

Tesis Doctoral

Propiedades termodinámicas y estructurales de nanoagregados de agua y de la interfase hielo-aire

Gelman Constantin, Julián

2015-03-30

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:

Gelman Constantin, Julián. (2015-03-30). Propiedades termodinámicas y estructurales de nanoagregados de agua y de la interfase hielo-aire. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Gelman Constantin, Julián. "Propiedades termodinámicas y estructurales de nanoagregados de agua y de la interfase hielo-aire". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2015-03-30.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



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

Propiedades termodinámicas y estructurales de nanoagregados de agua y de la interfase hielo-aire

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

Autor

Julian Gelman Constantin

Directores de Tesis

Horacio R. Corti

Igal Szleifer

Consejero de estudios

Ernesto Marceca

Lugar de trabajo

Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires

y

Departamento de Física de la Materia Condensada

Gerencia de Investigación y Aplicaciones

Centro Atómico Constituyentes

Comisión Nacional de Energía Atómica

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2015

Fecha de defensa: 30 de Marzo de 2015

Propiedades termodinámicas y estructurales de nanoagregados de agua y de la interfase hielo-aire

Resumen

Estudiamos por Monte Carlo y Dinámica Molecular la estructura y termodinámica de nanoagregados de agua de entre 4 y 200 moléculas. Utilizamos la capacidad calorífica de los agregados para seguir las transiciones entre estructuras más ordenadas (tipo “sólido”) y menos ordenadas (tipo “líquido”). La correlación hallada entre las estructuras y el momento dipolar total del agregado puede servir para distinguir entre agregados tipo “sólido” y tipo “líquido” en los experimentos. Hallamos una gran dependencia de las temperaturas de transición con el modelo de agua y el tamaño del agregado. En base a las distribuciones de un parámetro de orden pudimos distinguir dos poblaciones de agua (más y menos tetraédrica), aún en agregados tipo “líquido”, cuyas proporciones varían en función de la temperatura y de la región del agregado (centro o superficie).

Estudiamos también la interfase hielo-vapor para sistemas macroscópicos, por Dinámica Molecular y por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Las simulaciones nos permitieron ver con detalle molecular la interacción de puntas modelo con la capa cuasi-líquida, y a la vez estudiar la indentación del hielo. Observamos que durante la indentación nunca desaparece la capa cuasi-líquida entre la punta y el hielo, y pudimos calcular la energía libre de la fusión capa por capa inducida por la punta. En el caso de una punta hidrofílica, hallamos indicios de una capilaridad entre la misma y la capa cuasi-líquida. Para las mediciones experimentales, modificamos un AFM comercial de modo de poder generar una interfase hielo-aire de geometría adecuada y controlar el sobre-enfriamiento y la humedad relativa y temperatura del aire en contacto con la muestra, y realizamos curvas de fuerza sobre dicha interfase. Los resultados obtenidos permiten discutir la validez de las mediciones reportadas en la bibliografía, y sugieren una cota máxima para los espesores reales de la capa cuasi-líquida sobre hielo. A su vez, estimamos espesores de la capa cuasi-líquida presente entre la punta y el hielo durante la indentación.

Palabras claves: Nanoagregados de agua - Hielo - Interfase - Capa cuasi-líquida - Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) - Dinámica Molecular (MD) - Monte Carlo (MC)

Thermodynamic and structural properties of water clusters and the ice-air interface

Abstract

We studied thermodynamic and structure of water clusters of 4 to 200 molecules by Monte Carlo and Molecular Dynamics simulations. We used the heat capacity of the cluster as a signature for the transition between solid-like and liquid-like structures. We found a correlation between the dipole moment of the cluster and the structure that could be used to distinguish between solid-like and liquid-like clusters in experiments. Our results show that the melting temperature of the clusters is strongly dependent on the molecular model and the size of the cluster. Using an order parameter distribution function we were able to discriminate two water populations (with different degree of tetrahedrality), even for liquid-like clusters. The proportions of the two populations depended on the temperature and the region of the cluster (core or surface).

In addition, we studied the macroscopic ice-vapor interface, by Molecular Dynamics and Atomic Force Microscopy (AFM). Simulations results gave us molecular detail of the tip-quasi-liquid-layer interaction, and we gained insight on ice indentation. We found a QLL present between the tip and the ice, which never disappears during indentation, and we calculated the free energy of layer-by-layer melting (induced by the tip). Experimentally, we modified a commercial AFM in order to generate an ice-air interface with a proper geometry, and to be able to control the sample supercooling and the humidity and temperature of the air in contact with the sample. We measured force-curves on the surface of ice. Results allow us to discuss reported experimental results, suggesting maximum values for the QLL thickness. We also estimated the thickness of the QLL between the tip and the ice during indentation.

Keywords: Water clusters - Ice - Interface - Quasi-Liquid-Layer (QLL) / Liquid-Like-Layer (LLL) - Atomic Force Microscopy (AFM) - Molecular Dynamics (MD) - Monte Carlo (MC)

Agradecimientos

A los jurados, por la paciencia de leer con dedicación este trabajo.

Al CONICET, la ANPCyT, la UBA, el NSF y la Northwestern University por los fondos de investigación. Al CONICET por los fondos para realizar mi doctorado y a Fulbright / Bunge y Born por el subsidio otorgado para visitar Northwestern University.

A los docentes y administrativos de la Universidad de Buenos Aires, por mi educación de grado y posgrado.

A mis directores, Horacio e Igal, por todo lo que me enseñaron y por no verme sólo como un estudiante, sino tratarme como un colega o incluso un amigo.

Al Grupo de Vidrios y Líquidos Sobreenfriados, DQIAQF/INQUIMAE-FCEN-UBA: Paula, Meli, Diana; Jose, Guada, Guillermo F

Al Grupo de Celdas de Combustible, CAC-CNEA: Esteban F, Fogo, Yessika, Mariano, Fede V, Eduardo, Yessika, Sofia, Juan, Esteban, Nayra, FedeR, Graciela, Liliana, Fede NP

De la Northwestern University: a Doris, David, German, Marcelo C., Gabriel, Rikkert, Sung Hyun (gracias por las discusiones sobre *bonds* y *constraints*), Mario T, Gali, Ty, Greg, Polina, Anthony

De la Universidad Nacional del Sur, a J. Ariel Rodriguez Fris y Gustavo A. Appignanesi

Del Departamento de Industrias, FCEN-UBA, a Florencia M, Pato S, Pilar B

A Fernando Abarca (y por las discusiones sobre *bonds* y *constraints*)

Del DQIAQF/INQUIMAE (y el resto de la FCEN-UBA), colegas, maestros y amigos:

A Ale y Claudia; Andrea, Lili, Graciela, Mariana, Lorena; Alber, Adriana, Jorge, Juana, Gustavo; ustedes hacen funcionar el DQIAQF/INQUIMAE

A Bea, Ana L, Mati DP, Juan P, Cari, Migue, Olga, Carla, Benjamin, Ana F, Juan MO, Andy, Seba, C. Huck, la mejor oficina del INQUIMAE/DQIAQF

A Cadra, Dani R, Luis D (y por su magia de \LaTeX), Jenni, Pame, Naty, Jessi, Nestor, Julian C, Nico O, Nico R, Juan B, Nico C, amigos de la carrera y por el resto de mi vida!

A Tincho, Nacho B, Gonza C, Pablo E, Nico F, Vir, Cesped, Rocio S, Kary L, Euge T, Leila SM, Lucia A, Matias F, Ari Z, Juan A, Rolo, Ale F, Luz MR, Mer, Vinko, Analuz, Dofi, Iani, Ceci S, Nahuel. Que lindo el pasilleo, y meriendas, y tantos etcéteras!

De la CNEA: a Daniel L, Paula A (y su “spin-coater”), Ceci F, Andy Z (y por sus puntas silanizadas), Martin M, Laura J. Por todos los consejos y ayudas, y por su amistad.

A Dani S y Pablo K, mis amigos de siempre

A Jorge y Hebe; a Paz, Juan, Mariano, Ale B, mis locos lindos

A Andrulo y la hermosa posibilidad de cantar con mis amigos Fer, Mati, Huni, Pablo, Ari, Gaby

A la Asociación Gremial Docente de la UBA (AGD-UBA), Jóvenes Científicos Precarizados (JCP), mis espacios gremiales

A GUANO y el Colectivo desde el Pie, los espacios desde donde pongo mi corazón y mi cuerpo para cambiar la realidad

A Ma y Pa, y Fran, por todo (pero todo!!!)

A la Abu, la Babe y el Zeide (y sus guardapolvos que me acompañaron en la FCEN)

A Lili y Gaby, Tami, Gigi, Juli, mi otra familia

Isito y Candy, Elisabeth y Josep, Pau y Laura + Claudia, Anna y Jaume, Laura, mi familia en Catalunya

A la China, mi amor. Por todo, y por bancarse heroicamente estos difíciles meses de escritura...

Y a Santi y Tomi (y Pampa) por dejarme ser parte de su vida (y gracias a Tomi por el dibujo de los Objetivos)

Julian

Dedico esta tesis a todos/as aquellos/as que no se resignan
y se pasan la vida buscando la felicidad.
Pero especialmente a quienes no se preocupan solamente
por su propia felicidad.
Y un guiño extra a todos/as los/as que creemos que para
lograr la felicidad colectiva, de lo que se trata es de
cambiar el mundo...

Julian

Propiedades termodinámicas y estructurales de nanoagregados de agua y de la interfase hielo-aire

Julian Gelman Constantin

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física
Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

y

Departamento de Física de la Materia Condensada
Gerencia de Investigación y Aplicaciones
Centro Atómico Constituyentes
Comisión Nacional de Energía Atómica

7 de abril de 2015

Publicaciones, Presentaciones a Congresos y Pasantías

realizadas en el marco de este trabajo de Tesis

Publicaciones científicas

- Julian Gelman Constantin, Marcelo A. Carignano, Horacio R. Corti e Igal Szleifer, “Molecular Dynamics Simulation of Ice Indentation by Model AFM Tips”, *Phys. Rev. Lett.* (enviado en marzo de 2015).
- Julian Gelman Constantin, J. Ariel Rodriguez Fris, Gustavo Appignanesi, Marcelo A. Carignano, Igal Szleifer y Horacio R. Corti, “Structure of supercooled water in clusters and bulk and its relation to the two-state picture of water: Results from the TIP4P-ice model”, *Eur. Phys. J. E*, **34**, 126, 2011.
- Julian Gelman Constantin, Marcelo A. Carignano, Igal Szleifer, Ernesto J. Marceca and Horacio R. Corti, “Structural Transitions and Dipole Moment of Water Clusters $(\text{H}_2\text{O})_{n=4-100}$ ”, *J. Chem. Phys.*, **133**, 024506, 2010.

Presentaciones en Congresos

- *XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*, Rosario, Provincia de Santa Fe, entre el 9 y el 12 de Abril de 2013:
Julián Gelman Constantin, Esteban Franceschini, Paula Longinotti, Marcelo Carignano, Igal Szleifer, Horacio R. Corti, “Estudio experimental y teórico de la interfase hielo-aire” (presentación oral)
- *Workshop on “Structure and Dynamics of Glassy, Supercooled and Nanoconfined Fluids”*, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, entre 16 y 18 de Mayo de 2012 (además participando como parte del equipo organizador del Workshop):
Julian Gelman Constantin; Matthias Schneider; Horacio R. Corti: “Free volume / percolation model for the glass transition temperature of polyols aqueous solutions” (póster)

- *XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*, Córdoba, Provincia de Córdoba, entre el 3 y el 6 de Mayo de 2011:
 Rodríguez Fris, J. Ariel ; Gelman Constantin, Julián; Carignano, Marcelo; Szleifer, Igal; Ap-pignanesi, Gustavo; Corti, Horacio R., “Bimodalidad estructural en clusters y agua sobreenfriada” (póster)
- *6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (6IDMRCS), New results, Directions and opportunities*, Roma, Italia, 30/08/09 al 05/09/09:
 M. P. Longinotti, J. Trejo González, J. Gelman Constantin and H. R. Corti, “Relaxation and diffusion-viscosity decoupling in supercooled and glassy polyol aqueous solutions” (póster)
- *XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*, Salta, Provincia de Salta, entre el 18 y el 21 de Mayo de 2009:
 J. Gelman Constantin, M. Carignano, I. Szleifer y H.R. Corti, “Momento dipolar eléctrico de pequeños agregados de agua” (póster)
 José Trejo González, Julián Gelman Constantin y Horacio Corti, “Desacople difusión – viscosidad en soluciones acuosas sobreenfriadas de glicerol” (póster)

Pasantías en el exterior

- Grupo de Igal Szleifer, Northwestern University, Evanston, IL, USA, 22/01/2008 y el 14/03/2008.
 Proyecto: Simulaciones de nanoagregados de agua.
- Grupo de Igal Szleifer, Northwestern University, Evanston, IL, USA, 26/05/2012 y el 24/08/2012.
 Proyecto: Simulaciones de la interacción de puntas modelo de AFM y la interfase hielo-aire.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Nanoagregados (<i>clusters</i>) de agua	3
1.1.1. Antecedentes	3
1.1.2. ¿Qué vamos a hacer en esta Tesis?	5
1.2. La interfase hielo-vapor	5
1.2.1. Antecedentes. “Regelación” y fricción sobre hielo: la capa cuasi-líquida	5
1.2.2. Antecedentes. Interacción entre puntas nanoscópicas e interfases	8
1.2.3. ¿Qué vamos a hacer en esta Tesis?	10
2. Objetivos	13
2.1. Objetivos generales	15
2.2. Objetivos específicos	15
3. Materiales y Métodos	17
3.1. Nanoagregados de Agua (<i>Clusters</i>): Simulaciones Computacionales	19
3.1.1. <i>Parallel Tempering Monte Carlo</i>	19
3.1.2. <i>Replica Exchange Molecular Dynamics</i>	21
3.1.3. Parámetro de orden	22
3.2. Interfase Hielo-Aire e interacción con punta nanoscópica: Simulaciones Computacionales	23
3.2.1. Dinámica Molecular (MD)	23
3.2.2. Modelado de las puntas de AFM	24
3.2.3. Curvas de fuerza. Efectos de tamaño finito	25
3.2.4. Definición operacional de los enlaces de puente hidrógeno	27
3.2.5. Parámetro de orden de tetraedricidad	28

3.2.6.	Cálculo analítico de la energía libre de fusión inducida por presión	29
3.3.	Interfase Hielo-Aire: Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	30
3.3.1.	Microscopio de Fuerza Atómica	30
3.3.2.	Análisis de curvas de fuerza. Calibraciones	32
3.3.3.	Obtención de las curvas de fuerza y procesamiento	38
3.3.4.	Control de temperatura y humedad	41
3.3.5.	Preparación de las muestras de hielo	46
3.3.6.	Preparación de capas delgadas de glicerol	47
4.	Nanoagregados de agua: simulaciones computacionales	49
4.1.	Termodinámica: cambios de fase y momento dipolar	51
4.1.1.	¿Transiciones de fase en nanoagregados?	51
4.1.2.	Efecto del tamaño del agregado	53
4.1.3.	Momento dipolar eléctrico y transiciones	58
4.1.4.	Relación con resultados experimentales	61
4.2.	Estructura: núcleo e interfase	63
4.2.1.	Estructura del agua: mezcla de dos estados	63
4.2.2.	Núcleo y superficie	64
4.2.3.	Estructura y ordenamiento de la superficie	65
4.3.	Conclusiones parciales del capítulo	68
5.	Interfase hielo-aire: simulaciones computacionales	71
5.1.	Interfase hielo-vapor. Validación de las metodologías	73
5.2.	Puntas esféricas repulsivas	75
5.2.1.	Curvas de fuerza. Efecto del tamaño de la punta	75
5.2.2.	Sobre la existencia de una QLL entre la punta y el hielo	78
5.2.3.	Trabajo asociado al proceso de indentación	79
5.3.	Punta hidrofílica	82
5.3.1.	Curvas de fuerza	82
5.3.2.	QLL y capilaridad	83
5.4.	Conclusiones parciales del capítulo	85
6.	Interfase hielo-aire: Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	87
6.1.	Cámara Ambiental (CA)	89
6.2.	Mini-Cámara Ambiental (mCA)	93
6.3.	¿Hay una QLL entre la punta y el hielo?	101

