios trabajos concluyen que a partir de un pequeño número de moléculas de agua, la carga en exceso se solvata preferentemente por estas moléculas, en lugar de las de solvente orgánico. Esta observación ha sido confirmada en agregados protonados agua - acetonitrilo [55], agua - éter [56] y agua - acetona [57, 58, 59, 60]; en aparente desacuerdo con las afinidades protónicas en fase gaseosa de estas moléculas orgánicas, que son mayores que la que corresponde al agua. Esto indica que aún en agregados pequeños, de alrededor de 10 moléculas, la solvatación juega un rol importante en las características de la localización espacial del protón.

En el Capítulo 4 de esta tesis, analizaremos el comportamiento del protón en agregados agua-acetona de dimensiones mesoscópicas, tanto en lo referido a su solvatación como a su dinámica. Por último, en el Capítulo 5 presentaremos un resumen de nuestros resultados y las conclusiones. 1. Introducción

2. TEORÍA, MÉTODOS Y MODELOS

Part of the inhumanity of the computer is that, once it is competently programmed and working smoothly, it is completely honest. –Isaac Asimov

A computer does not smell... If a book is new, it smells great. If a book is old, it smells even better... And it stays with you forever. But the computer doesn't do that for you. I'm sorry. –Ray Bradbury

En este capítulo describiremos brevemente algunos fundamentos teóricos y detalles experimentales de las metodologías que hemos utilizado para la obtención e interpretación de resultados. Comenzaremos con las simulaciones computacionales, en la sección 2.1, mientras que en la sección 2.2 nos abocaremos a los experimentos de conductividad eléctrica.

2.1. Simulaciones Computacionales

Las técnicas de simulación computacional permiten relacionar las variables microscópicas de un sistema, como las masas de los átomos, sus interacciones y las geometrías moleculares, con propiedades macroscópicas, como coeficientes de transporte o energía libre, entre otras. En ocasiones, los experimentos directos no pueden ser llevados a cabo en las condiciones de temperatura, presión o composición del sistema en la situación que se desea estudiar, y la simulación es una técnica valiosa que permite obtener predicciones para los observables macroscópicos de interés. Más aún, las simulaciones pueden ser utilizadas como una metodología complementaria al experimento, ya que brindan detalles microscópicos del sistema en estudio, que muchas veces no son accesibles a través de técnicas experimentales. Es con este espíritu que utilizamos simulaciones en este trabajo, para proponer una explicación a escala molecular del fenómeno macroscópico que observamos en los experimentos.

2.1.1. Fundamentos: Mecánica Estadística y Dinámica Molecular Clásica

La mecánica estadística provee las herramientas teóricas para obtener propiedades macroscópicas de un sistema a partir del conocimiento de la evolución de las variables microscópicas que lo caracterizan. Desde el punto de vista de la mecánica clásica, el estado de un sistema de N átomos, queda determinado por las 6N componentes que resultan de conocer la posición \mathbf{r}_i y el momento lineal \mathbf{p}_i asociado a cada uno de ellos. Estas coordenadas definen un punto $\Gamma = (\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, ..., \mathbf{p}_N)$ en el espacio de las fases. El valor instantáneo de un observable macroscópico \mathcal{O} queda determinado por Γ , y como el sistema evoluciona en el tiempo, Γ y $\mathcal{O}(\Gamma)$ también lo harán. Nuestro objetivo es calcular el valor de distintos observables macroscópicos a través del conocimiento de $\Gamma(t)$. Para ello, asumiremos dos premisas: (i) el sistema visita todos los puntos del espacio de las fases, una vez que transcurre un tiempo suficiente; (ii) el valor que se obtiene al realizar una medición experimental de un observable corresponde a su valor medio. En consecuencia, vale la siguiente expresión:

$$\mathcal{O}_{\text{obs}} = \langle \mathcal{O}(\Gamma(t)) \rangle_t = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \mathcal{O}(\Gamma(t')) dt'$$
(2.1)

En la práctica, la evaluación de valores medios implica conocer la evolución temporal del sistema. En la técnica de dinámica molecular clásica, consideramos al tiempo como una variable discreta, y resolvemos las ecuaciones de movimiento de Newton en forma iterativa, calculando las fuerzas \mathbf{f}_i a partir de la energía potencial $V(\mathbf{r}_i)$ del sistema:

$$m_i \,\ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V = \mathbf{f}_i \tag{2.2}$$

Así, la simulación se realiza para un número finito k de "pasos de simulación", separados por un intervalo $\delta t = t \ k^{-1}$; donde t es el tiempo total de simulación. Este tiempo debe ser mucho mayor al que caracteriza al proceso más lento del sistema en estudio, mientras que δt es la "ventana temporal", que debe ser menor que el tiempo característico del proceso más rápido.

La energía potencial que utilizamos para el cálculo de las fuerzas según la ecuación 2.2, es la que se obtiene al resolver el Hamiltoniano electrónico, mediante la aplicación de la aproximación de Born-Oppenheimer. En la técnica de dinámica molecular clásica se introduce una aproximación adicional: el problema electrónico no se resuelve explícitamente, sino que se utilizan potenciales moleculares parametrizados para reproducir la superficie de energía potencial electrónica, previamente obtenida por medio de cálculos cuánticos. En estas condiciones, el potencial depende exclusivamente de las coordenadas nucleares de los átomos, que modelamos como partículas puntuales con masa y carga determinadas. La gran ventaja de esta aproximación es que el tiempo de cómputo se reduce considerablemente respecto del que requeriría resolver la ecuación de autovalores electrónica. A su vez, esto permite simular sistemas con varios miles de grados de libertad por tiempos más largos (ns- μ s), y lograr mejores muestreos del espacio de las fases. La desventaja más importante de esta metodología es que no permite estudiar procesos que involucren redistribución y transferencia de carga, ni fenómenos de naturaleza inherentemente cuántica.

Normalmente, se describe la energía potencial como una suma de términos que dependen de

las coordenadas de los átomos individuales, de pares, de tripletes, y superiores:

$$V(\mathbf{r}_i) = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \cdots$$
(2.3)

La notación $\sum_i \sum_{j>i}$ indica que la suma es sobre los pares (i, j) de manera tal que cada par sea contabilizado una sola vez. El término $v_1(\mathbf{r}_i)$ representa el efecto de un campo externo sobre el sistema, mientras que los términos restantes representan la interacción entre partículas. Entre éstos, el más importante es $v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, que también puede describirse como $v_2(r_{ij})$ pues depende solamente de la distancia entre los átomos $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. El potencial que involucra tripletes, $v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ es significativo para los líquidos; sin embargo, no suele ser incluido, debido a que puede ser parcialmente considerado definiendo un potencial de pares "efectivo", con muy buenos resultados [61]. Las contribuciones de potenciales de cuatro cuerpos o superiores son muy pequeñas frente a las otras, y pueden ser despreciadas. En consecuencia, la expresión para el potencial se reduce a:

$$V(\mathbf{r}_{i}) = \sum_{i} v_{1}(\mathbf{r}_{i}) + \sum_{i} \sum_{j>i} v_{2}^{eff}(r_{ij})$$
(2.4)

Los potenciales moleculares pueden expresarse como la suma de contribuciones intramoleculares e intermoleculares. Las primeras constan de términos que modelan estiramientos, flexiones y torsiones, en el caso de moléculas flexibles. Los términos intermoleculares típicamente se modelan como sumas de potenciales de Lennard-Jones sitio - sitio y de potenciales coulómbicos. En la sección 2.1.4 daremos un detalle de los potenciales que empleamos en nuestras simulaciones, con sus parámetros.

Existen diversos algoritmos que permiten llevar a cabo la integración de la ecuación 2.2. En este trabajo hemos utilizado el algoritmo de "Verlet de velocidades" [62], debido a sus múltiples ventajas: es simple de programar, permite la reversibilidad temporal y conserva el momento lineal y la energía razonablemente a lo largo de trayectorias largas. En cada paso de simulación, es necesario almacenar 9N datos: posición, velocidad y aceleración para cada átomo. De acuerdo con este algoritmo, se calculan, en primera instancia, las nuevas posiciones en $t + \delta t$ según la ecuación:

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \ \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{1}{2} \ \delta t^2 \ \ddot{\mathbf{r}}(t)$$
(2.5)

A continuación, se calculan las velocidades para un tiempo intermedio $t + \frac{1}{2}\delta t$:

$$\dot{\mathbf{r}}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{1}{2} \ \delta t \ \ddot{\mathbf{r}}(t)$$
(2.6)

El siguiente paso consiste en el cálculo de fuerzas y aceleraciones a tiempo $t + \delta t$ mediante la ecuación 2.2, y por último, se completa el cálculo de la velocidad a través de la siguiente expresión:

$$\dot{\mathbf{r}}(t+\delta t) = \dot{\mathbf{r}}(t+\frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\ \delta t\ \ddot{\mathbf{r}}(t+\delta t)$$
(2.7)

Como nuestro sistema es conservativo, los estados que se obtienen de la resolución de las ecuaciones de Newton, están distribuidos de acuerdo a una función de distribución $f(NVE) = \delta(\mathbf{H}(\mathbf{r_i}, \mathbf{p_i}) - E)$; en otras palabras, el conjunto de estados corresponderá a un ensamble microcanónico, para el cual el número de partículas, el volumen y la energía permanecen constantes. Es posible utilizar algoritmos para regular la temperatura y/o la presión a lo largo de la simulación, y obtener así, estados distribuidos de acuerdo a funciones asociadas a otros ensambles. En la mayoría de los casos, todos los ensambles son equivalentes en el límite termodinámico, es decir, para sistemas de tamaño suficientemente grande [61].

2.1.2. Fundamentos: Simulación de Sistemas Macroscópicos

En este trabajo estudiaremos agregados mesoscópicos, de 50-150 moléculas, y soluciones macroscópicas agua-acetona. Llevar a cabo una simulación para sistemas con tamaños de hasta $\sim 10^4$ grados de libertad es factible en términos de capacidad de cómputo, por lo que los agregados pueden ser simulados directamente. En cambio, simular un sistema de $\sim 10^{23}$ grados de libertad es impracticable. Una posible solución a este problema, implica colocar un número "razonable" de moléculas en un volumen de dimensiones adecuadas para reproducir la densidad global del sistema en estudio. Este procedimiento, sin embargo, trae aparejado un nuevo problema: la proporción de moléculas en contacto con las paredes del recipiente es elevada, y esto introduce artefactos en la simulación. La solución más frecuente, y la que utilizamos en nuestras simulaciones para las mezclas bulk, es aplicar "Condiciones Periódicas de Borde" [61]. Esta metodología consiste en generar un sistema "infinito" a partir de replicar una celda unidad de tamaño finito. Así, a lo largo de la simulación, cuando una molécula atraviesa uno de los límites de la celda, su imagen periódica atraviesa el límite opuesto (ver figura 2.1), y la cantidad de partículas se conserva. En este trabajo utilizamos una celda unidad cúbica. Es importante destacar que esta aproximación impone un límite en el muestreo de propiedades cuya longitud característica supere el valor de la mitad de la longitud de la caja.

El cómputo de la energía potencial, y por ende de las fuerzas, requiere de diferentes estrategias. Para interacciones de corto alcance integrables, como las de Lennard-Jones, se utiliza la "Convención de Mínima Imagen", que consiste en calcular la interacción entre cada molécula y la imagen periódica más cercana de cada una de las N - 1 moléculas restantes. Para las interacciones de largo alcance, como las coulómbicas, típicamente se recurre a la técnica de "Sumas de Ewald" (ver Ref. [61] para más detalles).



Fig. 2.1: Esquema que ilustra la conservación del número de partículas bajo la aplicación de condiciones periódicas de borde en un sistema de dos dimensiones. Esta imagen fue adaptada de la figura 1.11 de la Ref. [61].

2.1.3. Método Empírico de Multiestados de Enlaces de Valencia

En la sección 2.1.1 mencionamos que el método de dinámica molecular no permite simular fenómenos reactivos, como la transferencia de carga, que es justamente el tema de estudio en este trabajo de tesis. Afortunadamente, existen metodologías que permiten simular la solvatación protónica en medio acuoso a través de simulaciones de dinámica molecular clásica con la inclusión de algunos elementos cuánticos. En esta sección, explicaremos en detalle en qué consiste esta metodología, que constituye la esencia del código que confeccionamos para nuestras simulaciones.

Introducción

La idea del método se originó en trabajos de Warshel, que le valieron, en parte, el premio Nobel de Química en 2013 [63, 64, 65]. En su trabajo pionero de 1980 [63], los autores desarrollaron un modelo para estudiar reacciones en solución, que interpreta la ruptura y formación de enlaces en base al concepto de resonancia entre compuestos iónicos y covalentes. Entre otros ejemplos, analizaron la transferencia protónica en medio acuoso, describiendo al protón a través de tres estados: $[H_3O_a]^+ \cdots O_bH_2$, $[H_2O_a-H-O_bH_2]^+$, $H_2O_a \cdots [O_bH_3]^+$ (O_a y O_b representan a los átomos de oxígeno de las moléculas donora y aceptora de la transferencia, respectivamente). En este modelo, el Hamiltoniano es una matriz de 3x3, las interacciones con el solvente se incluyen en los términos diagonales, y los términos no diagonales representan el acoplamiento entre los tres estados.

En 1996 Lobaugh y Voth [66] tomaron esta idea, y redujeron la dimensión del Hamiltoniano. Su descripción del protón considera dos estados, aquellos en los cuales la carga está localizada en la molécula *a* o en la *b*. Los términos no diagonales dan cuenta del acoplamiento entre estos dos estados; de esta forma, se incluye la posibilidad de tener un dímero de tipo Zundel. Este modelo, si bien satisfactorio para estudiar algunos aspectos, como la superficie de energía libre para la transferencia protónica, no permite describir adecuadamente las propiedades de transporte del protón en solución.

Dos años después, Vuilleumier y Borgis [8] y Schmitt y Voth [10] propusieron diferentes extensiones para este Hamiltoniano de enlaces de valencia, que permiten la inclusión ya no de dos, sino de múltiples estados. En estos modelos, la descripción de la deslocalización del protón mejoró sensiblemente, lo que ha posibilitado el estudio de sus propiedades estructurales y dinámicas en una gran variedad de sistemas, como fases condensadas [8, 10, 9, 67, 11, 12, 13, 14, 32], interfases agua - aire [38, 43], membranas porosas [68], nanocanales [69, 70], soluciones de ácido concentrado [71, 72], micelas inversas [73] y estados supercríticos [74], entre otros [75].

En este trabajo utilizamos el modelo desarrollado por el grupo de Voth, *Multistate Empirical Valence Bond* (Método Empírico de Multiestados de Enlaces de Valencia, MSEVB) [11], y lo adaptamos a nuestro sistema mediante la incorporación de la acetona como cosolvente al Hamiltoniano. Desde sus inicios, el modelo MSEVB ha evolucionado, y hay varias versiones disponibles [10, 11, 12, 13, 14]. En cada una de ellas, la descripción del transporte de protón ha ido mejorando en términos cuantitativos; sin embargo, todas arrojan resultados físicamente razonables a nivel cualitativo.

Descripción General del Método

En una simulación bajo el método MSEVB, los núcleos de coordenadas $\{\mathbf{r}\}$ siguen una dinámica regida por fuerzas que derivan de $\epsilon_0(\{\mathbf{r}\})$, el estado fundamental de un Hamiltoniano de enlaces de valencia representado por la siguiente ecuación:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{EVB}}(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{ij} |\phi_i\rangle h_{ij}(\{\mathbf{r}\})\langle\phi_j|$$
(2.8)

donde los kets $|\phi_i\rangle$ representan elementos de un conjunto de estados diabáticos, cada uno de los cuales corresponde a configuraciones donde la carga en exceso se encuentra localizada en una molécula de agua determinada. Notemos que los elementos de matriz h_{ij} dependen únicamente de las coordenadas nucleares.

Para obtener la evolución temporal del sistema seguimos los pasos detallados a continuación:

- 1) Seleccionamos el conjunto de moléculas de agua que darán origen a los distintos estados diabáticos $|\phi_i\rangle$ mediante un criterio basado en la topología de las uniones hidrógeno.
- 2) Construimos la matriz Hamiltoniana EVB, calculando los términos $h_{ij}({\mathbf{r}})$.
- 3) Diagonalizamos la matriz, y obtenemos, por un lado, los coeficientes c_i que dan cuenta de la contribución de cada estado diabático al estado fundamental $|\psi_0\rangle$ de \hat{H}_{EVB} ,

$$|\psi_0\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \tag{2.9}$$

y por otro, la superficie de energía potencial $\epsilon_0({\mathbf{r}})$ asociada a este estado, dada por:

$$\hat{\mathbf{H}}_{\mathrm{EVB}}|\psi_0\rangle = \epsilon_0(\{\mathbf{r}\})|\psi_0\rangle \tag{2.10}$$

$$\epsilon_0(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{ij} c_i c_j \ h_{ij}(\{\mathbf{r}\})$$
(2.11)

4) A partir la superficie de energía potencial obtenida en el paso anterior, y de acuerdo con el teorema de Hellman-Feynman [76], calculamos la dinámica del k-ésimo núcleo a través de la siguiente ecuación de Newton:

$$m_k \frac{\mathrm{d}^2 \mathbf{r}_k}{\mathrm{d}t^2} = -\langle \psi_0 | \nabla_{\mathbf{r}_k} \hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{EVB}} | \psi_0 \rangle = -\sum_{ij} c_i c_j \nabla_{\mathbf{r}_k} h_{ij}(\{\mathbf{r}\})$$
(2.12)

En los siguientes apartados profundizaremos en el análisis de los pasos 1) y 2) de este protocolo.

Selección de Estados EVB

No todas las moléculas de agua en el sistema pueden dar origen a un estado diabático, ya que esto llevaría a tiempos de cómputo muy grandes, sobre todo en las mezclas que son pobres en acetona. En cada nuevo paso de la dinámica, elegimos un conjunto de moléculas de agua con mayor carácter hidronio, y que contribuirán a la descripción del estado del protón a partir de su coeficiente en la expansión: c_i (ver ecuación 2.9). A continuación, resumimos el algoritmo que utilizamos para la selección de estos estados. En la figura 2.2, mostramos un esquema de diferentes conectividades para una misma configuración nuclear, con el fin de ejemplificar el procedimiento de selección.

- El primer estado diabático será aquel con mayor carácter de hidronio, lo llamaremos "pivot", y corresponde a la molécula cuyo átomo de oxígeno se encuentra más próximo a la carga en exceso. En la figura 2.2, el pivot es el estado |1>. La identidad del pivot se actualiza en cada paso de simulación.
- 2. Identificamos las n moléculas de agua cuyos átomos de oxígeno caen dentro de un radio de 2,3 Å respecto de los tres átomos de hidrógeno del pivot, y que conforman su primera esfera de solvatación. Estas moléculas, que son como máximo 3, también formarán parte de la base de estados diabáticos para la descripción del protón. Para ello, redefinimos la conectividad de manera tal que el hidronio sea la molécula en cuestión, y el resto, moléculas de agua, manteniendo la configuración nuclear fija. En la figura 2.2, estos nuevos estados son |2⟩, |3⟩ y |4⟩.
- 3. Repetimos el paso 2., tomando como punto de partida los últimos hidronios generados. Así,



Fig. 2.2: Esquema de los cuatro estados diabáticos necesarios para describir un complejo Eigen, $[H_3O(H_2O)_3]^+$, utilizando la metodología MSEVB. Los átomos dentro de las líneas punteadas corresponden al hidronio que caracteriza al estado. Esta figura fue adaptada de la figura 2 de la Ref. [77].

consideramos las moléculas de agua que conforman la segunda esfera de solvatación del pivot original. Se agregan así un máximo de 2n estados a la matriz EVB.

4. Realizamos el análisis de conectividad una tercera vez, para incorporar estados en donde la carga en exceso está localizada en una molécula de la tercer esfera de hidratación del pivot original. El número máximo de estados incorporados en esta última ronda es 4n.

Notemos que en el paso 2. del algoritmo, mencionamos un criterio de selección de estados basado en la distancia intermolecular. Este criterio corresponde al establecido en el modelo original [11], sin embargo, en nuestras corridas, hemos encontrado necesario relajar las restricciones, en pos de garantizar la conservación de la energía. Hablaremos más acerca de esto en las secciones 2.1.5 y 2.1.6.

Es importante aclarar que no incluimos estados diabáticos donde el protón estuviera localizado en los grupos carbonilo de las moléculas de acetona, debido a que el acetonio es mucho más ácido que el hidronio. Notemos que esta descripción no sería apropiada en mezclas con contenido acuoso muy bajo, $x_w < 0,1$. En este caso, habría que optimizar un modelo para las interacciones del acetonio con agua y acetona e incorporar estos nuevos términos a la energía potencial en el Hamiltoniano. En este trabajo pretendemos estudiar fenómenos que tienen lugar a x_w mayores, por lo que no necesitamos explorar este tipo de modificaciones al Hamiltoniano.

Hamiltoniano MSEVB

Una vez definidos los estados diabáticos, el siguiente paso consiste en calcular los elementos de la matriz Hamiltoniana, $h_{ij}({\mathbf{r}})$. La siguiente expresión muestra los términos incluidos en los elementos diagonales de la matriz EVB, h_{ii} :

$$h_{ii} = V_{\rm H_3O^+}^{intra} + \sum_{\alpha} \sum_{k=1}^{N_{\alpha}} V_{\alpha}^{intra,k} + \sum_{\alpha} \sum_{k=1}^{N_{\alpha}} V_{\rm H_3O^+,\alpha}^{inter,k} + \sum_{\alpha} \sum_{k=1}^{N_{\alpha}-1} \sum_{k'=k+1}^{N_{\alpha}} V_{\alpha}^{inter,kk'} + \sum_{k=1}^{N_{\rm H_2O}} \sum_{l=1}^{N_{\rm COMe_2}} V_{\rm H_2O,COMe_2}^{inter,kl}$$
(2.13)

Los términos $V_{\text{H}_3\text{O}^+}^{intra}$ y $V_{\alpha}^{intra,k}$ representan los potenciales intramoleculares del hidronio y de la k-ésima molécula de la especie $\alpha = \text{H}_2\text{O}, \text{COMe}_2$, con Me = CH₃. $V_{\text{H}_3\text{O}^+,\alpha}^{inter,k}$, $V_{\text{H}_2\text{O},\text{COMe}_2}^{inter,k}$ y $V_{\alpha}^{inter,kk'}$ son los potenciales intermoleculares hidronio-agua / hidronio-acetona, agua-acetona, y agua-agua / acetona-acetona, respectivamente.

Los elementos no diagonales de la matriz tienen la forma:

$$h_{ij} = (V_{const}^{ij} + V_{ex}^{ij})A(R_{OO}, q)$$
(2.14)

 $A(R_{OO}, q)$ es una función que garantiza que el acoplamiento se produzca sólo cuando la geometría es favorable [11]. R_{OO} es la distancia entre los átomos de oxígeno en el dímero $[H(H_2O)_2]^+$ formado por el acoplamiento entre los estados $|i\rangle$ y $|j\rangle$ y q es la coordenada asimétrica de estiramiento para el dímero:

$$q = \frac{R_{\rm OO}}{2} - R_{\rm OH} \tag{2.15}$$

donde $R_{\rm OH}$ representa la distancia entre el oxígeno del estado $|i\rangle$ y el protón en exceso.

La parametrización de los diferentes $h_{ij}({\mathbf{r}})$ es clave para obtener buenos resultados a través del método MSEVB, y en nuestro caso particular, esto involucra encontrar un modelo adecuado para las interacciones cruzadas agua-acetona. Normalmente, los potenciales están parametrizados para la sustancia pura bajo distintas condiciones termodinámicas, y son estrictamente válidos en el ámbito cubierto por la parametrización. Por esta razón, la implementación directa de un potencial para agua y otro para acetona en una mezcla de ambas, puede eventualmente producir resultados físicamente incorrectos. Perera y colaboradores [78] llevaron a cabo un estudio de diferentes combinaciones de modelos para simular la mezcla agua-acetona, y observaron que, salvo la dupla acetona WS [79] - agua SPC/E [80], todas las mezclas estudiadas exhibían separación de fases luego de unos pocos nanosegundos de simulación. Aún así, la validez de esta combinación de potenciales generó debate en la comunidad científica [81, 82, 83]. En consecuencia, nuestro primer paso fue encontrar una combinación adecuada de modelos aguaacetona que produjera mezclas homogéneas en todo el rango de composiciones y que pudiera ser implementada en un Hamiltoniano MSEVB. Encontramos que la dupla WS - TIP3P flexible [84], con interacciones cruzadas calculadas utilizando las reglas típicas de combinación de Lorentz-Berthelot [61], no muestra separación de fases para sistemas con un número total de moléculas cercano a 2000 durante varias decenas de nanosegundos de simulación. Más aún, la implementación de estos modelos en el marco del modelo MSEVB nos permitió obtener trayectorias estables, con características similares a las de simulaciones de protón en agua pura [11].

A continuación, detallaremos las formas funcionales y los parámetros de los términos que contribuyen a los diferentes $h_{ij}({\mathbf{r}})$.

2.1.4. Potenciales

El potencial intramolecular del hidronio consiste de una suma de los estiramientos OH modelados a través de funciones de tipo Morse y de contribuciones armónicas para los ángulos HOH. La tabla 2.1 muestra los valores de los parámetros involucrados.

$$V_{\rm H_3O^+}^{intra} = \sum_{j=1}^3 D_{\rm OH} \left[1 - e^{-a_{\rm OH}(R_{\rm OH}^j - R_{\rm OH}^0)} \right]^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 k_{\phi} (\phi_i - \phi_0)^2$$
(2.16)

$V_{ m H_3O^+}^{intra}$		
$D_{\rm OH}$	266,3 kcal mol $^{-1}$	
$a_{\rm OH}$	$1,285 \ { m \AA}^{-1}$	
$R_{ m OH}^0$	0,98 Å	
k_{ϕ}	$73,27 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$	
ϕ_0	116°	

Tab. 2.1: Parámetros para el término $V_{\rm H_3O^+}^{intra}$ (ecuación 2.16), que contribuye a los elementos diagonales de la matriz del Hamiltoniano MSEVB (ecuación 2.13).