6.4. Conclusiones parciales del capítulo	103
7. Conclusiones	107
7.1. Conclusiones generales de esta Tesis	109
7.1.1. Nanoagregados de agua	109
7.1.2. Interacción de la interfase hielo-aire con puntas nanoscópicas	111
7.2. Propuestas de trabajos futuros	114
7.2.1. Simulaciones de la interfase hielo-aire	114
7.2.2. Experimentos de AFM	114

Índice de figuras

1.1. Espesores de QLL medidas con distintas técnicas experimentales. Medidas con puntas nanoscópicas: Pittenger et al. [60], d_{salto} , ● punta de silicio y ● punta de silicio con recubrimiento hidrofóbico. Döppenschmidt et al. [57], AFM, d_{salto} , ▼ en aire y △ en vacío. ■ Petrenko [56], AFM, d_{salto} . ■ Salmeron et al. [32,55], AFM en modo no contacto (SPFM). ◆ Goertz et al., IFM [54]. Simulaciones computacionales: — Limmer et al. [64], mW. y ---- Furukawa et al. [65], TIP4P, cara prismática y basal. -·- Conde et al. [66], TIP4P/Ice, cara basal. Otras medidas experimentales: ●, ▲ y ▼ Elbaum et al. [48], reflectometría de Brewster. ■ Furukawa et al. [47], elipsometría. ◆ Beaglehole y Nason [46], elipsometría. ◆ Bluhm et al. [52], XPS. ▲ Sadtchenko et al. [53], ATR-FTIR. ▼ Golecki y Jaccard [45], dispersión de protones. ● Dosch et al. [49–51], GXR. ● Mazzega et al. [44], potencial Volta.	11
3.1. Función de distribución radial $g(r)$ para diferentes sistemas (escala arbitraria). — $g_{OO}(r)$ para el sistema <i>Basal-3072</i> . — $g_{PO}(r)$ para el sistema <i>Basal-3072</i> y la Punta 1. — $g_{PO}(r)$ para el sistema <i>Basal-6912</i> y la Punta 2. — $g_{PO}(r)$ para el sistema <i>Basal-3072</i> y la Punta 3.	25
3.2. Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM (Punta 1, $R_1 = 0,55$ nm) en la dirección z , en función de ζ (distancia de indentación), para películas de agua de distintas dimensiones. Asignamos $\zeta = 0$ de forma arbitraria como se explica en el texto. — Sistema <i>Liquida-878</i> . — Sistema <i>Liquida-3512</i> . — Sistema <i>Liquida-7902</i>	27
3.3. Promedio temporal (20 ps) del número de enlaces de puente hidrógeno, tal como se definen en el texto. — Hielo. -·- Agua líquida.	28

3.4.	Función de distribución de q_3 para diferentes sistemas. — Hielo. — Agua líquida. — Capas internas de un bloque de hielo-QLL. — Capas más externas de un bloque hielo-QLL.	29
3.5.	Esquema básico de un Microscopio de Fuerza Atómica (<i>AFM</i>). Se indican las partes principales.	31
3.6.	Curvas de fuerza de <i>AFM</i> típicas (— acercamiento y — alejamiento). Los gráficos del panel izquierdo corresponden a un sustrato infinitamente duro, mientras que los del panel central corresponden a un sustrato más blando. Los esquemas de la derecha muestran la ubicación de la punta para los puntos indicados en las curvas de fuerza. En el esquema D.i (correspondiente a un sustrato duro) se indica la distancia de deflexión. En el esquema D.ii (para una muestra más blanda) se indica la distancia de indentación.	32
3.7.	Ejemplo de curva de calibración de Sens en función de ΔV . Calibración realizada sobre mica con una punta de platino, a $-4,0^\circ\text{C}$	38
3.8.	Salida del programa de procesamiento de resultados elaborado en Scilab para una curva de fuerza sobre mica a 25°C , medida con la Cámara Ambiental (CA). Ver el texto para una descripción de la información graficada en cada panel.	40
3.9.	Esquema de la Cámara Ambiental (CA) diseñada para controlar temperatura y humedad del aire en contacto con la muestra. (A) Cámara de acrílico. (B) Cabezal del <i>AFM</i> . (C) Tubo piezoeléctrico. (D) Tubos de cobre de entrada y salida de gases. (E) Base del <i>AFM</i> . (F) Anillo de aluminio. (G) Varillas roscadas. (H) Base de aluminio.	43
3.10.	Cámara ambiental (CA), montada en el <i>AFM</i> . Los tubos de cobre de entrada y salida de gases no se observan por estar en la parte trasera (tapados por el <i>AFM</i>).	43
3.11.	Celda de fluidos del Microscopio de Fuerza Atómica (<i>AFM</i>), utilizado para la Mini-Cámara Ambiental (mCA). Se indica el uso de los conectores de la celda: (A) sensor de temperatura, (B) sensor de humedad y temperatura, y salida de gases, y (C) entrada de gases.	44
3.12.	Celda de cobre utilizada para controlar la temperatura de la Mini-Cámara Ambiental. Se pueden ver (A) la resistencia calefactora, (B) la entrada de nitrógeno líquido y (C) la salida de nitrógeno.	44
3.13.	Vista del Microscopio de Fuerza Atómica (<i>AFM</i>) y de los accesorios de control de temperatura y humedad.	45
3.14.	Tapa hermética del termo de nitrógeno líquido, mecanizada en teflon. Se aprecian la tubería pasante de <i>PEEK</i> y la válvula aguja usada para regular la presión del termo.	45

3.15. Esquema del (<i>AFM</i>) con la Mini-Cámara Ambiental. (A) Piezoeléctrico. (B) Peltier. (C) Mica. (D) <i>O-ring</i> . (E) Punta. (F) Celda de fluidos. (G) Celda de cobre. (H) Resistencia calefactora.	46
3.16. Cabezal del <i>AFM</i> con la Mini-Cámara Ambiental (mCA) y demás accesorios de control de temperatura y humedad.	46
3.17. Ejemplo del comportamiento de la humedad durante la deposición de hielo sobre mica en la Mini-Cámara Ambiental (mCA). ● Presión de vapor de agua en la cámara. ■ Temperatura del sustrato.	47
4.1. (A) Capacidad calorífica ($\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y (B) momento dipolar eléctrico por molécula (D) en función de la temperatura, obtenidas con el modelo TIP4P-ice para nanoagregados de agua de $n = 8$ (●), $n = 13$ (■), y $n = 80$ (▲).	52
4.2. (a) Capacidad calorífica ($\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y (b) momento dipolar eléctrico (D) en función de la temperatura, para el octámero de agua. Los diferentes colores corresponden a distintos modelos de agua: SPC (●), SPC/E (■), TIP3P (◆), TIP4P (▲), TIP4P-ice (◀), y TIP5P (▼).	52
4.3. Ejemplos de las estructuras halladas a bajas temperaturas para nanoagregados de agua $(\text{H}_2\text{O})_n$. Los números de las etiquetas de las estructuras corresponden a los valores de n . Ver texto para más detalles.	55
4.4. Capacidad calorífica ($\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) para nanoagregados $(\text{H}_2\text{O})_n$ de agua TIP4P-ice. En el panel superior agrupamos los <i>clusters</i> con transiciones bien definidas, mientras que las transiciones más débiles se muestran en el panel inferior.	56
4.5. Temperatura de transición de nanoagregados de agua simulados por mPTMC (◆) y REMD (■), obtenidas de las curvas de C_v para el modelo TIP4P-ice. Las barras de error representan una estimación del ancho de la transición.	58
4.6. Momento dipolar eléctrico total para nanoagregados de agua TIP4P-ice con $n = 8$ (●), $n = 12$ (■), $n = 16$ (◆) y $n = 20$ (▲).	59
4.7. Momento dipolar total de nanoagregados de agua TIP4P-ice obtenidos para simulaciones tipo mPTMC (bajas ● y altas ○ temperaturas) y REMD (bajas ■ y altas □ temperaturas). Se muestran también los resultados experimentales de Moro et al. [14] (◇). El recuadro muestra el momento dipolar normalizado por cantidad de moléculas, en el régimen de alta temperatura.	60

4.8.	Efecto del campo eléctrico externo en la capacidad calorífica ($\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y en el momento dipolar (D) en función de la temperatura para $n = 20$ (paneles izquierdos) y $n = 40$ (paneles derechos). Los símbolos representan distintos valores de campos eléctricos: \blacksquare 0 V/nm, \blacklozenge 0,01 V/nm, y \blacktriangle 0,05 V/nm.	62
4.9.	Densidad de probabilidad $P(I)$ de encontrar una molécula con un índice de estructura local I , para diferentes temperaturas y los sistemas indicados.	64
4.10.	Densidad de probabilidad de encontrar una molécula con el índice de estructura local I , $P(I)$, para distintos sistemas.	65
4.11.	Valor medio de índice de estructura local $\langle I(r) \rangle$ (el promedio esta calculado para moléculas a distancias $r \pm 0,5\text{\AA}$, para valores de $r/\text{\AA} = 0,5 + L$ y $L \in \mathbb{N}$) en función de la distancia al centro de masa r , a diferentes temperaturas.	66
4.12.	Dependencia del índice de estructura local medio $\langle I(r) \rangle$ con la distancia al centro de masa r para agregados ($\text{---} n = 40$, $\text{---} n = 100$, $\text{---} n = 200$) a 246 K. --- Valor medio de I para agua líquida a 245 K.	66
4.13.	La densidad de probabilidad $P(\beta)$ de encontrar un ángulo β para un enlace puente hidrógeno (a, c), y la densidad de probabilidad $P(d)$ de encontrar una distancia d entre los oxígenos de un enlace de puente hidrógeno (b, d), para un agregado de $n = 80$. --- Primer vecino. --- Segundo vecino. --- Tercer vecino. --- Cuarto vecino. --- Quinto vecino.	67
4.14.	Distribución de los menores ángulos entre los vectores oxígeno-hidrógeno y oxígeno-centro de masa para: --- todas las moléculas, --- las moléculas más externas de la superficie (“primera capa”), --- la “segunda capa”, y --- las moléculas del núcleo, en el caso del agregado $(\text{H}_2\text{O})_{80}$. Se incluye, para comparar, los mismos resultados para la cara basal del hielo I_h (---). En ese caso, los picos son racionalizados de la siguiente manera: las moléculas de la “primera capa” del hielo presentan ángulos de 0° y 110° , mientras que los de la “segunda capa” tienen ángulos preferenciales de 70° y 180°	69
5.1.	Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM (Punta 1, $R_1 = 0,55 \text{ nm}$) en la dirección z , en función de la distancia de indentación (ζ), a 270 K, para una película de agua líquida (<i>Liquida-878</i>). Simulación estática con posición restringida: $\text{---}\bullet\text{---}$ promedio calculado a partir de la fuerza de empuje informada por GROMACS. Simulación dinámica con muestreo sesgado <i>Umbrella Sampling</i> , media móvil calculada a partir de la fuerza de empuje informada por GROMACS, con intervalos de promedio de --- 10 ps (0,01 nm) y --- 50 ps (0,05 nm).	74

- 5.2. Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM (Punta 1, $R_1 = 0,55$ nm) en la dirección z , en función de la distancia de indentación (ζ), a 270 K, para una película de agua líquida (*Liquida-878*). Simulación estática con posición restringida (*constraint*): —●— promedio calculado a partir de la trayectoria y --- a partir de la fuerza de empuje informada por GROMACS. Simulación cuasi-estática con muestreo sesgado *Umbrella Sampling*: —●— promedio calculado a partir de la trayectoria y ---- a partir de la fuerza de empuje informada por GROMACS. 75
- 5.3. Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM (Punta 1, $R_1 = 0,55$ nm) en la dirección z , en función de la distancia de indentación (ζ), a 270 K. — Sistema hielo-QLL (*Basal-3072*), tres simulaciones independientes. — Sistema hielo-QLL (*Prismatica-6144*), dos simulaciones independientes. — Película de agua líquida (*Liquida-3512*). — Distancias ζ aproximadas tomadas para la **Figura 5.5**. 76
- 5.4. Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM (Punta 2, $R_2 = 1,80$ nm) en la dirección z , en función de la distancia de indentación (ζ), a 270 K. — Sistema hielo-QLL (*Basal-6912*). — Película de agua líquida (*Liquida-7902*). 77
- 5.5. Panel izquierdo: Estructuras representativas del sistema hielo-QLL *Basal-3072* en contacto con la Punta 1 ($R_1 = 0,55$ nm), a 270 K, para distintas distancias de indentación. Las moléculas de agua en azul corresponden a $\langle N_{HB} \rangle < 2,9$. Panel derecho: distribución espacial del número promedio de puentes de hidrógeno de las moléculas de agua ($\langle N_{HB} \rangle$, escala de colores a la derecha) a distintas distancias de indentación, para el mismo sistema. 78
- 5.6. Distribuciones del parámetro de orden q_3 para distintos sistemas, a 270 K. — Hielo. — Agua líquida. Resto de las curvas: moléculas en contacto con la Punta 1 (panel de la izquierda) o Punta 2 (panel de la derecha), a distintas distancias de indentación ($0 \text{ nm} < \zeta < 0,8 \text{ nm}$), para el sistema *Basal-3072*. 79
- 5.7. Resultados de Potencial de Fuerza Media (PMF). — Diferencia entre el PMF del sistema hielo-QLL *Basal-3072* (promedio de tres simulaciones independientes) y el PMF de la película de agua *Liquida-3512*, Punta 1 ($R_1 = 0,55$ nm). — Diferencia entre el PMF del sistema *Prismatica-6144* (promedio de dos simulaciones independientes) y el PMF de la película *Liquida-3512*, Punta 1. — Diferencia entre el PMF del sistema *Basal-6912* y el PMF de la película *Liquida-7902*, Punta 2 ($R_1 = 1,80$ nm). 81

5.8.	Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM en la dirección z , en función de la distancia de indentación (ζ), a 270 K. — y — Bloque hielo-QLL (<i>Basal-3072</i>), Punta 3 (hidrofílica, $R_3 = 0,50$ nm), dos simulaciones independientes. — Película de agua líquida (<i>Liquida-3512</i>), Punta 3. — Bloque hielo-QLL (<i>Basal-3072</i>), Punta 1 ($R_1 = 0,55$ nm).	82
5.9.	Distribución espacial del número promedio de puentes de hidrógeno de las moléculas de agua ($\langle N_{HB} \rangle$, escala de colores en el centro) para el sistema hielo-QLL <i>Basal-3072</i> en contacto con la Punta 3 (hidrofílica, $R_3 = 0,50$ nm), a 270 K, para distintas distancias de indentación.	84
5.10.	Distribuciones del parámetro de orden q_3 para distintos sistemas, a 270 K. — Hielo. — Agua líquida. Resto de las curvas: moléculas en contacto con la Punta 3 a distintas distancias de indentación ($0 \text{ nm} < \zeta < 0,8 \text{ nm}$), para el sistema <i>Basal-3072</i>	85
6.1.	Curvas de fuerza a $-3,5^\circ\text{C}$ con punta de silicio (SNL), medidas en la Cámara Ambiental (CA). — Curva sobre hielo. — Curva sobre mica.	89
6.2.	Valores de distancias de salto (<i>jump-in</i>) en las curva de fuerza de AFM, obtenidos para muestras de hielo a distintas temperaturas, usando la Cámara Ambiental (CA), con punta de silicio.	92
6.3.	Comparación de resultados de distancias de salto (<i>jump-in</i>) de AFM obtenidos con la Cámara Ambiental (CA), símbolos coloreados, y valores de espesor de la capa cuasi-líquida del agua informados en la bibliografía con técnicas similares. Pittenger et al. [60], d_{salto} , ● punta de silicio y ● punta de silicio con recubrimiento hidrofóbico. Döppenschmidt et al. [57], AFM, d_{salto} , ▼ en aire y △ en vacío. ■ Petrenko [56], AFM, d_{salto} . ■ Salmeron et al. [32, 55], AFM en modo no contacto (SPFM). ◆ Goertz et al., IFM [54].	94
6.4.	Curvas de fuerza de AFM obtenidas en la Mini-Cámara Ambiental (mCA), con punta de platino (PIC), a -4°C . (a) Curva sobre mica, con pequeño <i>jump-in</i> . (b) Curva sobre hielo, con <i>jump-in</i> . (c) Curva sobre hielo, sin <i>jump-in</i> . (d) Curva sobre capa delgada de hielo, con <i>jump-in</i> y dos pendientes de contacto. Los paneles de la izquierda son los resultados crudos ($Defl/V$ en función de z_{piezo}), mientras que en los paneles de la derecha se informa fuerza en función de distancia de indentación.	95
6.5.	Espesor calculado de capa de agua líquida sobre hielo en presencia de un gradiente de temperatura, una vez alcanzado el estado estacionario, en función de T_0 (ver texto). Espesor total (hielo + agua líquida): $L = 100\mu\text{m}$. — $T_L = 0,1^\circ\text{C}$ $T_L = 0,01^\circ\text{C}$. ---- $T_L = 0,001^\circ\text{C}$	98

6.6. Curvas de fuerza de AFM obtenidas en la Mini-Cámara Ambiental (mCA), con la punta de platino PIC#3, a 5 °C. El panel de la izquierda es una curva sobre mica con agua líquida condensada desde el vapor. El panel de la derecha es una curva sobre mica con un film de glicerol líquido formado por *spin-coating*. — Acercamiento. — Alejamiento. 101

6.7. Curvas del cociente fuerza/velocidad en función de la distancia de indentación obtenidas en la Mini-Cámara Ambiental (mCA) en el AFM (líneas sólidas), y ajustes con el modelo hidrodinámico de Pittenger et al. [59,60] (líneas punteadas). — y — Punta PIC#1, -4 °C. — PIC#2, -6,5 °C. 103

6.8. Espesores de QLL entre la punta y la muestra obtenidos del ajuste con el modelo hidrodinámico de Pittenger et al. [59,60] de los resultados de AFM obtenidos en la Mini-Cámara Ambiental (mCA), con puntas de platino (PIC) y la punta de nitruro de silicio modificada (DNP-S). ● PIC#2, PIC#3 y PIC#5. ● PIC#1. ▼ DNP-S. . 104

Índice de tablas

3.1. Momento dipolar eléctrico de las moléculas aisladas y temperatura de fusión normal del hielo I_h para los seis modelos clásicos utilizados para modelar los nanoagregados de agua.	20
3.2. Características (nominales) de las puntas de AFM comerciales utilizadas informadas por el fabricante (Bruker/Veeco). Para el radio de curvatura se indica además entre paréntesis el valor máximo indicado por el fabricante.	38
4.1. Temperaturas de transición (en K) de los nanoagregados de agua estudiados con simulaciones del tipo mPTMC y REMD.	54
5.1. Resultados de trabajo (energía libre) de los picos de las curvas de fuerza, para los sistemas <i>Basal-3072</i> y <i>Prismatica-6144</i> , Punta 1, 270 K.	80
6.1. Resumen de resultados de curvas de fuerza de AFM sobre hielo, con punta de silicio, usando la Cámara Ambiental (CA). Se indican la distancia de <i>jump-in</i> , la fuerza de adhesión y la pendiente de indentación promedio en los primeros 50 nm.	91
6.2. Resumen de resultados de curvas de fuerza de AFM sobre hielo, con puntas de silicio (SNL) o nitruro de silicio (DNP), usando la Mini-Cámara Ambiental (mCA). La columna <i>Tipo</i> refiere a los paneles de la Figura 6.4. ND: No pudimos detectar <i>jump-in</i> ni adhesión. SUM: No se pudo medir, se perdió la suma de la señal del detector del láser. R: No se cuantificó, debido al nivel de ruido en la medición.	96

6.3. Resumen de resultados de curvas de fuerza de AFM sobre hielo, con puntas recubiertas de platino (PIC), o nitruro de silicio modificado con un silano (DNP-S), usando la Mini-Cámara Ambiental (mCA). La columna <i>Tipo</i> refiere a los paneles de la Figura 6.4. ND: No pudimos detectar <i>jump-in</i> ni adhesión. SUM: No se pudo medir, se perdió la suma de la señal del detector del láser. R: No se cuantificó, debido al nivel de ruido en la medición.	99
6.4. Resultados del ajuste de las curvas de F/v con el modelo hidrodinámico de Pittenger et al. [59, 60] para algunas de las curvas de fuerza medidas en la Mini-Cámara Ambiental (mCA). Los espesores h estimados fueron calculados con la viscosidad del agua sobreenfriada.	102

1

Introducción



Presentamos aquí una introducción a los interrogantes sobre las propiedades del agua en nanoagregados e interfases y los antecedentes sobre el tema.

Contenido del Capítulo

1.1. Nanoagregados (<i>clusters</i>) de agua	3
1.1.1. Antecedentes	3
1.1.2. ¿Qué vamos a hacer en esta Tesis?	5
1.2. La interfase hielo-vapor	5
1.2.1. Antecedentes. “Regelación” y fricción sobre hielo: la capa cuasi-líquida	5
1.2.2. Antecedentes. Interacción entre puntas nanoscópicas e interfases	8
1.2.3. ¿Qué vamos a hacer en esta Tesis?	10

1.1. Nanoagregados (*clusters*) de agua

1.1.1. Antecedentes

Las propiedades de los nanoagregados (*clusters*) de agua son fundamentales para entender el agua en los sistemas biológicos [1] y en la química atmosférica [2,3], ya que pueden tender un puente entre el comportamiento de la molécula de agua y el agua líquida y nanoconfinada. Por ejemplo, la evolución de algunas de las propiedades dinámicas y termodinámicas de pequeños agregados hacia la fase macroscópica podría ser clave para entender la naturaleza del agua sobreenfriada [4,5] (muy difícil de estudiar experimentalmente en sistemas no confinados) o para describir las diversas fases vítreas (amorfás) del agua [6].

En las últimas décadas, varios trabajos aportaron medidas experimentales directas del momento dipolar total de los nanoagregados de agua [7–12]. Los primeros estudios de deflexión eléctrica (ED) de haces de *clusters* $(\text{H}_2\text{O})_n$, con $2 \leq n \leq 17$ mostraron que salvo para el dímero, los agregados estudiados no presentaban un comportamiento polar, sugiriendo estructuras cíclicas (tipo anillo) [7]. Sin embargo, usando Espectroscopía Vibracional-Rotacional de Tuneleo con Láser de Terahertz, Saykally y colaboradores [10] encontraron que la estructura más estable de $(\text{H}_2\text{O})_6$ es polar ($\mu \approx 2\text{D}$; $1\text{D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C m}$) y corresponde a la estructura tipo “jaula”.

Esta aparente paradoja fue analizada por Rodriguez et al. [13], quienes pudieron reconciliar ambos resultados, considerando el efecto de la temperatura sobre el momento dipolar resultante del agregado. El momento dipolar también fue estudiado mediante experimentos de deflexión con electrones de un haz altamente colimado de *clusters* de agua para $3 \leq n \leq 18$ [14], lo cual reveló una pequeña respuesta paraeléctrica originada en la polarizabilidad efectiva (electrónica más configuracional) de los agregados. Considerando que los dipolos instantáneos totales se orientan parcialmente en el eje del campo eléctrico con una distribución canónica, los autores estimaron los momentos dipolares promedio a partir de la polarizabilidad efectiva medida y la polarizabilidad electrónica calculada. Hallaron momentos dipolares ligeramente mayores a 1D, con un ligero aumento con el tamaño del *cluster*. Sin embargo, la interpretación de estos resultados tiene cierta incertidumbre, dada la dificultad de asignar temperaturas a los nanoagregados de agua generados en condiciones fuera del equilibrio térmico.

Recientemente Egorov [15] publicó un completo resumen de los resultados de trabajos computacionales sobre transiciones de fase de nanoagregados de agua, para una variedad de modelos (ver la Tabla I de la referencia). Estos trabajos usan curvas de capacidad calorífica, energía o parámetros de orden para estudiar dichas transiciones. Al haber usado distintas técnicas de simulación, un

número limitado de tamaños, y (sobre todo) diferentes potenciales de interacción intermolecular, no se han podido sacar conclusiones generales sobre el efecto del tamaño.

Hay muy pocos estudios computacionales del momento dipolar de nanoagregados, y mucho menos en función de la temperatura. Dos trabajos exploran la relación entre estructura y momento dipolar de *clusters* usando modelos polarizables [16,17], pero usando solamente estructuras optimizadas y/o agregados a 298 K.

Algunos trabajos computacionales han aplicado parámetros de orden como el de Lindemann para seguir la evolución de transiciones de fase de los agregados [13,18–21]. El índice de Lindemann sigue las fluctuaciones en las posiciones de los monómeros del nanoagregado, determinando en principio el estado (tipo “sólido” o tipo “líquido” de los agregados). Pero Bosma et al. [21] remarcaron que no siempre es posible distinguir entre una isomerización entre estructuras cristalinas y una transición sólido-líquido con este parámetro.

Appignanesi y Rodriguez Fris [22] usaron otro parámetro de orden, el índice de estructura local (LSI) [23–25] para estudiar la estructura local del agua líquida. Hallaron evidencia a favor de un modelo que describe al agua como una mezcla de dos estados (uno más ordenado y otro más desordenado), a partir de simulaciones con el modelo SPC/E. Calcularon las estructuras inherentes de las trayectorias de simulación, y observaron que la distribución del índice LSI indicaba que tanto en el ámbito normal de temperaturas como en el régimen sobreenfriado había dos poblaciones de agua con distintas propiedades estructurales (una más estructurada y con baja densidad local, y otra menos estructurada y de mayor densidad). Y hallaron también una relación entre estos patrones estructurales y la dinámica del líquido [22]. Hasta la fecha, el índice no había sido utilizado para estudiar la estructura del agua nanoconfinada.

Para estudiar estos sistemas en las proximidades de un cambio de fase (donde algunos sistemas pueden presentar una ruptura de ergodicidad), el algoritmo común de Metropolis puede no ser apropiado para explorar el espacio de las fases y encontrar los mínimos locales relevantes (es decir, equilibrar apropiadamente el sistema). Hay diversos enfoques para superar este problema. Uno de ellos es el método conocido como *Parallel Tempering Monte Carlo* [26,27] (Templado en Paralelo de simulaciones Monte Carlo). Este esquema, que se describe en detalle en la sección 3.1, simula en paralelo varias cajas idénticas a distintas temperaturas, y prueba regularmente el intercambio entre las configuraciones de estas cajas, permitiendo así superar las barreras de energía relevantes.

1.1.2. ¿Qué vamos a hacer en esta Tesis?

Nos ocuparemos entonces de estudiar sistemáticamente el efecto del tamaño del agregado y de los potenciales de agua utilizados sobre las “transiciones de fase” de dichos sistemas, con especial énfasis en estudiar la posibilidad de seguir el momento dipolar del *cluster* (accesible experimentalmente) como indicador de dichas transiciones. Utilizaremos para ello técnicas que permitan un adecuado equilibramiento de los nanoagregados cerca de una transición, como el mencionado PTMC, y la *Replica Exchange Molecular Dynamics*, REMD (un método análogo al PTMC pero basado en la Dinámica Molecular).

1.2. La interfase hielo-vapor

1.2.1. Antecedentes. “Regelación” y fricción sobre hielo: la capa cuasi-líquida

La presencia de una capa líquida sobre la superficie de materiales cristalinos a temperaturas menores a la de fusión (T_f), descrito en parte de la bibliografía como “fusión superficial” o “pre-fusión”, ha sido verificada experimentalmente para diversas sustancias, como diversos metales (plomo, cobre, aluminio), gases nobles (argón, neón, kriptón, xenón), cristales de pequeñas moléculas poliatómicas o grandes moléculas orgánicas, y semiconductores [28, 29]. El caso del hielo es de especial interés debido a las consecuencias ambientales de su existencia [30], y su efecto en la dinámica de la nieve en la superficie terrestre, océanos y cometas [29, 31]. Asimismo, su particularmente bajo coeficiente de fricción también ha atraído la atención sobre la QLL del hielo [32, 33].

La existencia de una capa líquida (o cuasi-líquida, QLL) en la superficie del hielo para $T < T_f$ fue propuesta por primera vez por Michael Faraday en 1850, en un discurso en la *Royal Institution*, para explicar el fenómeno de “regelación” (la unión de dos bloques de hielo al ponerlos en contacto) [34]. Si bien la hipótesis de Faraday generó discusiones con algunos contemporáneos famosos (como J. Thomson y J. W. Gibbs [33]), la cuestión fue prácticamente olvidada por un buen tiempo. Casi un siglo después, se retomó su idea, para intentar explicar una serie de experimentos sobre fuerzas superficiales en sólidos y líquidos y la agregación de cristales de hielo [35–37].

Las mencionadas implicancias ambientales del fenómeno dieron lugar a numerosos estudios teóricos [38, 39] y experimentales [40, 41] sobre la estructura y espesor de dicha capa. El interés aumentó aún más en la década de 1990, tras los estudios de Molina y colaboradores [30, 42] sobre las consecuencias ambientales de la capa cuasi-líquida del hielo en las nubes estratosféricas polares.

Medidas experimentales de la QLL. Se han empleado diversas técnicas experimentales para estudiar la dependencia con la temperatura del espesor de la “capa cuasi-líquida” (*QLL*, por

sus siglas en inglés) del hielo *Ih* [31, 43], incluyendo: potencial Volta [44], dispersión de protones [45], elipsometría [46, 47], reflectometría de Brewster [48], dispersión de rayos X de bajo ángulo (GXR) [49–51], espectroscopía fotoelectrónica (XPS) [52], espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR) [53], Microscopía de Fuerza Interfacial (IFM) [54] y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) [32, 55–60]. Otras técnicas también confirman la presencia de dicha capa y permiten estudiar algunas de sus propiedades pero no permiten estimar un espesor de la misma: espectroscopía RMN [61], espectroscopía vibracional de frecuencia suma (SFG) [62], microscopías ópticas avanzadas (*Laser Confocal Microscopy - Differential Interference contrast Microscopy*, LCM-DIM) [63]. La tendencia general observada es un rápido descenso del espesor de la QLL con el grado de sobreenfriamiento, $T_f - T$, donde $T_f = 273,15\text{K}$ es el punto de fusión a presión ambiente. Sin embargo, la dispersión de los datos es enorme (incluso para la misma técnica), hay diferencias de hasta dos órdenes de magnitud para la misma temperatura (ver **Figura 1.1**).

Por ejemplo, los valores reportados para AFM a 2 K por debajo de T_f varían entre 45 nm [57] y 3 nm [32, 55]. Esas diferencias se deben en parte a la dificultad de controlar adecuadamente las condiciones de temperatura y humedad de la muestra de hielo y el vapor en equilibrio con el mismo y a la posible presencia de impurezas. Pero también se debe a las distintas definiciones de la QLL según las propiedades que detecta cada técnica [45, 56], y a los modelos o suposiciones necesarios para determinar el espesor de la capa cuasi-líquida a partir de las magnitudes medidas. Se ha sugerido [56] que diversas propiedades del hielo pueden variar cerca de la interfase con distintas longitudes características, lo que explicaría que las distintas técnicas midan espesores muy diversos. Por ejemplo, Lied et al. [49] verificaron por GXR dos longitudes características (ambas dependientes de la temperatura): una capa que llaman capa cuasi-líquida, y otra capa, más ancha, donde se observa desorden de la red de enlaces de puente de hidrógeno. Bryk y Haymet [67] hallaron en simulaciones con el modelo SPC/E de agua que varios parámetros estructurales y dinámicos cambian de forma gradual en la interfase hielo-agua. Otro factor que podría ayudar a explicar la dispersión de valores informados es la observación por técnicas ópticas [48, 63] de dos fases distintas de QLL: una fase delgada y continua que moja la superficie del hielo, y una fase que se aprecia en forma de gotas (que mojan de forma incompleta el hielo o la QLL continua). Algunas técnicas (como el AFM, que tiene resolución espacial lateral de pocas decenas de nanómetros) pueden situar la medición alternativamente en dos regiones con una o ambas fases presentes, mientras que otras con menor resolución espacial quizá midan un promedio de los espesores de ambas capas.