El potencial intramolecular para el agua consta de tres términos armónicos, dos para los estiramientos OH y uno para el ángulo HOH. Los parámetros son los reportados por Dang y Pettitt [85], ver tabla 2.2.

$$V_{\rm H_2O}^{intra,k} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2} k_{\rm OH} (s_j - s_{\rm OH})^2 + \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2$$
(2.17)

Para la acetona utilizamos el modelo WS [79], que consiste de 4 sitios: C, O y dos grupos metilo. El potencial intramolecular está conformado por seis contribuciones armónicas: tres

	$V_{ m H_2O}^{intra,k}$
k _{OH}	1059,162 kcal mol ⁻¹ Å ⁻²
$s_{\rm OH}$	0,96 Å
$k_{ heta}$	$68,087 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$
θ_0	$104,5^{\circ}$

Tab. 2.2: Parámetros para el término $V_{\rm H_2O}^{intra,k}$ (ecuación 2.17), que contribuye a los elementos diagonales de la matriz del Hamiltoniano MSEVB (ecuación 2.13).

para los estiramientos, una para cada ángulo ψ^i (i = OCMe y MeCMe), y otra para el ángulo diedro impropio ω . En el modelo reportado, las longitudes de los enlaces se mantenían fijas; en nuestro trabajo, hemos modificado esta restricción para tener una acetona flexible, y ser coherentes con el potencial intramolecular empleado para el agua. En la tabla 2.3 presentamos los parámetros que utilizamos para el cálculo del término $V_{\text{COMe}_2}^{intra,k}$:

$$V_{\text{COMe}_{2}}^{intra,k} = \frac{1}{2} k_{\text{CO}} (s_{i} - s_{\text{CO}})^{2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2} k_{\text{CMe}} (s_{j} - s_{\text{CMe}})^{2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2} k_{\psi^{i}} (\psi - \psi_{0}^{i})^{2} + \frac{1}{2} k_{\omega} (\omega - \omega_{0})^{2}$$

$$(2.18)$$

	$V_{ m COMe_2}^{intra,k}$
$k_{ m CO}$	650 kcal mol $^{-1}$ Å $^{-2}$
$s_{ m CO}$	1,222 Å
$k_{\rm CMe}$	$650 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ Å}^{-2}$
$s_{ m CMe}$	1,507 Å
k_{ψ}^{OCMe}	$730 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$
ψ_0^{OCMe}	$121,44^{\circ}$
$k_{\psi}^{ m MeCMe}$	$670 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$
ψ_0^{MeCMe}	$117,12^{\circ}$
k_{ω}	$167,36 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$
ω_0	0,01°

Tab. 2.3: Parámetros para el término $V_{\text{COMe}_2}^{intra,k}$ (ecuación 2.18), que contribuye a los elementos diagonales de la matriz del Hamiltoniano MSEVB (ecuación 2.13).

Pasemos ahora a la descripción de los términos que modelan las interacciones intermoleculares. La interacción hidronio-agua posee un término de tipo Lennard-Jones entre los átomos de oxígeno de ambas especies, potenciales coulómbicos sitio-sitio y una contribución adicional repulsiva entre los oxígenos, de acuerdo con la siguiente expresión:
$$V_{\rm H_3O^+, H_2O}^{inter,k} = 4\epsilon_{\rm OO_k} \left[\left(\frac{\sigma_{\rm OO_k}}{R_{\rm OO_k}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\rm OO_k}}{R_{\rm OO_k}} \right)^6 \right] + c \sum_{m=1}^4 \sum_{n_k=1}^3 \frac{q_m^{\rm H_3O^+} q_{n_k}^{\rm H_2O}}{R_{mn_k}} + V^{rep} \left(R_{\rm OO_k} \right)$$
(2.19)

 \cos

$$V^{rep}(R_{\rm OO_k}) = B\left(1 - \tanh[b(R_{\rm OO_k} - d_{\rm OO}^0)]\right)$$
(2.20)

Los potenciales intermoleculares hidronio-acetona, agua-acetona, agua-agua y acetonaacetona consisten de contribuciones coulómbicas y de Lennard-Jones. En la tabla 2.4 figuran los parámetros correspondientes al término $V^{rep}(R_{OO_k})$ del Hamiltoniano, y en la tabla 2.5 los parámetros de Lennard-Jones y las cargas para hidronio, agua y acetona. Para obtener los parámetros de Lennard-Jones para los potenciales cruzados hidronio-agua, hidronio-acetona y agua-acetona, utilizamos las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot [61].

	$V^{rep}(R_{\rm OO_k})$
В	$2,591 \text{ kcal mol}^{-1}$
b	$3,50 \text{ Å}^{-1}$
$d_{\rm OO}^0$	$2{,}50~{\rm \AA}$

Tab. 2.4: Parámetros para el término $V^{rep}(R_{OO_k})$ (ecuación 2.20), que contribuye al potencial $V_{H_3O^+,H_2O}^{inter,k}$ (ecuación 2.19) y está incluido en los elementos diagonales de la matriz del Hamiltoniano MSEVB (ecuación 2.13).

α	i	$\epsilon^{\alpha}_i~(\rm kcal~mol^{-1}$	σ^{lpha}_i (Å)	$q_i^{\alpha} \ (e)$
<u>п</u> о+	0	0,155	3,164	-0,5
H_3O^+	Η	-	-	+0,5
ΠO	Ο	0,1522	$3,\!1506$	-0,834
$\Pi_2 O$	Η	-	-	+0,417
	Ο	$0,\!1338$	$3,\!10$	-0,565
COMe_2	С	0,0789	$3,\!36$	+0,565
	Me	0,2073	$3,\!748$	0

Tab. 2.5: Parámetros de Lennard-Jones y cargas puntuales para H_3O^+ , H_2O y COMe₂, para el cálculo de interacciones intermoleculares, incluidas en los elementos diagonales del Hamiltoniano MSEVB (ecuación 2.13).

Notemos que en la ecuación 2.19, hay un parámetro c cuyo valor es 0,76, que actúa "apantallando" las interacciones coulómbicas. Schmitt y colaboradores agregaron esta constante para lograr una buena correspondencia con las energías de formación y geometrías de pequeños *clusters* protonados, previamente obtenidas por cálculos cuánticos muy refinados [11]. Este factor fue eliminado del potencial en versiones posteriores del Hamiltoniano MSEVB [12, 13, 14].

Resta describir los potenciales que contribuyen a los términos no diagonales de la matriz Hamiltoniana, de acuerdo con la ecuación (2.14). El acoplamiento contiene un término constante V_{const}^{ij} , y otro de "intercambio", V_{ex}^{ij} , que representa la interacción electrostática entre los siete sitios que constituyen al dímero $[H(H_2O)_2]^+$ formado por los estados $|i\rangle \ge |j\rangle$, y el resto de las moléculas de solvente:

$$V_{ex}^{ij} = \sum_{m=1}^{7} \left(\sum_{k=1}^{N_{H_2O}-1} \sum_{n_k=1}^{3} \frac{q_{n_k}^{H_2O} q_m^{ex}}{R_{mn_k}} + \sum_{k=1}^{N_{COMe_2}} \sum_{n_k=1}^{4} \frac{q_{n_k}^{COMe_2} q_m^{ex}}{R_{mn_k}} \right)$$
(2.21)

Estas dos contribuciones aparecen multiplicadas por la función $A(R_{OO}, q)$ en la ecuación 2.14, que tiene la forma:

$$A(R_{\rm OO}, q) = \left(1 + P e^{-k(R_{\rm OO} - D_{\rm OO})^2}\right) \cdot \left(\frac{1}{2}(1 - \tanh[\beta(R_{\rm OO} - R_{\rm OO}^0)]) + 10e^{-\alpha(R_{\rm OO} - r_{\rm OO}^0)}\right) \cdot e^{-\gamma q^2}$$
(2.22)

Notemos que $A(R_{OO}, q)$ se hace más grande a medida que R_{OO} se achica y la coordenada asimétrica q tiende a 0, modulando así el acoplamiento en base a criterios geométricos razonables. En la tabla 2.6 resumimos los parámetros incluidos en el acoplamiento.

$h_{ij}({\mathbf{R}}), \text{ con } i \neq j$		
$\overline{V_{const}^{ij}}$	$-32,925 \text{ kcal mol}^{-1}$	
q_O^{ex}	$-0,10005 \ e$	
q_H^{ex}	$+0,04002 \ e$	
P	$0,\!27$	
k	$11,5 \text{ Å}^{-2}$	
$D_{\rm OO}$	$2{,}875~{\rm \AA}$	
β	$4,50 \text{ Å}^{-1}$	
$R_{\rm OO}^0$	$3,\!14~{ m \AA}$	
α	$15,0 \ { m \AA}^{-1}$	
$r_{\rm OO}^0$	$1,90 { m ~\AA}$	
γ	$1,85 ~{\rm \AA}^{-2}$	

Tab. 2.6: Parámetros para los términos V_{const}^{ij} , V_{ex}^{ij} (ecuación 2.21), y el factor $A(R_{OO}, q)$ (ecuación 2.22), que contribuyen a los elementos no diagonales de la matriz del Hamiltoniano MSEVB (ecuación 2.14).

Para finalizar, queremos mencionar que hemos intentado implementar la versión más moderna del método al momento de comenzar con este trabajo de tesis, MSEVB3 [13]. En nuestras pruebas observamos que, con los parámetros de este modelo, la interacción coulómbica entre el átomo de oxígeno de la molécula de acetona y el protón, superaba en magnitud al estiramiento OH del hidronio. Esto provocaba que el protón "colapsara" sobre la acetona, produciendo resultados físicamente incorrectos. Por esta razón, elegimos utilizar la versión MSEVB1 [11].

2.1.5. Mezclas Bulk

Sistema de Estudio

Estudiamos sistemas compuestos por un protón disuelto en 120-125 moléculas de un solvente binario agua-acetona, con las siguientes fracciones molares de agua, x_w : 0,1, 0,2, 0,25, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 y 1. Las moléculas fueron dispuestas en una caja cúbica de simulación, con longitudes entre 15 y 25 Å, ajustadas de manera tal de reproducir las densidades experimentales de las mezclas a temperatura ambiente [86].

Detalles de las Simulaciones

Llevamos a cabo simulaciones de dinámica molecular con la metodología MSEVB [11] (ver sección 2.1.3), siguiendo el protocolo que detallamos a continuación:

- 1. Generamos configuraciones iniciales, a partir de una distribución aleatoria de las moléculas de solvente en la caja, evitando superposiciones.
- 2. Termalizamos el sistema durante aproximadamente 100 ps, reasignando velocidades atómicas periódicamente de acuerdo con una distribución de Boltzmann a 298 K. De esta manera, obtuvimos trayectorias térmicamente estables.
- 3. Agregamos un protón en la cercanía de una molécula de agua elegida al azar, y continuamos con la termalización por 100 ps adicionales. Repetimos este procedimiento tres veces para cada composición.
- 4. Recolectamos estadística a lo largo de tres corridas microcanónicas estadísticamente independientes para cada composición, de 2 ns de duración, utilizando una ventana temporal de 0,5 fs.

Aplicamos condiciones periódicas de borde, utilizamos la convención de mínima imagen, y tratamos las interacciones coulómbicas a través de sumas de Ewald [61], asumiendo la presencia de un medio neutralizante uniforme de la carga en exceso (ver sección 2.1.2).

El número de estados involucrados en la construcción del Hamiltoniano MSEVB pasa típicamente de un máximo de 22 en agua pura, a tan sólo 4-6 en las mezclas con $x_{\rm w} \sim 0,1$. En ocasiones, la reducción abrupta en el número de estados luego de un episodio de transferencia, llevaba a saltos en la energía total del sistema. Para garantizar la conservación de la energía, relajamos el criterio de selección de estados (ver sección 2.1.3) de 2,3 Å, como proponen Schmitt et al [11], a 3 Å. De esta manera, obtuvimos trayectorias con energía constante dentro de un margen de error del 2-3 %.

2.1.6. Nanoagregados

Sistema de Estudio

Analizamos la solvatación protónica en agregados $[H(H_2O)_m((CH_3)_2CO)_n]^+$ con m = 50 y n = 0, 6, 25, 50 y 100. Fijamos el valor de m de manera tal de poder distinguir claramente estados "superficiales" de estados "bulk" para la solvatación protónica. Veremos que esta distinción juega un rol fundamental en el análisis de los resultados (ver Capítulo 4).

Detalles de las Simulaciones

Para las simulaciones de los agregados agua-acetona, seguimos los pasos que detallamos a continuación:

- 1. Generamos los agregados a partir de la distribución de las moléculas de agua y acetona al azar en regiones esféricas de radios $\sim 8 10$ Å, evitando superposiciones.
- 2. Llevamos los agregados al equilibrio, reasignando las velocidades atómicas con valores tomados aleatoriamente de distribuciones de Boltzmann, con una rampa de temperaturas de $T_{inicial}$ = 100 K a T_{final} = 200 K, durante un período de 5 ns, sustrayendo la velocidad del centro de masas y el momento angular total. A 200 K, los agregados no muestran evaporación apreciable, y presentan características dinámicas similares a las de fases líquidas.
- 3. Incorporamos el protón en exceso en regiones centrales de los agregados, y luego continuamos con la termalización por 10 ns adicionales, para tres configuraciones iniciales.
- 4. Recolectamos estadística durante las tres corridas microcanónicas independientes, de ~ 30 ns de duración.

El número típico de estados considerados en el Hamiltoniano EVB fue de $\sim 15 - 17$ en clusters de alto contenido acuoso y $\sim 4 - 5$ para el agregado [50:100]. Como los cambios en el número de estados considerados en la matriz Hamiltoniana producen saltos en la energía total y las trayectorias que generamos son relativamente largas, tomamos algunas medidas para garantizar la conservación de la energía, a saber:

- Utilizamos una ventana temporal más chica para la integración de las ecuaciones de Newton que en el caso *bulk*, de 0,25 fs.
- (II) Relajamos el criterio de conectividad a través de uniones hidrógeno a la hora de elegir los estados diabáticos, al igual que en el estudio de las fases condensadas macroscópicas (desarrollado en la sección 2.1.5).
- (III) Incluimos la posibilidad de uniones hidrógeno bifurcadas (figura 2.3) como sugieren Wu y colaboradores [13].

De esta manera logramos mantener la energía total con un 3-4 % de error a lo largo de nuestras trayectorias.



Fig. 2.3: Esquema de uniones hidrógeno bifurcadas.

2.2. Conductividad Eléctrica

Uno de los objetivos principales de este trabajo es conocer la dependencia de la contribución del mecanismo de Grotthuss a la movilidad protónica con la composición de las mezclas aguaacetona. Con este fin, llevamos a cabo mediciones de conductividad eléctrica de HCl y LiCl en mezclas de distintas composiciones. Al igual que el protón, Li⁺ es un catión pequeño, pero no participa de mecanismos de tipo Grotthuss. Si este singular mecanismo estuviera inhibido, la movilidad del protón sería muy similar a la de Li⁺; en este sentido, Li⁺ representa un buen estándar de comparación. Notemos que los electrolitos que consideramos tienen en común el anión cloruro, para poder comparar las conductividades de los cationes sin preocuparnos por sus contraiones.

Comenzaremos esta sección con un resumen de algunos modelos y ecuaciones útiles para la interpretación de los resultados experimentales. A continuación, brindaremos un detalle de las soluciones y el equipamiento empleados, así como del protocolo de trabajo y de algunas propiedades físicas de las mezclas de solventes, necesarias para los cálculos. Por último, desarrollaremos la metodología para el análisis de los datos que recolectamos.

2.2.1. Fundamentos: Transporte de Carga Eléctrica y Dependencia de la Conductividad Eléctrica con la Concentración

En este trabajo, nos concentraremos en estudiar el transporte de carga eléctrica, que está regido por la ley de Ohm:

$$\mathbf{J}_{\mathbf{q}} = -\kappa \ \nabla \phi = \kappa \ \mathbf{E} \tag{2.23}$$

donde $\mathbf{J}_{\mathbf{q}}$ es el flujo de carga eléctrica, $\nabla \phi$ es el gradiente de potencial y \mathbf{E} el campo eléctrico. La constante de proporcionalidad, κ , es la conductividad eléctrica de la sustancia portadora de carga. En soluciones de electrolitos, los portadores de carga son los iones positivos y negativos que difunden a través de la solución. Es esperable que κ resulte directamente proporcional a la concentración del electrolito. Es útil entonces definir la conductividad molar del electrolito como:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \tag{2.24}$$

A pesar de esta normalización, la conductividad molar de un electrolito también depende de la concentración considerada, debido principalmente a los efectos de relajación y electroforético [87], que describiremos brevemente. Un ion en solución se encuentra rodeado por muchos iones que en promedio, en el equilibrio, forman una distribución esférica de carga opuesta a su alrededor, denominada "atmósfera iónica". Al aplicar un campo eléctrico, el ion se desplaza del centro de la esfera, y sufre una fuerza restauradora en dirección opuesta, que subsiste hasta que la "atmósfera iónica" se acopla a la nueva posición del ion por relajación térmica. Este es el efecto de relajación. Por otra parte, la "atmósfera iónica" también se mueve en presencia del campo eléctrico, pero en dirección opuesta al ion central, incrementando la fricción y dando lugar al efecto electroforético. Estos efectos se intensifican con el aumento de la densidad en la "atmósfera iónica", y en consecuencia, la conductividad molar disminuye con el incremento de la concentración de electrolito.

Para electrolitos fuertes en soluciones diluidas, Onsager demostró que esta dependencia tiene la forma [87]:

$$\Lambda = \Lambda^0 - S \ c^{1/2} \tag{2.25}$$

donde S es un parámetro, llamado "pendiente de Onsager", que depende de la carga del electrolito, la temperatura y la viscosidad y constante dieléctrica del solvente.

Kohlrausch demostró que en soluciones muy diluidas, la conductividad puede ser entendida considerando las contribuciones de cada ion en forma independiente. Para un electrolito 1:1, la Ley de Kohlrausch puede ser representada mediante la siguiente ecuación:

$$\Lambda^0 = \lambda^0_+ + \lambda^0_- \tag{2.26}$$

donde aparecen las conductividades molares del electrolito Λ^0 , del catión λ^0_+ y del anión λ^0_- , a dilución infinita.

Existen varios modelos que describen la relación entre la conductividad molar y la concentración para soluciones en donde la ecuación 2.25 ya no es válida. Por ejemplo, el modelo de Fuoss-Hsia-Fernández Prini [88], que incluye términos superiores a la raíz de la concentración, y es válido para un rango de concentraciones mucho más extendido; incluso considera la posibilidad de formación de pares iónicos. Otro modelo, que es el que utilizaremos en este trabajo, es el de Fuoss-Kraus [89], que también tiene en cuenta la asociación iónica, y permite estimar la constante de equilibrio de este proceso, $K_{\rm a}$. La ecuación central de este modelo predice que:

$$\frac{T(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \left(\frac{c\gamma_{\pm}^2\Lambda}{T(z)}\right) \left(\frac{K_{\rm a}}{(\Lambda^0)^2}\right)$$
(2.27)

 \cos

$$T(z) = 1 - z[1 - z(1 - \cdots)^{-1/2}]^{-1/2} \approx 1 - z$$
(2.28)

у

$$z = \frac{S(\Lambda c)^{1/2}}{(\Lambda^0)^{3/2}} \tag{2.29}$$

 γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónica medio, que para soluciones de concentración hasta 10^{-3} M puede estimarse mediante la ecuación de Debye-Hückel:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A(\alpha c)^{1/2}}{1 + Bq(\alpha c)^{1/2}}$$
(2.30)

donde A y B son las constantes de Debye-Hückel, que dependen de la temperatura y de propiedades del solvente, como la densidad y la constante dieléctrica. q es la distancia de Bjerrum, que depende de la carga del electrolito, de la temperatura y de la constante dieléctrica del solvente. α es el grado de disociación, dado por la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 T(z)} \tag{2.31}$$

Para electrolitos que se asocian formando tripletes iónicos, utilizamos la siguiente ecuación de Fuoss-Kraus [89]:

$$\Lambda g(c)c^{1/2} = \frac{\Lambda^0}{K_{\rm a}^{1/2}} + \frac{\Lambda_{\rm t}^0 K_{\rm t}}{K_{\rm a}^{1/2}} \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^0}\right)c$$
(2.32)

donde K_t representa la constante de formación de tripletes iónicos, Λ_t^0 la conductividad a dilución infinita de estos iones complejos, y g(c),

$$g(c) = \frac{\gamma_{\pm}}{(1-z)(1-\Lambda(\Lambda^0)^{-1})^{1/2}}$$
(2.33)

2.2.2. Fundamentos: Ecuación de Nernst-Einstein

En la sección anterior dijimos que en una solución de electrolitos, los portadores de carga son los iones positivos y negativos que difunden a través de la solución. Por esta razón, en estos sistemas, el transporte de carga está íntimamente asociado con el transporte de masa, que está caracterizado por el coeficiente de difusión D de los portadores. La ecuación de Nernst-Einstein expresa la relación entre la conductividad molar a dilución infinita de un ion de carga ze y su coeficiente de difusión:

$$D^0 = \frac{k_{\rm B} T \lambda^0}{z^2 e F} \tag{2.34}$$

donde F y $k_{\rm B}$ son las constantes de Faraday y Boltzmann respectivamente, y e es la carga del electrón.

2.2.3. Fundamentos: Regla de Walden

Consideremos un modelo sencillo de continuo para un electrolito a dilución infinita: el ion es una esfera de radio r, velocidad v y carga ze, inmerso en un medio continuo de constante dieléctrica ϵ . El movimiento del ion es retardado por la fricción debida a la viscosidad del fluido η . De acuerdo con la ley de Stokes, esta fuerza está dada por la siguiente ecuación:

$$f_{roz} = 6\pi\eta r v \tag{2.35}$$

La fuerza eléctrica ejercida sobre el ion es $f_{el} = zeE$. Las dos fuerzas se contraponen, y del balance de ambas se obtiene la ecuación de Stokes para la velocidad límite:

$$v = \frac{zeE}{6\pi\eta r} \tag{2.36}$$

Si combinamos esta igualdad con la definición de la conductividad molar del ion,

$$\lambda = \frac{vzF}{E} \tag{2.37}$$

resulta:

$$\lambda = \frac{z^2 eF}{6\pi\eta r} \tag{2.38}$$

De la ecuación 2.38 se desprende la "Regla de Walden", que establece que el producto $\lambda_i \eta$ resulta constante. En la práctica, esta regla describe adecuadamente el transporte de iones de tamaño muy grande respecto del de las moléculas de solvente. Los iones pequeños están muy fuertemente solvatados, y su movimiento involucra cambios en la polarización de las moléculas de solvente, que dan lugar a términos adicionales de fricción: la fricción dieléctrica [87].

2.2.4. Soluciones

Preparamos soluciones de HCl y LiCl en mezclas agua-acetona de distintas composiciones, caracterizadas por las siguientes fracciones molares de agua: $x_{\rm w} = 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.35, 0.50, 0.6, 0.70, 0.8, 0.87, 1$. Para ello, utilizamos los siguientes reactivos:

- Acetona Merck p. a., pureza mayor a 99 %.
- LiCl anhidro Merck p. a.
- HCl conc. 37 % Anhedra.
- Agua milli-Q

Preparamos las soluciones de LiCl pesando las cantidades correspondientes de agua, acetona y LiCl, previamente secado en estufa de vacío durante 24 hs a 393 K. En soluciones de composición $x_w < 0.25$, fue necesario sonicar para lograr la disolución completa de la sal. Por otra parte, para la preparación de las soluciones de HCl, mezclamos masas conocidas de acetona y de una solución acuosa de HCl (0.482 ± 0.006) mol kg⁻¹, cuya concentración fue previamente determinada por duplicado, a través de titulaciones potenciométricas con Na₂CO₃ seco.

Cabe aclarar que no determinamos el contenido de agua en la acetona, ya que el error en la composición de las mezclas producido por la hidratación del solvente aprótico es muy pequeño en el rango de composiciones analizado, en comparación con las masas pesadas para la preparación de las mezclas.

2.2.5. Desarrollo Experimental

Determinamos la conductividad eléctrica para las distintas soluciones a partir de mediciones de la resistencia R, sustrayendo la contribución de la mezcla solvente en ausencia de electrolito R_{sv} , de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\kappa = k_{celda} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{sv}} \right) \tag{2.39}$$

donde k_{celda} es una constante relacionada con parámetros geométricos de la celda de conductividad. Para obtener esta constante, medimos la resistencia de soluciones de KCl de concentración conocida (y por lo tanto, de conductividad eléctrica específica κ conocida [90]) a 298 K. Obtuvimos $k_{celda} = (0,01003 \pm 0,00003) \text{ cm}^{-1}$.

Para la medición de resistencias utilizamos un puente LCR G^WINSTEK. Con este fin, aplicamos un potencial de corriente alterna de 500 mV a los electrodos a distintas frecuencias en el intervalo 200 - 7500 Hz y obtuvimos las componentes resistiva y capacitiva, considerando un circuito equivalente que consiste de una resistencia conectada en paralelo a un capacitor. En cada caso, graficamos la resistencia en función de la inversa de la frecuencia y obtuvimos el valor de resistencia a frecuencia infinita por extrapolación. Estos valores son los que utilizamos para el cálculo de κ a través de la ecuación 2.39.

Utilizamos una celda de conductividad de volumen 1L, con bulbo mezclador y electrodos de platino platinizados, con el fin de minimizar efectos de polarización (ver fotografía en la figura 2.4). El diseño de la celda está basado en el propuesto por Dagget y colaboradores [91], y fue utilizada con anterioridad en medidas de alta precisión [92].



Fig. 2.4: Fotografía de la celda empleada para las mediciones de conductividad eléctrica. En la esquina superior izquierda se muestra un detalle del bulbo mezclador y los electrodos.

Previo a cada medición, homogeneizamos por mezclado manual y termostatizamos la celda a $(298,15 \pm 0,04)$ K en un baño de aceite, empleando un termostato marca Techne. Medimos la temperatura a través de una resistencia de platino envainada en acero, con una precisión de $\pm 0,04$ K.

En cada caso, medimos R_{sv} , y a continuación, agregamos cantidades pesadas de una solución de HCl o LiCl en una mezcla agua-acetona de la misma composición que la presente en la celda. Para mezclas ricas en agua, $x_w > 0.5$, realizamos los agregados bajo atmósfera de N₂, con el fin de minimizar la carbonatación al abrir la celda. En mezclas ricas en acetona, hicimos los agregados sin burbujeo de N₂, ya que esto favorecería la evaporación de una fracción muy rica en acetona, y podría provocar cambios en la composición de la mezcla. Los sucesivos agregados nos permitieron explorar la conductividad molar del electrolito en función de su concentración, en el intervalo (1 x 10⁻⁵ - 7 x 10⁻³) M.

2.2.6. Modelo para el Análisis de Datos

Uno de los observables físicos de interés en un experimento de conductividad eléctrica, es la conductividad molar a dilución infinita en el electrolito, Λ^0 ; el otro, la constante de equilibrio del proceso de asociación iónica, K_a . En esta sección, estudiaremos la metodología de análisis que utilizamos para obtener estos dos parámetros a partir de la dependencia de la conductividad molar con la concentración de electrolito, según el modelo de Fuoss-Kraus (ver sección 2.2.1).

Para calcular Λ^0 y K_a resolvimos la ecuación 2.27 mediante un procedimiento autoconsistente:

- 1. Proponemos un valor inicial de prueba para Λ^0 .
- 2. Con este valor, calculamos T(z) a través de la ecuación 2.28, para los diferentes pares (c, Λ) .
- 3. Graficamos $T(z)\Lambda^{-1}$ versus $c\gamma_{\pm}^2\Lambda[T(z)]^{-1}$ a distintos valores de c, y ajustamos la distribución de los datos a través de una regresión lineal (ecuación 2.27). De la ordenada al origen, obtenemos un nuevo valor de Λ^0 , y de la pendiente obtenemos K_a .
- 4. Con el nuevo valor de Λ^0 repetimos los pasos 2 y 3 hasta llegar a convergencia. Consideramos que hay convergencia cuando un dado valor de Λ^0 difiere del anterior en una cantidad menor al error absoluto obtenido para este parámetro a través de la regresión lineal.