Simulaciones de la QLL. Los estudios de Weber y Stillinger [68] pueden considerarse pioneros en el modelado del derretimiento superficial del hielo. Estudiaron un nanoagregado de agua de 250 moléculas con el modelo ST2. Determinaron una temperatura de fusión para este modelo cercana a

los 300 K, pero observaron crecientes grados de desorden de las moléculas superficiales desde 249 K. Sin embargo, en este caso está presente también el efecto de la curvatura del agregado, lo que dificulta interpretar los resultados.

Kroes [69] estudió el inicio del derretimiento superficial exponiendo al vacío el plano basal del hielo, usando el modelo TIP4P (en un sistema plano de 480 moléculas). Hallaron que a temperaturas mayores a 230 K la superficie se encuentra cuasi-líquida. Furukawa y Nada [65] también usaron el modelo TIP4P (sistema plano de 720 moléculas) para estudiar el espesor de la capa cuasi-líquida en dos caras del cristal de hielo. Kawamura y colaboradores [70] desarrollaron un potencial interatómico con interacciones de a pares para todos los átomos y una fuerza de tres cuerpos para el sistema H–O–H. El modelo (conocido como *modelo KAWAMURA*, con punto de fusión de $290 \pm 1\text{K}$) fue usado para modelar la superficie del hielo I_h [71]. Hallaron una anisotropía en la amplitud de las vibraciones de las moléculas de agua de la superficie, debido a los O–H perpendiculares a la superficie que no forman puentes hidrógeno con otras moléculas. Observaron como estas mayores vibraciones perturbaban la estructura cristalina más allá de la superficie, pero no cuantificaron el espesor de esta capa.

Carignano [72] estudió el crecimiento de hielo a partir de agua sobreenfriada en contacto con el plano basal de hielo I_h el plano (111) de hielo cúbico, usando el modelo de agua de seis sitios reparametrizado [73] (punto de fusión de 289 K). En el estudio se observaron capas cuasi-líquidas estadísticamente idénticas, sin importar el tipo de hielo ni la presencia de fallas de apilamiento de las capas del nuevo hielo formado. Similarmente, Carignano et al. [74] no habían hallado diferencia significativa entre las QLL en las caras basal y prismática secundaria del hielo hexagonal, aunque si observaron diferentes mecanismos de crecimiento.

Más recientemente, Limmer y Chandler [64] presentaron simulaciones que combinan dinámica molecular con una teoría de campo medio, cuyos resultados indican que el espesor de la QLL se hace apreciable sólo a temperaturas muy cercanas a T_f (por ejemplo, 3 nm a 272 K) y que no depende de la cara cristalina expuesta ni de la curvatura del cristal.

Análisis crítico de la literatura. En primer lugar, en la **Figura 1.1** se ve claramente que las simulaciones computacionales [64–66] dan como resultado espesores menores a la mayoría de las medidas experimentales. Dos de los tres trabajos que estudiaron la dependencia del espesor de la QLL con la temperatura [64, 66] informan una dependencia con la temperatura muy débil en el rango de 1 a 10 K de sobreenfriamiento.

Dentro de los valores experimentales, los más bajos corresponden a medidas en las que la muestra de hielo estaba en contacto sólo con vapor de agua, adquiridas por reflectometría de Brewster [48], GXRD [49–51], XPS [52], y ATR-FTIR [53]. La baja presión de gases asegura una

baja conductividad térmica con las paredes de la cámara ambiental utilizada, lo cual seguramente permite obtener muy bajos gradientes de temperatura en la muestra (por ejemplo en un caso se midió un gradiente de menos de 0,01 K [53]). Dentro de este grupo, los resultados de FTIR y XPS tienen buena coincidencia entre sí (alejándose poco de los resultados de simulaciones), mientras que los resultados de GXRD dan valores más altos y con una mayor dependencia con la temperatura en el rango de 1 a 10 K de sobreenfriamiento. Una aparente excepción a la tendencia recién mencionada es el caso de las medidas de dispersión de protones [45], pero los mismos autores indican que no pueden afirmar que el espesor detectado sea una capa amorfa, sino que puede tratarse de una capa sólo “parcialmente desordenada”. La diferencia también puede deberse a las suposiciones realizadas para estimar los parámetros del modelo de dispersión.

En cambio, las medidas que dieron mayores espesores corresponden a medidas realizadas en presencia de aire a presiones altas o moderadas, realizadas por potencial Volta [44], elipsometría [46, 47], AFM [56,57,59,60] e IFM [54]. La excepción es la medida realizada en vacío por Doppenschmidt et al. [57]; si bien estas medidas dan valores menores a las medidas en presencia de aire por los mismos autores, aun son valores altos en comparación con el grupo de mediciones a baja presión antes descritas. En el **capítulo 6** daremos más detalles sobre la interpretación de los resultados de AFM e IFM. Como estas técnicas involucran la interacción de una punta con la muestra, no es claro si los espesores informados corresponden a la QLL en equilibrio en la interfase o tiene incluidos otros efectos. Para las mediciones de *AFM*, por ejemplo, la presencia de fuerzas capilares introduce incertezas en la estimación del espesor de la QLL. Jang et al. [75] estudiaron las fuerzas capilares presentes entre una punta nanoscópica de *AFM* y un sustrato, y enfatizaron el rol de los estudios teóricos para acotar las incertezas experimentales debido a esas fuerzas. En ese sentido, se ve el aporte que pueden hacer las teorías moleculares, incluyendo la Dinámica Molecular, para la correcta interpretación de los experimentos de este tipo.

1.2.2. Antecedentes. Interacción entre puntas nanoscópicas e interfases

La extracción de propiedades mecánicas a partir de curvas de fuerza de indentación experimentales requiere conocer el tipo de interacciones presentes entre la punta y la muestra, y tener una idea general del tipo de propiedades mecánicas (elásticas, viscoelásticas y/o plásticas) que presenta la muestra [76, 77]. Hay pocos trabajos que analizan la interpretación de la nanoindentación en hielo [58–60].

Pittenger et al. [59, 60] lograron buenos ajustes de sus curvas de indentación, con varios tipos de puntas de AFM, utilizando un modelo hidrodinámico, que supone que hay una QLL entre la punta y el hielo, y que por ende la fuerza medida corresponde a la fuerza viscosa necesaria para

empujar esa QLL fuera de la cavidad durante la indentación (ver **sección 3.3.3**). Estimaron que la presión no es suficiente para que esa QLL sea fruto de la fusión inducida por presión, sino que más bien tiene que ver (al igual que en la interfase hielo-aire) con que la formación de esa QLL reduce la tensión interfacial. Butt et al. [58] utilizaron dos modelos para intentar ajustar las curvas de indentación en hielo. Informaron hallar un mejor ajuste con un modelo de flujo plástico del hielo, e indicaron que si suponían un modelo hidrodinámico (como Pittenger et al.) los ajustes no eran mucho peores, pero era necesario suponer viscosidades “irrazonablemente altas” para la QLL.

Li y Somorjai [43] han revisado la bibliografía correspondiente y concluyen que no hay suficiente evidencia para afirmar la presencia de una QLL entre la punta y el hielo. Por lo que un estudio teórico sobre la interacción de una punta nanoscópica con la superficie del hielo podría revelar interesante información sobre su efecto sobre la QLL y la fuerza impulsora de la fusión inducida por la punta durante la indentación.

Hasta donde llega nuestro conocimiento, no existen estudios computacionales sobre indentación en hielo. Szlufarska et al. [78] han revisado la bibliografía reciente, y marcan que uno de los desafíos es la diferencia de órdenes de magnitud entre las escalas de tiempo y de distancia de las curvas de indentación experimentales y las que podemos simular en la actualidad. Otro desafío importante es la elección de un potencial de interacción que represente adecuadamente la química de las puntas utilizadas, y que pueda dar cuenta del desgaste de la punta durante la indentación.

Bonner y Baratof [79] estudiaron la indentación de una monocapa autoensamblada de tioles con una punta modelo (una pirámide de hasta 506 átomos de oro). Modelaron explícitamente la flexibilidad del *cantilever* flexible sobre el que se soporta la punta. Apreciaron en la curva de fuerza tanto un salto *jump-in* producido por las interacciones atractivas entre la punta y la muestra, como luego una serie de “escalones” en la zona de contacto, relacionados con empujar moléculas individuales de tioles. Buldum et al. [80] modelaron una punta piramidal de silicio (167 átomos). La simulación de la curva de fuerza sobre un sustrato de silicio mostró picos relacionados con la deformación de la pirámide, y se podían asociar a la estructura cristalina de la punta. Chandross et al. [81] realizaron simulaciones de mayor esfuerzo computacional, con tres puntas modelo de SiO₂ de tres radios distintos (3, 10 y 30 nm), sobre una muestra de una monocapa autoensamblada de alquilsilanos. Esto les permitió estudiar el efecto del radio en la fuerza de adhesión (*pull-off*) y en la pendiente de la zona de contacto. Calculan áreas de contacto efectivas que difieren significativamente de los modelos mecánicos sencillos que suelen utilizarse para indentación de polímeros. Estudian también el efecto de la velocidad, pero concluyen que se trata de velocidades demasiado altas para comparar con los experimentos.

Los estudios mencionados aportan elementos que podrían servir para solucionar las incertidum-

bre en las mediciones experimentales sobre hielo mencionadas en este capítulo, pero no han sido aún aplicadas a estudiar computacionalmente el hielo.

1.2.3. ¿Qué vamos a hacer en esta Tesis?

Por un lado, entonces, realizaremos medidas experimentales de AFM con un control más preciso de las condiciones de temperatura y humedad de la muestra de hielo, con la intención de reducir la dispersión de resultados apreciada en la literatura.

Por el otro lado, realizaremos simulaciones computacionales de la interacción de la punta de AFM con el hielo, de modo de guiar la interpretación de los resultados experimentales, y acceder a información de nivel molecular que sólo es accesible por esta vía.

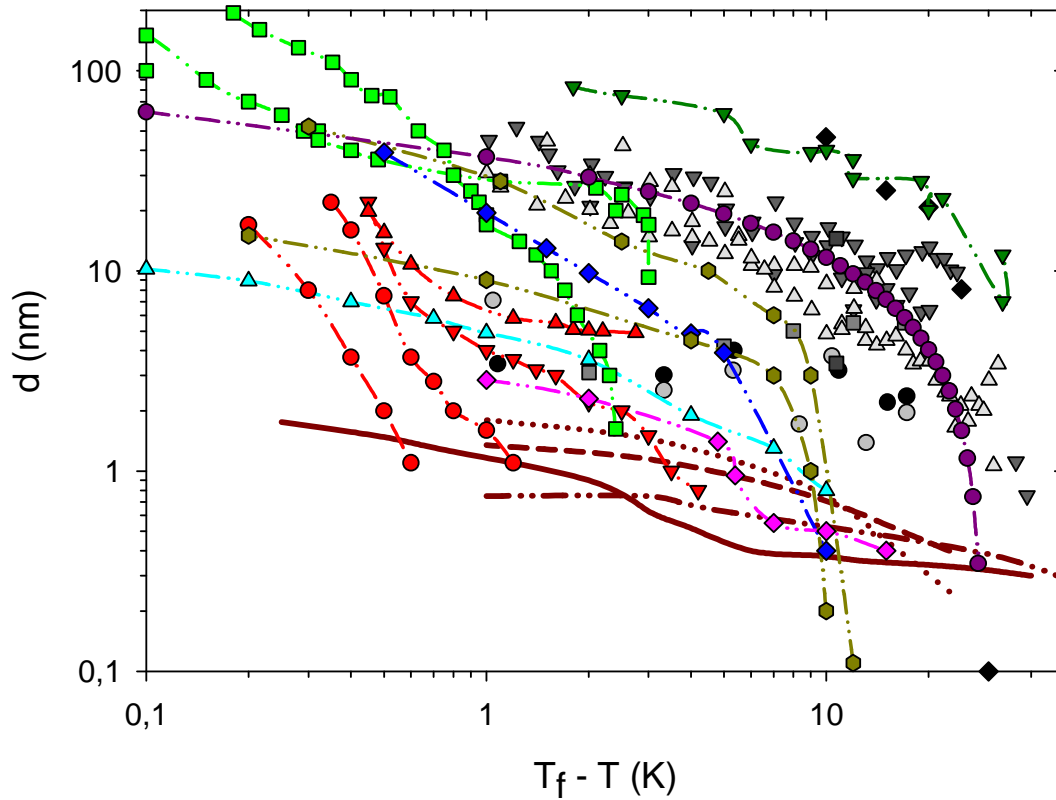


Figura 1.1: Espesores de QLL medidas con distintas técnicas experimentales. **Medidas con puntas nanoscópicas:** Pittenger et al. [60], d_{salto} , \bullet punta de silicio y \blackcirc punta de silicio con recubrimiento hidrofóbico. Döppenschmidt et al. [57], AFM, d_{salto} , \blacktriangledown en aire y \triangle en vacío. \blacksquare Petrenko [56], AFM, d_{salto} . \blacksquare Salmeron et al. [32, 55], AFM en modo no contacto (SPFM). \blacklozenge Goertz et al., IFM [54]. **Simulaciones computacionales:** — Limmer et al. [64], mW. \cdots y --- Furukawa et al. [65], TIP4P, cara prismática y basal. $\text{-}\cdot\text{-}\cdot\text{-}$ Conde et al. [66], TIP4P/Ice, cara basal. **Otras medidas experimentales:** \bullet , \blacktriangle y \blacktriangledown Elbaum et al. [48], reflectometría de Brewster. \blacksquare Furukawa et al. [47], elipsometría. \blacklozenge Beaglehole y Nason [46], elipsometría. \blacklozenge Bluhm et al. [52], XPS. \blacktriangle Sadtchenko et al. [53], ATR-FTIR. \blacktriangledown Golecki y Jaccard [45], dispersión de protones. \blacklozenge Dosch et al. [49–51], GXRD. \bullet Mazzega et al. [44], potencial Volta.

2

Objetivos



Presentamos aquí los objetivos generales y específicos de esta tesis.

Contenido del Capítulo

2.1. Objetivos generales	15
2.2. Objetivos específicos	15



2.1. Objetivos generales

El objetivo general de esta Tesis es el estudio de las propiedades fisicoquímicas del agua y de soluciones acuosas en interfases o nanoconfinadas.

En el caso de los nanoagregados, nuestro interés reside por un lado en comprender propiedades fundamentales termodinámicas y estructurales del agua, en sistemas donde la proporción de moléculas superficiales igualan o sobrepasan a las que se encuentran en un entorno isotrópico (lejano a la interfase). Pero también tienen un interés aplicado, por su relevancia en sistemas biológicos, ambientales, y (a mediano plazo) en temas como la criopreservación de biomoléculas en materiales meso y nanoporosos, por ejemplo.

En el caso de la interfase hielo-aire, además de la mencionada importancia de estudiar los efectos del confinamiento en las propiedades del agua, existe un gran interés académico debido a la relevancia ambiental de dicha interfase (sobre todo en el hielo y nieve polar y en las nubes polares estratosféricas), respecto de la absorción/emisión de gases ácidos, metales pesados o moléculas orgánicas, o la reactividad de compuestos relacionados con la destrucción de la capa de ozono. En ese sentido, interesa no sólo comprender las propiedades de la interfase en sistemas de agua pura, sino estudiar también los efectos de diversas impurezas.

2.2. Objetivos específicos

- Estudiar computacionalmente los efectos del nanoconfinamiento en las propiedades termodinámicas de nanoagregados de agua (*clusters*), fundamentalmente respecto de sus “transiciones de fase”.
- Acceder a las principales diferencias estructurales entre el agua en fases macroscópicas y el agua confinada en dos (interfase hielo-aire) o en tres dimensiones (nanoagregados en el vacío).
- Determinar el tamaño crítico de *clusters* de agua pura donde pueda identificarse una transición con características similares a la transición vítrea en sistemas macroscópicos.
- Explorar computacionalmente la viabilidad de caracterizar la estructura de un nanoagregado, y sus “transiciones de fase”, usando el valor de su momento dipolar (medible experimentalmente).
- Estudiar experimentalmente el espesor y otras propiedades (mecánicas, eléctricas, y otras) de la capa cuasi-líquida en la interfase hielo-aire.

- Realizar simulaciones computacionales que permitan una interpretación precisa de los resultados experimentales, y a la vez obtener información no accesible por vía experimental (con detalle molecular).
- Analizar la presencia de una capa cuasi-líquida en interfaces sólido-hielo (en especial para hielo en contacto con puntas nanoscópicas en experimentos de indentación), y conocer las propiedades de dicha capa, tanto por vía computacional como experimentalmente.

3

Materiales y Métodos



Presentamos aquí los materiales y métodos utilizados a lo largo de todo el trabajo de tesis, tanto los experimentales como los teóricos y computacionales.

Contenido del Capítulo

3.1. Nanoagregados de Agua (<i>Clusters</i>): Simulaciones Computacionales	19
3.1.1. <i>Parallel Tempering Monte Carlo</i>	19
3.1.2. <i>Replica Exchange Molecular Dynamics</i>	21
3.1.3. Parámetro de orden	22
3.2. Interfase Hielo-Aire e interacción con punta nanoscópica: Simulaciones Computacionales	23
3.2.1. Dinámica Molecular (MD)	23
3.2.2. Modelado de las puntas de AFM	24
3.2.3. Curvas de fuerza. Efectos de tamaño finito	25
3.2.4. Definición operacional de los enlaces de puente hidrógeno	27
3.2.5. Parámetro de orden de tetraedricidad	28
3.2.6. Cálculo analítico de la energía libre de fusión inducida por presión	29
3.3. Interfase Hielo-Aire: Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	30
3.3.1. Microscopio de Fuerza Atómica	30
3.3.2. Análisis de curvas de fuerza. Calibraciones	32
3.3.3. Obtención de las curvas de fuerza y procesamiento	38
3.3.4. Control de temperatura y humedad	41
3.3.5. Preparación de las muestras de hielo	46
3.3.6. Preparación de capas delgadas de glicerol	47

3.1. Nanoagregados de Agua (*Clusters*): Simulaciones Computacionales

Los trabajos de simulación computacional de esta parte de la Tesis fueron realizadas principalmente desde el INQUIMAE/DQIAQF, FCEyN, UBA, y utilizando de manera remota los recursos computacionales del grupo de Igal Szleifer en la Northwestern University. Parte de las simulaciones fueron diseñadas con colaboración de Marcelo Carignano (antes en Northwestern University, ahora en Qatar Environment and Energy Research Institute, Doha, Qatar). Una parte de los estudios realizados son parte de una colaboración con J. Ariel Rodriguez Fris y Gustavo A. Appignanesi, de la Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

Estudiamos nanoagregados de agua (*Clusters*) $(\text{H}_2\text{O})_n$, con $4 \leq n \leq 200$, usando seis diferentes modelos clásicos de agua no polarizables: SPC (*simple point charge* [82]), SPC/E (*simple point charge/extended* [83]) y TIP3P [84] (modelos de tres sitios); TIP4P [85] y TIP4P-ice [86] (modelos de cuatro sitios); TIP5P [87] (modelo de cinco sitios). El momento dipolar eléctrico de la molécula y la temperatura de fusión del hielo para estos modelos se resumen en la **Tabla 3.1**.

Dentro de estos modelos, el modelo de cuatro sitios TIP4P-ice, fue ajustado por los autores del modelo para reproducir las líneas de fusión y coexistencia para distintas fases de hielo, sin perjuicio del resto de las propiedades del agua. Por ello, reproduce bien el diagrama de fases experimental del agua (sobre todo a presiones moderadas). En particular tiene una temperatura de fusión de 272 K y un máximo de densidad a 295 K [88], en muy buena coincidencia con los valores experimentales de dichas temperaturas. Se predice pues que sea un buen modelo para estudiar las estructuras de equilibrio del agua, por lo que exploramos más extensamente este modelo.

Para comparar con estos nanoagregados, también simulamos agua líquida a varias temperaturas con el modelo TIP4P-ice, y mostraremos resultados previos de agua líquida SPC/E.

3.1.1. *Parallel Tempering Monte Carlo*

En una simulación de *Parallel Tempering Monte Carlo* [26,27] (Templado en Paralelo de simulaciones Monte Carlo), se simulan simultáneamente varios sistemas idénticos a diferentes temperaturas, y cada uno se deja evolucionar según el algoritmo de Metropolis. Para este trabajo usamos una implementación del *ensemble* microcanónico basado en los trabajos de Pearson et al. [89], a la cual llamaremos mPTMC. Con una frecuencia regular, se intenta un intercambio de configuraciones entre sistemas con energías cercanas E_i y E_j . La probabilidad de aceptar dicho intercambio se calcula de la siguiente manera:

Tabla 3.1: Momento dipolar eléctrico de las moléculas aisladas y temperatura de fusión normal del hielo I_h para los seis modelos clásicos utilizados para modelar los nanoagregados de agua.

Modelo	$\mu(D)$	$T_f(K)$ ^a
SPC	2.274	191
SPC/E	2.351	215
TIP3P	2.347	146
TIP4P	2.177	232
TIP4P-ice	2.426	272
TIP5P	2.292	274

^aLas T_f fueron tomadas de la Ref. [88].

$$P = \min \left(1, \frac{[E_i - U(x_j)]^{F/2-1} [E_j - U(x_i)]^{F/2-1} \Theta(E_i - U(x_j)) \Theta(E_j - U(x_i))}{[E_i - U(x_i)]^{F/2-1} [E_j - U(x_j)]^{F/2-1}} \right) \quad (3.1)$$

donde E es la energía total de la caja de simulación, U es su energía potencial y F es el número total de grados de libertad del sistema, el cual para un sistema de n moléculas rígidas corresponde a $6n$. La función escalón de Heaviside, $\Theta(E - U)$, permite solamente configuraciones con energía cinética positiva. Este paso (que no corresponde a un paso físico del sistema) permite superar barreras de energía que serían difíciles de superar a una temperatura más baja. Por lo tanto, es necesario que al menos una de las cajas de simulación tenga una energía total suficientemente alta para superar todas las barreras de energía. Ha sido demostrado previamente que esta combinación satisface tanto la ergodicidad como la condición de balance detallado [27].

Las simulaciones de mPTMC fueron realizadas con un programa desarrollado en base al trabajo de Carignano et al. [90]. El nanoagregado se ubica en una cavidad esférica, para evitar la pérdida de moléculas por evaporación. El radio de la cavidad, que tiene sólo un leve efecto en la determinación de la temperatura de cambio de fase [91], fue de $R = 1,0$ nm para los sistemas más pequeños ($n = 4, 6$ y 8), y se fue incrementando gradualmente hasta: $R = 1,2$ nm ($n = 9, 10, 11$ y 12), $R = 1,3$ nm ($n = 13$ y 14), $R = 1,4$ nm ($n = 16$), $R = 1,6$ nm ($n = 20$) y $R = 2,0$ nm para los sistemas más grandes ($n = 40, 60$ y 80). Según el tamaño del sistema, se usaron entre 20 y 32 cajas de simulación, con energías correspondientes a 20-300 K, aproximadamente. Los sistemas se dejaron equilibrar $(10 - 70) \times 10^6$ pasos de Monte Carlo y luego se usaron simulaciones de $(2 - 50) \times 10^6$ pasos de Monte Carlo para

calcular los promedios de las magnitudes de interés. Para $n = 40$, se corrieron simulaciones más largas, de 750×10^6 pasos de Monte Carlo, para comparar con simulaciones de igual número de pasos en la presencia de un campo eléctrico externo. Los intercambios de configuraciones entre cajas distintas fueron intentados cada 500–10000 pasos de Monte Carlo. Ajustamos la separación de energía entre las cajas de modo de lograr una probabilidad de aceptación de entre 0,05 y 0,20. En este contexto, definimos como un paso de Monte Carlo a cada intento de trasladar y rotar todas las moléculas del sistema.

El momento dipolar eléctrico μ fue calculado con la definición clásica:

$$\mu = \sum_i x_i q_i \quad (3.2)$$

donde el índice i cuenta todas las cargas presentes en el sistema y x_i es el vector posición de la carga q_i . En todos los casos, nuestros cálculos de momento dipolar eléctrico están limitados al aporte orientacional (conformacional) derivado de los momentos dipolares permanentes de las moléculas, ya que hemos usado modelos no polarizables.

3.1.2. *Replica Exchange Molecular Dynamics*

Realizamos además simulaciones del tipo *Replica Exchange Molecular Dynamics* (Dinámica Molecular con Intercambio entre Réplicas, REMD por su sigla en inglés), un método análogo *Parallel Tempering Monte Carlo*. Se simulan varias cajas de simulación a temperaturas diferentes (“réplicas”) siguiendo un algoritmo normal de Dinámica Molecular. Y se intenta periódicamente un intercambio entre réplicas de temperaturas cercanas. De nuevo, estos intercambios ayudan a superar barreras de energía potencial, con lo cual se obtiene un barrido más eficiente en el espacio de las fases. Como contrapartida, debido a que este paso de intercambio no representa un proceso físico real, las trayectorias que se obtienen no pueden interpretarse como dinámicas en el sentido estricto, sino que deben usarse solamente para calcular promedios termodinámicos o estructurales relevantes.

En este caso las simulaciones fueron realizadas con el software libre GROMACS, versiones 3.3.2 y 3.3.3 [92, 93]. Aquí los nanoagregados se colocaron en cajas cúbicas con condiciones periódicas de contorno. Elegimos tamaños de cajas suficientemente grandes de modo que ninguna molécula del *cluster* interactuara con ninguna parte de su imagen periódica. Las condiciones periódicas de contorno evitan que haya evaporación de moléculas fuera de la caja de simulación. La arista de la caja de simulación fue de 3,0 nm para los nanoagregados de $n = 40, 60$ y 80 , y de 5,0 nm para los nanoagregados de 100 y 200 moléculas de agua. Usamos 24 réplicas para los sistemas más pequeños ($n = 40, 60$ y 80), con temperaturas entre 30 y 300 K. Para los *clusters* más grandes ($n = 100$

y 200) simulamos 40 réplicas, con temperaturas entre 6 y 300 K. Los intentos de intercambio se probaron cada 100–1000 ps. Los análisis de resultados se hicieron sobre trayectorias 10 a 200 ns, recortadas de simulaciones más largas (de hasta 500 ns en algunos casos).

Los sistemas de agua líquida simulados para comparar con los nanoagregados los equilibramos en el *ensemble* NpT , también con condiciones periódicas de contorno.

La integración de las ecuaciones de Dinámica Molecular (MD) se hizo con el algoritmo *leap-frog*, con paso de tiempo de 1 fs. La temperatura de cada caja fue mantenida constante con el algoritmo de *Nosé-Hoover*. Las distancias y ángulos intramoleculares fueron conservados mediante el algoritmo *SHAKE*.

3.1.3. Parámetro de orden

Para estudiar la estructura local de los *clusters*, y en particular la tetraedricidad de su coordinación, elegimos el parámetro de orden LSI (*Local Structure Index*) [23, 24].

El parámetro LSI para la molécula i al tiempo t , $I(i, t)$, se calcula a partir de las distancias R entre el oxígeno de la molécula i y los oxígenos del resto de las moléculas j , ordenadas según la distancia: $R_1 < R_2 < R_j < R_{j+1} < \dots < R_{k(i,t)} < 3,7 \text{ \AA} < R_{k(i,t)+1}$. Dicho de otro modo, $I(i, t)$ se calcula usando todos los átomos de oxígeno a una distancia menor o igual a $3,7 \text{ \AA}$ de i , y el siguiente más cercano. $I(i, t)$ Se define según la siguiente ecuación [23, 24]:

$$I(i, t) = \frac{1}{k(i, t)} \sum_{j=1}^{k(i, t)} [\Delta(j; i, t) - \bar{\Delta}(i, t)]^2 \quad (3.3)$$

donde $k(i, t)$ es la cantidad de vecinos a distancias menores a $3,7 \text{ \AA}$ para la molécula i al tiempo t , $\Delta(j; i, t) = R_{j+1} - R_j$, y $\bar{\Delta}(i, t)$ es el promedio de $\Delta(j; i, t)$ sobre dichos vecinos ($j \leq k(i, t)$). De este modo, $I(i, t)$ expresa la homogeneidad en la distribución radial a distancias menores a $3,7 \text{ \AA}$ de la molécula i . Un valor bajo de LSI indica que la distribución radial es homogénea, con un orden tetraédrico defectuoso y alta densidad local. Esto sucede cuando las moléculas de la segunda esfera de coordinación se acercan mucho a las de la primera esfera de coordinación, distorsionando así el orden local de dichas moléculas. En cambio, un valor alto de LSI indica la presencia de una distancia de separación entre las dos esferas de coordinación. La exclusión de la segunda esfera de coordinación a una distancia mayor a $3,7 \text{ \AA}$, permite que las moléculas de la primera esfera se ordenen de manera adecuada, logrando una alta tetraedricidad (con baja densidad local). En un estudio anterior con agua líquida SPC/E [22] el parámetro LSI era calculado a partir de las estructuras inherentes, obtenidas al minimizar la energía potencial de las estructuras instantáneas. En este caso, para el modelo TIP4P-ice, los cálculos fueron realizados directamente sobre las estructuras instantáneas.

3.2. Interfase Hielo-Aire e interacción con punta nanoscópica: Simulaciones Computacionales

Los trabajos de simulación de esta parte de la Tesis fueron realizadas principalmente desde el INQUIMAE/DQIAQF, FCEyN, UBA, y utilizando de manera remota los recursos computacionales del grupo de Igal Szleifer en la Northwestern University. La puesta a punto de las metodologías utilizadas y las primeras simulaciones fueron diseñadas con la colaboración de Marcelo Carignano (Qatar Environment and Energy Research Institute, Doha, Qatar).

Realizamos simulaciones de Dinámica Molecular (MD) de la interfase hielo-vapor con varios modelos de punta de AFM, y considerando los planos basal y prismático principal del hielo hexagonal (I_h), para entender los efectos de escala molecular que inciden en la indentación del hielo por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

3.2.1. Dinámica Molecular (MD)

Las simulaciones MD atomísticas fueron realizadas en el *ensemble* NVT usando el software libre GROMACS, version 4.5.4 [94]. La integración de las ecuaciones de MD se hizo con el algoritmo *leap-frog*, con paso de tiempo de 1 fs. La temperatura de cada caja fue mantenida constante con el algoritmo de *Nosé-Hoover*. Las distancias y ángulos intramoleculares fueron conservados mediante el algoritmo *SHAKE* [95]. La electrostática de larga distancia fue tenida en cuenta con el método de sumas de Ewald (*Particle Mesh Ewald*, PME).

Utilizamos el modelo de agua TIP5P/Ew [96], un modelo de cinco puntos (no polarizable), parametrizado para ser usado con PME. Una serie de estudios a bajas temperaturas indican que este modelo es el mas conveniente para temperaturas cercanas a la fusión normal, en cuanto a sus propiedades termodinámicas y estructurales [97–100]. En particular, se estimó que el punto de fusión del hielo hexagonal (I_h^d) para este modelo es de $T_f \approx (271 \pm 3)\text{K}$ [88, 101].

Simulamos distintos sistemas de agua sólida y líquida, a 270 K ($T_f - T \approx 1\text{K}$). El prefijo de los nombres de los sistemas de hielo (*Basal-3072*, *Basal-6912*, *Prismatica-6144*, etc.) indican la cara (basal o prismática principal) del cristal de hielo expuesta al vacío y a la interacción con la punta. El sufijo indica el número de moléculas contenidas en la caja de simulación. Análogamente, los sistemas *Liquida-3512* y *Liquida-7902* corresponden a cajas con agua líquida, de 3512 y 7902 moléculas respectivamente. Como se detalla más adelante (**sección 3.2.3**), estudiamos los efectos de tamaño finito de las cajas de simulación para elegir el tamaño adecuado para cada caso.

Tomamos de Hayward y Reimer [102] las coordenadas iniciales de un bloque de hielo hexagonal I_h^d de 768 moléculas. Replicamos y trasladamos esa caja para obtener las cajas del tamaño deseado,

y rotamos las coordenadas de modo de que la cara expuesta (basal o prismática principal) quedara perpendicular al eje z .