Existen modelos más refinados para obtener Λ^0 y K_a , como el de Fuoss-Hsia-Fernández Prini [88]. Sin embargo, en el rango de concentraciones que exploramos, la descripción del modelo de Fuoss-Kraus alcanza para representar adecuadamente la tendencia de nuestras mediciones de conductividad con la concentración del electrolito.

Para mezclas en donde no esperaríamos observar asociación iónica físicamente significativa, $x_{\rm w} \gtrsim 0.6$, también utilizamos el modelo de Fuoss-Kraus, pero tomando $K_{\rm a} = 0$. De esta manera, obtuvimos valores de Λ^0 con errores del 1-2%. Para estimar este error, calculamos la diferencia entre nuestros valores de $\Lambda^0_{\rm HCl}$ y $\Lambda^0_{\rm LiCl}$ en agua pura y aquellos publicados en la literatura [93].

En mezclas con $x_{\rm w} \leq 0,1$ observamos desviaciones sistemáticas al intentar ajustar la distribución de la conductividad de HCl con la ecuación 2.27. Esto podría ser evidencia de la formación de tripletes iónicos, como sugirieron Castagnolo *et al* para el caso de HCl en sulfolano puro [36]. Para evaluar la validez de esta hipótesis, analizamos nuestros datos utilizando la ecuación 2.32, que incluye efectos derivados de la presencia de tripletes iónicos (ver sección 2.2.1). Esta ecuación tiene cuatro incógnitas: Λ^0 , $K_{\rm a}$, $\Lambda^0_{\rm t}$ y $K_{\rm t}$. Frecuentemente se considera que $\Lambda^0_{\rm t} = 2\Lambda^0/3$. Con el fin de obtener los tres parámetros restantes, adoptamos el protocolo que describiremos a continuación, propuesto por Goldfarb y colaboradores [94]:

1. Proponemos un valor inicial de prueba para Λ^0 .

2. Con este valor, calculamos g(c) a través de la ecuación 2.33, para los diferentes pares (c, Λ) .

- 3. Graficamos $\Lambda g(c)c^{1/2}$ versus $(1-\Lambda(\Lambda^0)^{-1})c$ a distintos valores de c, y ajustamos la distribución de los datos a través de una regresión lineal (ecuación 2.32). De la ordenada al origen obtenemos K_a y de la pendiente, K_t .
- 4. Proponemos un nuevo valor para Λ^0 y repetimos los pasos 2 y 3 hasta obtener un valor del coeficiente de correlación r lo más cercano a uno posible.

2.2.7. Propiedades Físicas de la Mezcla Solvente

El análisis de los datos de conductividad a través de las ecuaciones 2.27 y 2.32 requiere del conocimiento de algunas propiedades físicas de las mezclas agua - acetona, como la constante dieléctrica, la densidad y la viscosidad. Akerlof [95] y Dash *et al* [96] midieron la constante dieléctrica de mezclas agua-acetona de distintas composiciones a 298 K, Estrada-Baltazar y colaboradores [86] las densidades, y Akerlof [95], Stairs [97] y Noda *et al* [98], las viscosidades. En cada caso, graficamos los datos en función de x_w y aproximamos su distribución por un polinomio. La figura 2.5 muestra los ajustes que realizamos para las diferentes propiedades de las mezclas, en función de la composición.



Fig. 2.5: Propiedades Físicas de mezclas agua - acetona en función de la composición. (a) Constante dieléctrica, (b) viscosidad y (c) densidad. Los valores fueron tomados de las Refs. [95, 96, 86, 97, 98].

2. Teoría, Métodos y Modelos

3. SOLVATACIÓN DE PROTONES EN SOLUCIONES AGUA-ACETONA

How many times have I said to you that when you have eliminated the impossible, whatever remains, however improbable, must be the truth? -Sherlock Holmes, The Sign of the Four, 1890

En este capítulo analizaremos las propiedades estructurales y dinámicas del protón en soluciones *bulk* agua-acetona. Intentaremos presentar suficientes evidencias como para responder algunos de nuestros interrogantes iniciales, por ejemplo:

- ¿el agregado de acetona a una solución acuosa de un ácido, afecta a la movilidad del protón, entendida según el mecanismo de Grotthuss?
- Si la presencia de acetona actúa efectivamente inhibiendo este mecanismo, ¿a partir de qué composición se produce su desactivación?
- ¿Y qué es lo que ocurre, desde el punto de vista microscópico?

Estos resultados han sido publicados recientemente en dos artículos. El primero de ellos es un estudio basado en simulaciones de dinámica molecular [99]. El segundo se centra en experimentos de conductividad eléctrica [100], que soportan y complementan las predicciones obtenidas a través de las simulaciones. Hemos decidido invertir aquí el orden cronológico: comenzaremos con las observaciones experimentales y luego ahondaremos en su interpretación microscópica por medio de las simulaciones.

3.1. Los Hechos: Agregar Acetona a una Solución Acuosa de un Ácido "Envenena" el Mecanismo de Grotthuss

La movilidad del protón en soluciones acuosas puede ser descripta principalmente a través de dos contribuciones: por un lado, una componente fickiana, vehicular; por otro, un mecanismo de translocación que involucra modos asociados a la dinámica de las uniones hidrógeno, el mecanismo de Grotthuss (ver sección 1.1). Con el fin de evaluar el grado de participación de este mecanismo en la movilidad protónica, medimos la conductividad eléctrica de un ácido y de su sal de Li⁺ en distintas mezclas agua - acetona.

La tabla 3.1 muestra los valores de conductividad molar a dilución infinita de HCl y LiCl obtenidos a través de la aplicación del modelo de Fuoss-Kraus (ver detalles en la sección 2.2.6 y en el Apéndice), para mezclas de diferentes composiciones. Estos valores aparecen graficados en la figura 3.1.

Podemos ver que Λ_{HCl}^0 disminuye en un factor de un tercio al incrementarse la fracción molar de agua en la mezcla desde $x_{\text{w}} \sim 0$ hasta $x_{\text{w}} \sim 0,4$. Para $x_{\text{w}} > 0,4$, la conductividad del

	HCl		LiCl
x_{w}	$\Lambda^0 (\mathrm{S \ cm^2 \ mol^{-1}})$	x_{w}	$\Lambda^0 (\mathrm{S \ cm^2 \ mol^{-1}})$
0,0525	158 ± 3	0,0500	$152,5 \pm 0,5$
0,0998	$137,\!05\pm0,\!05$	0,1020	$132,8 \pm 0,9$
$0,\!1497$	125 ± 2	$0,\!1500$	126 ± 1
$0,\!2496$	$112,1\pm0,5$	$0,\!2495$	$95{,}5\pm0{,}5$
$0,\!3535$	$101,9\pm0,3$	0,3536	$84,5 \pm 0,1$
0,5039	$108,5 \pm 0,1$	0,5132	$68,2\pm0,1$
0,6027	125.2 ± 0.3	$0,\!6203$	$62,\!90 \pm 0,\!08$
0,7054	147 ± 0.1	0,7016	$59,2\pm0,2$
0,8088	189 ± 1	$0,\!8027$	$61,0\pm0,6$
$0,\!8670$	229 ± 1	0,8656	$67,0\pm0,3$
1	426	1	115

Tab. 3.1: Conductividades molares a dilución infinita de HCl y LiCl para mezclas de distintas composiciones con sus errores, obtenidas de acuerdo con lo expuesto en la sección 2.2.6. Los valores en agua pura fueron obtenidos de bibliografía [93].

ácido aumenta de manera no uniforme: en el intervalo $0.4 < x_w < 0.8$ crece hasta adoptar un valor cercano al de la mezcla de composición $x_w \sim 0$; mientras que para $x_w > 0.8$ aumenta con una curvatura sensiblemente mayor, llegando a triplicar su valor en agua pura. Λ^0_{LiCl} también presenta una distribución no monótona, con un mínimo en $x_w \sim 0.8$, pero en este caso los cambios se producen de manera mucho más uniforme a lo largo de todo el rango de concentraciones.



Fig. 3.1: Conductividades molares a dilución infinita de HCl (cuadrados negros) y LiCl (círculos rayados) en función de la fracción molar de agua en la mezcla agua-acetona. Las lineas punteadas fueron agregadas para facilitar la visualización de los datos.

En el Capítulo 1 explicamos la fuerte dependencia del mecanismo de Grotthuss respecto de la conectividad local de las moléculas de solvente alrededor del soluto. Esto explica que la contribución de este mecanismo a la movilidad del protón, y por consiguiente, la conductividad protónica, aumenten con el incremento del contenido acuoso en la solución. Sin embargo, en las mezclas con $x_{\rm w} \leq 0.35$, vemos una disminución de $\Lambda^0_{\rm HCl}$ con el incremento en $x_{\rm w}$. Asimismo, $\Lambda^0_{\rm LiCl}$ depende de la composición, aún cuando la sal no está involucrada en mecanismos de tipo Grotthuss. Estos dos hechos podrían explicarse a partir de la dependencia de la difusión fickiana con la viscosidad del solvente, ya que en las mezclas agua-acetona, la viscosidad es fuertemente dependiente de la composición (ver panel b de la figura 2.5). Así, por ejemplo, el mínimo en $\Lambda^0_{\rm LiCl}$ podría asociarse al máximo en la viscosidad a $x_{\rm w} \sim 0.85$.

En la sección 2.2.3, vimos que en el marco del modelo de Stokes, el producto $\Lambda^0 \eta$ es una constante. Este modelo de continuo es adecuado en sistemas en los que las moléculas de soluto son grandes respecto de las de solvente, supuesto que claramente no se verifica en el caso del Li⁺ y del protón en las mezclas agua-acetona. Sin embargo, aún podemos utilizarlo para comparar la dependencia de la conductividad a dilución infinita con la composición para ambos cationes, "descontando" el efecto de la viscosidad. Con este fin, la figura 3.2 muestra el producto de Walden a dilución infinita, $\Lambda^0 \eta$, para la sal y el ácido en función de la composición.



Fig. 3.2: Producto de Walden para HCl y LiCl. Las referencias son las mismas que en la figura 3.1. Recuadro interno: detalle del producto de Walden para LiCl en el intervalo $0 < x_w < 0.75$. Las líneas punteadas fueron agregadas para facilitar la visualización de los datos.

Como habíamos anticipado, $\Lambda^0 \eta$ depende de la composición de la mezcla para ambos electrolitos. Sin embargo, en el caso de LiCl, la hipótesis de la constancia del producto de Walden se satisface de manera "marginal", aunque su variación global a lo largo del intervalo de concentración es mucho más atenuada que la registrada para HCl. Esto se debe a que la difusión de Li⁺ es exclusivamente vehicular, mientras que la de protón está controlada por el mecanismo de Grotthuss en mezclas con altos contenidos de agua.

Para analizar el impacto del mecanismo de Grotthuss en la movilidad protónica, eliminando los efectos fickianos y la influencia del contraion, estudiamos el cociente entre la conductividad del ácido y la de su sal:

$$R = \frac{\Lambda_{\rm HCl}^0}{\Lambda_{\rm LiCl}^0} \tag{3.1}$$

Cuando la difusión del protón es exclusivamente fickiana, $R \sim 1$, y su valor aumenta cuando la contribución de un mecanismo de tipo Grotthuss al transporte comienza a ser físicamente relevante. La figura 3.3 muestra R en función de la composición de la mezcla agua-acetona. La tendencia de los datos permite definir claramente dos regiones en el gráfico: *región* \mathcal{A} , $0 < x_{\rm w} < 0.25$; y *región* \mathcal{B} , $x_{\rm w} > 0.25$.



Fig. 3.3: Cociente entre las conductividades molares a dilución infinita de HCl y LiCl en función de la fracción molar de agua en la mezcla agua-acetona. La línea punteada fue agregada para facilitar la visualización de los datos.

En la región \mathcal{A} , $R \sim 1$, lo que indica que $\Lambda_{\text{HCl}}^0 \sim \Lambda_{\text{LiCl}}^0$. Por lo tanto, el protón se comporta en estas mezclas como un catión simple, con difusión vehicular. La proporción de acetona es suficiente como para inhibir casi totalmente el mecanismo de Grotthuss, probablemente debido a cambios en la estructura del solvente en las inmediaciones del protón que favorecen la localización de la carga, como sugieren Gileadi y colaboradores en su trabajo de conductividad de protones en mezclas de solventes [34]. Incidentalmente, notemos que el valor de R en la transición entre los dos regímenes, a $x_w \sim 0.25$, parece ligeramente mayor que lo esperado en función a la tendencia que sigue la distribución de los datos. Creemos que esto podría deberse al mínimo en el producto de Walden para LiCl a esta composición, que podemos ver en el recuadro interno de la figura 3.2.

En la región \mathcal{B} , R aumenta gradualmente hasta llegar a un valor cercano a 4 en agua pura. Al disminuir el contenido de acetona en la mezcla, las características de la red tridimensional de puentes hidrógeno en las inmediaciones de la carga en exceso se asemejan cada vez más a las del agua, y el mecanismo de Grotthuss se "activa" gradualmente.

La curvatura de R cambia de signo alrededor de $x_{\rm w} \sim 0.87$. Hay dos factores que influyen en este cambio de tendencia: por un lado, el incremento en la curvatura de $\Lambda_{\rm HCl}^0$ alrededor de $x_{\rm w} \sim 0.8$ que mencionamos en la discusión de la figura 3.1; por otro, el máximo en la viscosidad de las mezclas, que se registra en un rango de concentraciones en donde influye sobre la movilidad de Li⁺ aunque prácticamente no afecta a la de protón. El efecto de la viscosidad también puede verse en la funcionalidad del producto de Walden para HCl, que muestra la figura 3.2: la curvatura de $\Lambda^0_{\rm HCl}\eta$ disminuye en esta región debido a la caída en la viscosidad de las soluciones (ver figura 2.5).

Para concluir con esta sección, comentaremos el efecto de la composición de la mezcla en las constantes de asociación iónica para los dos electrolitos. A medida que disminuye el contenido de agua en la mezcla, la constante dieléctrica disminuye, y es esperable que la asociación iónica aumente. La tabla 3.2 muestra los valores de K_a para las distintas mezclas, obtenidos a través del modelo de Fuoss-Kraus (ver sección 2.2.6).

HCl		L	iCl
$\overline{x_{\mathrm{w}}}$	Ka	x_{w}	$K_{\rm a}$
0.1497	5200 ± 200	0.0500	6070 ± 60
0.2496	760 ± 10	0.1020	1910 ± 60
0.3535	138 ± 3	0.1500	900 ± 50
0.5039	22.4 ± 0.7	0.2495	300 ± 8
0.6027	4.6 ± 1	0.3536	80 ± 1
		0.5132	10 ± 1

Tab. 3.2: Constantes de asociación iónica para HCl y LiCl en mezclas de distintas composiciones con sus errores, obtenidas como explicamos en la sección 2.2.6, para un estado tipo 1M.

La asociación se circunscribe a mezclas de composiciones $x_{\rm w} \lesssim 0.6$ para ambos electrolitos, con constantes en un rango de valores 10-6000.

Para el análisis de las mediciones correspondientes a las soluciones de HCl en solventes de concentraciones $x_{\rm w} = 0.05$ y 0,1, fue necesario utilizar un modelo que incluyera la posibilidad de formación de tripletes iónicos [89] (ver sección 2.2.6 y Apéndice para más detalles). En la tabla 3.3 mostramos los valores de constante de asociación y de formación de tripletes que obtuvimos para HCl en estas mezclas.

$x_{\rm w}$	$K_{\rm a}$	K_{t}
$0,0525 \\ 0,0998$	$710 \pm 10 \\ 168 \pm 2$	$20,1 \pm 0,5$ $4,8 \pm 0,4$

Tab. 3.3: Constantes de asociación iónica y de formación de tripletes iónicos para HCl en mezclas de composición $x_{\rm w} \sim 0.05$ y 0,1, expresadas según un estado tipo 1M.

La presencia de tripletes iónicos en mezclas agua-solvente aprótico de bajo contenido acuoso, ya había sido sugerida por Castagnolo *et al*, en su trabajo en mezclas agua-sulfolano [36]. Una posible interpretación molecular de este fenómeno, involucra la hipótesis de que el protón mantiene su afinidad por las moléculas de agua, aún en soluciones ricas en acetona. Si fuera así, la concentración local de protones en los pequeños *clusters* acuosos inmersos en la matriz de

acetona, sería mucho mayor que su concentración nominal. De esta manera, podrían formarse complejos de tipo [HClH]⁺, como proponen Voth y colaboradores en dos trabajos acerca de la solvatación del protón en soluciones acuosas de HCl concentrado [71, 72].

3.1.1. Comparación de Resultados con los de Otros Sistemas

En las figuras 3.4 y 3.5 presentamos nuestros resultados de R y Λ_{HCl}^0 en función de x_w respectivamente, junto con los de otros estudios de conductividad de ácidos HX y sales MX en mezclas agua-solvente aprótico.



Fig. 3.4: Cociente entre las conductividades molares a dilución infinita en función de la fracción molar de agua para: HCl/LiCl en agua-acetona (círculos negros, nuestros resultados [100]); HCl/NaCl en agua-etilencarbonato (diamantes, Boerner *et al* [37]); HCl/KCl en agua-sulfolano (cuadrados negros, Castagnolo *et al* [36]); HClO₄/LiClO₄ en agua- acetonitrilo (cuadrados grises, Stein *et al* [34]); HClO₄/LiClO₄ en agua-tetrahidrofurano (círculos blancos, Stein *et al* [34]).

Podemos ver en la figura 3.4, que el mecanismo de Grotthuss comienza a contribuir al transporte protónico alrededor de $x_{\rm w} \sim 0.25$ para todas las mezclas estudiadas. Esto fue sugerido por Gileadi y colaboradores [34, 35], y soporta la hipótesis de que el efecto de un solvente aprótico en la movilidad del protón acuoso se debe simplemente al "bloqueo geométrico" de la red de puentes hidrógeno que lo circunda a bajos contenidos de agua. La tendencia de R con la composición para las distintas mezclas difiere en un grado mayor a altos contenidos de agua. En este intervalo, los comportamientos de propiedades como la viscosidad y la constante dieléctrica de las mezclas presentan dependencias más marcadas con la concentración global de las mismas. Así, pequeñas diferencias en estos comportamientos podrían "amplificarse" en el valor de R. Por otra parte, el cambio en la curvatura de $\Lambda_{\rm HX}^0$ se produce a fracciones molares de agua diferentes según el solvente aprótico presente en la mezcla, como podemos observar en la figura 3.5, y esto también impacta en el análisis de R.



Fig. 3.5: Conductividad molar a dilución infinita de diferentes ácidos HX en función de la fracción molar de agua en la mezcla agua-solvente aprótico: HCl en agua-dimetilsulfóxido (cuadrados blancos, Srivastava *et al* [101]) y los mismos ácidos que en la figura 3.4.

3.2. Interpretación Microscópica: Experimentos de Dinámica Molecular

En esta sección nos abocaremos a la interpretación en términos moleculares de los resultados presentados en la sección anterior. Prácticamente todos los análisis que mostraremos fueron llevados a cabo sobre mezclas agua-acetona que pertenecen a la *región* \mathcal{B} (0,25 $\leq x_w \leq 1$), ya que son las que presentan mayor interés en lo que respecta al análisis del "envenenamiento" del mecanismo de Grotthuss. Solamente presentaremos resultados referidos a mezclas con $x_w < 0,25$ en la última sección, con el objeto de introducir una hipótesis acerca de los cambios que se producen alrededor de este valor y que llevan a la "activación" del mecanismo de Grotthuss.

3.2.1. Las Moléculas de Acetona Aparecen Recién en la Segunda Esfera de Solvatación del Protón

Los experimentos de conductividad eléctrica no permiten obtener información acerca de la estructura de la solución a nivel microscópico, las simulaciones, en cambio, sí lo hacen. El formalismo de análisis que se utiliza frecuentemente con este fin, es el de las funciones de correlación espacial [102]. Consideremos la función $\rho^{(2/N)}(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2})$, que representa la probabilidad conjunta de encontrar una partícula en la posición $\mathbf{r_1}$ y otra en $\mathbf{r_2}$, en un sistema de N partículas. En un gas ideal, las posiciones de las partículas están decorrelacionadas, pues no hay interacción entre ellas, y por lo tanto $\rho_{id}^{(2/N)}(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}) \sim \rho^2$, donde $\rho = NV^{-1}$ es la densidad, y V el volumen. Para el estudio de fluidos reales, se define la función de distribución radial como:

$$g(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}) = \frac{\rho^{(2/N)}(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2})}{\rho^2}$$
(3.2)

 $g(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2})$ representa la desviación fraccionaria de la probabilidad conjunta respecto del valor que tomaría si las partículas fueran independientes. En un fluido isotrópico, $g(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2})$ sólo depende de la distancia entre las partículas, $|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}| = r$.

En fluidos poliatómicos, es conveniente hablar de funciones de distribución radiales sitio-sitio. Si $\mathbf{r}_i^{o_{\alpha}}$ representa la coordenada radial del sitio *o* de la *i*-ésima molécula de la especie α , la función de correlación espacial $g_{o_{\alpha}u_{\gamma}}(r)$ se define como:

$$g_{o_{\alpha}u_{\gamma}}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_{\alpha}\rho_{\gamma}V} \langle \sum_{i} \sum_{j} \delta(|\mathbf{r}_{i}^{o_{\alpha}} - \mathbf{r}_{j}^{u_{\gamma}}| - r) \rangle$$
(3.3)

donde ρ_{α} es la densidad de moléculas α y $\langle \cdots \rangle$ representa el promedio sobre el ensamble en el equilibrio.



Fig. 3.6: Esquema de una función de distribución radial para un fluido monoatómico, donde se indica la relación entre los picos y las diferentes esferas de solvatación. σ es la posición del primer pico. Este esquema fue adaptado de la figura 2 de la referencia [103].

A radios pequeños, $g_{o_{\alpha}u_{\gamma}}(r) \rightarrow 0$, debido a la repulsión consecuencia del principio de Pauli; luego tiene la forma de oscilaciones amortiguadas (ver figura 3.6). A distancias grandes (para un líquido, típicamente unos 3 ó 4 diámetros moleculares), las posiciones de los sitios están ya decorrelacionadas, por lo que $g_{o_{\alpha}u_{\gamma}}(r) \sim 1$. Cada oscilación permite identificar la posición de una esfera de solvatación de moléculas α alrededor de una molécula γ , y la integral entre dos mínimos adyacentes, r_{m1} y r_{m2} , es proporcional al número de moléculas α en esa capa, de acuerdo con la expresión:

$$n_{\alpha}(r_{m1}, r_{m2}) = 4\pi \rho_{\alpha} \int_{r_{m1}}^{r_{m2}} r'^2 g_{o_{\alpha}u_{\gamma}}(r') \mathrm{d}r'$$
(3.4)

Para analizar la estructura de solvatación del protón utilizaremos el concepto de pivot, desarrollado en la sección 2.1.3. El pivot es el estado diabático con mayor contribución al estado fundamental instantáneo del Hamiltoniano EVB; en otras palabras, identifica a la molécula de agua con carácter de hidronio más marcado. Una vez definido de esta manera un protón "localizado", podemos obtener una descripción de su solvatación a nivel molecular analizando algunas funciones de distribución radiales sitio-sitio, de acuerdo con la ecuación:

$$\rho_{\mathcal{O}_{\mathcal{P}}\mathcal{O}_{\alpha}}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \langle \sum_{i} \delta(|\mathbf{r}_i^{\mathcal{O}_{\alpha}} - \mathbf{r}^{\mathcal{O}_{\mathcal{P}}}| - r) \rangle$$
(3.5)

donde \mathbf{r}^{O_p} es la posición del oxígeno del pivot, y $\mathbf{r}_i^{O_\alpha}$ es la coordenada que corresponde al oxígeno *i*-ésimo de la especie α , con $\alpha = w$ (agua), k (acetona). Notemos que en esta ecuación la función de distribución aparece en unidades de densidad; la presentamos de esta forma para evitar diferencias en la intensidad de los picos que se deberían solamente a los cambios en las densidades globales de cada componente en la mezcla con la composición [86, 74]. La figura 3.7 muestra las funciones de correlación espacial $O_p - O_w \ y \ O_p - O_k$, y sus integrales $n_\alpha(r)$, según las ecuaciones 3.5 y 3.4 respectivamente.



Fig. 3.7: Funciones de distribución radiales $O_p - O_w$ (panel superior izquierdo) y $O_p - O_k$ (panel inferior izquierdo) y sus integrales (paneles superior derecho e inferior derecho, respectivamente) para soluciones agua-acetona de diferentes composiciones: $x_w = 1$ (línea continua), $x_w = 0.9$ (círculos), $x_w = 0.8$ (cuadrados), $x_w = 0.5$ (triángulos) y $x_w = 0.25$ (diamantes).

En todos los casos estudiados, la estructura predominante de la primera capa de solvatación del pivot consiste exclusivamente de tres moléculas de agua a una distancia ~ 2.55 Å. Estas tres moléculas de agua fuertemente unidas al hidronio, actúan como aceptoras de puente hidrógeno de tipo $[H_2O-H]^+ \cdots OH_2$, y conforman, junto con el pivot, una estructura de tipo Eigen. La segunda capa de solvatación, situada a $r \sim 4,5$ Å, exhibe un contenido variable de moléculas de agua y acetona, que depende de la composición de la mezcla.

Esta descripción estructural se complementa en la función de correlación espacial entre el pivot y el grupo carbonilo de la acetona, $O_p - O_k$ (panel inferior izquierdo de la figura 3.7). En primer lugar, notemos la diferencia de un orden de magnitud en la escala del eje de las ordenadas,

lo que indica que las moléculas de agua prevalecen en las cercanías del hidronio, respecto de las de acetona. Los primeros picos a $r \sim 3$ Å corresponden por un lado, a configuraciones poco frecuentes en las que la acetona actúa como aceptora de puente hidrógeno, con enlaces de tipo $[H_2O-H]^+ \cdots OC(CH_3)_2$; por otro, los carbonilos de moléculas de acetona que se aproximan al hidronio lo hacen a través de sus grupos metilo. Analizaremos esta topología en mayor detalle en los próximos párrafos. A $r \sim 4,5$ Å aparecen los picos más marcados, que corresponden a las moléculas de acetona en la segunda esfera de solvatación del pivot. La cantidad de moléculas de acetona en las proximidades del hidronio aumenta con el contenido de acetona en la mezcla, lo que es esperable por consideraciones entrópicas.