3.2.2. Modelado de las puntas de AFM

La mayoría de las puntas de AFM más utilizadas tienen una forma de pirámide trunca, cuyo extremo tiene un radio de curvatura muy pequeño ($1 \text{ nm} \lesssim R \lesssim 100 \text{ nm}$) Hemos modelado la punta como una esfera de radio R ; para distancias de indentación $\zeta < R$, los resultados deberían ser similares a los de una punta piramidal truncada con radio de curvatura R en su extremo. Definimos arbitrariamente la coordenada ζ , de modo que los valores negativos indican la distancia entre la superficie del bloque hielo-QLL y la superficie de la punta, y los valores positivos indican una distancia de indentación. La **Figura 5.5** muestra algunas imágenes representativas de varias distancias de indentación.

Para la Punta 1 usamos un potencial repulsivo de la siguiente forma:

$$V = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r - r_0} \right)^{12} \quad (3.4)$$

donde ϵ y σ son los parámetros de Lennard-Jones y r_0 permite modificar el radio de la esfera (el potencial está definido para $r > r_0$). Tomamos $r_0 = 0,36 \text{ nm}$, lo cual resulta en un radio efectivo de la Punta 1 $R_1 = 0,55 \text{ nm}$, como veremos más adelante en esta sección. Para la Punta 2, usamos un potencial de Lennard-Jones truncado y desplazado (*Truncated & Shifted Lennard-Jones*):

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r - r_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r - r_0} \right)^6 \right] + \epsilon \quad (3.5)$$

El potencial se trunca en $r = r_0 + 2^{1/6}\sigma$, por lo que resulta un potencial repulsivo muy parecido al de la Punta 1, pero con la ventaja de permitir una distancia de corte (*cut-off*) para las interacciones mucho menor. Elegimos $r_0 = 1,595 \text{ nm}$, lo cual resultó en un radio de $R_2 = 1,80 \text{ nm}$ para la Punta 2. Para ambas puntas, elegimos arbitrariamente $\epsilon = 0,7448 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\sigma = 0,3097 \text{ nm}$, idénticos a los parámetros del potencial de Lennard-Jones centrado en el oxígeno del agua TIP5P/Ew.

La Punta 3 es una punta funcionalizada con grupos hidroxilo. Consiste en un potencial como el descrito para la Punta 1 (ecuación 3.4), con $r_0 = 0,275 \text{ nm}$, rodeado de 12 grupos hidroxilo. Estos grupos tienen la geometría de una molécula de agua TIP5P/Ew, pero con un solo hidrógeno. El hidrógeno y los grupos con carga negativa apuntan hacia fuera de la esfera, de modo de poder interactuar con las moléculas de agua TIP5P/Ew de los sistemas estudiados. La carga sobre los centros negativos y positivos (hidrógeno) la fijamos en 0,1 unidades de carga atómica. El radio efectivo resultó de $R_3 = 0,50 \text{ nm}$.

El radio efectivo de las puntas de AFM modeladas fue definido arbitrariamente a partir de las funciones de distribución radial $g(r)$ entre la punta y los oxígenos de las moléculas de agua que rodean a la punta en las simulaciones (curvas azul, violeta y magenta de la **Figura 3.1**). La posición del punto de inflexión del primer pico de dicha distribución la asignamos a la suma de los radios de la punta y de una molécula de agua, $d = R_{punta} + R_{agua}$. A su vez, definimos R_{agua} en forma análoga, a partir de la función de distribución oxígeno-oxígeno, $d = 2R_{water}$ (curva roja en la **Figura 3.1**). Obtenemos así $R_{agua} = 0,13$ nm, $R_1 = 0,55$ nm, $R_2 = 1,80$ nm y $R_3 = 0,50$ nm.

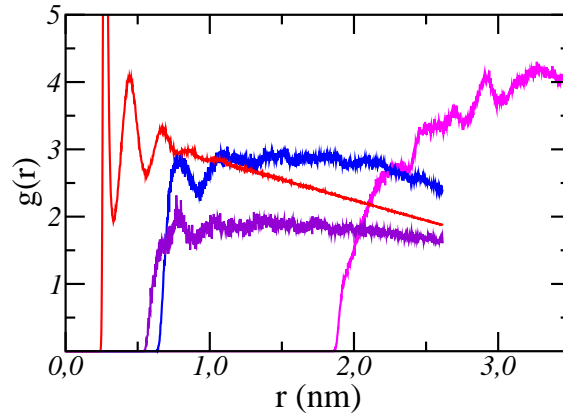


Figura 3.1: Función de distribución radial $g(r)$ para diferentes sistemas (escala arbitraria). — $g_{OO}(r)$ para el sistema *Basal-3072*. — $g_{PO}(r)$ para el sistema *Basal-3072* y la Punta 1. — $g_{PO}(r)$ para el sistema *Basal-6912* y la Punta 2. — $g_{PO}(r)$ para el sistema *Basal-3072* y la Punta 3.

3.2.3. Curvas de fuerza. Efectos de tamaño finito

Las curvas de fuerza de AFM experimentales se realizan a velocidades del orden de $10 \mu\text{m/s}$, lo cual es equivalente a un movimiento de $0,001$ nm cada 100 ns. Esto hace que una simulación computacional en tiempo real sea por el momento inaccesible [78, 81]. Sin embargo, dado los bajos tiempos de relajación del agua sobreenfriada a esta temperatura y la baja velocidad de movimiento de la punta, la interacción del sistema con la punta puede ser estudiada cuasiestáticamente. Por ende, realizamos todas las curvas de fuerza presentadas en este trabajo mediante múltiples cajas de simulación con distintas distancias entre la punta y la muestra, y usando el método *Umbrella-Sampling* de muestreo sesgado en cada una de ellas.

El protocolo utilizado para las curvas de fuerza sobre hielo fue el siguiente:

1. Dejamos equilibrar por más de 20 ns bloques de hielo (de 3072 , 6144 o 6912 moléculas) con su cara basal o prismática primaria expuesta al vacío, y con condiciones periódicas de contorno en todas las direcciones. El tamaño de las cajas de simulación en la dirección z era suficientemente grande de modo que ninguna molécula en el bloque de hielo más QLL

- interactuara con ninguna parte de su imagen periódica en esa dirección¹.
2. A continuación, ubicamos la punta a 1 nm del contacto con la superficie del sistema hielo-QLL² y realizamos una simulación de MD dirigida (*Steered Molecular Dynamics*, SMD). El método que seleccionamos usa el algoritmo *SHAKE* para controlar la distancia entre los centros de masa de la punta y el hielo, para lograr una velocidad de acercamiento de 2 nm/ns.
 3. Extrajimos una configuración cada 0,04 nm o 0,05 nm de la trayectoria de la simulación SMD, para usarlas como configuraciones iniciales en las subsiguientes simulaciones de *Umbrella Sampling*.
 4. *Umbrella Sampling*: realizamos múltiples simulaciones de 3 ns (entre 34 y 133 cajas), restringiendo la distancia entre los centros de masa de la punta y el bloque de hielo con un potencial armónico.
 5. A partir de los resultados de las simulaciones de GROMACS, realizamos todos los cálculos con un programa desarrollado especialmente, que lee las trayectorias de las simulaciones y tiene en cuenta la distancia instantánea entre la esfera y el hielo.
 6. Para calcular la fuerza promedio sobre la punta, recalculamos las fuerzas instantáneas entre la punta y las moléculas de agua cercanas. Para ello, el programa utilizó los potenciales descritos en las ecuaciones 3.4 y 3.5 (y adicionalmente la ley de Coulomb, para la Punta 3), sin tener en cuenta explícitamente el potencial armónico del *Umbrella Sampling*³.
 7. Para los cálculos que implican identificar a las moléculas de agua en contacto con la punta, adaptamos fragmentos del código HEALPix 3.11 [105], que divide la superficie de la esfera en píxeles de igual área.

Usamos un protocolo idéntico para generar las curvas de fuerza con películas de agua líquida de dimensiones similares. La única diferencia es que en el primer paso reemplazamos el bloque hielo-QLL por agua líquida (Liquida-3512 o Liquida-7902).

Para seleccionar el tamaño de la caja de simulación a utilizar, comparamos una serie de curvas de fuerza realizadas con la Punta 1 ($R_1 = 0,55$ nm) y distintas películas de agua *Liquida-878* (con una sección de aproximadamente $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$), *Liquida-3512* (alrededor de $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$),

¹Es decir, en la práctica funciona como un sistema infinito en el plano xy , pero finito en el eje z .

²Es decir, colocamos la punta de modo que estuviera a una distancia $\zeta = 1$ nm.

³Los resultados de este procedimiento coinciden con los obtenidos con un método alternativo, que consiste en calcular el Potencial de Fuerza Media (PMF) con el algoritmo WHAM [103, 104] y derivar dicho potencial. Este procedimiento alternativo da como resultado una curva de fuerza con mayor incerteza. Resultados no incluidos en esta Tesis.

y *Liquida-7902* (alrededor de $9 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$). La **Figura 3.2** muestra que las fuerzas inducidas por la punta tienen correlaciones a distancias más grandes que el tamaño de la caja en el caso de *Liquida-878*, ya que al aumentar la sección (*Liquida-3512*) se obtienen fuerzas menores. Un aumento aún mayor (*Liquida-7902*) genera una ligera disminución de las fuerzas, con un gran incremento de recursos computacionales. Por lo tanto, elegimos para todas las simulaciones con la Punta 1 una sección de $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$ (por ejemplo, *Liquida-3512*, y *Basal-3072*). Análogamente, usamos sistemas con una sección de $9 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$ para la Punta 2 (*Liquida-7902* y *Basal-6912*). Para la cara prismática primaria tuvimos que aumentar el espesor del bloque de hielo (de *Prismatica-3072* a *Prismatica-6144*) ya que el mayor espesor de la QLL llevaba a una fusión completa del bloque de hielo *Prismatica-3072*.

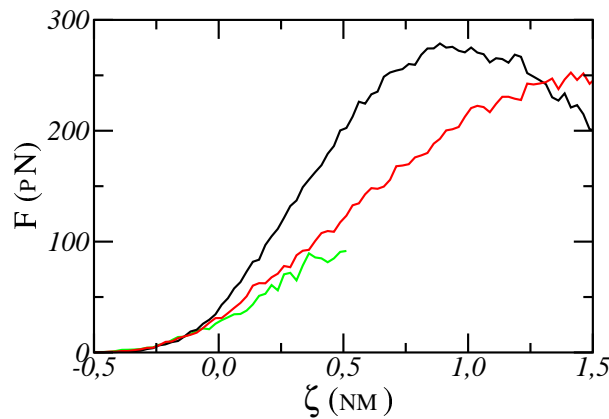


Figura 3.2: Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM (Punta 1, $R_1 = 0,55 \text{ nm}$) en la dirección z , en función de ζ (distancia de indentación), para películas de agua de distintas dimensiones. Asignamos $\zeta = 0$ de forma arbitraria como se explica en el texto. — Sistema *Liquida-878*. — Sistema *Liquida-3512*. — Sistema *Liquida-7902*.

En la curva negra de la **Figura 3.2** se aprecia otro efecto del tamaño finito de la punta y las cajas de simulación: la curva alcanza un máximo cuando la Punta 1 se sumerge completamente en la película líquida ($\zeta \approx 1 \text{ nm}$). Para mayores distancias de indentación, la fuerza promedio en la dirección z decrece, ya que la película se cierra tras la esfera, y las moléculas que se hallan por encima de la esfera generan fuerzas contrarias en signo a las que se hallan por debajo de la misma. Como es de esperar, la fuerza promedio alcanza un valor aproximadamente igual a cero cuando la esfera llega al centro de la película.

3.2.4. Definición operacional de los enlaces de puente hidrógeno

Usamos una definición operacional de los enlaces de puente hidrógeno, que nos permitiera distinguir la fase sólida y líquida de los bloques hielo-QLL, y cuantificar la cantidad de moléculas en cada fase. Tomamos la definición de Carignano et al. [74], con una distancia de corte (*cut-off*)

oxígeno-oxígeno de $r_{HB} < 0,35$ nm. Para el ángulo entre el hidrógeno, el oxígeno aceptor y el oxígeno donador, pusimos un corte angular de $\theta_{HB} < 15^\circ$. Si promediamos el número de enlaces de puente hidrógeno en 20 ps ($\langle N_{HB} \rangle$), esto permite distinguir fácilmente la fase sólida y líquida [74]. Nuestros resultados (**Figura 3.3**) sugieren que un valor de corte de $\langle N_{HB} \rangle = 2,9$ es adecuado para distinguir al hielo del agua líquida.

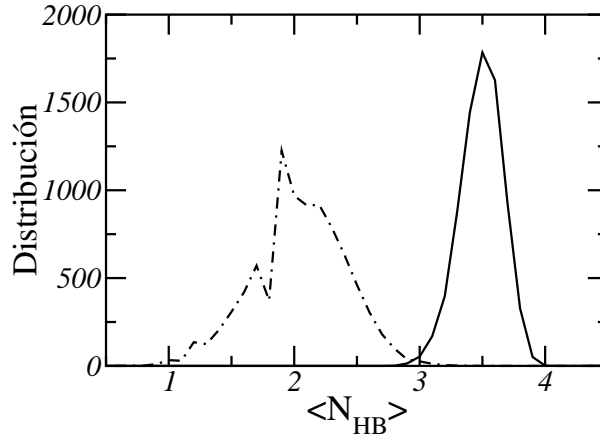


Figura 3.3: Promedio temporal (20 ps) del número de enlaces de puente hidrógeno, tal como se definen en el texto. — Hielo. - - - Agua líquida.

3.2.5. Parámetro de orden de tetraedricidad

Usamos además el parámetro de orden q [106,107], pero aplicado solamente a los tres vecinos más cercanos (a distancias $r < 0,35$ nm). Llamamos q_3 a este parámetro, que se calcula según:

$$q_3 = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=j+1}^3 \left(\cos \phi_{jk} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (3.6)$$

donde los ϕ_{jk} para la molécula i son los ángulos entre los vectores de distancia oxígeno-oxígeno r_{ij} y r_{ik} . Así definido, da un valor cercano a uno para un ordenamiento tetraédrico perfecto, y valores menores para otros ordenamientos (llegando a cero para una distribución completamente aleatoria).

La **Figura 3.4** muestra la función de distribución de q_3 para varios sistemas. Podemos ver que las capas internas de un bloque de hielo-QLL tienen una distribución de q_3 idéntica a la del hielo. En cambio, las capas más externas dan una curva de distribución intermedia entre la del agua líquida y la del hielo, ya que hemos incluido allí a moléculas de la QLL y otras que pertenecen a capas de hielo. Este parámetro modificado tiene una ventaja en comparación a contar el número de enlaces de puente hidrógeno: sólo requiere tres vecinos cercanos a la molécula. Esto hace que sea especialmente robusto para interfases (donde el número de vecinos es más bajo que en el seno de una fase). La desventaja es que el valor de q_3 de una molécula individual no permite saber con

certeza en que fase se encuentra (debemos observar la distribución de un colectivo de moléculas), por lo que no es tan útil para cuantificar la cantidad de moléculas en cada fase.

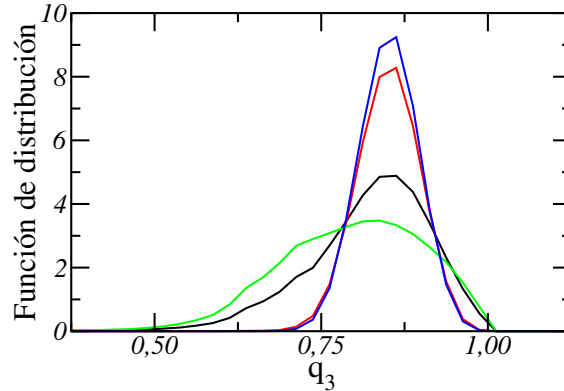


Figura 3.4: Función de distribución de q_3 para diferentes sistemas. — Hielo. — Agua líquida. — Capas internas de un bloque de hielo-QLL. — Capas más externas de un bloque hielo-QLL.