El panel inferior derecho de la figura 3.7 muestra el número de moléculas de acetona como función de la distancia respecto del pivot. Podemos ver que la primera molécula de acetona aparece a ~ 3.5 Å del pivot central para la mezcla de composición $x_{\rm w} = 0.25$, mientras que cuando $x_{\rm w} = 0.9$ lo hace a $r \sim 4.5$ Å, distancia característica de la segunda capa de solvatación. El contenido de moléculas de acetona en esta capa asciende a ~ 3 - 4 en la mezcla con $x_{\rm w} = 0.25$.

Como desarrollamos en la sección 1.2.3, debido a la repulsión electrostática, existe una región alrededor del hidronio en la cual la coordinación con moléculas de agua vía uniones hidrógeno es prácticamente nula, ésta es la llamada "región hidrofóbica" del hidronio [38]. Consideremos el vector:

$$\mathbf{r}_{hdb} = \mathbf{r}^{\mathrm{H}_{\mathrm{p}}} - \mathbf{r}^{\mathrm{O}_{\mathrm{p}}} \tag{3.6}$$

donde \mathbf{r}^{H_p} se define como:

$$\mathbf{r}^{H_{p}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} \mathbf{r}^{H_{i}} - \mathbf{r}^{O_{p}}$$
(3.7)

 \mathbf{r}^{H_i} es la posición del *i*-ésimo átomo de hidrógeno del pivot. Decimos que una molécula M, con posición \mathbf{r}^{M} está ubicada en la "región hidrofóbica" cuando cos $\psi < 0$,

$$\cos \psi = \frac{\mathbf{r}_{hdb} \cdot (\mathbf{r}^{\mathrm{M}} - \mathbf{r}^{\mathrm{O_{p}}})}{|\mathbf{r}_{hdb}||\mathbf{r}^{\mathrm{M}} - \mathbf{r}^{\mathrm{O_{p}}}|}$$
(3.8)

En cambio, si $\cos \psi > 0$, la molécula se encuentra en el "hemisferio hidrofílico". Calculamos algunas funciones de distribución radiales separando las contribuciones debidas a moléculas ubicadas en la "región hidrofílica" de las correspondientes a aquellas situadas en la "región hidrofóbica". A modo de ejemplo, la figura 3.8 muestra estos resultados para la mezcla caracterizada por $x_{\rm w} = 0.5$ (se obtienen gráficos equivalentes para las otras mezclas).

El panel superior izquierdo de la figura 3.8 muestra las contribuciones a la función de correlación $O_p - O_w$. Podemos ver que el aporte de moléculas de agua en la "región hidrofóbica" es mucho menor que el de las que se encuentran en la "región hidrofílica"; de hecho, la curva continua es prácticamente idéntica a la función de distribución radial completa, que mostramos en el panel superior izquierdo de la figura 3.7, lo que sugiere la ausencia de moléculas de agua



Fig. 3.8: Contribuciones de moléculas en la "región hidrofílica" (líneas continuas), y en la "región hidrofóbica" (líneas punteadas) a las funciones de correlación espacial entre el oxígeno del pivot y distintos sitios U_{α} : oxígeno del agua (panel superior izquierdo), hidrógeno del agua (panel superior derecho), metilo de la acetona (panel inferior izquierdo) y oxígeno de la acetona (panel inferior derecho). Todos los gráficos corresponden a la mezcla de composición $x_{\rm w} = 0.5$.

en la "región hidrofóbica". En el panel superior derecho, vemos el mismo fenómeno en las contribuciones a la función de correlación $O_p - H_w$. Notemos que los hidrógenos de moléculas de agua aparecen a distancias ~ 3,2 Å, mientras que los oxígenos lo hacen a distancias menores, lo que confirma que el pivot no actúa como aceptor de puentes de hidrógeno, sino solamente como donor.

En el panel inferior izquierdo de la figura 3.8 presentamos las contribuciones a la función de correlación $O_p - Me_k$ (Me es la abreviatura para el grupo metilo), y en el derecho, las correspondientes a la función de distribución $O_p - O_k$. En ambos casos, la distancia mínima para la cual se observa un sitio de acetona respecto del pivot es mayor que la distancia $O_p - O_w$, en consonancia con nuestro análisis anterior, lo que confirma la solvatación preferencial del hidronio por moléculas de agua en su primera esfera. La diferencia estriba en que, en la "región hidrofílica", las moléculas de acetona se aproximan al hidronio desde su átomo de oxígeno, mientras que en la "región hidrofóbica", lo hacen a través de sus grupos metilo. Este resultado es consistente con dos estudios previos acerca de protones en interfases agua-aire [38, 43], que muestran que los protones se ubican en la interfaz, con su "región hidrofóbica" apuntando hacia el aire; y con otros trabajos sobre protones en mezclas metanol-agua, donde los grupos metilo de las moléculas de metanol ocupan la "región hidrofóbica" del hidronio [33, 32].

3.2.2. La Energía de Interconversión Zundel-Eigen Aumenta a Mayor Contenido de Acetona

Como desarrollamos en la sección 1.1, el protón adopta en solución acuosa diversas estructuras, entre las cuales es útil definir los complejos Eigen $[H_3O (H_2O)_3]^+$ y Zundel $[H(H_2O)_2]^+$. Para cuantificar la tendencia del protón en adoptar una u otra estructura en las mezclas en estudio, calculamos la diferencia de energía libre para la interconversión Zundel-Eigen. Para ello, definimos el parámetro de orden ξ [11, 12]:

$$\xi = c_1^2 - c_2^2 \tag{3.9}$$

donde c_1 y c_2 son los dos coeficientes de mayor valor obtenidos al diagonalizar el Hamiltoniano EVB. Con esta definición, podemos identificar el tipo de complejo que adopta el protón: $\xi = 0$ corresponde a un estado deslocalizado resonante de tipo Zundel, mientras que el complejo Eigen está asociado a un valor de ξ más cercano a uno.

Calculamos la energía libre asociada a ξ según:

$$\beta F(\xi_0) \propto -\ln\langle P(\xi) \rangle = -\ln\langle \delta(\xi - \xi_0) \rangle \tag{3.10}$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$. La figura 3.9 muestra los perfiles de energía libre para mezclas de diferentes composiciones.



Fig. 3.9: Perfiles de energía libre asociada a la coordenada de interconversión Zundel-Eigen ξ para soluciones con $x_{\rm w} = 1$ (círculos), $x_{\rm w} = 0.5$ (cuadrados) y $x_{\rm w} = 0.25$ (diamantes). Recuadro interno: diferencia de energía libre de interconversión Zundel-Eigen en función de la composición de la mezcla.

En todos los casos, la configuración más estable es de tipo Eigen, con $\xi \sim 0.54$. La diferencia de energía F^{*} entre el mínimo del perfil y el punto en el cual $\xi = 0$, es la barrera de interconversión

entre estructuras tipo Zundel y Eigen. El recuadro interno de la figura 3.9, muestra F^{*} en función de la composición de la mezcla. Podemos observar que F^{*} se mantiene prácticamente constante para $x_w > 0.8$ en un valor de ~ 1,3 kcal mol⁻¹, que coincide con el reportado por Schmitt *et al* en agua pura [11]. En el intervalo $0.8 > x_w > 0.25$, F^{*} aumenta prácticamente en un factor 2 con el contenido de acetona en la mezcla. Recordemos que, para que ocurra una transferencia de protón entre dos estructuras de tipo Eigen, es necesario el pasaje a través de un intermediario de tipo Zundel (mecanismo EzE [24], sección 1.1). La desestabilización de estructuras de tipo Zundel en las mezclas con mayor contenido de acetona, desfavorece así la transferencia a través de mecanismos de tipo EzE.

3.2.3. La Velocidad de Transferencia Protónica Disminuye al Agregar Acetona, con un Punto de Quiebre en $x_{\rm w} \sim 0.8$

Pasemos ahora a la descripción de la dinámica del protón en las distintas mezclas. Una primera idea intuitiva para caracterizar la dinámica es calcular el número de veces que el protón se transfiere en un intervalo temporal dado. Esto se puede hacer a partir del seguimiento de la identidad del pivot a través del tiempo. En la figura 3.10, se muestra la evolución temporal de la etiqueta del oxígeno del pivot a lo largo de trayectorias de aproximadamente 100 ps, para mezclas de $x_w = 1, 0.8 \ge 0.25$.



Fig. 3.10: Evolución temporal de la etiqueta del oxígeno del pivot para mezclas con: (a) $x_w = 1$, (b) $x_w = 0.8$ y (c) $x_w = 0.25$.

Las lineas horizontales en la figura 3.10 indican un período durante el cual el protón se encuentra formando estructuras de tipo Eigen. Los períodos de resonancia se ven en la figura como regiones con alta densidad de líneas verticales.

En agua pura (panel a), podemos identificar alrededor de 20 transferencias, mientras que para soluciones de composición $x_{\rm w} = 0.8$ (panel b), este número se reduce a la mitad. En el panel c, que corresponde a la mezcla de concentración $x_{\rm w} = 0.25$, hay apenas 4 episodios de transferencia durante los 100 ps muestreados, y los átomos de oxígeno involucrados son siempre los mismos (etiquetados 1 y 26). De esta exploración inicial, pareciera que la velocidad de transferencia protónica cambia mucho más rápido cuando el contenido acuoso en la mezcla es elevado que en la región de fracciones molares intermedias.

El análisis de las propiedades dinámicas puede cuantificarse con mayor precisión a través del uso de funciones de correlación temporal [102]. Consideremos un observable \mathcal{O} , cuyo valor fluctúa en el tiempo alrededor de su valor de equilibrio, según:

$$\delta \mathcal{O}(t) = \mathcal{O}(t) - \langle \mathcal{O} \rangle \tag{3.11}$$

La evolución temporal de \mathcal{O} depende de los valores instantáneos de las posiciones y los momentos de las partículas que conforman el sistema en estudio. En el equilibrio, claramente, $\langle \delta \mathcal{O}(t) \rangle = 0$. La correlación entre las fluctuaciones de \mathcal{O} a tiempo t y a tiempo t' permite obtener información más interesante:

$$C_{\mathcal{OO}}(t,t') = \langle \delta \mathcal{O}(t) \delta \mathcal{O}(t') \rangle \tag{3.12}$$

La función $C_{\mathcal{OO}}(t, t')$ se denomina función de autocorrelación temporal.

Para un sistema en equilibrio, la magnitud de las funciones de correlación no depende del valor de los tiempos elegidos para calcularla, sino de la diferencia entre éstos:

$$C_{OO}(t',t'') = C_{OO}(t) \qquad t' - t'' = t$$
 (3.13)

Las funciones de correlación temporal permiten estimar constantes de velocidad de reacciones a través del teorema de fluctuación-disipación de Onsager [102]. Este establece que la respuesta dinámica de un sistema ante una perturbación macroscópica que lo aleja levemente de su estado de equilibrio, está gobernada por las mismas leyes que rigen a las decorrelaciones temporales de las fluctuaciones microscópicas que se producen espontáneamente en el equilibrio. La aplicación de este teorema permite establecer una relación entre las fluctuaciones de la concentración de reactivos y productos en el equilibrio y la constante de la ley empírica de velocidad macroscópica. Para ello, es necesario definir un observable $\mathcal{H}_R(t)$ tal que $\mathcal{H}_R(t) \propto [R](t)$ donde [R](t) representa el valor de la concentración del reactivo R a tiempo t. Entonces, de acuerdo al teorema de Onsager:

$$\frac{\Delta[R](t)}{\Delta[R](0)} = \frac{\langle \delta \mathcal{H}_R(t) \delta \mathcal{H}_R(0) \rangle}{\langle (\delta \mathcal{H}_R(0))^2 \rangle}$$
(3.14)

con $\Delta[R](t) = [R](t) - \langle [R] \rangle$. Si se asume que la caída de la concentración macroscópica del reactivo es de tipo exponencial (lo que equivaldría a asumir una cinética de reacción de primer orden), se tiene que:

$$e^{\frac{-t}{\tau}} = \frac{\langle \delta \mathcal{H}_R(t) \delta \mathcal{H}_R(0) \rangle}{\langle (\delta \mathcal{H}_R(0))^2 \rangle}$$
(3.15)

con $\tau = k_{vel}^{-1}$ (en realidad, τ es la inversa de la suma de las constantes de velocidad directa e inversa, Schmitt *et al* discuten la importancia de esto en el contexto de las reacciones de transferencia de protones en su trabajo, ver Ref. [11]).

Hecha esta digresión, volvamos a nuestro sistema. Estudiamos la velocidad de transferencia de protón a través de la función de correlación sugerida por Day et al [12]:

$$C(t) = \frac{\langle \delta h_i(t) \cdot \delta h_i(0) \rangle}{\langle (\delta h_i)^2 \rangle}$$
(3.16)

La función $h_i(t)$ es el observable relacionado con la concentración macroscópica. $h_i(t)$ vale 1 cuando el pivot corresponde al estado diabático donde el protón está unido a la *i*-ésima molécula de agua, y 0 si esto no se cumple. De acuerdo con la ecuación 3.15, luego de un transiente del orden de los picosegundos, $\ln C(t)$ se vuelve lineal y la velocidad de transferencia protónica, $k_{\rm PT}$, es el módulo de la pendiente de la recta:

$$k_{\rm PT} = \lim_{t \to \infty} -\frac{\mathrm{d}\ln C(t)}{\mathrm{d}t}$$
(3.17)

La figura 3.11 muestra perfiles de $\ln C(t)$ en función del tiempo para distintas mezclas agua-acetona. En todos los casos, $\ln C(t)$ se vuelve lineal a tiempos mayores a 1 ps; a tiempos menores, su comportamiento probablemente esté relacionado con modos dinámicos asociados a períodos de resonancia. En el recuadro interno de la figura 3.11, mostramos los valores de $k_{\rm PT}$ en función de la composición. Podemos ver que la velocidad de transferencia protónica aumenta en un orden de magnitud al incrementarse el contenido de agua en el sistema desde $x_{\rm w} = 0,25$ hasta $x_{\rm w} = 1$. Esto concuerda con lo que vimos en los resultados de conductividad: hay una "activación" gradual del mecanismo de Grotthuss al aumentar el contenido de agua en la mezcla, en este régimen de concentraciones. Asimismo, y en consonancia con lo que anticipamos en nuestro primer acercamiento a las propiedades dinámicas del sistema (figura 3.10), podemos ver que hay un claro cambio en la dependencia de $k_{\rm PT}$ con la composición alrededor de $x_{\rm w} = 0,8$. En la discusión de la figura 3.3 habíamos definido la *región* \mathcal{B} , $x_{\rm w} > 0,25$, como aquella en donde había una componente no fickiana en el mecanismo de transferencia de carga. Ahora ampliaremos esta nomenclatura: llamaremos *región* \mathcal{B}_1 a la asociada a mezclas con 0,25 < x_w < 0,8 y *región* \mathcal{B}_2 a la correspondiente a mezclas de composición x_w > 0,8. En la *región* \mathcal{B}_1 , $k_{\rm PT}$ se triplica en un $\Delta x_w = 0,6$, mientras que en la *región* \mathcal{B}_2 también triplica su valor, pero lo hace mucho más rápidamente, en un Δx_w tres veces menor.



Fig. 3.11: Logaritmo natural de la función de correlación asociada al decaimiento del etiquetado del pivot para diferentes mezclas agua-acetona (círculos). Las líneas punteadas fueron agregadas para facilitar las visualización de los datos. Las líneas sólidas representan las regresiones lineales realizadas para obtener las constantes de velocidad de transferencia protónica, que se muestran en el recuadro interno en función de la composición.

Recordemos que la mezcla de composición $x_{\rm w} = 0.8$ ya había mostrado señales de presentar un comportamiento de transición. Primero, en la figura 3.1, vimos que la conductividad molar a dilución infinita de HCl aumenta mucho más rápido en la *región* \mathcal{B}_2 que a menores contenidos de agua. Luego, observamos que en la *región* \mathcal{B}_2 la barrera de interconversión Zundel-Eigen es constante, mientras que en la *región* \mathcal{B}_1 aumenta con el incremento de acetona en la mezcla. La desestabilización de estructuras de tipo Zundel en las mezclas de la *región* \mathcal{B}_1 , que tienen mayor contenido de acetona, desfavorece la transferencia a través de mecanismos de tipo EzE [24] (ver sección 1.1 para más detalles). Incidentalmente, una estimación a través de las densidades de agua y acetona puras, arroja que los solventes "ocupan" el mismo volumen en $x_{\rm w} = 0.8$: $V_{H_2O}(N_{H_2O})^{-1} \sim (0.033 \text{ Å}^{-3})^{-1} \sim 30 \text{ Å}^3 \text{ y } V_{CO(CH_3)_2}(N_{CO(CH_3)_2})^{-1} \sim (0.0082 \text{ Å}^{-3})^{-1} \sim 120 \text{ Å}^3$; en $x_w = 0.8$, $N_{H_2O} = 4 N_{CO(CH_3)_2}$, y por lo tanto, $V_{H_2O} \sim V_{CO(CH_3)_2}$. Esto apoyaría la hipótesis acerca de la naturaleza puramente geométrica del "envenenamiento" del mecanismo de Grotthuss al agregar cantidades crecientes de un solvente aprótico a una solución acuosa de ácido (ver sección 1.2.2).

3.2.4. La Difusión del Protón Disminuye con el Contenido de Acetona, con un Punto de Quiebre en $x_{\rm w} \sim 0.8$

Para continuar con la exploración de las propiedades dinámicas del protón en mezclas agua-acetona, estudiamos su difusión. Podemos anticipar la tendencia que tendrá la difusión con la composición a partir de los resultados de conductividad y los de $k_{\rm PT}$: el mecanismo de Grotthuss comenzará a contribuir en forma gradual a la movilidad del protón, y la difusión aumentará progresivamente hasta llegar a su valor máximo en agua pura. Este aumento no será uniforme, sino que presentará un punto de quiebre alrededor de $x_{\rm w} = 0.8$.

Podemos ilustrar la magnitud relativa de la contribución del mecanismo de Grotthuss a la movilidad protónica respecto de la difusión vehicular, a través de la comparación de algunos parámetros relevantes. Consideremos, por ejemplo, el caso de la mezcla caracterizada por $x_{\rm w} = 0.25$, para la cual sabemos ya que la contribución del mecanismo de Grotthuss es poco significativa. Nuestras simulaciones muestran que para que el protón salte entre dos moléculas de agua, una distancia $\ell_{\rm tr} \sim 2.5$ Å, se requiere de un tiempo $\tau = (k_{\rm PT})^{-1} \sim 40$ ps. En ese intervalo, una molécula de agua, con difusión vehicular $D_{\rm w} \sim 0.3$ Å² ps⁻¹ [78], viaja una distancia aproximadamente cuatro veces mayor $\ell_{\rm diff} \sim (6D_{\rm w}\tau)^{1/2} \sim 9$ Å. En cambio, en agua pura, τ se reduce en un orden de magnitud, por lo que las contribuciones de las translocaciones a la movilidad protónica resultan comparables al transporte fickiano.

Una forma de analizar la difusión en mecánica estadística, es a través de una nueva aplicación de las ya mencionadas funciones de correlación temporal [102]. Consideremos la función $n(\mathbf{r}, t)$, que representa la densidad instantánea de moléculas de soluto fuera del equilibrio en una posición \mathbf{r} a tiempo t. Su dependencia temporal está relacionada con que las moléculas se mueven permanentemente, entrando y saliendo de una determinada región del espacio; sin embargo, el número de moléculas en el sistema total se mantiene constante. Esta ley de conservación puede expresarse a través de la ecuación de continuidad clásica:

$$\frac{\partial}{\partial t}n(\mathbf{r},t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r},t) \tag{3.18}$$

donde $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ representa el flujo instantáneo promedio de moléculas de soluto fuera del equilibrio. De acuerdo con la primera ley de Fick de transporte de masa (ecuación general de transporte),

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = -D\nabla n(\mathbf{r},t) \tag{3.19}$$

donde D es el coeficiente de difusión, la constante de proporcionalidad entre el flujo y la fuerza impulsora. La combinación de las ecuaciones 3.18 y 3.19 arroja la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial}{\partial t}n(\mathbf{r},t) = D\nabla^2 n(\mathbf{r},t) \tag{3.20}$$

Consideremos ahora la función de correlación temporal asociada a $\delta \rho(\mathbf{r}, t)$ las fluctuaciones espontáneas de la densidad instantánea de moléculas de soluto en el equilibrio:

$$C(\mathbf{r},t) = \langle \delta \rho(\mathbf{r},t) \delta \rho(\mathbf{0},0) \rangle \tag{3.21}$$

De acuerdo con el teorema de fluctuación-disipación, $C(\mathbf{r}, t)$ obedece la ecuación 3.20, al igual que $n(\mathbf{r}, t)$. Además, $\langle \rho(\mathbf{r}, t)\rho(\mathbf{0}, 0)\rangle \propto \mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$, donde $\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$ representa la distribución de probabilidad condicional de que una molécula de soluto se encuentre en la posición \mathbf{r} a un tiempo t, sabiendo que se encontraba en el origen de coordenadas a tiempo 0. Entonces,

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}(\mathbf{r},t) = D\nabla^2 \mathcal{P}(\mathbf{r},t)$$
(3.22)

Definimos $\Delta \mathcal{R}^2(t)$, el desplazamiento cuadrático medio de la molécula de soluto a tiempo t, que está relacionado con el segundo momento de la distribución $\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$, según:

$$\Delta \mathcal{R}^2(t) = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \int {\mathbf{r}'}^2 \mathcal{P}(\mathbf{r}', t) \mathrm{d}\mathbf{r}'$$
(3.23)

Combinando las ecuaciones 3.22 y 3.23 e integrando por partes, se obtiene:

$$\frac{d}{dt}\Delta \mathcal{R}^2(t) = 6D \int \mathcal{P}(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' = 6D$$
(3.24)

Apliquemos ahora lo anterior al caso del protón acuoso. Primero, definiremos la coordenada espacial del protón como la suma de las posiciones de los oxígenos de los diferentes estados diabáticos, pesadas por sus respectivos coeficientes de contribución al Hamiltoniano EVB [12]:

$$\mathbf{r}_{\mathrm{H}^{+}}(t) = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{EVB}}} c_{i}^{2} \ \mathbf{r}_{i}^{\mathrm{O}}(t)$$
(3.25)

Entonces, podemos obtener el coeficiente de difusión de protón a partir de la función de correlación temporal asociada a su desplazamiento cuadrático medio, según:

$$D_{\rm H^+} = \frac{1}{6} \lim_{t \to \infty} \frac{\mathrm{d} \left\langle |\mathbf{r}_{\rm H^+}(t) - \mathbf{r}_{\rm H^+}(0)|^2 \right\rangle}{\mathrm{d}t}$$
(3.26)

La figura 3.12 muestra curvas de desplazamiento cuadrático medio del protón para mezclas

de diferentes composiciones.



Fig. 3.12: Desplazamiento cuadrático medio de la coordenada protónica en mezclas con $x_{\rm w} = 1$ (círculos), $x_{\rm w} = 0.9$ (cuadrados), $x_{\rm w} = 0.8$ (triángulos hacia arriba), $x_{\rm w} = 0.7$ (triángulos hacia abajo), $x_{\rm w} = 0.25$ (diamantes). Las líneas continuas representan las regresiones lineales para obtener los coeficientes de difusión de protón, que se muestran en el recuadro interno (círculos llenos) junto con los correspondientes a Li⁺(círculos vacíos), ambos obtenidos por dinámica molecular, en función de la composición. Las líneas punteadas fueron agregadas para facilitar la visualización de los datos.

Podemos ver que la difusión del protón cae con el incremento de acetona en la solución, tal como habíamos previsto basándonos en los resultados anteriores. En todo el intervalo de composiciones analizado, que corresponde a la *región* \mathcal{B} , observamos que la difusión del protón es mayor que la de Li⁺, lo que indica la participación de un mecanismo de tipo Grotthuss. Nuevamente, se observa un cambio en la dependencia de $D_{\rm H^+}$ con $x_{\rm w}$ alrededor de $x_{\rm w} \sim 0.8$. En la *región* \mathcal{B}_1 , la difusión pasa de $D_{\rm H^+} \sim 0.15$ Å² ps⁻¹ a $D_{\rm H^+} \sim 0.2$ Å² ps⁻¹, mientras que en la *región* \mathcal{B}_2 este último valor se duplica. Asimismo, la diferencia entre la difusión de Li⁺ y la de protón se vuelve más marcada en las mezclas con mayor contenido acuoso.

Con el fin de comparar numéricamente nuestros resultados obtenidos por simulación con aquellos que obtuvimos experimentalmente, calculamos coeficientes de difusión utilizando nuestros resultados de conductividad, de acuerdo con la siguiente expresión, que surge de combinar las ecuaciones 2.26 y 2.34:

$$D_{\rm H^+} = \frac{\lambda_{\rm H^+}^0 N_A}{\beta F^2} = \frac{(\Lambda_{\rm HCl}^0 - \Lambda_{\rm LiCl}^0 + \lambda_{\rm Li^+}^0) N_A}{\beta F^2}$$
(3.27)

 $\lambda_{\text{Li}^+}^0 = t^+ \Lambda_{\text{LiCl}}^0$, con t^+ el número de transporte de Li⁺ en LiCl, que asumimos constante en todo el rango de composiciones e igual al determinado en solución acuosa. La figura 3.13 muestra los valores de difusión protónica obtenidos por simulación y los que surgen de aplicar la ecuación 3.27 a nuestros resultados experimentales como los presentamos en la figura 3.1.



Fig. 3.13: Coeficientes de difusión de protón en función de la composición de la mezcla agua-acetona, determinados a través de las mediciones de conductividad eléctrica (círculos abiertos) y a través de los experimentos de dinámica molecular (círculos llenos). Las líneas punteadas fueron agregadas para facilitar la visualización de los datos.

Podemos ver que los resultados obtenidos por simulación difieren en un factor dos de los derivados de las mediciones de conductividad en las mezclas ricas en agua. Esto tiene su origen en una deficiencia ya conocida del Hamiltoniano EVB para agua pura, debida a que no se han tomado en cuenta efectos cuánticos en el protón (por ejemplo, tuneleo y efectos de energía del punto cero) [11, 12, 13, 14]. La coincidencia numérica es buena en soluciones de la *región* \mathcal{A} y en las primeras mezclas de la *región* \mathcal{B}_1 , donde el mecanismo de Grotthuss contribuye muy poco a la movilidad del protón. Esta observación soporta la hipótesis de que las fallas del método EVB en el cálculo de la difusión se deben a subestimaciones en la velocidad de translocación del protón [12, 13].

3.2.5. ¿Qué Cambia en las Mezclas Alrededor de $x_{\rm w} \sim 0.8$?

Cuando comenzamos con esta investigación, esperábamos encontrar una transición en las propiedades de estructurales y dinámicas del protón, que justificara el comienzo de la contribución del mecanismo de Grotthuss al proceso difusional: la transición entre la *región* \mathcal{A} y la *región* \mathcal{B} . Pero además encontramos dos regímenes diferenciados dentro de la *región* \mathcal{B} , tanto en nuestras simulaciones como a través de nuestras mediciones experimentales directas. Naturalmente, nos preguntamos cuál sería la diferencia entre las mezclas de la *región* \mathcal{B}_1 y las correspondientes a la *región* \mathcal{B}_2 , que permitiera explicar la existencia de este segundo punto de quiebre. En el proceso de búsqueda de una respuesta, consideramos varias hipótesis. En lo que resta de este capítulo, intentaremos responder a esta pregunta y en el camino mostraremos un intento fallido que, de todos modos, nos permitió aprender algo más acerca del sistema en estudio.

Hipótesis 1: Es un Fenómeno Percolativo

Las mezclas agua-acetona presentan dominios mesoscópicos que reflejan fluctuaciones locales de concentración de longitudes características comparables con varios diámetros moleculares. Concentrémonos en los dominios acuosos. En este contexto, definimos como dominio a un conjunto de moléculas de agua entre las cuales se puede trazar un camino a través de los enlaces de puente hidrógeno que las unen. Tanto el número como el tamaño de estos dominios, cambian con el contenido de agua en la solución: a mayor x_w en un volumen macroscópico fijo, menor será el número de dominios y mayor el número de moléculas que los componen (ver panel superior de la figura 3.14). Por ejemplo, en un análisis de 864 moléculas de agua pura, vimos un sólo dominio que contenía ~ 95 % de las moléculas de agua, y otros pocos formados por una o dos moléculas "sueltas".

Como explicamos en la sección 2.1.2, en nuestras simulaciones utilizamos condiciones periódicas de borde, lo que nos permite estudiar dominios de "dimensiones macroscópicas": partiendo de una molécula cualquiera es posible llegar a su imagen en otra réplica, pasando únicamente a través de moléculas pertenecientes al mismo dominio. En estos casos, hablamos de dominios percolantes, o decimos que el sistema está percolado [104]. Al agregar acetona, a partir de alguna composición umbral, los dominios de agua dejan de ser percolantes, para convertirse en "pequeñas islas", con tamaño comparable a unos pocos diámetros moleculares. Estas modificaciones en la arquitectura de la solución podrían tener un efecto en la transferencia protónica, ya que la translocación del protón está íntimamente relacionada con la formación y ruptura de puentes hidrógeno en las moléculas de agua que lo circundan. Nuestra primera hipótesis acerca de la explicación molecular para el punto de quiebre en $x_{\rm w} \sim 0.8$, fue que ésta sería la composición límite para la cual el protón residiría en un dominio de tipo percolante.

Para estudiar nuestra propuesta, definimos la fracción de percolación como la cantidad de configuraciones en las que observamos al menos un dominio percolante respecto del total de configuraciones que componen la trayectoria; a fracciones mayores a 0,5, decimos que la solución se encuentra percolada. Es importante resaltar que cuando existe un dominio percolante, el protón reside en él en la gran mayoría de los casos. El panel inferior de la figura 3.14 muestra la fracción de percolación en función de la composición de la mezcla agua-acetona.

Podemos ver que para las mezclas de composición $x_{\rm w} \sim 0.4$, comienzan a aparecer configu-



Fig. 3.14: Número medio de moléculas de agua en un dominio y número de dominios promedio (panel superior; cuadrados, eje de ordenadas derecho y círculos, eje de ordenadas izquierdo respectivamente) y fracción de percolación (panel inferior) en función de la composición de la mezcla agua-acetona. Recuadro interno: fracción de percolación en función de la distancia crítica utilizada en la definición de puente hidrógeno. Estos resultados fueron obtenidos a partir de simulaciones conteniendo exclusivamente moléculas de agua y acetona, con un número total de moléculas de 864 y ajustando la cantidad de moléculas de cada especie de acuerdo con la densidad experimental [86]. Las líneas punteadas fueron agregadas para facilitar la visualización de los datos.

raciones percolantes, y que para $x_{\rm w} \sim 0.5$, la percolación es un fenómeno predominante a lo largo de la trayectoria. Notemos que el resultado de este análisis podría depender del criterio utilizado en la definición de puentes de hidrógeno, que es lo que en definitiva establece si dos moléculas de agua pertenecen o no a un mismo dominio. Normalmente, los puentes de hidrógeno se definen empleando una distancia crítica O-O, $d_{\rm OO}$, y un ángulo crítico definido según:

$$\cos \theta_{\rm HB} = \frac{\mathbf{d}_{\rm OH} \cdot \mathbf{d}_{\rm OO}}{|\mathbf{d}_{\rm OH}| |\mathbf{d}_{\rm OO}|} \tag{3.28}$$

donde \mathbf{d}_{OH} representa el vector que une el átomo de O donor de puente hidrógeno con el átomo de H. Este estudio fue realizado considerando $d_{\text{OO}} = 3,5$ Å y $\theta_{\text{HB}} = 30^{\circ}$. Para asegurar la validez de nuestros resultados, repetimos el análisis explorando distancias 2,8 Å $< d_{\text{OO}} < 4$ Å y ángulos $25^{\circ} < \theta_{\text{HB}} < 35^{\circ}$ (valores que surgen de las funciones de distribución radiales OO y OH en agua pura), y vimos una fuerte dependencia con el parámetro d_{OO} , mientras que prácticamente no hubo cambios al variar el ángulo. Los resultados en función de d_{OO} convergen en un valor de

densidad de percolación de $x_{\rm w} \sim 0.44$ (ver recuadro interno en el panel inferior de la figura 3.14).

Por otra parte, analizamos funciones de distribución radiales $O_p - O_w$ restringiendo el muestreo a las moléculas de agua pertenecientes al dominio que contiene al pivot [105]. En la figura 3.15 podemos ver las integrales (ecuación 3.4) para estas funciones de distribución, comparadas con las correspondientes a las que mostramos en el panel superior derecho de la figura 3.7.



Fig. 3.15: Integrales de la función de correlación espacial $O_p - O_w$, restringida a las moléculas de agua pertenecientes al dominio que incluye al pivot (símbolos abiertos), y sin restricciones (símbolos llenos), para mezclas con $x_w = 0.5$ (triángulos, eje de ordenadas derecho) y $x_w = 0.25$ (círculos, eje de ordenadas izquierdo).

En la mezcla con $x_{\rm w} = 0,25$, círculos abiertos en la figura 3.15, el protón reside en un dominio de ~ 10 moléculas de agua, y las integrales se separan a distancias características de la segunda esfera de solvatación del pivot. Esto revela la presencia de un número importante de moléculas de acetona en esta capa de solvatación. Por otro lado, para la mezcla con $x_{\rm w} = 0,5$, vemos que el protón forma parte de un dominio que contiene el ~ 80 % del total de moléculas de agua presentes en la caja de simulación, y las integrales son similares hasta distancias mayores que en el caso anterior.

La ausencia de singularidades en las cercanías de la densidad crítica de percolación refuerza la idea de que la dinámica de transferencia protónica no está controlada por fluctuaciones de concentración asociadas con escalas de longitud mayores a $\sim 2-3$ veces el tamaño de una molécula de agua.

Hipótesis 2: Es un Fenómeno Relacionado con la Estructura de la Segunda Capa de Solvatación de la Carga en Exceso

Descartada la hipótesis anterior, investigamos en mayor detalle las fluctuaciones en la estructura de las primeras esferas de solvatación del hidronio. En la sección 3.2.1, vimos que los cambios en la estructura local del pivot se producían en la segunda capa de solvatación. Para obtener un análisis más detallado de estos cambios, calculamos la distribución de probabilidad de $n_{\rm w}^2$, el número de aguas aceptoras de puente hidrógeno en la segunda capa de solvatación del
pivot, para soluciones de diferentes composiciones. Vimos que el pivot adopta una estructura de tipo Eigen, con tres moléculas de agua fuertemente unidas conformando la primer esfera de solvatación. Cada una de estas moléculas tiene la capacidad de donar hasta dos puentes de hidrógeno, de manera que los sitios aceptores de puente de hidrógeno en la segunda esfera de solvatación pueden tomar valores en el intervalo $0 \leq n_{\rm w}^2 \leq 6$. La figura 3.16 muestra los resultados.



Fig. 3.16: Probabilidad de encontrar $n_{\rm w}^2$ aguas aceptoras de puente hidrógeno en la segunda capa de solvatación del pivot para mezclas agua-acetona de distintas composiciones.

Podemos ver que mezclas de composición $x_{\rm w} \leq 0.8$, la segunda esfera de solvatación del hidronio tiene una alta probabilidad de no estar saturada en agua. En $x_{\rm w} \sim 0.8$, por ejemplo, predominan las estructuras en las que hay cinco moléculas de agua y una de acetona (el gráfico para $n_{\rm k}^2$ es prácticamente complementario al del agua). En cambio, para $x_{\rm w} \sim 0.9$, el escenario más probable es que la segunda esfera de solvatación esté completamente constituida por moléculas de agua. Si la presencia de moléculas de acetona en la segunda capa de solvatación estuviera involucrada de alguna manera en la transferencia protónica, esta diferencia podría explicar las modificaciones que observamos en la *región* \mathcal{B}_1 en la movilidad del protón, y la desestabilización de estructuras de tipo Zundel. Recordemos que, en agua pura, el mecanismo de translocación del protón comprende etapas de ruptura y formación de uniones hidrógeno en la segunda capa de solvatación del hidronio [106, 27, 28, 107] (ver sección 1.1 para más detalles).

3.2.6. En la Región \mathcal{B}_1 , el Mecanismo de Transferencia Involucra Intercambios Agua-Acetona en la Segunda Capa de Solvatación del Protón

Los resultados obtenidos sugieren que el mecanismo de transferencia protónica en la región \mathcal{B}_1 es diferente al que interviene en agua pura. Con el objeto de postular un mecanismo para estas mezclas, estudiamos diversos parámetros geométricos, para soluciones de distintas composiciones y a lo largo de varias trayectorias. La figura 3.17 muestra tres configuraciones seleccionadas a lo largo de un episodio típico de transferencia en la mezcla de composición $x_w = 0.25$.



Fig. 3.17: Esquema de configuraciones seleccionadas a lo largo de una transferencia protónica en la mezcla de composición $x_w = 0.25$. (a) y (b) ocurren 50 y 30 ps antes de la transferencia respectivamente, y (c) 70 ps después.

Concentrémonos en el panel (a) de la figura 3.17. En esta configuración, el pivot W_1 está solvatado por tres moléculas de agua: W_2 , W_3 y W_4 , formando una estructura de tipo Eigen. Veremos cómo el protón finalmente se estabiliza en la molécula W_2 , que es la más cercana entre las tres que constituyen su primera esfera de solvatación. La molécula W_2 actúa como donora de puente hidrógeno ante las moléculas de agua W_5 y acetona A_1 . Si el protón se transfiriera manteniendo esta topología, daría lugar a un pivot (W_2) , cuya primer esfera de solvatación incluiría una molécula de acetona (A_1) . Hemos visto en la sección 3.2.1 que esta estructura prácticamente no se observa, ya que el protón se solvata preferentemente con moléculas de agua, formando así una estructura de tipo Eigen, energéticamente más estable. Esto nos lleva a la primera etapa involucrada en este mecanismo de transferencia, la *preparación*: una molécula de acetona en la segunda capa de solvatación del pivot es reemplazada por una de agua. En nuestro ejemplo, la molécula W_6 intercambiará roles con A_1 , a través de una rotación de W_2 . Luego de esta rotación, W_2 queda solvatada por dos moléculas de agua $(W_5 y W_6) y$ por el pivot (W_1) . Este paso es previo a la transferencia, decimos que es de *preparación* pues establece las condiciones necesarias para que la transferencia ocurra. En el panel (b) de la figura 3.17 podemos ver el resultado de este proceso de intercambio: ahora la conectividad de W_2 es la adecuada para que, al recibir el protón, el resultado sea un complejo Eigen, esta vez centrado en W_2 .

El segundo paso en el mecanismo es el período de transferencias. Esta etapa también está presente en el caso de agua pura [24], y consiste de múltiples episodios donde el protón resuena entre dos moléculas de agua, en nuestro caso W_1 y W_2 , pasando por una estructura de tipo Zundel tetra-hidratado (las moléculas de agua que lo solvatan son W_3 , W_4 , W_5 y W_6). Esta es una estructura simétrica en su conectividad; es por eso que la identidad del pivot fluctúa rápidamente en esta etapa con las pequeñas fluctuaciones en las posiciones de los átomos, y no se estabiliza en ninguna de las dos moléculas que componen al complejo Zundel.

La estabilización ocurre en la tercera y última etapa: el *cierre*. Este paso involucra la ruptura de la simetría en las inmediaciones de la carga en exceso, y esto se produce en forma inversa a lo que vimos en la etapa de *preparación*. Esta vez, una molécula de agua en la primera esfera de solvatación de W_1 , es reemplazada por una molécula de acetona, en nuestro ejemplo, W_4 es reemplazada por A_2 . Esto bloquea la posición del pivot en W_2 impidiendo la transferencia a W_1 , de la misma forma que, al inicio de este proceso, el protón no podía translocarse de W_1 a W_2 . El resultado de este intercambio puede verse en el panel (c) de la figura 3.17.

En la figura 3.18 mostramos la evolución temporal de varios parámetros para este mismo episodio de transferencia, con el fin de dar fundamento al mecanismo propuesto. Definimos un parámetro de orden que sirve como coordenada asimétrica para la transferencia, $\zeta(t)$, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\zeta(t) = |\mathbf{r}^{O_{W_1}}(t) - \mathbf{r}_{H^+}(t)| - |\mathbf{r}^{O_{W_2}}(t) - \mathbf{r}_{H^+}(t)|$$
(3.29)

donde $\mathbf{r}^{O_{W_1}}(t)$ y $\mathbf{r}^{O_{W_2}}(t)$ representan las posiciones instantáneas de los átomos de oxígeno de las moléculas W_1 y W_2 respectivamente, y $\mathbf{r}_{H^+}(t)$ la coordenada del protón resonante a tiempo t, de acuerdo con la ecuación 3.25. La evolución temporal de ζ aparece en el panel (b) de la figura 3.18. Debido a las fluctuaciones locales en la polarización, $\zeta(t)$ cambia de signo cuando el pivot pasa de la molécula W_1 , etiquetada como 30 en el panel (a), a W_2 , que corresponde al oxígeno 17. Viendo la evolución de ζ , podemos distinguir claramente el instante en el que el protón comienza a estabilizarse en la molécula W_2 . Por claridad de análisis, establecimos este instante como origen de nuestra escala de tiempo.



Fig. 3.18: Evolución temporal de parámetros asociados con una transferencia de protón en la mezcla de composición $x_{\rm w} = 0.25$: (a) etiqueta del oxígeno del pivot, (b) coordenada de transferencia (ver texto), (c) distancia entre los centros de masas de la molécula W_2 y las moléculas de agua y acetona W_6 y A_1 respectivamente (ver figura 3.17), (d) ídem (c) pero entre las moléculas W_1 y W_4 y A_2 (ver figura 3.17).

Estudiamos la evolución temporal de la distancia entre los centros de masas de W_1 y W_2 y los de sus primeras vecinas. El panel (c) de la figura 3.18 muestra las distancias $W_2 - W_6$ (línea roja) y $W_2 - A_1$ (línea azul). Al comienzo, W_6 se encuentra lejos de W_2 , mientras que A_1 constituye parte de su primer esfera de solvatación (configuración (a) de la figura 3.17). A $t \sim -30$ ps, se produce un intercambio en la segunda esfera de solvatación del pivot: A_1 se aleja y es reemplazada por W_6 , finalizando así con la etapa de *preparación* (configuración (b) de la figura 3.17).

En el panel (a) de la figura 3.18 podemos ver que, a t > -27 ps, aparecen múltiples líneas verticales entre los oxígenos 30 y 17, lo que indica que el protón resuena entre esas dos moléculas; es el comienzo del período de *transferencias*. A $t \sim 50$ ps, dejan de verse líneas verticales entre los

oxígenos 30 y 17, lo que indica la finalización del período de *transferencias* y una estabilización del pivot en W_2 ; incluso pueden verse algunas resonancias entre W_2 y otra molécula, etiquetada con el número 24.

Para concluir con este análisis, fijemos nuestra atención en el panel (d) de la figura 3.18, que muestra las distancias $W_1 - W_4$ (línea roja) y $W_1 - A_2$ (línea azul). La molécula W_4 forma parte inicialmente de la primera esfera de solvatación de W_1 , mientras que la molécula de acetona A_2 , inicialmente alejada, se acerca por difusión, hasta cambiar roles con W_4 a $t \sim 55 - 70$ ps. La configuración (c) de la figura 3.17 fue tomada a t = 70 ps y representa la topología una vez finalizada la etapa de *cierre* del episodio de transferencia.

El mecanismo que analizamos aquí es similar al mecanismo de Grotthuss presente en agua pura: la diferencia reside en que las etapas de preparación y cierre involucran el intercambio de moléculas de agua y acetona en la segunda esfera de solvatación del pivot, en vez de la ruptura y formación de uniones donoras de puente hidrógeno [106, 107] (ver sección 1.1). Esta descripción, junto con el análisis que presentamos en la sección 3.2.5, nos permite racionalizar las modificaciones en las propiedades dinámicas del protón a esta fracción molar de transición, en términos de modificaciones en su entorno local de solvatación. La presencia de moléculas de acetona en la segunda esfera de solvatación del pivot a $x_w \leq 0.8$ produce cambios en el mecanismo de translocación de la carga: las moléculas de acetona sustituyen a las de agua donoras, en su rol controlante de la transferencia. En agua pura, se requiere solamente de rotaciones de moléculas de agua en la segunda capa para preparar el terreno para la transferencia, mientras que en las mezclas de la región \mathcal{B}_1 también es necesaria la difusión de moléculas en las proximidades de la carga en exceso. Esto hace que la dinámica de transferencia sea más lenta, y lleva a un aumento en la probabilidad de encontrar estructuras de tipo Eigen, en donde la carga se encuentra más "localizada", respecto de estructuras de tipo Zundel. Todos estos efectos se intensifican a mayores contenidos de acetona, ya que cada vez se vuelve menos probable encontrar una molécula de agua en la segunda capa de solvatación del pivot original.

3.2.7. En la *Región* A, no Hay Suficiente Agua como para Formar un Complejo Zundel Tetra-Hidratado

Resta analizar los cambios ocurren en el primer punto de quiebre en la movilidad del protón, $x_{\rm w} \sim 0.25$, que separa la *región* \mathcal{A} de la *región* \mathcal{B}_1 . Vimos que para contenidos de agua mayores a esta composición, comienza a observarse la contribución de un mecanismo de tipo Grotthuss en la movilidad del protón. Con los antecedentes de la sección anterior, postulamos como posible explicación microscópica de esta transición, que la cantidad de agua en la mezcla de concentración $x_{\rm w} = 0.25$ es la mínima indispensable como para observar una estructura de tipo Zundel tetra-hidratado en trayectorias del orden de unos pocos nanosegundos. De acuerdo con esta hipótesis, en soluciones más ricas en acetona, la concentración local alrededor de la carga en exceso no alcanzaría como para que haya una probabilidad significativa de que ocurra la etapa de *preparación*, y por lo tanto, el protón permanecería "localizado" en una estructura de tipo Eigen, moviéndose por difusión fickiana.

Para evaluar esta hipótesis calculamos, en primer lugar, la función de distribución radial $O_p - O_w$ para dos mezclas pertenecientes a la *región* \mathcal{A} , de composiciones $x_w = 0.1 \text{ y } 0.2$. Vimos que aún para contenidos de agua tan bajos como éstos, el pivot sigue adoptando estructuras de tipo Eigen, y que las moléculas de acetona aparecen recién en la segunda capa. A continuación, estudiamos la distribución de probabilidad de encontrar un número de moléculas aceptoras de puente hidrógeno n_i^{acc} con i = w (agua), k (acetona) unidas a una de las moléculas que conforman la primer esfera de solvatación del pivot. Este análisis es similar al realizado en la sección 3.2.5, pero en este caso se consideran solamente las moléculas aceptoras unidas a una molécula en particular, mientras que en el desarrollo presentado anteriormente se consideraban los 6 sitios aceptores, de las tres moléculas de agua que rodean al pivot, en el mismo gráfico. La diferencia reside en que aquí necesitamos evaluar específicamente que haya al menos una molécula de agua doblemente hidratada, independientemente de lo que ocurra con las otras dos. La figura 3.19 muestra los resultados que obtuvimos para distintas mezclas.



Fig. 3.19: Probabilidad de encontrar n_i^{acc} moléculas de i = w (agua, líneas continuas), k (acetona, líneas punteadas) en los sitios aceptores de puente hidrógeno de una de las moléculas de agua que conforman la primera esfera de solvatación del pivot, para diferentes mezclas agua-acetona.

Notemos que $P(n_w^{acc})$ es prácticamente complementaria a $P(n_k^{acc})$, la diferencia se debe a un número pequeño de configuraciones en las que alguno de los sitios aceptores se encuentra vacante.

Para la mezcla de composición $x_{\rm w} = 0,1$, el escenario más probable es $n_{\rm k}^{acc} = 2$ y $n_{\rm w}^{acc} = 0$, en otras palabras, la estructura más probable es la de un complejo Eigen completamente solvatado por moléculas de acetona (ver panel (a) de la figura 3.20). En el caso de la solución de composición $x_{\rm w} = 0,2$, es prácticamente equiprobable observar $n_{\rm w}^{acc} = 0$ ó 1; así, de producirse una transferencia, en el mejor de los casos, se obtendría un pivot con una molécula de acetona en su primera capa (ver panel (b) de la figura 3.20). La probabilidad de tener $n_{\rm w}^{acc} = 2$ aumenta desde un valor de muy bajo, ~ 0,07, para la mezcla con $x_{\rm w} = 0,2$, a uno cuatro veces mayor, para la mezcla con $x_{\rm w} = 0,25$. Esto significa que la probabilidad de encontrar una molécula de agua candidata a aceptar el protón, comienza a ser significativa recién a partir de contenidos acuosos $x_{\rm w} \gtrsim 0,25$ (ver panel (c) de la figura 3.20). Ésta es la fracción molar de agua a partir de la cual empezamos a notar una desviación en la conductividad eléctrica de HCl respecto de la de LiCl, como discutimos en la sección 3.1.



Fig. 3.20: Esquema de transferencias protónicas permitidas y prohibidas para topologías moleculares típicas en mezclas de composiciones (a) $x_w = 0,1$, (b) $x_w = 0,2$ y (c) $x_w > 0,25$.

Por último, estudiamos la probabilidad de observar episodios de tipo "salto" de protón en función del número de estados considerados en la construcción del Hamiltoniano EVB ($N_{\rm EVB}$). En este contexto, un "salto" corresponde a una línea vertical en el gráfico de etiqueta del oxígeno del pivot (ver figura 3.10), y no a un episodio exitoso de transferencia. En general, observamos que para que ocurra una transferencia, debe haber un aumento en el número de estados en la matriz Hamiltoniana. La figura 3.21 muestra los histogramas resultantes.

De acuerdo con el mecanismo que postulamos, para que la transferencia se produzca, el protón debe adoptar una estructura de tipo Zundel completamente hidratado, y esto implica un mínimo de 6 moléculas de agua (las dos que conforman el complejo Zundel y cuatro que



Fig. 3.21: Distribución de probabilidad de observar "saltos" de protón según el número de estados considerados en la construcción de la matriz del Hamiltoniano EVB, para la mezcla de composición $x_w = 0,25$.

las hidratan). Podemos ver en la figura 3.21 que la probabilidad de "saltos" comienza a ser apreciable a $N_{\rm EVB} = 5$. Estos "saltos", cuando ocurren, no prosperan hacia transferencias protónicas efectivas, sino que el protón vuelve rápidamente a un estado solvatado por tres moléculas de agua (se pueden ver algunos de estos "saltos" aislados a tiempo ~ -45 ps en el panel (a) de la figura 3.18). Las transferencias exitosas comienzan a producirse cuando $N_{\rm EVB} = 6$, en este caso la molécula aceptora del protón está solvatada por dos moléculas de agua aceptoras de puente hidrógeno. Es razonable esperar que para $N_{\rm EVB} > 6$, la probabilidad de "salto" se mantenga aproximadamente constante. Notemos, sin embargo, que la probabilidad es máxima para $N_{\rm EVB} = 7$ y disminuye para $N_{\rm EVB} > 7$, en aparente contradicción con la descripción que presentamos. Esto se debe a que en esta mezcla, que es rica en acetona, la probabilidad de observar configuraciones con un valor de $N_{\rm EVB}$ dado, va decreciendo conforme aumenta el valor de $N_{\rm EVB}$ considerado. Para las mezclas en la región \mathcal{A} , el número típico de estados diabáticos considerados en la descripción del protón se encuentra entre 3 y 7. Este resultado refuerza la información aportada por el análisis de la figura 3.19: la cantidad de moléculas de agua en las cercanías de la carga en exceso en mezclas de composición $x_{\rm w} < 0.25$ no alcanzaría como para formar un complejo Zundel completamente hidratado, y esto "bloquearía" la transferencia protónica.

4. SOLVATACIÓN DE PROTONES EN AGREGADOS MESOSCÓPICOS AGUA-ACETONA

El calidoscopio ha dado una pequeña vuelta, y otras leyes rigen este mundo en el que sólo persiste un elemento común: mi ojo que mira, que mira. -Julio Cortázar

En este capítulo analizaremos la solvatación y la dinámica de un protón en agregados agua-acetona de dimensiones nanométricas. Nuestro objetivo es responder algunas preguntas relevantes acerca de estos sistemas, por ejemplo:

- ¿son agua y acetona miscibles en agregados mesoscópicos?
- ¿Qué sucede cuando la mayoría de las moléculas participan de una interfase líquido-aire?
- ¿Cuál es la estructura de solvatación del protón?
- ¿Cómo se modifican las propiedades dinámicas del protón respecto de las que tenía en la solución *bulk*?

Para responder estos interrogantes estudiamos, mediante experimentos de dinámica molecular, la solvatación de un protón en agregados compuestos $[H(H_2O)_m((CH_3)_2CO)_n]^+$ (que en forma abreviada denotaremos [m:n]) con m = 50 y n = 0 (el caso "control"), 6, 25, 50 y 100. Los resultados de este trabajo muestran que las características de los agregados dependen fuertemente del valor de n [108]. Esto nos llevó a clasificarlos en dos grupos: por un lado, aquellos con n =6 y 25, en donde el agua es el componente mayoritario; por otro, el caso en el que la acetona se encuentra en exceso, n = 100. El agregado [50 : 50] presenta propiedades intermedias entre estos dos regímenes. A lo largo de este capítulo analizaremos en detalle las propiedades de los agregados de cada grupo y sus similitudes y diferencias con las correspondientes a las mezclas *bulk*.

4.1. Los Agregados con Exceso de Agua Consisten de un Núcleo Acuoso Recubierto por Acetona

Comenzaremos nuestro análisis explorando las características estructurales de los agregados con bajos contenidos de acetona: [50 : 6] y [50 : 25]. Podemos obtener un panorama general inspeccionando algunas configuraciones representativas de cada uno de ellos (ver figura 4.1). En ambos casos, los agregados tienen una forma aproximadamente esférica, y pueden ser descriptos en términos de un núcleo acuoso central cubierto por moléculas de acetona, de acuerdo con resultados experimentales [54], y en consonancia con los resultados de muchos otros trabajos, como vimos en la sección 1.3.