3.2.6. Cálculo analítico de la energía libre de fusión inducida por presión

Hicimos un sencillo cálculo termodinámico para obtener una estimación macroscópica de la energía libre de fusión (inducida por la punta) para cada pico de las curvas de fuerza de la **Figura 5.3**. Consideramos un proceso reversible dividido en los siguientes pasos:

1. Presurizar el hielo desde su presión inicial (antes de que comience el pico) hasta la presión de fusión ($p_m = 132$ bar para 1 K de sobreenfriamiento).
2. Fundir el hielo a la presión de equilibrio, p_m ($\Delta G = 0$).
3. Llevar la presión del líquido resultante a la presión final, p_{final} (presión después del pico, donde la curva sobre hielo se acerca nuevamente a la curva sobre líquido).

La ΔG del proceso puede ser calculado como sigue:

$$\Delta G = \int_{1bar}^{p_m} V_{hielo} dp + \int_{p_m}^{p_{final}} V_{liq} dp \quad (3.7)$$

donde V_{hielo} y V_{liq} son los volúmenes molares de las fases sólida y líquida del agua a esa temperatura y presión.

La presión aproximada para utilizar en dichos cálculos fue calculada considerando la diferencia entre las curvas de fuerza con el bloque hielo-QLL y la película líquida, y el área de contacto calculada en las simulaciones.

3.3. Interfase Hielo-Aire: Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En el laboratorio del grupo de Horacio R. Corti ubicado en el Departamento de Física de la Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, montamos un experimento para estudiar la interfase hielo-aire y algunas propiedades de la misma por medio de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, del inglés *Atomic Force Microscope*). Colaboraron en el diseño del experimento la Dra. Paula Longinotti (DQIAyQF/INQUIMAE, FCEyN, UBA) y el Dr. Esteban Franceschini (DFMC, GIyA, CAC, CNEA).

3.3.1. Microscopio de Fuerza Atómica

El AFM pertenece a una familia de equipos englobados bajo el nombre de Microscopía de Barrido de Sondas (SPM, *Scanning Probe Microscopy*), dentro de la cual su primer y más famoso miembro fue el Microscopio de Efecto Túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscope*). Este microscopio, cuyo principio de funcionamiento consiste en medir la corriente conducida por efecto túnel entre una punta metálica y la muestra, sigue siendo el microscopio más preciso de la familia. Su modo de funcionamiento consiste simplemente en barrer la superficie de la muestra modificando la altura de la punta para mantener constante la corriente de efecto túnel. Como esta corriente depende exponencialmente de la distancia entre la punta y la muestra, esto permite relevar con precisión atómica la topografía de la superficie de las muestras. Su principal limitación es que está limitado a muestra conductoras. Por lo tanto, poco tiempo después de su creación empezaron a investigarse variantes que permitieran medir muestras no conductoras. Uno de los primeros éxitos en esta búsqueda fue el AFM.

El principio básico de funcionamiento del AFM se basa en medir las fuerzas actuantes sobre una punta de dimensiones nanoscópicas, del orden de los pN a los nN, y controlar esta fuerza en forma análoga al control de la corriente de efecto túnel en el STM. Para comprender mejor el mecanismo conviene describir la función de algunas de sus partes fundamentales (ver **Figura 3.5**). Una punta cónica o piramidal de unos pocos micrómetros de largo, y con radio de curvatura en la punta de entre 1 y 100 nm, se encuentra unida a la cara inferior de una delgada pieza rectangular o triangular, llamada *cantilever* en la jerga. Los *cantilever* son extremadamente flexibles, generalmente tienen constantes de fuerza de entre 1×10^{-2} N/m y 1 N/m. La parte superior de esa pieza tiene un recubrimiento metálico, de oro generalmente, lo cual permite que un láser de baja potencia se refleje allí. Cuando el *cantilever* se flexiona o torsiona debido a fuerzas atractivas o repulsivas, la posición del láser reflejado cambia. La reflexión incide en un detector dividido en cuatro cuadrantes, lo que permite detectar las variaciones en la posición del haz en dos ejes (llamadas *deflexiones*, en la

jerga). Así, se puede tanto medir fuerzas en el eje definido como z en la **Figura 3.5**, como también medir fuerzas laterales, lo cual permite entre otras cosas estimar fuerzas de fricción. Finalmente, la punta (o, alternativamente, la muestra) puede ser desplazada en las tres dimensiones, mediante un arreglo de piezoeléctricos.

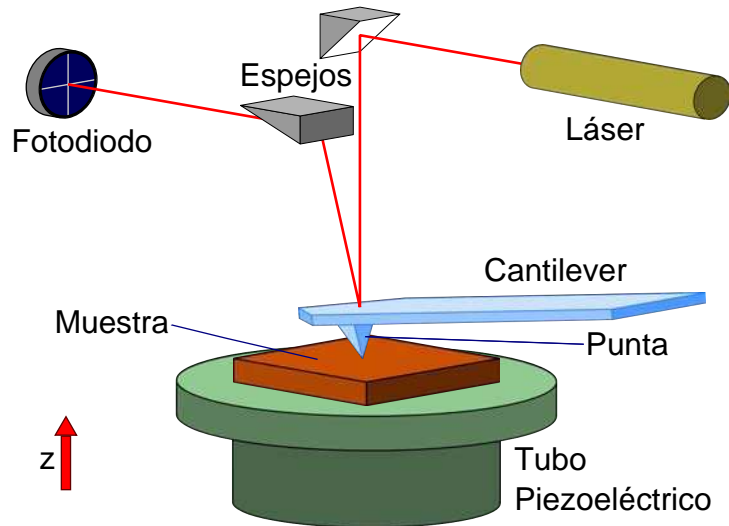


Figura 3.5: Esquema básico de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Se indican las partes principales.

El modo inicialmente más utilizado, análogo al del STM, es el conocido como modo de *contacto*. Allí, la muestra se mueve en los ejes x e y , y la posición en z de la punta es controlada iterativamente de forma de mantener la fuerza constante. El valor de la fuerza se ajusta de modo de asegurarse de que la punta está en contacto con la muestra. Esto permite reconstruir una topografía tridimensional de la superficie de la muestra.

Hay otros modos de operación que permiten hacer este mapeo superficial sin contacto con la muestra, midiendo variaciones en la fuerza medida cuando la punta se mueve en el plano xy -modos *sin contacto*-, o aplicando una oscilación a la punta y midiendo variaciones en la amplitud, frecuencia o fase de dicha oscilación -modos de oscilación o *tapping*.

Adicionalmente, se ha hecho cada vez más frecuente utilizar el AFM para medir *curvas de fuerza*. En esta modalidad, se deja de barrer la superficie de la muestra, y se pasa a variar solamente la coordenada z mediante el arreglo de piezoeléctricos, registrándose la fuerza en función de la posición. Esta modalidad se puede usar entonces para tratar de medir propiedades mecánicas de materiales e interfases [76, 77], con la particularidad de poder distinguir dominios nanoscópicos con distintas propiedades, en vez de medir solamente una magnitud macroscópica. Dentro de nuestro grupo de investigación, el Dr. Franceschini utilizó anteriormente la técnica para caracterizar membranas poliméricas [108].

3.3.2. Análisis de curvas de fuerza. Calibraciones

La **Figura 3.6** muestra típicas curvas de fuerza de AFM, en dos formatos. El panel superior muestra una forma poco procesada, de deflexión del láser en el detector (informada como un potencial en V) en función de z_{piezo} (la distancia recorrida por el piezoeléctrico en la dirección z durante la medición de la curva). El panel inferior, muestra la curva de fuerza en el formato más usual: fuerza (expresada en N) en función de la distancia de indentación de la muestra.

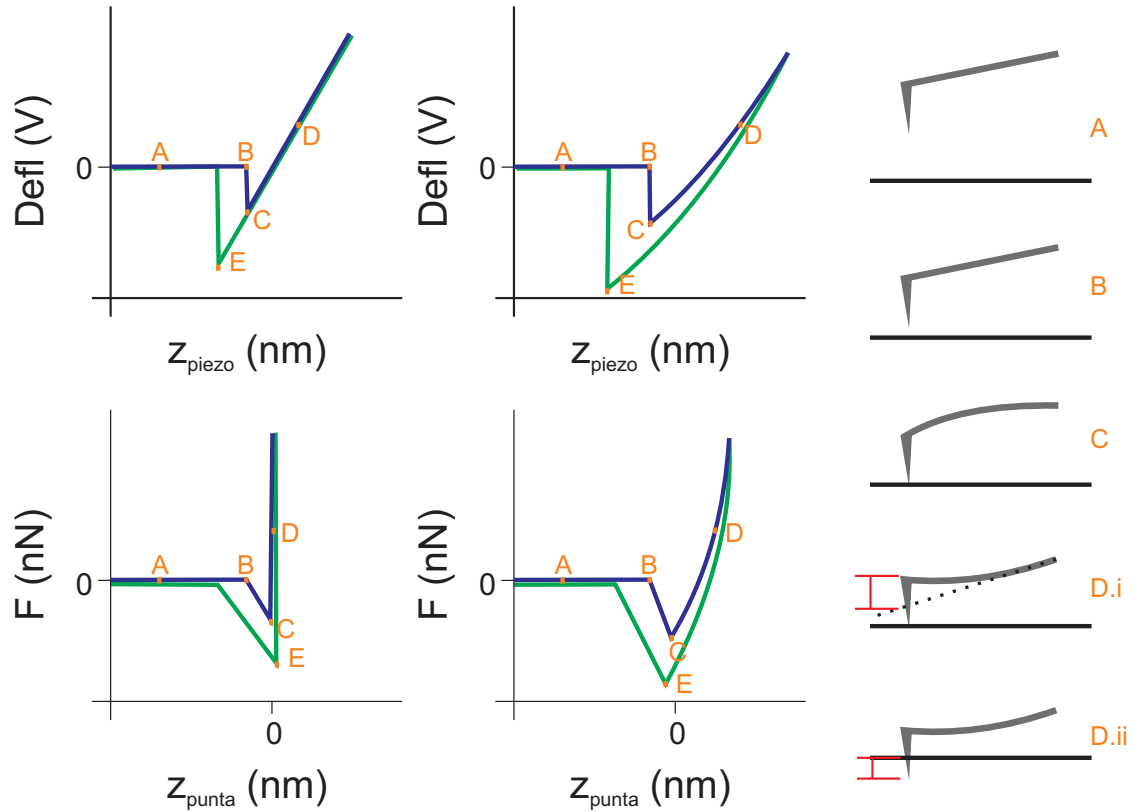


Figura 3.6: Curvas de fuerza de AFM típicas (— acercamiento y — alejamiento). Los gráficos del panel izquierdo corresponden a un sustrato infinitamente duro, mientras que los del panel central corresponden a un sustrato más blando. Los esquemas de la derecha muestran la ubicación de la punta para los puntos indicados en las curvas de fuerza. En el esquema D.i (correspondiente a un sustrato duro) se indica la distancia de deflexión. En el esquema D.ii (para una muestra más blanda) se indica la distancia de indentación.

Detengámonos primero en la curva de acercamiento (*extend* o *approach*, en inglés), representada en color azul en la figura. Pueden verse (de izquierda a derecha) las siguientes regiones:

- Primero, una zona sin contacto con la muestra, donde la posición del láser varía muy poco para grandes desplazamientos del piezoeléctrico (por ejemplo, punto A en la figura).
- Luego, se observa un salto agudo hacia potenciales negativos, conocido como *jump-in* en

la jerga. Este salto corresponde a la aparición de fuerzas atractivas suficientemente grandes entre la punta y la muestra (en el punto B), que hacen que el *cantilever* de la punta se doble hacia abajo⁴. Esto puede deberse a fuerzas electrostáticas o de Van der Waals, o la presencia de un film de agua adsorbido sobre la muestra, que genera fuerzas capilares. En la figura se ejemplifica en el panel izquierdo (sustrato infinitamente duro) una distancia de *jump-in* menor que en el panel central (una muestra arbitraria, más blanda que la otra).

- El salto se detiene cuando la punta entra en contacto con el sustrato sólido (punto C). Algunos autores discuten que en algunas muestras la punta podría equilibrarse antes (por fuerzas repulsivas a distancia o en presencia de una capa líquida) o después (luego de que la punta indente el sólido una cierta distancia) [60].
- A partir de allí comienza la región de contacto de la curva. El *cantilever* se va flexionando hacia arriba, ejerciendo fuerzas cada vez mayores sobre el sustrato (punto D). Según las propiedades mecánicas del sustrato, la fuerza ejercida (sumada a otras fuerzas atractivas o repulsivas entre la punta y la muestra) puede producir distintos efectos: ninguna deformación, deformación elástica o plástica, flujo viscoso, etc. En la figura se ejemplifican dos casos: a la izquierda, para la muestra dura (por ejemplo mica), la indentación es prácticamente nula (sólo hay flexión de la punta); a la derecha, para una muestra más blanda, se indica la distancia de indentación, debida a una deformación elástica o plástica del sustrato.

La curva de alejamiento de la punta y la muestra (*retract*, en la jerga) es parecida (curvas verdes de la **Figura 3.6**). La diferencia principal se ve en la zona donde la punta se despega de la muestra (punto E de las curvas). Aquí, muchas veces se observa de nuevo un salto (conocido como *pull-off* en la jerga), debido a las fuerzas de atracción entre la punta y la muestra. La fuerza de *pull-off* se suele denominar “fuerza de adhesión”. Generalmente la distancia de *pull-off* es mayor que la distancia de *jump-in*.

La medición cuantitativa de estas curvas de fuerza requiere de varias calibraciones. En primer lugar, se debe calibrar periódicamente el piezoeléctrico. Esta calibración la realizamos de forma semiautomática con el software de Veeco para cada tubo piezoeléctrico, usando una grilla comercial (Grilla Veeco VGRP-15M, fabricada en silicio con recubrimiento de platino, con agujeros cuadrados de 180 nm de profundidad y 10 μm de lado). Una vez realizada correctamente esta calibración, al obtener curvas como las ejemplificadas en la **Figura 3.6**, tenemos garantizada una buena precisión

⁴Se puede demostrar fácilmente que el *jump-in* sucede cuando el gradiente de las fuerzas atractivas que actúan a la distancia sobre la punta supera el valor de constante de fuerza del *cantilever*.

en la coordenada z_{piezo} (panel superior)⁵, pero aún debemos hacer una serie de calibraciones y conversiones para obtener las típicas curvas de fuerza en función de la distancia de indentación.

En segundo lugar, entonces, debemos convertir la deflexión cruda informada por el software (en el caso de este equipo, en forma de un potencial entre -9,68 y 9,68 V) a una distancia de deflexión. Es decir: transformar el potencial informado (proporcional a la posición del láser en el detector) en la distancia de flexión del *cantilever*. Para realizar esta conversión, un procedimiento común consiste en medir curvas de fuerza sobre sustratos considerados “infinitamente duros” (como por ejemplo mica o vidrio). Para este tipo de muestras, uno puede suponer que en la zona de contacto (**Figura 3.6**, punto *D* en los paneles izquierdos, y esquema *D.i*) la punta no penetra (no indenta) la muestra. Por lo tanto, la posición del extremo de la punta que toca la muestra (z_{punta}) no se modifica en función del tiempo. Esto implica que la distancia que se desplaza el piezoeléctrico es compensada por la flexión del *cantilever*. Por ejemplo, si entre los puntos *C* y *D* de la figura el piezoeléctrico se desplaza 50 nm, el *cantilever* debe flexionarse 50 nm hacia arriba. Por lo tanto, la pendiente de esa zona de la curva puede usarse para calibrar la relación entre el potencial medido por el detector y la flexión del *cantilever* en unidades de distancia. Esta pendiente es conocida en la jerga como *sensibilidad de deflexión* (*deflection sensitivity*, Sens/(V/nm)), y depende principalmente del *cantilever* y de la alineación del láser sobre el mismo (junto con otros parámetros del camino óptico, como la posición de los espejos en que se refleja el haz), y secundariamente de los gradientes de temperatura. Así, podemos convertir el eje de ordenadas de la figura según:

$$\text{Defl /nm} = \frac{\text{Defl /V}}{\text{Sens / (V/nm)}}. \quad (3.8)$$

donde Defl es la deflexión (expresada en nm en el termino de la izquierda y en V a la derecha) y Sens es la *sensibilidad de deflexión*.