Fig. 4.1: Configuraciones seleccionadas de agregados compuestos por 50 moléculas de agua y n de acetona (a) n = 25, (b) n = 6. Representamos las moléculas de acetona en color gris, y el oxígeno del pivot en negro.

El panel (a) de la figura muestra el *cluster* [50 : 25]. En este caso, la cantidad de moléculas de acetona es suficiente como para formar una capa que recubre casi completamente el núcleo acuoso. Aún así, el protón se ubica en la superficie del cúmulo acuoso, en una pequeña región desprovista de acetona. También hemos observado en la trayectoria configuraciones en donde el protón adopta estados de solvatación dentro del núcleo acuoso. En la próxima sección analizaremos la solvatación protónica con mayor detalle.

El panel (b) muestra una imagen típica del agregado [50 : 6]. La cantidad de acetona no alcanza aquí para recubrir el núcleo acuoso. Más aún, la distribución de las 6 moléculas de acetona en la superficie no parece ser uniforme: la mayoría se encuentra adsorbida en las proximidades de la carga en exceso.

4.1.1. El Protón se Ubica en la Superficie del Núcleo Acuoso, y También Adopta Estados Internos Cuando n = 25

Para obtener información estructural en términos más cuantitativos, recurrimos al análisis de funciones de correlación espaciales (para una descripción detallada de esta metodología de análisis, ver sección 3.2.1). Definimos un sistema de coordenadas con origen en el centro de masas del agregado [50, n] (n = 6 y 25), y analizamos la distribución de diferentes moléculas respecto de este punto, de acuerdo con la ecuación:

$$\rho_{\mathcal{O}_{\alpha}}^{\mathrm{rad}}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_{\alpha}} \langle \delta(r_i^{\mathcal{O}_{\alpha}} - r) \rangle \tag{4.1}$$

donde $r_i^{O_{\alpha}}$ representa la distancia entre el centro de masas del *cluster* y el oxígeno de la *i*-ésima partícula de la especie α , con $\alpha = w$ (agua), k (acetona) y p (pivot); N_w = 50, N_k = n y N_p = 1. La figura 4.2 muestra los resultados que obtuvimos. Las curvas para agua y acetona están normalizadas por las respectivas densidades de los componentes puros, ρ_{α}^* .



Fig. 4.2: Funciones de correlación espaciales a lo largo de la dirección radial de un *cluster* [50:n] para distintos sitios: oxígeno de agua (líneas continuas, eje de ordenadas izquierdo), oxígeno de acetona (líneas punteadas, eje de ordenadas izquierdo) y oxígeno del pivot (círculos, eje de ordenadas derecho). Panel superior: n = 6, panel inferior n = 25. Recuadro interno: resultados para el mismo agregado pero con Li⁺ en lugar de protón.

En el panel superior, mostramos las funciones de correlación para el sistema donde n = 6. Este agregado consiste de un núcleo acuoso compacto, de radio ~ 6 Å, con densidad cercana a la del agua pura. La función de correlación para el oxígeno del agua muestra dos picos: podemos distinguir una capa de agua "interna", a $r \sim 2$ Å, y una capa de agua "superficial", centrada a $r \sim 5$ Å. A lo largo de esta capa, las correlaciones espaciales caen suavemente a cero, en el intervalo 5 Å < r < 7,5 Å. Por otra parte, la función que describe la distribución espacial de las moléculas de acetona posee una forma de tipo gaussiana, centrada en $r \sim 7$ Å, lo que indica que las moléculas de acetona permanecen en la superficie del agregado, y no se introducen en el núcleo acuoso.

Las correlaciones espaciales del pivot también muestran una distribución de tipo gaussiana, centrada en $r \sim 6$ Å. Esto indica que el protón se ubica en la superficie del núcleo acuoso. Notemos que podríamos haber anticipado la presencia de estados de solvatación superficiales, debido al carácter anfifílico del "hidronio", como discutimos en la sección 3.2.1. En este contexto, resulta instructivo comparar la solvatación protónica con la de Li⁺ en el mismo *cluster* (ver recuadro interno de la figura 4.2). La estructura del agregado se mantiene prácticamente idéntica, en términos de la distribución de las moléculas de agua y las de acetona pero, en este caso, el catión se ubica en el núcleo acuoso, entre las capas de agua "interna" y "superficial". La propensión del protón a localizarse en interfases ha sido observada en muchos trabajos (ver secciones 1.2.3 y 1.3 para obtener más detalles).

El panel inferior de la figura 4.2 muestra las funciones de distribución radiales para agregados [50:25]. Podemos ver que, en este caso, hay una pérdida de la estructura interna del núcleo acuoso y una mayor "inmersión" de las moléculas de acetona en el mismo. Asimismo, la interfase se ensancha.

El incremento de moléculas de acetona en la superficie promueve la formación de estados de solvatación del protón más cercanos al centro de masas del *cluster*. Notemos que el perfil para el oxígeno del pivot muestra dos picos: esto sugiere la presencia de estados de solvatación "superficiales" para $r \sim 7,5$ Å y estados "internos", para $r \sim 4,5$ Å. Esta característica bimodal en la distribución protónica jugará un rol importante en los procesos de transferencia en estos agregados, como veremos más adelante.

4.1.2. Cuando el Hidronio se Encuentra en la Superficie, su "Región Hidrofóbica" Apunta Hacia el Aire

Vimos que el protón adopta estados de solvatación superficiales en los dos agregados donde el agua es el componente mayoritario. Podríamos preguntarnos ahora cómo se orienta el hidronio en la superficie del núcleo acuoso. Para estudiar este aspecto, utilizamos funciones de correlación que dependen de variables angulares. Consideremos la densidad de probabilidad definida de acuerdo con la ecuación:

$$P_{\mu}(\cos\theta) = \langle \delta(\cos\theta_{\mu} - \cos\theta) \rangle \tag{4.2}$$

donde,

$$\cos \theta_{\mu} = \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}^{\mathcal{O}_{p}}}{|\boldsymbol{\mu}||\mathbf{r}^{\mathcal{O}_{p}}|} \tag{4.3}$$

 μ es el momento dipolar del hidronio medido desde su centro de masas. Esta metodología de análisis fue sugerida por Iuchi *et al* [43]. La figura 4.3 muestra $P_{\mu}(\cos \theta)$ para los agregados [50 : 6] y [50 : 25].



Fig. 4.3: Distribución angular del momento dipolar del pivot a lo largo de la dirección radial para agregados [50:6] (círculos) y [50:25] (cuadrados).

Para el agregado [50 : 6], $P_{\mu}(\cos \theta)$ presenta un pico pronunciado en $\cos \theta = -1$, lo que sugiere un alineamiento antiparalelo del momento dipolar del hidronio respecto de la dirección radial. Este fenómeno también ocurre en el *cluster* [50 : 25], pero con fluctuaciones mucho mayores respecto del caso anterior. Notemos, además, la presencia de un segundo pico, mucho menos intenso, en $\cos \theta \sim 1$, que corresponde a configuraciones poco frecuentes en las cuales el alineamiento dipolar se invierte. Podemos concluir que el "hemisferio hidrofóbico" del hidronio se orienta preferentemente hacia la interfase líquido-aire. Esto concuerda con lo encontrado para interfases agua-aire [38], agua-compuesto hidrofóbico [43] y con los resultados para mezclas *bulk* que presentamos en la sección 3.2.1.

4.1.3. La Densidad Superficial de Acetona es Más Alta en las Inmediaciones del Hidronio

En el panel (b) de la figura 4.1 mostramos una vista del agregado [50 : 6], y observamos que las moléculas de acetona parecían "acumularse" en los alrededores de la carga en exceso. Para cuantificar esta observación, consideremos una nueva distribución de probabilidad angular, $P_{\rm A}(\cos \phi)$:

$$P_{\rm A}(\cos\phi) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \langle \delta(\cos\phi_i - \cos\phi) \rangle \tag{4.4}$$

donde el ángulo ϕ_i está dado por:

$$\cos\phi_i = \frac{\mathbf{r}^{\mathcal{O}_p} \cdot \mathbf{r}_i^{\mathcal{A}}}{|\mathbf{r}^{\mathcal{O}_p}||\mathbf{r}_i^{\mathcal{A}}|} \tag{4.5}$$

 $\mathbf{r}_i^{\mathbf{A}}$ representa la posición de la *i*-ésima molécula de acetona. Esta función permite estudiar cuantitativamente las fluctuaciones en la densidad superficial de acetona en las inmediaciones del protón. En la figura 4.4 presentamos los resultados para agregados [50 : n], con n = 6, 25 y 50.



Fig. 4.4: Distribución angular de moléculas de acetona adsorbidas en la superficie del núcleo acuoso respecto de la posición del pivot para agregados [50 : 6] (círculos), [50 : 25] (cuadrados) y [50 : 50] (triángulos).

A bajo cubrimiento del núcleo acuoso, observamos un máximo para $\cos \phi \sim 0,67$, que revela un aumento significativo en la densidad local de acetona en la vecindad de la carga en exceso. La fluctuación en la densidad persiste para el caso n = 25, aunque es de menor magnitud y abarca un intervalo angular más reducido. En agregados con n = 50, la superficie del núcleo acuoso está saturada, y las fluctuaciones de densidad cerca del protón disminuyen notoriamente y se restringen al intervalo $\cos \phi > 0,9$.

4.2. En el Agregado [50 : 100], Acetona y Agua se Mezclan

Pasemos ahora al estudio del agregado con acetona como componente mayoritario. La figura 4.5 muestra una configuración representativa de este *cluster*.

Podemos ver que esta estructura es muy diferente de la que habíamos observado para los agregados ricos en agua (sección 4.1). En primer lugar, hay una pérdida de la simetría esférica global. Por otra parte, podemos ver en este caso, un incipiente mezclado entre los dos componentes: el agua se encuentra formando dominios irregulares dentro de una matriz de acetona. Las fluctuaciones en la concentración a nivel local llevan a la modificación de la forma de estos dominios mesoscópicos, a lo largo de escalas temporales del orden de los nanosegundos. Observamos procesos de fragmentación y de recombinación de dominios, y una alternancia entre formas compactas y filamentosas. Estas últimas anteceden a los procesos de fragmentación: la reducción en la dimensionalidad del dominio al pasar de una forma compacta a una filamentosa,



Fig. 4.5: Configuración típica de un agregado con 50 moléculas de agua y 100 de acetona. Representamos las moléculas de acetona en color gris, y el oxígeno del pivot en negro.

trae aparejada una disminución en la cantidad de uniones hidrógeno entre las moléculas de agua, y esto favorece las fragmentaciones.

4.2.1. El Agregado [50 : 100] se Asemeja en su Estructura a una Interfase Aire - Mezcla Bulk

En la figura 4.6 representamos las densidades de agua, acetona y protón a lo largo de la coordenada radial, de acuerdo con la ecuación 4.1.



Fig. 4.6: Funciones de correlación espaciales a lo largo de la dirección radial de un agregado con 50 moléculas de agua y 100 de acetona para distintos sitios: oxígeno de agua (líneas continuas, eje de ordenadas izquierdo), oxígeno de acetona (líneas punteadas, eje de ordenadas izquierdo) y oxígeno del pivot (círculos, eje de ordenadas derecho).

Notemos en primer lugar, que el perfil de densidad para el agua prácticamente no tiene

estructura, lo que sugiere un comportamiento con características similares a las de una mezcla macroscópica. La densidad hacia el centro del agregado toma, de hecho, un valor similar al que tendría en una mezcla *bulk* de igual composición: $\rho_{\rm w}^{bulk}(x_{\rm w} = 0.33) \sim 0.1 \rho_{\rm w}^*$. Sin embargo, la curva dista de ser uniforme. Esto podría ser consecuencia de la pérdida de esfericidad en la forma global del *cluster*; si este fuera el caso, r no sería la coordenada más apropiada para estudiar las correlaciones espaciales. Otra explicación podría ser que la estadística que recolectamos haya sido insuficiente para muestrear adecuadamente las fluctuaciones mesoscópicas en los dominios de agua.

El perfil para la acetona muestra que prevalece en la región superficial del agregado, mientras que en la región central, su densidad adopta valores comparables con los observados en la mezcla *bulk*, al igual que para el agua: $\rho_{\rm k}^{bulk}(x_{\rm w}=0.33) \sim 0.9 \ \rho_{\rm k}^*$.

El análisis de la densidad radial del protón muestra que no presenta estados de solvatación superficiales. Esto se debe a la ruptura del núcleo acuoso compacto que encontrábamos a bajos contenidos de acetona, y a la consiguiente pérdida de estructura del agua. Cabe mencionar que la estructura de solvatación del protón está controlada por las moléculas de agua que lo rodean, de manera que la densidad protónica podría también, a priori, estar afectada por el problema de muestreo que mencionamos anteriormente.

En principio, y basándonos en lo anterior, podríamos pensar al agregado [50 : 100] como una pequeña muestra de una mezcla *bulk* de composición $x_w = 0.33$. Sin embargo, creemos que esto puede llevar a conclusiones erróneas, ya que en este caso hay efectos de superficie que no pueden ser ignorados, y que promueven, por ejemplo, la persistencia de una capa rica en acetona en la interfase del agregado. Entonces, sería más adecuado comparar este agregado con una muestra de la interfase líquido-aire de la solución *bulk* de idéntica concentración. Como vimos en la sección 1.2.3, la interfase aire-solución en una mezcla agua-acetonitrilo ha sido estudiada en varios trabajos, y ha mostrado una segregación similar, en donde el solvente aprótico forma una "capa" en contacto con el aire [109, 110, 111].

4.3. El Protón se Solvata Formando Preferentemente Estructuras de Tipo Eigen en Todos los Agregados

Para obtener más detalles acerca de la distribución de moléculas de solvente en las proximidades de la carga en exceso, estudiamos algunas funciones de correlación sitio-sitio, de acuerdo con la ecuación 3.5. La figura 4.7 muestra las funciones de distribución radiales entre el átomo de oxígeno del pivot, O_p , y los de agua, O_w , y acetona, O_k , junto con sus respectivas integrales (ecuación 3.4).

Los resultados son muy similares a los que obtuvimos para las mezclas *bulk* (ver sección 3.2.1): el pico principal de las correlaciones espaciales $O_p - O_w$ (panel superior de la figura 4.7) se ubica en la misma posición, $r \sim 2,55$ Å, e involucra 3 moléculas de agua en todos los agregados



Fig. 4.7: Funciones de distribución radial $O_p - O_w$ (panel superior) y $O_p - O_k$ (panel inferior) para agregados [50 : n]: n = 6 (círculos blancos), 25 (triángulos blancos) y 100 (cuadrados blancos), eje de ordenadas izquierdo. También se muestran las respectivas integrales, en símbolos negros, en el eje de ordenadas derecho.

analizados, incluso aquél en donde la acetona es el componente mayoritario. Esto indica que la estructura de la primera esfera de solvatación del protón se conserva: forma preferentemente un complejo Eigen, al igual que en *bulk*. Las concentraciones locales sí se modifican para distancias r > 3,5 Å, en donde las moléculas de acetona van reemplazando gradualmente a las de agua.

También en analogía con el caso *bulk*, la magnitud de las funciones de correlación $O_p - O_w$ es aproximadamente un orden mayor que la de las correspondientes a $O_p - O_k$ (panel inferior de la figura 4.7). En este último caso, los primeros picos aparecen $r \sim 3$ Å y $r \sim 4.8$ Å. El primer pico involucra predominantemente a las moléculas de acetona localizadas en el "hemisferio hidrofóbico" del hidronio, y su integral aumenta con el número de moléculas de acetona en el agregado: para n = 6, es prácticamente despreciable, mientras que en los *clusters* [50 : 25] y [50 : 100], hay $\sim 2 - 3$ moléculas de acetona a esas distancias respectivamente.

El segundo pico está asociado a la presencia de acetona en la segunda capa de solvatación del pivot. Estas moléculas actúan como aceptoras de puente hidrógeno de las moléculas de agua que componen la primera esfera de solvatación del hidronio. Notemos que en el *cluster* [50 : 6], a pesar de que las moléculas de acetona representan solamente un 12 % del total, ~ 3 de las 6 se encuentran en la segunda capa de solvatación del pivot, y esto aumenta sensiblemente la concentración "efectiva" de solvente aprótico percibida por la carga en exceso. En el agregado [50 : 25], el número de moléculas de acetona en la segunda capa asciende a 4, y para el caso donde n = 100, a 6. Esto significa que en este último agregado, los sitios aceptores de puente

hidrógeno en la segunda esfera de solvatación del protón están completamente saturados con moléculas del solvente aprótico. En este caso, además, observamos en nuestras trayectorias que el complejo Eigen se ubica frecuentemente en los extremos de los dominios acuosos filamentosos, en contacto directo con la fase aprótica.

4.4. La Transferencia de Protón es Mucho más Lenta en los Agregados que en el *Bulk*

Consideremos la función de autocorrelación asociada al decaimiento del etiquetado del pivot, dada por la ecuación 3.16. De acuerdo con el teorema de Onsager [102] (ver desarrollo en la sección 3.2.3), luego de un período transiente, C(t) decae exponencialmente, con un tiempo característico igual a la inversa de la constante de velocidad de transferencia protónica, $k_{\rm PT}^{-1} = \tau_{\rm PT}$ (ecuación 3.17). La figura 4.8 muestra perfiles de ln C(t) para agregados [50 : n], con $n = 0, 6 \ge 25$.



Fig. 4.8: Logaritmo de la función de correlación asociada al decaimiento del etiquetado del pivot para agregados [50:n] con n = 0 (círculos), n = 6 (cuadrados) y n = 25 (triángulos). Las líneas gruesas representan regresiones lineales que aproximan la distribución de los datos a t > 50 - 75 ps.

En todos los casos, $\ln C(t)$ se vuelve lineal para t > 50 - 75 ps. Para los agregados [50:0]

y [50 : 6], los tiempos característicos de transferencia protónica son del orden de 150-400 ps, mientras que cuando la cantidad de acetona asciende a n = 25, el valor predicho para $\tau_{\rm PT}$ alcanza la escala del nanosegundo (ver figura 4.8). Estas velocidades son considerablemente menores que las encontradas en las mezclas *bulk* agua-acetona, y la discrepancia es demasiado importante como para ser explicada únicamente a partir de la diferencia en la temperatura. $\tau_{\rm PT}$ pasa de ~ 10 ps en las soluciones de composición $x_{\rm w} \sim 0.8$, a ~ 40 ps en las de concentración $x_{\rm w} \sim 0.25$ (ver figura 3.11). Al comparar estos valores, llama la atención que la presencia de tan sólo 6 moléculas de acetona en 50 de agua, provoque que los tiempos característicos de la transferencia se tripliquen. Por otra parte, no hemos observado translocaciones de protón para los agregados con n = 50 y 100.

Para racionalizar estas modificaciones, recordemos algunas de las conclusiones acerca del mecanismo que postulamos para la transferencia protónica en mezclas bulk [99], analizado en la sección 3.2.6. Vimos que, para que se produzca una transferencia en estas soluciones, es necesario que la molécula de agua que eventualmente aceptará el protón, adquiera una coordinación que permita la formación de un estado de transición de tipo Zundel tetra-hidratado. Para que esto ocurra, debe haber intercambios entre moléculas de agua y de acetona en la segunda esfera de solvatación del protón. Este paso es el controlante de la velocidad de transferencia en las mezclas bulk, y se vuelve cada vez menos frecuente a medida que el contenido de acetona en la mezcla se incrementa.

En la secciones 4.1.3 y 4.3 vimos que, si bien la cantidad de acetona en el agregado [50 : 6] es baja respecto de la de agua, la concentración local de acetona en las cercanías de la carga en exceso es mucho mayor que la que tendría si estuviera uniformemente distribuida en la superficie del *cluster* acuoso (ver figura 4.4). La integral de la función de correlación $O_p - O_k$ (panel inferior de la figura 4.7) muestra que al menos 3 de las 6 moléculas se ubican en la segunda capa de solvatación del protón, actuando como aceptoras de puente hidrógeno del complejo Eigen. En el agregado [50 : 25], la cantidad de moléculas de acetona en la segunda capa asciende a 4, lo que explica por qué hay una modificación tan importante en la velocidad de transferencia con incrementos tan pequeños en *n*. Análogamente, podemos explicar la ausencia de transferencias en los *clusters* con n = 50 y 100 a lo largo de intervalos de ~ 30-50 ns, invocando la saturación de la segunda capa del hidronio con solvente aprótico.

4.5. El Mecanismo de Transferencia en Agregados [50 : 25] involucra una "inmersión" del Protón

Estudiamos el mecanismo de transferencia protónica en el agregado [50 : 25]. En este caso, la escala característica de tiempos pasa de los cientos de picosegundos a los nanosegundos, y esto sugiere que habrá cambios importantes en las etapas controlantes de la velocidad respecto del mecanismo que postulamos para las mezclas *bulk*. En la figura 4.9 mostramos la evolución



temporal de varios observables durante un episodio típico de transferencia.

Fig. 4.9: Evolución temporal de varios observables a lo largo de un episodio de transferencia protónica en un agregado con 50 moléculas de agua y 25 de acetona: (a) etiqueta del oxígeno del pivot; (b) número de moléculas de agua aceptoras en la segunda esfera de solvatación del protón (n_w^2) , eje de ordenadas izquierdo) y de acetona (n_k^2) , eje de ordenadas derecho); (c) distancia entre el centro de masas del agregado y la coordenada protónica (ecuación 3.25); (d) evolución del coseno del ángulo entre el vector momento dipolar del hidronio y el vector que une su centro de masas con el del *cluster* (ecuación 4.3).

En el panel (a) podemos ver la evolución de la etiqueta del oxígeno del pivot. Establecimos el origen de tiempo arbitrariamente en el comienzo de una serie de episodios de resonancia que anticipan la transferencia del protón entre las moléculas 22 y 37. Las resonancias terminan luego de un período de ~ 25 ps, para dar lugar a la estabilización del protón en una estructura de tipo Eigen centrada en la molécula 37.

En el panel (b) presentamos la evolución temporal de $n_{\alpha}^2(t)$, el número de moléculas de la especie α (α = w, k) que actúan como aceptoras de puente hidrógeno en la segunda esfera de solvatación del pivot. Podemos ver que la transferencia ocurre cuando n_w^2 se incrementa hasta ~ 6 y n_k^2 cae prácticamente a 0. Esto sugiere que, al igual que en el caso de las mezclas macroscópicas, la transferencia en los agregados requiere de un aumento en la cantidad de moléculas de agua que solvatan al complejo Eigen, y la concomitante reducción en la de acetona. Veremos a continuación, que la diferencia residirá en cómo se logra incrementar la hidratación en las cercanías de la carga en exceso.

El panel (c) muestra la evolución temporal de la distancia entre la coordenada protónica, definida según la ecuación 3.25, y el centro de masas del *cluster*. Al comienzo, el protón está ubicado a una distancia $r_{\rm H^+} \sim 8$ Å, la que, de acuerdo con la clasificación que hicimos en la sección 4.1.1, corresponde a un estado de solvatación en la "superficie" del núcleo acuoso. El complejo Eigen está solvatado por ~ 5 moléculas de acetona y ~ 1 de agua, y localizado en la molécula 22. A $t \sim -130$ ps, comienza un proceso de "inmersión" del protón en el *cluster* acuoso por difusión simple, $r_{\rm H^+}$ disminuye hasta llegar a un valor $r_{\rm H^+} \sim 4$ Å, a $t \sim -100$ ps. De esta manera, el protón adquiere un estado de solvatación "interno", y pasa a tener ~ 4 moléculas de acetona y ~ 2 de agua en su segunda capa. En los siguientes 100 ps, el protón permanece localizado en la molécula 22. Entretanto, se producen procesos de intercambio acetona-agua, que permiten que la cantidad de moléculas de agua en su segunda esfera de solvatación alcance un valor ~ 4 - 5 a t = 0 ps, lo que posibilita el comienzo del proceso de transferencia.

Esta constituye la primera diferencia respecto del mecanismo para las mezclas bulk: en los agregados [50:25], la etapa de *preparación* no sólo involucra intercambios agua-acetona, sino que también requiere de la difusión simple del complejo Eigen para incrementar la hidratación. Este nuevo paso podría explicar el enlentecimiento adicional en la dinámica de transferencia.

A t = 0 ps, podemos ver un "salto" de ~ 2 Å en $r_{\rm H^+}$. Esto indica que la transferencia ocurre en una dirección preferencial: sobre la coordenada radial, hacia valores mayores de r. A $t \sim 50$ ps, los episodios de resonancia se detienen y el protón se estabiliza en un complejo tipo Eigen localizado en la capa externa del núcleo acuoso, a $r_{\rm H^+} \sim 7,5$ Å. Así, el protón vuelve a adquirir un estado de solvatación "superficial". Este proceso va acompañado por un incremento en la cantidad de moléculas de acetona en la segunda capa del nuevo hidronio, lo que "bloquea" la posibilidad de una nueva transferencia.

Para obtener más detalles acerca de la "inmersión" del protón en el núcleo acuoso, estudiamos la evolución de $\cos \theta$, el ángulo entre el vector que une los centros de masas del agregado y del pivot y el vector momento dipolar del pivot (ecuación 4.3). Analicemos la dependencia temporal de este parámetro junto con la de $r_{H^+}(t)$ (paneles (d) y (c) de la figura 4.9). Vemos que los períodos donde r adopta valores "superficiales" coinciden con aquellos en los que el "hemisferio hidrofóbico" apunta hacia la interfase líquido-aire, mientras que al pasar a estados de solvatación de tipo "internos" se produce una inversión. La evolución temporal de $\cos \theta$ muestra que la inversión dipolar se produce a través de rotaciones graduales del hidronio, simultáneas a su "inmersión" difusional en el núcleo acuoso. También hemos observado inversiones rápidas de la estructura piramidal del hidronio, aunque con menor frecuencia.

Los resultados que presentamos en esta sección pueden ser interpretados bajo el mismo paradigma que los reportados en un trabajo de Rodriguez *et al*, sobre transferencia de protón en micelas inversas [73] y en uno de Zhang *et al*, acerca de difusión protónica en superficies hidrofóbicas [112].

Para finalizar, queremos remarcar que no hemos observado transferencias con "inmersión" del protón en agregados [50 : 6]. Esto concuerda con lo que vimos en el panel superior de la figura 4.2: el protón no adopta estados internos en este caso, sino que permanece en la superficie del núcleo acuoso.

5. CONCLUSIONES

But of course we can never exhaust a whole phenomenon and never reach its end, or its beginning. We know only the daily flow of the things we see, and this only on the surface; but the ends and the beginnings are things that, for human beings, still lie in the realm of the fantastic. – Fedor Dostoievsky, Two Suicides, 1876

En este capítulo presentaremos un resumen de los resultados principales de este trabajo. Este aporte se enmarca dentro del campo de estudio de solvatación protónica en ambientes acuosos con inhomogeneidades en la escala nanométrica. Existen un sinfín de reacciones químicas que involucran, o están catalizadas por protones en medios complejos, tanto en la naturaleza como producto de la actividad humana. Hasta el momento, la fisicoquímica que rige a estos sistemas sigue sin ser comprendida en su totalidad.

5.1. Solvatación de Protones en Soluciones Bulk Agua-Acetona

Para abordar el estudio de las propiedades estructurales y dinámicas del protón en mezclas macroscópicas agua-acetona, utilizamos dos técnicas: por un lado, la medición de conductividad eléctrica; y por otro, simulaciones de dinámica molecular [99, 100]. Las simulaciones nos permitieron reproducir razonablemente las tendencias que observamos a través del experimento, y más aún, acceder a una posible interpretación microscópica de lo que ocurre en las mezclas. Los experimentos, a su vez, nos dieron información cuantitativa, validaron nuestras simulaciones, y nos indicaron en dónde poner la "lupa molecular".

Nuestros resultados muestran que las propiedades dinámicas del protón en mezclas aguaacetona dependen fuertemente de la composición. Como estas mezclas son no-ideales, la dependencia con el contenido acuoso no es uniforme. Podemos distinguir tres regímenes con diferentes características: (I) mezclas ricas en acetona, $x_w < 0.25$, región \mathcal{A} ; (II) de composiciones intermedias, $0.25 < x_w < 0.8$, región \mathcal{B}_1 ; y (III) soluciones ricas en agua, $x_w > 0.8$, región \mathcal{B}_2 . Los últimos dos regímenes conforman la región \mathcal{B} .

Medimos la conductividad eléctrica de HCl y LiCl en mezclas agua-acetona en prácticamente todo el rango de concentraciones, y mediante el modelo de Fuoss-Kraus obtuvimos constantes de asociación iónica y valores de conductividad a dilución infinita con errores mucho menores a la magnitud del fenómeno analizado.

Encontramos que, en las mezclas pertenecientes a la región \mathcal{B} , la conductividad a dilución infinita de HCl supera a la de LiCl, y la diferencia entre ambas aumenta con el contenido de

agua. Esto indica la participación de un mecanismo de tipo Grotthuss en la transferencia de carga, y su creciente importancia respecto de la difusión fickiana.

Por otra parte, la conductividad a dilución infinita de HCl aumenta con el contenido acuoso de manera no uniforme, con una velocidad mucho mayor en la *región* \mathcal{B}_2 , que en la *región* \mathcal{B}_1 . Esto contrasta con la tendencia seguida por LiCl. Li⁺ se mueve en solución por difusión simple, y su conductividad muestra una clara correlación con la dependencia de la viscosidad de la mezcla respecto de la composición.

Analizamos mezclas de composiciones $x_{w} \ge 0.1$ a través de la técnica de dinámica molecular. La metodología que empleamos, basada en un Hamiltoniano de multiestados de enlaces de valencia, MSEVB [11], nos permitió llevar a cabo simulaciones en sistemas de ~ 125 moléculas a lo largo de ~ 2 nanosegundos para cada mezcla. Otras metodologías con inclusión total de efectos cuánticos, no hubieran posibilitado el acceso a estas escalas espaciales y temporales. Creemos que el nivel de aproximación de nuestro modelo resultó ser adecuado para el análisis que realizamos, en vista de la concordancia en las tendencias de los resultados que obtuvimos por simulación y los derivados de nuestras mediciones de conductividad eléctrica.

Encontramos que, en todas las mezclas analizadas, el protón adopta preferentemente estructuras de tipo Eigen. En lo que se refiere a su conectividad intermolecular, el "hidronio central" de este complejo puede ser descripto en términos de dos hemisferios: uno en el que se localizan tres moléculas de agua aceptoras vecinas, y otro que representa una "región hidrofóbica" [38], ocupado por grupos metilo de moléculas de acetona.

La estructura microscópica de las soluciones difiere en la segunda esfera de solvatación del hidronio. Para mezclas de composición $x_{\rm w} \leq 0.8$, las configuraciones más probables incluyen moléculas de acetona en esta capa, cuya proporción aumenta con el contenido de solvente aprótico. Estas moléculas actúan "interrumpiendo" la red tridimensional de puentes hidrógeno formada por las moléculas de agua en las proximidades de la carga en exceso, que en promedio se mantiene intacta en la *región* \mathcal{B}_2 .

En la región \mathcal{B}_1 vimos también un aumento significativo en la estabilización energética de estructuras de tipo Eigen respecto del dímero resonante tipo Zundel, con x_w . Contrariamente, en la región \mathcal{B}_2 , la diferencia de energía libre entre estos complejos se mantiene constante, y comparable a la reportada por Schmitt *et al* para el caso de agua pura [11]. El complejo Eigen representa una estructura del protón acuoso más "localizada" que la de tipo Zundel, ya que corresponde a un estado en el cual hay una molécula de agua con un carácter de hidronio mucho más marcado que el de las otras. No es sorprendente entonces que haya modificaciones cualitativas importantes en las propiedades dinámicas del protón alrededor del punto de quiebre entre estos dos regímenes, en $x_w \sim 0.8$. Así, el tiempo característico de transferencia protónica disminuye drásticamente con el contenido acuoso en la *región* \mathcal{B} , y lo hace de manera no uniforme, tres veces más rápidamente en la *región* \mathcal{B}_2 que en la *región* \mathcal{B}_1 .

En perfecta consonancia con estos resultados, la difusión a dilución infinita del protón

aumenta con la concentración de agua en la mezcla, con un punto de inflexión en $x_{\rm w} \sim 0.8$. Observamos esta tendencia tanto en los cálculos como en los resultados de conductividad a dilución infinita, convertidos en coeficientes de difusión por medio de un modelo simple.

De los resultados expuestos hasta el momento, se puede desprender la idea de que el mecanismo molecular de la transferencia protónica cambia cualitativamente alrededor de $x_{\rm w} \sim 0.8$. Como el mecanismo predominante en la región \mathcal{B}_2 probablemente sea muy similar al que se observa en agua pura [107, 24], nos concentramos en el estudio de las mezclas pertenecientes a la región \mathcal{B}_1 . Investigamos una serie de parámetros moleculares que nos llevaron a proponer el siguiente esquema: una etapa de preparación, seguida por una de transferencias y finalmente una de cierre.

En la primera etapa, las moléculas de acetona unidas al futuro hidronio son reemplazadas por moléculas de agua. De esta manera, una vez finalizada la *preparación*, es posible la formación de un estado de transición simétrico, que consiste de un complejo Zundel tetra-hidratado. Comienza entonces un período de resonancias rápidas entre los hidronios original y futuro. El proceso finaliza cuando ocurre la etapa de *cierre*, en la que la aceptación del protón por el hidronio original queda "bloqueada" por una molécula de acetona, que se ubica en su primera capa de solvatación. A diferencia del mecanismo en agua pura, aquí el paso limitante de la velocidad está asociado al intercambio de moléculas agua-acetona en la segunda capa de solvatación del hidronio, y esto puede requerir de la difusión simple de las moléculas de solvente a través de pequeñas distancias, además de rotaciones. En agua pura, el paso limitante de la velocidad es la ruptura de una unión donora de puente hidrógeno en la segunda capa del hidronio, lo que solamente requiere de la rotación de una molécula de agua.

Por último, analizamos las soluciones ricas en acetona, región \mathcal{A} , $x_w < 0.25$. En estas mezclas, la conductividad a dilución infinita de HCl es muy similar a la de LiCl, por lo que podemos concluir entonces, que tanto protón como Li⁺ se mueven por difusión simple en este régimen.

En nuestras simulaciones estudiamos las características del entorno local de la red de puentes de hidrógeno alrededor de la carga en exceso, y encontramos que hay un cambio importante en la conectividad en la segunda esfera de solvatación del protón en $x_{\rm w} \sim 0.25$: a partir de esta composición, la probabilidad de tener una molécula de agua en la primera esfera con sus sitios donores de puente hidrógeno saturados en agua, se vuelve apreciable. Esta coordinación posibilita la formación del estado de transición, el complejo Zundel tetra-hidratado, y esto permite la difusión protónica a través del mecanismo de tipo Grotthuss antes descripto. A mayores contenidos de acetona, la formación de esta estructura es muy poco probable, y en consecuencia, el protón se mueve por difusión simple, sin transferirse. Esto hace que pierda su singularidad, y que las características de su transporte se vuelvan análogas a las de un catión simple y pequeño, como Li⁺.

Gileadi y colaboradores sugirieron en dos trabajos [34, 35] que el efecto de agregar un solvente polar aprótico a una solución acuosa de un ácido, podía explicarse a partir de la alteración del orden local en la estructura del agua, que es el solvente que proporciona el "camino" para la difusión del protón vía un mecanismo de tipo Grotthuss. Nuestros resultados para mezclas agua-acetona apoyan esta hipótesis y proporcionan una descripción más detallada del efecto del solvente aprótico en la solvatación protónica a nivel molecular. En este sentido, creemos que estos resultados no sólo son útiles para la comprensión de los fenómenos que tienen lugar en soluciones diluidas de protón en mezclas agua-acetona, sino que también son válidos para cualquier mezcla agua-solvente polar aprótico. Tenemos la convicción de que, si hubiéramos utilizado en nuestras simulaciones acetonitrilo, o dimetilsulfóxido en vez de acetona, los conclusiones cualitativas a las que hubiéramos llegado hubieran sido muy similares, aunque en estos casos probablemente hubiera sido necesario incluir en el Hamiltoniano EVB estados correspondientes al cosolvente protonado. Cambiarían la composición a la que se observa el punto de quiebre en la *región* \mathcal{B} , y los valores absolutos de tiempos característicos de transferencia protónica y coeficientes de difusión, pero resulta razonable esperar que la tendencia bimodal que observamos esté presente en todos los casos.

5.2. Solvatación de Protones en Agregados Mesoscópicos Agua-Acetona

La descripción de las características de los agregados de dimensión mesoscópica puede ser entendida dentro del mismo marco teórico que la de las mezclas *bulk*. En este caso, empleamos exclusivamente la técnica de simulación de dinámica molecular como herramienta de análisis [108]. El método MSEVB nos permitió acceder a tiempos de simulación del orden de ~ 50 ns para sistemas de ~ 50 - 150 moléculas.

Encontramos grandes diferencias entre los agregados en donde agua es el componente mayoritario respecto de aquellos en los que predomina la acetona. En el primer grupo, estudiamos *clusters* con 50 moléculas de agua y n = 6 y 25 moléculas de acetona. Los dos agregados tienen una forma global esférica, y consisten de un núcleo compacto formado por dos capas de agua: una "interna" y otra "superficial"; con una "cobertura" externa de moléculas de acetona. Este tipo de segregación en nanoagregados agua-solvente polar aprótico, ha sido observada previamente en varios estudios.

Al igual que en las mezclas *bulk*, el protón adopta preferentemente estructuras de tipo Eigen. En el agregado con n = 6, se ubica en la capa "superficial" del núcleo acuoso, en una pequeña región libre de acetona, orientando su momento dipolar antiparalelo respecto de la coordenada radial. Estos resultados concuerdan con los de otros trabajos [38, 43, 39, 73, 42, 51, 40, 41]. Por otra parte, las moléculas de acetona no están distribuidas uniformemente en la superficie del agregado, sino que se sitúan preferentemente en las cercanías del hidronio. Aún cuando la cantidad de moléculas de acetona en el *cluster* representa sólo el 12 % del total, este fenómeno provoca que la concentración local de acetona en las cercanías del hidronio sea muy elevada: su segunda capa de solvatación contiene ~ 3 de las 6 moléculas de acetona. Probablemente ésta sea la razón por la cual el tiempo característico de una transferencia protónica en este agregado se triplica respecto del correspondiente a uno compuesto exclusivamente por 50 moléculas de agua.

En el caso con n = 25, el cubrimiento de la superficie del agregado con moléculas de acetona aumenta, y esto posibilita que el protón pueda adoptar estados de solvatación "internos", además de los "superficiales". Típicamente, el hidronio posee ~ 4 moléculas de acetona en su segunda capa, y su momento dipolar puede orientarse tanto en forma paralela como antiparalela respecto de la dirección radial.

Los tiempos característicos de transferencia para este agregado son del orden del nanosegundo. Investigamos diversos parámetros moleculares, y como resultado, identificamos un nuevo paso en el mecanismo de transferencia protónica en este *cluster*. Vimos que, para que ocurra la transferencia, el protón debe incrementar su hidratación, al igual que en el caso de las mezclas macroscópicas. Cuando la carga se sitúa en la superficie del agregado, no hay suficientes moléculas de agua disponibles en sus proximidades como para lograr la hidratación necesaria para la formación del estado de transición. En consecuencia, en estos casos, la solvatación adecuada requiere de la difusión simple hacia el centro del núcleo acuoso. Esta "inmersión" del protón de unos ~ 3 Å, es un paso adicional en el mecanismo que se suma a los intercambios agua-acetona, y podría explicar el enlentecimiento del proceso de transferencia respecto del caso *bulk*. La "inmersión" va acompañada por una inversión del momento dipolar del hidronio, que puede ser gradual o rápida. A continuación, ocurre la transferencia desde el estado de solvatación "interno" hacia uno "superficial", es decir, en la dirección de la coordenada radial del agregado. De esta manera se cierra el proceso, y el protón recupera su estado de solvatación "superficial", con mayoría de moléculas de acetona en su segunda capa.

Para finalizar, analizamos un agregado con n = 100, donde la acetona es el componente en exceso. En este caso, observamos una pérdida en la simetría esférica global, y también un incipiente mezclado de los componentes: el agua se encuentra formando dominios mesoscópicos de formas variables que reflejan las fluctuaciones locales de concentración, dentro de una matriz de acetona. La densidad radial de agua y acetona es similar a la correspondiente a la mezcla macroscópica de igual concentración, $x_w = 0.33$. Sin embargo, sería incorrecto comparar este agregado con una porción de la mezcla *bulk* correspondiente, ya que los efectos de superficie también son importantes. Creemos que es físicamente más razonable comparar el comportamiento de este *cluster* con el de una interfase líquido-aire de esta mezcla macroscópica.

Al igual que en los casos anteriores, el protón adopta estructuras de tipo Eigen, pero en este caso, su segunda esfera de solvatación se encuentra completamente saturada en acetona. Esta saturación podría explicar el hecho de que no hayamos observado transferencias a lo largo de los ~ 50 ns muestreados.

5.3. Comentarios Finales

En esta tesis hemos analizado propiedades estructurales y dinámicas de protones en mezclas macroscópicas y nanoagregados mesoscópicos binarios agua-solvente polar aprótico, dos sistemas de gran importancia en la química de soluciones. Nuestros resultados aportan información novedosa en el campo de la solvatación protónica en ambientes inhomogéneos.

Nuestros sistemas involucran moléculas pequeñas, y por consiguiente, pudimos simularlos con un alto nivel de detalle y obtener un panorama amplio de la fisicoquímica que los gobierna. Además, en el caso de las mezclas macroscópicas agua-acetona, hemos llevado a cabo mediciones experimentales directas que han permitido complementar y corroborar las predicciones basadas en las simulaciones. Por otra parte, todas nuestras conclusiones pueden ser interpretadas dentro de un paradigma formado por muchos resultados de investigaciones previas. Todo esto contribuye a nuestra confianza en la solidez y verosimilitud de los resultados que aquí presentamos.

Para finalizar, no quisiéramos dejar de mencionar que durante los cuatro años que transcurrieron desde que comenzamos con este trabajo, se ha avanzado notablemente en la investigación de la transferencia protónica en sistemas complejos y de gran interés. Para citar algunos ejemplos, se ha investigado la transferencia protónica en sistemas biológicos [113, 114], en membranas para celdas de combustible [115] e incluso en medios no acuosos, como en líquidos iónicos [116], en ácido fosfórico puro y mezclas con imidazol [117, 118]. Y aún quedan múltiples desafíos por enfrentar.

APÉNDICE: CONDUCTIVIDAD MOLAR EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN Y GRÁFICOS DE FUOSS-KRAUS

Este apéndice complementa la información brindada en el capítulo 2 acerca de la metodología de análisis de datos, y proporciona resultados crudos de nuestras mediciones de conductividad de HCl y LiCl en las distintas mezclas agua-acetona. Para cada composición analizada, presentamos los valores de conductividad en función de la concentración del electrolito, junto con algunas propiedades del solvente: densidad, viscosidad y constante dieléctrica, obtenidas de acuerdo a lo desarrollado en la sección 2.2.7. Adicionalmente, incluimos los gráficos de Fuoss-Kraus correspondientes.

Para HCl en mezclas de composición $x_{\rm w} \sim 0.05$ y 0.1, mostramos los gráficos de Fuoss-Kraus que se obtienen al considerar la posibilidad de formación de tripletes iónicos (regresión lineal según la ecuación 2.32, ver sección 2.2.6), en los paneles superiores de las figuras A1 y A2 respectivamente. A modo comparativo, en los recuadros internos graficamos los datos de acuerdo con el modelo de Fuoss-Kraus que no considera tripletes (ecuación 2.27). Podemos comprobar visualmente que cuando no se incluyen los tripletes iónicos, los datos no siguen una distribución lineal. Esto es especialmente evidente en la mezcla con mayor contenido de acetona.

Las soluciones de LiCl en mezclas con $x_{\rm w} \sim 0.05$ y 0,1, y las de ambos electrolitos en soluciones $x_{\rm w} \sim 0.15, 0.25, 0.35$ y 0,5 fueron analizadas a través del modelo descripto por la ecuación 2.27. Los paneles inferiores de las figuras A1 y A2, y las figuras A3, A4, A5, A6 muestran los gráficos de Fuoss-Kraus correspondientes.

Finalmente, para las soluciones donde $x_{\rm w} \gtrsim 0.6$ no incluimos los gráficos de Fuoss-Kraus, debido a que en estos casos utilizamos el modelo anterior, pero considerando $K_{\rm a} = 0$, y por lo tanto, obtuvimos Λ^0 como el valor medio de $\Lambda(T(z))^{-1}$ (ver sección 2.2.6).

HCl		LiCl	
x_{w}	0,0525	x_{w}	0,0500
ϵ	19,73	ϵ	19,70
$\eta (\text{Pa s})$	$3,258 \times 10^{-4}$	$\eta (Pa s)$	$3,250 \times 10^{-4}$
$\rho ~(\mathrm{kg} ~\mathrm{m}^{-3})$	789,81	$\rho ~(\mathrm{kg}~\mathrm{m}^{-3})$	789,57
<i>c</i> (M)	$\Lambda \; ({\rm S \; cm^2 \; mol^{-1}})$	c (M)	$\Lambda \; ({\rm S \; cm^2 \; mol^{-1}})$
$2,912 \times 10^{-5}$	36,848	$3,821 \times 10^{-5}$	126,323
$3,900 \times 10^{-5}$	$32,\!108$	$5,507 \mathrm{x} 10^{-5}$	119,750
$7,153 \times 10^{-5}$	24,896	$1,256 \times 10^{-4}$	101,736
$1,950 \times 10^{-4}$	16,327	$2,581 \mathrm{x} 10^{-4}$	83,716
$3,805 \times 10^{-4}$	12,586	$5,129 \times 10^{-4}$	67,082
$5,964 \times 10^{-4}$	10,793	$7,486 \mathrm{x} 10^{-4}$	58,707
$7,707 \times 10^{-4}$	10,002	$1,173 \times 10^{-3}$	49,746

Tab. A1: Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.05$.



Fig. A1: Gráfico de Fuoss-Kraus con tripletes para HCl (panel superior, ecuación 2.32) y sin tripletes para LiCl (panel inferior, ecuación 2.27 en la mezcla agua-acetona con $x_{\rm w} \sim 0.05$, con sus respectivos análisis por regresión lineal. Recuadro interno: gráfico de Fuoss-Kraus para HCl sin incluir la formación de tripletes, de acuerdo con la ecuación 2.27.

HCl		LiCl	
x_{w}	0,0998	x_{w}	0,1020
ϵ	20,47	ϵ	20,50
η (Pa s)	$3,470 \mathrm{x} 10^{-4}$	η (Pa s)	$3,479 \mathrm{x} 10^{-4}$
$\rho ~(\mathrm{kg}~\mathrm{m}^{-3})$	794,73	$\rho ~(\mathrm{kg}~\mathrm{m}^{-3})$	794,97
<i>c</i> (M)	$\Lambda (\mathrm{S} \mathrm{cm}^2 \mathrm{mol}^{-1})$	c (M)	$\Lambda \; (\mathrm{S} \; \mathrm{cm}^2 \; \mathrm{mol}^{-1})$
$2,389 \times 10^{-5}$	94,548	$4,791 \times 10^{-5}$	119,063
$4,713 \times 10^{-5}$	79,391	$1,025 \times 10^{-4}$	111,380
$1,013 \times 10^{-4}$	61,979	$1,553 \times 10^{-4}$	106,144
$1,455 \mathrm{x} 10^{-4}$	54,410	$3,539 \mathrm{x} 10^{-4}$	90,595
$3,484 \mathrm{x} 10^{-4}$	38,962	$6,513 \times 10^{-4}$	77,519
$5,785 \times 10^{-4}$	31,736	$1,011 \times 10^{-3}$	68,054
$9,603 \times 10^{-4}$	25,812	*	,

Tab. A2: Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.1$.



Fig. A2: Gráfico de Fuoss-Kraus con tripletes para HCl (panel superior, ecuación 2.32) y sin tripletes para LiCl (panel inferior, ecuación 2.27) en la mezcla agua-acetona con $x_{\rm w} \sim 0.1$, con sus respectivos análisis por regresión lineal. Recuadro interno: gráfico de Fuoss-Kraus para HCl sin incluir la formación de tripletes, de acuerdo con la ecuación 2.27.

HCl		LiCl	
$x_{ m w}$	0,1497	x_{w}	0,1500
$\epsilon \eta (\text{Pa s})$	$^{21,38}_{3,682 \mathrm{x10}^{-4}}$	$\eta (\text{Pa s})$	21,39 $3,683x10^{-4}$
$\rho \; (\mathrm{kg \; m^{-3}})$	800,38	$ ho \ ({\rm kg \ m^{-3}})$	800,42
c (M)	$\Lambda (\mathrm{S \ cm^2 \ mol^{-1}})$	c (M)	$\Lambda (\mathrm{S \ cm^2 \ mol^{-1}})$
$5,398 \times 10^{-5}$	98,283	$5,454 \mathrm{x} 10^{-5}$	116,425
$1,074 \mathrm{x} 10^{-4}$	89,409	$9,915 \times 10^{-5}$	112,831
$1,847 \times 10^{-4}$	78,084	$2,108 \times 10^{-4}$	104,966
$3,473 \times 10^{-4}$	65,265	$4,425 \mathrm{x} 10^{-4}$	95,177
$7,032 \times 10^{-4}$	$51,\!418$	$6,999 \times 10^{-4}$	$85,\!631$
$1,276 \times 10^{-3}$	$41,\!154$	$9,388 \mathrm{x} 10^{-4}$	79,762

Tab. A3: Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.15$.



Fig. A3: Gráfico de Fuoss-Kraus (ecuación 2.27) para HCl (panel superior) y LiCl (panel inferior) en la mezcla agua-acetona con $x_{\rm w} \sim 0.15$, con sus respectivos análisis por regresión lineal.

HCl		LiCl	
$x_{ m w}$	0,2496	$x_{ m w}$	0,2495
ϵ	$23,\!60$	ϵ	$23,\!60$
η (Pa s)	$4,169 \times 10^{-4}$	η (Pa s)	$4,168 \times 10^{-4}$
$\rho ~(\mathrm{kg} ~\mathrm{m}^{-3})$	813,06	$ ho ~({\rm kg~m^{-3}})$	813,05
c (M)	$\Lambda (\mathrm{S \ cm^2 \ mol^{-1}})$	c (M)	$\Lambda \; (\mathrm{S} \; \mathrm{cm}^2 \; \mathrm{mol}^{-1})$
$8,431 \times 10^{-5}$	102,280	$1,538 \mathrm{x} 10^{-4}$	89,061
$1,283 \times 10^{-4}$	99,354	$2,841 \times 10^{-4}$	85,316
$2,840 \times 10^{-4}$	92,424	$4,600 \times 10^{-4}$	81,103
$4,703 \times 10^{-4}$	85,837	$5,417 \times 10^{-4}$	79,143
$6,243 \times 10^{-4}$	81,538	$7,296 \times 10^{-4}$	75,996
7.770×10^{-4}	77,522	$1.127 \text{x} 10^{-3}$	70,804
$9,790 \times 10^{-4}$	73,719	$1,995 \times 10^{-3}$	63,450
$1,218 \times 10^{-3}$	69,837	$3,100 \times 10^{-3}$	57,424
$1,580 \times 10^{-3}$	65,071	$3,677 \times 10^{-3}$	54,988
$1,824 \times 10^{-3}$	62,550	$4,698 \times 10^{-3}$	51,460
$2,167 \times 10^{-3}$	59,585	$5,298 \times 10^{-3}$	49,854

Tab. A4: Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w}\sim 0.25.$



Fig. A4: Gráfico de Fuoss-Kraus (ecuación 2.27 para HCl (panel superior) y LiCl (panel inferior) en la mezcla agua-acetona con $x_{\rm w} \sim 0.25$, con sus respectivos análisis por regresión lineal.

HCl		LiCl	
x_{w}	0,3535	$x_{ m w}$	0,3536
ϵ	26,47	ϵ	26,47
η (Pa s)	$4,932 \times 10^{-4}$	η (Pa s)	$4,933 \times 10^{-4}$
$\rho ~(\mathrm{kg~m}^{-3})$	828,24	$\rho ~(\mathrm{kg}~\mathrm{m}^{-3})$	828,28
<i>c</i> (M)	$\Lambda (\mathrm{S \ cm^2 \ mol^{-1}})$	c (M)	$\Lambda \; ({\rm S \; cm^2 \; mol^{-1}})$
$3,228 \times 10^{-4}$	92,643	$7,559 \mathrm{x} 10^{-4}$	73,608
$5,173 \times 10^{-4}$	90,304	$1,102 \times 10^{-3}$	71,388
$1,005 \times 10^{-3}$	85,424	$1,950 \times 10^{-3}$	66,773
$1,607 \mathrm{x} 10^{-3}$	80,363	$2,653 \times 10^{-3}$	63,747
$2,582 \times 10^{-3}$	74,330	$3,668 \times 10^{-3}$	60,242
$3,407 \times 10^{-3}$	70,411	$4,605 \mathrm{x} 10^{-3}$	57,610
$3,824 \times 10^{-3}$	68,648	$5,404 \times 10^{-3}$	$55,\!683$
$4,107 \times 10^{-3}$	67,523	$6,403 \times 10^{-3}$	$53,\!598$
$4,303 \times 10^{-3}$	66,719		,

Tab. A5: Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.35$.



Fig. A5: Gráfico de Fuoss-Kraus (ecuación 2.27) para HCl (panel superior) y LiCl (panel inferior) en la mezcla agua-acetona con $x_{\rm w} \sim 0.35$, con sus respectivos análisis por regresión lineal.

HCl		LiCl	
$x_{\rm w}$	0,5039	$x_{\mathbf{w}}$	0,5132
ϵ	31,96	ϵ	32,37
η (Pa s)	$6,920 \times 10^{-4}$	η (Pa s)	$7,087 \mathrm{x} 10^{-4}$
$\rho ~(\mathrm{kg~m}^{-3})$	854,30	$\rho ~(\mathrm{kg}~\mathrm{m}^{-3})$	$856,\!10$
<i>c</i> (M)	$\Lambda (\mathrm{S \ cm^2 \ mol^{-1}})$	c (M)	$\Lambda (\mathrm{S} \mathrm{cm}^2 \mathrm{mol}^{-1})$
$3,588 \text{x} 10^{-4}$	103,457	$1,936 \times 10^{-4}$	65,531
$5,901 \times 10^{-4}$	102, 126	$4,726 \times 10^{-4}$	63,820
$9,029 \times 10^{-4}$	100,856	$6,309 \mathrm{x} 10^{-4}$	63,398
$1,158 \times 10^{-3}$	99,598	$8,901 \times 10^{-4}$	62,873
$1,541 \times 10^{-3}$	98,167	$1,297 \times 10^{-3}$	61,819
$2,542 \times 10^{-3}$	94,754	$2,011 \times 10^{-3}$	59,955
$3,430 \times 10^{-3}$	92,319	$3,249 \times 10^{-3}$	57,769
$4,215 \times 10^{-3}$	90,340	$3,991 \times 10^{-3}$	56,542
$4,903 \times 10^{-3}$	88,915	$5,472 \times 10^{-3}$	$54,\!531$
$5,661 \times 10^{-3}$	87,477	$6,657 \mathrm{x} 10^{-3}$	$53,\!218$

Tab. A
6: Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mez
cla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.5.$



Fig. A6: Gráfico de Fuoss-Kraus (ecuación 2.27) para HCl (panel superior) y LiCl (panel inferior) en la mezcla agua-acetona con $x_{\rm w} \sim 0.5$, con sus respectivos análisis por regresión lineal.
HCl		LiCl	
xw	0,6027	x_{w}	0,6203
ϵ	36,85	ϵ	$37,\!87$
η (Pa s)	$8,975 \times 10^{-4}$	$\eta (Pa s)$	$9,397 \mathrm{x} 10^{-4}$
$ ho~({\rm kg~m}^{-3})$	$874,\!63$	$ ho~({\rm kg~m^{-3}})$	878,57
c (M)	$\Lambda ({ m S~cm^2~mol^{-1}})$	c (M)	$\Lambda \; ({\rm S \; cm^2 \; mol^{-1}})$
$1,775 \times 10^{-4}$	123,076	$2,734 \times 10^{-4}$	60,797
$2,757 \times 10^{-4}$	121,858	$3,641 \times 10^{-4}$	$60,\!435$
$4,520 \times 10^{-4}$	120,257	$5,868 \times 10^{-4}$	59,742
$7,824 \mathrm{x} 10^{-4}$	$120,\!622$	$8,807 \mathrm{x} 10^{-4}$	59,261
$1,217 \times 10^{-3}$	118,649	$1,346 \times 10^{-3}$	58,769
$1,614 \times 10^{-3}$	118,005	$2,176 \times 10^{-3}$	57,229
$1,953 \times 10^{-3}$	116,960	$2,882 \times 10^{-3}$	56,559
$2,653 \times 10^{-3}$	114,988	$3,850 \times 10^{-3}$	$55,\!586$
3.459×10^{-3}	114,131	4.924×10^{-3}	54,727
$4,019 \times 10^{-3}$	112,993	$6,027 \times 10^{-3}$	53,708
$4,556 \times 10^{-3}$	112,606	$6,784 \times 10^{-3}$	$53,\!304$
$4,983 \times 10^{-3}$	111,364	$7,049 \times 10^{-3}$	53,028

Tab. A7: Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.6$.

HCl		LiCl	
x_{w}	0,7054	x_{w}	0,7016
ϵ	$43,\!57$	ϵ	43,28
$\eta ~({\rm Pa~s})$	$1,1505 \mathrm{x} 10^{-3}$	$\eta ~({\rm Pa~s})$	$1,1413 \mathrm{x} 10^{-3}$
$ ho~({\rm kg~m^{-3}})$	899,20	$ ho~({\rm kg~m^{-3}})$	$898,\!16$
<i>c</i> (M)	$\Lambda (\mathrm{S} \mathrm{cm}^2 \mathrm{mol}^{-1})$	c (M)	$\Lambda \; ({\rm S \; cm^2 \; mol^{-1}})$
$5,455 \times 10^{-4}$	143,601	$7,120 \times 10^{-4}$	56,415
$7,779 \times 10^{-4}$	$143,\!055$	$9,612 \times 10^{-4}$	56,084
$1,401 \times 10^{-3}$	$141,\!657$	$1,569 \times 10^{-3}$	55,361
$1,856 \times 10^{-3}$	140,848	$2,263 \times 10^{-3}$	54,789
$3,003 \times 10^{-3}$	139,366	$2,844 \mathrm{x} 10^{-3}$	54,265
$3,555 \times 10^{-3}$	138,803	$3,342 \times 10^{-3}$	$53,\!956$
$4,013 \times 10^{-3}$	138,279	$4,008 \times 10^{-3}$	$53,\!545$
$4,640 \times 10^{-3}$	$137,\!488$	$5,194 \mathrm{x} 10^{-3}$	52,878
$5,625 \times 10^{-3}$	136,461	$6,489 \times 10^{-3}$	$52,\!252$

Tab. A8: Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.7$.

HCl		LiCl	
$x_{ m w}$	0,8088	x_{w}	0,8087
ϵ	$52,\!65$	ϵ	$52,\!64$
η (Pa s)	$1,3360 \times 10^{-3}$	$\eta (Pa s)$	$1,3303 \times 10^{-3}$
$ ho \ ({\rm kg \ m^{-3}})$	$928,\!10$	$ ho~({\rm kg~m^{-3}})$	926, 28
c (M)	$\Lambda ({\rm S~cm^2~mol^{-1}})$	c (M)	$\Lambda (\mathrm{S \ cm^2 \ mol^{-1}})$
$5,734 \mathrm{x} 10^{-4}$	184,556	$6,362 \times 10^{-4}$	58,168
$8,090 \times 10^{-4}$	184,516	$7,802 \mathrm{x} 10^{-4}$	58,076
$1,305 \times 10^{-3}$	183,523	$1,354 \mathrm{x} 10^{-3}$	57,781
$1,638 \times 10^{-3}$	183,419	$1,910 \times 10^{-3}$	$57,\!546$
$2,174 \mathrm{x} 10^{-3}$	$183,\!148$	$3,049 \mathrm{x} 10^{-3}$	57,091
$3,031 \mathrm{x} 10^{-3}$	$182,\!682$	$3,742 \times 10^{-3}$	56,751
$3,892 \times 10^{-3}$	182,169	$4,445 \mathrm{x} 10^{-3}$	56,475
$4,636 \times 10^{-3}$	181,632	$5,047 \times 10^{-3}$	56,347
$5,256 \times 10^{-3}$	$181,\!077$	$5,639 \mathrm{x} 10^{-3}$	56,099

Tab. A9: Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w} \sim 0.8$.

HCl		LiCl	
x_{w}	0,8670	x_{w}	0,8656
ϵ	59,09	ϵ	58,93
η (Pa s)	$1,3372 \times 10^{-3}$	$\eta ~({\rm Pa~s})$	$1,3384 \mathrm{x} 10^{-3}$
$ ho~({\rm kg~m^{-3}})$	$946,\!69$	$ ho~({\rm kg~m^{-3}})$	946,23
<i>c</i> (M)	$\Lambda (\mathrm{S \ cm^2 \ mol^{-1}})$	c (M)	$\Lambda \; (\mathrm{S} \; \mathrm{cm}^2 \; \mathrm{mol}^{-1})$
$3,491 \times 10^{-4}$	225,237	$5,619 \times 10^{-4}$	65,025
$7,490 \mathrm{x} 10^{-4}$	224,465	$7,878 \mathrm{x} 10^{-4}$	64,736
$9,783 \times 10^{-4}$	223,706	$1,325 \times 10^{-3}$	64,293
$1,683 \times 10^{-3}$	223,271	$1,731 \mathrm{x} 10^{-3}$	63,860
$2,197 \times 10^{-3}$	222,447	$2,175 \times 10^{-3}$	$63,\!637$
$3,134 \times 10^{-3}$	222,301	$2,706 \times 10^{-3}$	63,444
$4,231 \times 10^{-3}$	221,755	$3,385 \times 10^{-3}$	63,036
$4,887 \times 10^{-3}$	221,476	$4,009 \times 10^{-3}$	62,889
$5,298 \times 10^{-3}$	221,384	$4,654 \times 10^{-3}$	62,663
$5,645 \times 10^{-3}$	220,949	$5,353 \times 10^{-3}$	62,432

Tab. A10: Conductividad molar en función de la concentración de HCl y LiCl en una mezcla agua-acetona de composición $x_{\rm w}\sim 0.87.$

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

Este trabajo dio lugar a las siguientes publicaciones:

- R. SEMINO y D. LARIA, The Journal of Chemical Physics 136, 194503 (2012)
- R. SEMINO, J. MARTÍ, E. GUÀRDIA y D. LARIA, The Journal of Chemical Physics 137, 194301 (2012)
- R. SEMINO y M. P. LONGINOTTI, The Journal of Chemical Physics 139, 164510 (2013)

Este trabajo fue presentado en:

- XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 2011, Córdoba, Argentina.
- Methods in Molecular Simulation Summer School 2011, Queens University, Belfast, Reino Unido.
- Workshop Structure and Dynamics of Glassy, Supercooled and Nanoconfined Fluids, 2012, CNEA, Buenos Aires, Argentina.
- Gordon Research Conference on Water and Aqueous Solutions 2012, Holderness, New Hampshire, Estados Unidos. Premio Victoria Buch Memorial.
- PASI: Molecular-based Multiscale Modeling and Simulation, 2012, Montevideo, Uruguay.
- XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 2013, Rosario, Argentina. Mención de honor en la sección de presentaciones orales en el área de Termodinámica.
- EMLG-JLMG Annual Meeting 2013, Lille, Francia. Premio a uno de los mejores 3 trabajos presentados en formato de poster.

Bibliografía

- K. B. SCHOWEN, H. H. LIMBACH, G. S. DENISOV, y R. L. SCHOWEN, Biochimica et Biophysica Acta 1458, 43 (2000).
- [2] J. P. HOSLER, S. FERGUSON-MILLER, y D. A. MILLS, Annual Review of Biochemistry 75, 165 (2006).
- [3] J. K. LANYI, Biochimica et Biophysica Acta 1757, 1012 (2006).
- [4] T. NORBY, Solid State Ionics 125, 1 (1999).
- [5] K.-D. KREUER, S. J. PADDISON, E. SPOHR, y M. SCHUSTER, *Chemical Reviews* 104, 4637 (2004).
- [6] O. DIAT Y G. GEBEL, Nature Materials 7, 13 (2008).
- [7] C. J. D. VON GROTTHUSS, Annales de Chimie LVIII, 54 (1806).
- [8] R. VUILLEUMIER y D. BORGIS, Chemical Physics Letters 284, 71 (1998).
- [9] R. VUILLEUMIER y D. BORGIS, The Journal of Physical Chemistry B 102, 4261 (1998).
- [10] U. W. SCHMITT y G. A. VOTH, The Journal of Physical Chemistry B 102, 5547 (1998).
- [11] U. W. SCHMITT y G. A. VOTH, The Journal of Chemical Physics 111, 9361 (1999).
- [12] T. J. F. DAY, A. V. SOUDACKOV, M. CUMA, U. W. SCHMITT, y G. A. VOTH, The Journal of Chemical Physics 117, 5839 (2002).
- [13] Y. WU, H. CHEN, F. WANG, F. PAESANI, y G. A. VOTH, The Journal of Physical Chemistry B 112, 467 (2008).
- [14] K. PARK, W. LIN, y F. PAESANI, The Journal of Physical Chemistry B 116, 343 (2012).
- [15] S. WALBRAN Y A. A. KORNYSHEV, The Journal of Chemical Physics 114, 10039 (2001).
- [16] A. A. KORNYSHEV, A. M. KUZNETSOV, E. SPOHR, y J. ULSTRUP, The Journal of Physical Chemistry B 107, 3351 (2003).
- [17] G. ZUNDEL y H. METZGER, Zeitschrift für Physikalische Chemie 58, 225 (1968).
- [18] M. EIGEN y L. DE MAEYER, Proceedings of the Royal Society of London, Series A 247, 505 (1958).
- [19] D. MARX, M. TUCKERMAN, J. HUTTER, y M. PARRINELLO, Nature 397, 601 (1999).
- [20] S. WOUTERSEN y H. J. BAKKER, Physical Review Letters 96, 138305 (2006).
- [21] W. AMIR, G. GALLOT, F. HACHE, S. BRATOS, J.-C. LEICKNAM, y R. VUILLEUMIER, The Journal of Chemical Physics 126, 034511 (2007).

- [22] Z. LUZ y S. MEIBOOM, Journal of the American Chemical Society 86, 4768 (1964).
- [23] B. WINTER, M. FAUBEL, I. V. HERTEL, C. PETTENKOFER, S. E. BRADFORTH, B. JAGODA-CWIKLIK, L. CWIKLIK, y P. JUNGWIRTH, Journal of the American Chemical Society 128, 3864 (2006).
- [24] O. MARKOVITCH, H. CHEN, S. IZVEKOV, F. PAESANI, G. A. VOTH, y N. AGMON, The Journal of Physical Chemistry B 112, 9456 (2008).
- [25] A. LUZAR Y D. CHANDLER, Nature 379, 55 (1996).
- [26] A. LUZAR y D. CHANDLER, Physical Review Letters 76, 928 (1996).
- [27] M. TUCKERMAN, K. LAASONEN, M. SPRIK, y M. PARRINELLO, The Journal of Chemical Physics 103, 150 (1995).
- [28] M. TUCKERMAN, K. LAASONEN, M. SPRIK, y M. PARRINELLO, The Journal of Physical Chemistry 99, 5749 (1995).
- [29] M. GOFFREDI Y T. SHEDLOVSKY, The Journal of Physical Chemistry 71, 2176 (1967).
- [30] M. GOFFREDI Y T. SHEDLOVSKY, The Journal of Physical Chemistry 71, 2182 (1967).
- [31] B. E. CONWAY, J. O. BOCKRIS, y H. LINTON, The Journal of Chemical Physics 24, 834 (1956).
- [32] M. K. PETERSEN y G. A. VOTH, The Journal of Physical Chemistry B 110, 7085 (2006).
- [33] J. A. MORRONE, K. E. HASLINGER, y M. E. TUCKERMAN, The Journal of Physical Chemistry B 110, 3712 (2006).
- [34] Z. STEIN y E. GILEADI, Journal of the Electrochemical Society 132, 2166 (1985).
- [35] E. GILEADI Y E. KIROWA-EISNER, *Electrochimica Acta* 51, 6003 (2006).
- [36] M. CASTAGNOLO y G. PETRELLA, *Electrochimica Acta* 19, 855 (1974).
- [37] B. R. BOERNER Y R. G. BATES, Journal of Solution Chemistry 7, 245 (1978).
- [38] M. K. PETERSEN, S. S. IYENGAR, T. J. F. DAY, y G. A. VOTH, The Journal of Physical Chemistry B 108, 14804 (2004).
- [39] M. MUCHA, T. FRIGATO, L. M. LEVERING, H. C. ALLEN, D. J. TOBIAS, L. X. DANG, y P. JUNGWIRTH, *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 7617 (2005).
- [40] B. JAGODA-CWIKLIK, L. CWIKLIK, y P. JUNGWIRTH, *The Journal of Physical Chemistry* A **115**, 5881 (2011).
- [41] H. TAKAHASHI, K. MARUYAMA, Y. KARINO, A. MORITA, M. NAKANO, P. JUNGWIRTH, y N. MATUBAYASI, *The Journal of Physical Chemistry B* 115, 4745 (2011).
- [42] R. VÁCHA, V. BUCH, A. MILET, J. P. DEVLIN, y P. JUNGWIRTH, Physical Chemistry Chemical Physics 9, 4736 (2007).

- [43] S. IUCHI, H. CHEN, F. PAESANI, y G. A. VOTH, The Journal of Physical Chemistry B 113, 4017 (2009).
- [44] R. P. WAYNE, Chemistry of Atmospheres, Cambridge y Nueva York, 2000.
- [45] T. E. DERMOTA, Q. ZHONG, Y A. W. CASTLEMAN, Chemical Reviews 104, 1861 (2004).
- [46] E. KOCHANSKI Y R. KELTERBAUM, Advances in Quantum Chemistry 28, 273 (1997).
- [47] S. S. IYENGAR, M. K. PETERSEN, T. J. F. DAY, C. J. BURNHAM, V. E. TEIGE, Y G. A. VOTH, *The Journal of Chemical Physics* 123, 084309 (2005).
- [48] C. J. BURNHAM, M. K. PETERSEN, T. J. F. DAY, S. S. IYENGAR, y G. A. VOTH, The Journal of Chemical Physics 124, 024327 (2006).
- [49] H.-C. CHANG, C.-C. WU, y J.-L. KUO, International Reviews in Physical Chemistry 24, 553 (2005).
- [50] S. S. IYENGAR, T. J. F. DAY, y G. A. VOTH, International Journal of Mass Spectrometry 241, 197 (2005).
- [51] M. GALVAGNO, D. LARIA, y J. RODRIGUEZ, Journal of Molecular Liquids 136, 317 (2007).
- [52] V. MOLINERO, D. LARIA, y R. KAPRAL, The Journal of Chemical Physics 109, 6844 (1998).
- [53] A. WAKISAKA, H. ABDOUL-CARIME, y Y. YAMAMOTO, Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 94, 369 (1998).
- [54] M. AHMED, C. J. APPS, C. HUGHES, N. E. WATT, y J. C. WHITEHEAD, Journal of Physical Chemistry A 101, 1250 (1997).
- [55] C. A. DEAKYNE, M. MEOT-NER (MAUTNER), C. L. CAMPBELL, M. G. HUGHES, Y S. P. MURPHY, *The Journal of Chemical Physics* 84, 4958 (1986).
- [56] H.-C. CHANG, J.-C. JIANG, I. HAHNDORF, S. H. LIN, Y. T. LEE, y H.-C. CHANG, Journal of the American Chemical Society 121, 4443 (1999).
- [57] S. WEI, W. B. TZENG, R. G. KEESEE, y A. W. CASTLEMAN, Journal of the American Chemical Society 113, 1960 (1991).
- [58] U. ACHATZ, S. JOOS, C. BERG, T. SCHINDLER, M. BEYER, G. ALBERT, G. NIEDNER-SCHATTEBURG, y V. E. BONDYBEY, Journal of the American Chemical Society 120, 1876 (1998).
- [59] M. MEOT-NER (MAUTNER), S. SCHEINER, y W. O. YU, Journal of the American Chemical Society 120, 6980 (1998).
- [60] Y. KAWAI, S. YAMAGUCHI, Y. OKADA, y K. TAKEUCHI, International Journal of Mass Spectrometry 220, 375 (2002).

- [61] M. P. ALLEN y D. J. TILDESLEY, Allen, Tildesley, Computer_Simulation_of_Liquids, 1991.pdf, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [62] W. C. SWOPE, H. C. ANDERSEN, P. H. BERENS, y K. R. WILSON, The Journal of Chemical Physics 76, 637 (1982).
- [63] A. WARSHEL y R. M. WEISS, Journal of the American Chemical Society 102, 6218 (1980).
- [64] A. WARSHEL, Computer Modelling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions, Wiley, Nueva York, 1991.
- [65] J. AAQVIST y A. WARSHEL, Chemical Reviews 93, 2523 (1993).
- [66] J. LOBAUGH y G. A. VOTH, The Journal of Chemical Physics 104, 2056 (1996).
- [67] R. VUILLEUMIER y D. BORGIS, Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, World Scientific, Singapur, 1998.
- [68] S. FENG Y G. A. VOTH, The Journal of Physical Chemistry B 115, 5903 (2011).
- [69] Z. CAO, Y. PENG, T. YAN, S. LI, A. LI, Y G. A. VOTH, Journal of the American Chemical Society 132, 11395 (2010).
- [70] C. DELLAGO, M. NAOR, y G. HUMMER, *Physical Review Letters* **90**, 105902 (2003).
- [71] F. WANG, S. IZVEKOV, y G. A. VOTH, Journal of the American Chemical Society 130, 3120 (2008).
- [72] J. XU, S. IZVEKOV, y G. A. VOTH, The Journal of Physical Chemistry B 114, 9555 (2010).
- [73] J. RODRIGUEZ, J. MARTÍ, E. GUÀRDIA, y D. LARIA, The Journal of Physical Chemistry B 111, 4432 (2007).
- [74] D. LARIA, J. MARTÍ, y E. GUÀRDIA, Journal of the American Chemical Society 126, 2125 (2004).
- [75] J. M. J. SWANSON, C. M. MAUPIN, H. CHEN, M. K. PETERSEN, J. XU, Y. WU, Y G. A. VOTH, *The Journal of Physical Chemistry B* 111, 4300 (2007).
- [76] R. P. FEYNMAN, *Physical Review* 56, 340 (1939).
- [77] C. KNIGHT y G. A. VOTH, Accounts of Chemical Research 45, 101 (2012).
- [78] A. PERERA y F. SOKOLIĆ, The Journal of Chemical Physics 121, 11272 (2004).
- [79] S. WEERASINGHE Y P. E. SMITH, The Journal of Chemical Physics 118, 10663 (2003).
- [80] J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMA, W. F. VON GUNSTEREN, y J. HERMANS, *Intermolecular Forces*, Reidel, Dortrecht, 1981.
- [81] P. JEDLOVSZKY, A. IDRISSI, y G. JANCSÓ, The Journal of Chemical Physics 130, 124516 (2009).

- [82] M. KANG, A. PERERA, y P. E. SMITH, The Journal of Chemical Physics 131, 157101 (2009).
- [83] P. JEDLOVSZKY, A. IDRISSI, y G. JANCSÓ, The Journal of Chemical Physics 131, 157102 (2009).
- [84] W. L. JORGENSEN, J. CHANDRASEKHAR, J. D. MADURA, R. W. IMPEY, y M. L. KLEIN, *The Journal of Chemical Physics* 79, 926 (1983).
- [85] L. X. DANG Y B. M. PETTITT, The Journal of Physical Chemistry 91, 3349 (1987).
- [86] A. ESTRADA-BALTAZAR, A. DELEÓN-RODRÍGUEZ, K. R. HALL, M. RAMOS-ESTRADA, y G. A. IGLESIAS-SILVA, Journal of Chemical & Engineering Data 48, 1425 (2003).
- [87] R. A. ROBINSON y R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, Dover, Londres, 1965.
- [88] R. FERNÁNDEZ-PRINI, Transactions of the Faraday Society 65, 3311 (1969).
- [89] R. M. FUOSS y C. A. KRAUS, Journal of the American Chemical Society 55, 2387 (1933).
- [90] Y. C. WU, W. F. KOCH, W. J. HAMER, y R. L. KAY, Journal of Solution Chemistry 16, 985 (1987).
- [91] H. J. DAGGETT, E. BAIR, y C. KRAUS, Journal of the American Chemical Society 73, 799 (1951).
- [92] D. GOLDFARB, M. LONGINOTTI, y H. CORTI, Journal of Solution Chemistry 30, 307 (2001).
- [93] W. M. HAYNES, D. LIDE, Y T. J. BRUNO, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93ava edición, 2012.
- [94] D. L. GOLDFARB y H. R. CORTI, The Journal of Physical Chemistry B 108, 3358 (2004).
- [95] G. AKERLOF, Journal of the American Chemical Society 54, 4125 (1932).
- [96] U. N. DASH Y M. R. PATNAIK, Fluid Phase Equilibria 157, 159 (1999).
- [97] R. A. STAIRS, Canadian Journal of Chemistry 58, 296 (1980).
- [98] K. NODA, M. OHASHI, y K. ISHIDA, Journal of Chemical & Engineering Data 27, 326 (1982).
- [99] R. SEMINO Y D. LARIA, The Journal of Chemical Physics 136, 194503 (2012).
- [100] R. SEMINO Y M. P. LONGINOTTI, The Journal of Chemical Physics 139, 164510 (2013).
- [101] A. K. SRIVASTAVA y S. L. SHANKAR, Journal of Chemical & Engineering Data 45, 92 (2000).
- [102] D. CHANDLER, Introduction to Modern Statistical Mechanics, Oxford University Press, Nueva York, 1987.

- [103] D. R. REICHMAN y P. CHARBONNEAU, Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, P05013 (2005).
- [104] N. A. SEATON y E. D. GLANDT, The Journal of Chemical Physics 86, 4668 (1987).
- [105] T. DESIMONE, S. DEMOULINI, y R. M. STRATT, The Journal of Chemical Physics 85, 391 (1986).
- [106] N. AGMON, Chemical Physics Letters 244, 456 (1995).
- [107] T. J. F. DAY, U. W. SCHMITT, y G. A. VOTH, Journal of the American Chemical Society 122, 12027 (2000).
- [108] R. SEMINO, J. MARTÍ, E. GUÀRDIA, y D. LARIA, The Journal of Chemical Physics 137, 194301 (2012).
- [109] D. ZHANG, J. H. GUTOW, K. B. EISENTHAL, y T. F. HEINZ, The Journal of Chemical Physics 98, 5099 (1993).
- [110] Y. RAO, N. J. TURRO, y K. B. EISENTHAL, The Journal of Physical Chemistry C 113, 14384 (2009).
- [111] L. B. PÁRTAY, P. JEDLOVSZKY, y G. HORVAI, The Journal of Physical Chemistry C 113, 18173 (2009).
- [112] C. ZHANG, D. G. KNYAZEV, Y. A. VERESHAGA, E. IPPOLITI, T. H. NGUYEN, P. CAR-LONI, y P. POHL, Proceedings of the National Academy of Sciences 109, 9744 (2012).
- [113] H. LI, H. CHEN, C. STEINBRONN, B. WU, E. BEITZ, T. ZEUTHEN, y G. A. VOTH, Journal of Molecular Biology 407, 607 (2011).
- [114] T. YAMASHITA y G. A. VOTH, Journal of the American Chemical Society 134, 1147 (2012).
- [115] R. JORN, J. SAVAGE, y G. A. VOTH, Accounts of Chemical Research 45, 2002 (2012).
- [116] M. L. HOARFROST, M. TYAGI, R. A. SEGALMAN, y J. A. REIMER, The Journal of Physical Chemistry B 116, 8201 (2012).
- [117] L. VILČIAUSKAS, M. E. TUCKERMAN, G. BESTER, S. J. PADDISON, y K.-D. KREUER, *Nature Chemistry* 4, 461 (2012).
- [118] L. VILČIAUSKAS, M. E. TUCKERMAN, J. P. MELCHIOR, G. BESTER, y K.-D. KREUER, Solid State Ionics 252, 34 (2013).