La conversión restante para pasar de Defl /nm a F/nN requiere conocer las propiedades elásticas del *cantilever*, para transformar la distancia de flexión del extremo del *cantilever* en la fuerza de restitución de dicha pieza. Esto generalmente se hace, para deflexiones pequeñas (comparadas con el largo del *cantilever*), considerando simplemente un comportamiento regido por una ley tipo Hooke ($F = -K \text{ Defl}$).

Para obtener la constante de fuerza del *cantilever* $K/(N/m)$ hay varios procedimientos [76, 77]. Varios de los métodos relacionan las propiedades mecánicas y geométricas de los *cantilever* con la frecuencia de resonancia de los mismos (fácilmente determinable en un AFM comercial). Cleveland

⁵Vale mencionar que la decisión acerca de la ubicación de $z_{piezo} = 0$ es arbitraria y no todos los fabricantes de AFM lo hacen igual. Aquí tomamos la misma convención que el programa de Veeco/Bruker (el cero está en la zona de no contacto, y las distancias son positivas al acercar la punta a la muestra), pero esta decisión no tiene importancia para el análisis posterior, que se hace en función de z_{punta} .

et al. [109] desarrollaron un método en el que obtienen un valor preciso de la constante de fuerza a partir de la variación de la frecuencia de resonancia del *cantilever* ante agregados de masa (pequeñas esferas de tungsteno). La dificultad de este método radica en ubicar con precisión las esferas en el extremo del *cantilever*. Pero los mismos autores hallan una ley sencilla para la frecuencia de resonancia sin agregados de *cantilever* rectangulares de dimensiones parecidas salvo por su espesor:

$$K = 2\pi^3 l^3 w \sqrt{\rho^3 / E} \nu_0^3 \quad (3.9)$$

donde l y w son el largo y el ancho del *cantilever*, ρ es la densidad del material que lo constituye, E su módulo elástico y ν_0 su frecuencia de resonancia. Se puede extender una ley similar para *cantilever* de geometría en forma de V (muy comunes). La desventaja de esta expresión es que requiere conocer con precisión los parámetros geométricos y el módulo elástico del material. Aún así, esta ley se usa mucho de forma aproximada, determinando un factor empírico de conversión f_{cant} tal que $K = f_{cant} \nu_0^3$. El programa de Veeco que controla nuestro AFM (ver **sección 3.3.3**) tiene programados los valores del fabricante de f_{cant} para los *cantilever* de las puntas en forma de V que utilizamos (SNL, de silicio, y DNP, de nitruro de silicio, **Tabla 3.2**). Los valores calibrados que informamos para este tipo de puntas se determinaron midiendo la frecuencia de resonancia en aire seco (en flujo de $N_2(g)$ 4.8) y utilizando esos factores empíricos desde el programa de Veeco.

Para los *cantilever* rectangulares de las puntas recubiertas de platino utilizadas (SCM-PIC, **Tabla 3.2**), a falta de un f_{cant} confiable, nos basamos en un método similar desarrollado por Sader et al. [110]. La ventaja de este método es que no requiere conocer del modulo elástico ni de las dimensiones exactas de la punta, tan sólo se necesita conocer la frecuencia de resonancia del *cantilever* y la masa total del mismo:

$$M_e = \frac{K}{m(2\pi\nu_0)^2} \quad (3.10)$$

donde M_e es una masa efectiva normalizada que se calcula a partir de resolver las ecuaciones mecánicas del problema por un método de elementos finitos y m es la masa total del *cantilever*. Obtuvimos de la Figura 3 del artículo de Sader et al. el valor $M_e = 0,2413$, para un coeficiente de Poisson de 0,25 y $l/w = 9$. La masa del *cantilever* la calculamos con las dimensiones nominales informadas por el fabricante, junto con la densidad del silicio y la aleación de platino e iridio del recubrimiento. La precisión de este valor podría mejorarse midiendo en microscopio óptico el largo y ancho de la punta, y en microscopio electrónico de barrido el espesor, o si el fabricante informara el valor de la masa depositada durante la producción, tecnología que hoy está fácilmente

accesible [110]. La frecuencia de resonancia medida⁶ fue corregida teniendo en cuenta el efecto de la resistencia del aire en dicha frecuencia (produce un descenso de aproximadamente 2% para *cantilever* rectangulares [110]). Finalmente, la constante obtenida de la ecuación 3.10 fue corregida para tener en cuenta que la fuerza no se aplica exactamente en el extremo del *cantilever*, sino que la punta se halla un tanto hacia atrás del mismo ($\Delta l = 15 \mu\text{m}$ en el caso de nuestras puntas):

$$K_{ef} = K \left(\frac{l}{l - \Delta l} \right)^3 \quad (3.11)$$

donde K_{ef} es la constante efectiva que debe utilizarse y K es la constante obtenida de la ecuación 3.10. Si bien las constantes determinadas de esta manera tienen cierto error debido a las incertezas mencionadas en la masa del *cantilever*, las puntas tienen similares dimensiones l y w y similares propiedades elásticas (por pertenecer todas al mismo lote de producción). Por lo tanto, los valores obtenidos (en función de sus frecuencias de resonancia) seguramente dan cuenta de las diferencias relativas de sus constantes de fuerza, y permiten comparar semi-cuantitativamente las curvas de fuerza obtenidas con distintas puntas.

También estudiamos la posibilidad de utilizar el método desarrollado por Hutter y Bechhoefer [111] basado en medir la magnitud del ruido térmico. La ventaja de este método es que no requiere conocer la masa del *cantilever* ni el módulo elástico u otras propiedades del mismo, ya que el valor de la constante de fuerza se obtiene de una expresión de la siguiente forma:

$$K = \frac{k_B T}{P} \quad (3.12)$$

donde P tiene unidades de área y es la integral del pico de la frecuencia de resonancia del *cantilever* en la Densidad Espectral de Potencia (*Power Spectral Density*) de las fluctuaciones temporales de Defl/nm (es decir, la transformada de Fourier del gráfico de Defl/nm en función t/s). Sólo requiere la calibración de Sens para poder convertir las mediciones de Defl/V a Defl/nm. Obtuvimos con este método una frecuencia de resonancia idéntica a la medida directamente (por ejemplo, 13,226 kHz contra 13,239 kHz para una de las puntas recubiertas de platino, PIC#1), pero no pudimos obtener buenos valores de la magnitud del ruido térmico (la integral de dicho pico). Obtuvimos un ruido mucho mayor al esperado (y por ende constantes mucho más pequeñas que las nominales); creemos que se debe a la presencia de vibraciones mecánicas de otras fuentes.

⁶En el caso de la punta con recubrimiento de platino PIC#5, no pudimos realizar la medición de la frecuencia de resonancia antes de que se rompiera el *cantilever*. Pero pudimos obtener de todos modos dicha frecuencia analizando la distribución en frecuencias del ruido térmico en la parte de no contacto de una curva de fuerza medida a temperatura ambiente [111].

Finalmente, podemos expresar en el eje de abscisas la posición del extremo de la punta z_{punta} , que es más relevante para analizar el proceso de indentación de la muestra. Dicha conversión se puede hacer fácilmente usando la sensibilidad de deflexión según:

$$z_{punta}/\text{nm} = z_{piezo}/\text{nm} - \text{Defl}/\text{nm} = z_{piezo}/\text{nm} - \frac{\text{Defl}/V}{\text{Sens}/(V/\text{nm})} \quad (3.13)$$

donde z_{punta} es la posición de la punta, z_{piezo} el desplazamiento del piezoeléctrico, Defl la deflexión indicada por el detector y Sens la *sensibilidad de deflexión* (ver por ejemplo Butt et al. [76]). Si hacemos esa conversión, una vez que la punta entra en contacto con un sustrato duro, su posición ya no varía, por lo que la zona de contacto se ve como una recta vertical (panel inferior izquierdo de la **Figura 3.6**). En cambio en una muestra más blanda (panel inferior central), se observan las distancias de indentación. Generalmente además se normaliza de modo que $z_{punta} = 0$ coincida arbitrariamente con el punto en que la punta entra en contacto con la muestra. En el caso de curvas experimentales, esto requiere de algunas suposiciones, ya que la existencia de fuerzas atractivas o repulsivas a distancia pueden dificultar la identificación el primer punto de contacto [76].

Una de las dificultades a que nos enfrentamos tiene que ver con la necesidad de asegurar que el valor de la *sensibilidad de deflexión* se mantiene constante durante los experimentos. Una vez que depositamos hielo sobre el sustrato, no podemos realizar la calibración descrita, ya que no podemos utilizar la suposición de una muestra infinitamente dura: sabemos que bajo indentación con una punta de AFM hay procesos de flujo plástico de hielo y fusión del mismo [58, 60]. Un enfoque útil para este tipo de situaciones es el propuesto por D'Costa y Hoh [112]. Los autores repiten la calibración de la *sensibilidad de deflexión* sobre un sustrato duro para alineaciones ligeramente distintas del láser sobre la misma punta, manteniendo un mismo arreglo óptico (posición de espejos). Si se alinea siempre a distancias similares entre el reflejo del láser y la base del *cantilever* (es decir, manteniendo el largo efectivo del *cantilever*), se puede hallar una correlación lineal entre dos variables: la *sensibilidad de deflexión*, y la variación de potencial ΔV que se mide en el detector al moverlo una distancia conocida en la dirección z (sin contacto entre la punta y la muestra). La **Figura 3.7** muestra una calibración que obtuvimos, a modo de ejemplo. Si en cualquier momento durante el experimento alejamos la punta de la muestra y volvemos a medir ΔV y este se ha modificado (debido a una ligera modificación de la alineación del láser) podemos usar la curva de calibración (obtenida previamente) y obtener el nuevo valor de Sens.

Este tipo de calibración se discutió e incorporó solamente a partir de las mediciones realizadas con puntas de platino y con las puntas silanizadas. En la enorme mayoría de los casos, el valor de ΔV medido era siempre muy similar a lo largo del experimento, por lo que muy pocas veces necesitamos utilizar diferentes valores de Sens para distintas curvas de una misma muestra.

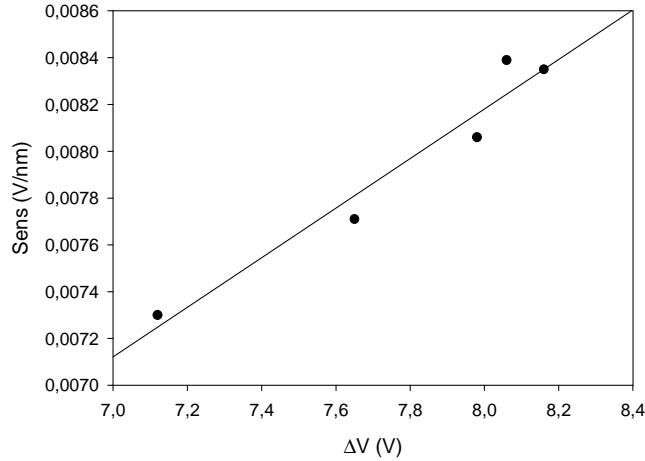


Figura 3.7: Ejemplo de curva de calibración de Sens en función de ΔV . Calibración realizada sobre mica con una punta de platino, a $-4,0^\circ\text{C}$.

3.3.3. Obtención de las curvas de fuerza y procesamiento

Las curvas de fuerza fueron tomadas con un microscopio comercial de marca Veeco, modelo *Multimode*, con un controlador *NanoScope IIIa*, y un módulo *Quadrex*, que permite analizar la frecuencia y la fase de las señales medidas. Utilizamos una frecuencia de 1,744 Hz (es decir, cada curva de fuerza, acercamiento y alejamiento, se toma en 0,573 s). Se muestrearon 8192 puntos para acercamiento y otro tanto para alejamiento (se toma un punto cada 35 μs).

Utilizamos distintos tipos de puntas comerciales de AFM de marca Bruker (antes Veeco), de silicio, nitruro de silicio y de silicio con recubrimiento de Platino/Iridio (ver **Tabla 3.2**). Adicionalmente, utilizamos una punta de nitruro de silicio modificada con trimetilclorosilano (funcionalizada por el Dr. Andrés Zelcer, Gerencia de Química, Centro Atómico Constituyentes, CNEA).

Tabla 3.2: Características (nominales) de las puntas de AFM comerciales utilizadas informadas por el fabricante (Bruker/Veeco). Para el radio de curvatura se indica además entre paréntesis el valor máximo indicado por el fabricante.

Material	Modelo	R_{curv} (nm)	K (N/m)	ν_{res} (kHz)	τ (μs)
Si	SNL	2 (máx.: 12)	0,06 a 0,35	18 a 65	15 a 56
Si_3N_4	DNP	20 (máx.: 60)	0,06 a 0,35	18 a 65	15 a 56
Si, Pt/Ir	SCM-PIC	20 (máx.: 25)	0,2	13	77

Los datos crudos generados por el programa de operación del AFM (NanoScope 5.30r3, Veeco) fueron exportados a texto con NanoScope Analysis 1.40 (Bruker), y luego procesados con un

programa desarrollado especialmente en Scilab 5.4.0 [113].

En la **Figura 3.8** podemos ver la salida típica del programa desarrollado en Scilab para una curva de fuerza sobre mica obtenida a 25 °C y a un 4 % de humedad relativa a esa temperatura. El panel superior izquierdo muestra los datos crudos de la curva de fuerza: se grafica el potencial Defl (proporcional a la posición del láser en el sensor) en función de la posición del piezoeléctrico que mueve la muestra, z_{piezo} . Las líneas rojas superpuestas sobre las curvas de fuerza indican la región en que se realizó el ajuste lineal de la pendiente (en este caso, por ser mica, corresponde a la sensibilidad de deflexión). La desviación de la linealidad que se observa para grandes deflexiones en la zona de contacto de las curvas se notó también en otros casos, y puede deberse a desviaciones de la linealidad entre la flexión del *cantilever* y la deflexión del láser en el detector, o a la no validez de una ley tipo Hooke para la flexibilidad del *cantilever* (estas dos suposiciones son válidas en principio sólo para flexiones pequeñas). Los dos paneles restantes de la parte superior de la **Figura 3.8** muestran una ampliación de las partes de las curvas utilizadas para la estimación de la distancia de *jump-in* y la fuerza de *pull-off*, que se realiza de forma semiautomática (las cruces rojas en dichos paneles indican los puntos seleccionados manualmente para realizar dichos cálculos). La fuerza de adhesión se calcula simplemente como el producto de la distancia de *pull-off* (separación vertical de las cruces en el panel derecho superior de **Figura 3.8**) por la constante de fuerza de la punta utilizada. Los paneles inferiores presentan resultados ya procesados como se relata en la **sección 3.3.2**, usando tres valores distintos de sensibilidad de deflexión (para confirmar gráficamente si ese parámetro es adecuado para analizar esa curva de fuerza).

El programa almacena (además de estos gráficos) tablas con los resultados de las pendientes (en V/nm) de las curvas de deflexión en función de z_{piezo} y de las distancias de *jump-in* calculadas con las distintas sensibilidades de deflexión, con sus respectivos promedios y desviaciones estándar. Esto permite un procesamiento de un gran número de curvas de fuerza en un tiempo mucho menor que usando planillas de cálculos. Las pendientes de indentación (nN/nm) de las curvas de fuerza en función de la distancia de indentación que se informan en el **Capítulo 6** fueron calculadas directamente a partir de los otros parámetros registrados, según la siguiente ecuación:

$$Pend_{indent}/(nN/nm) = \frac{Pend_{indent}/(V/nm)}{1 - \frac{Pend_{indent}/(V/nm)}{Sens/(nN/nm)}} \frac{K/(N/m)}{Sens/(V/nm)} \quad (3.14)$$

Notar que cuando la pendiente (V/nm) de la curva de Defl/V en función de z_{piezo}/nm es muy cercana a la sensibilidad de deflexión, $Pend_{indent}$ tiende a infinito. Por lo mismo, la determinación de $Pend_{indent}$ para muestras con pendiente cercana a Sens presenta mayor incerteza.

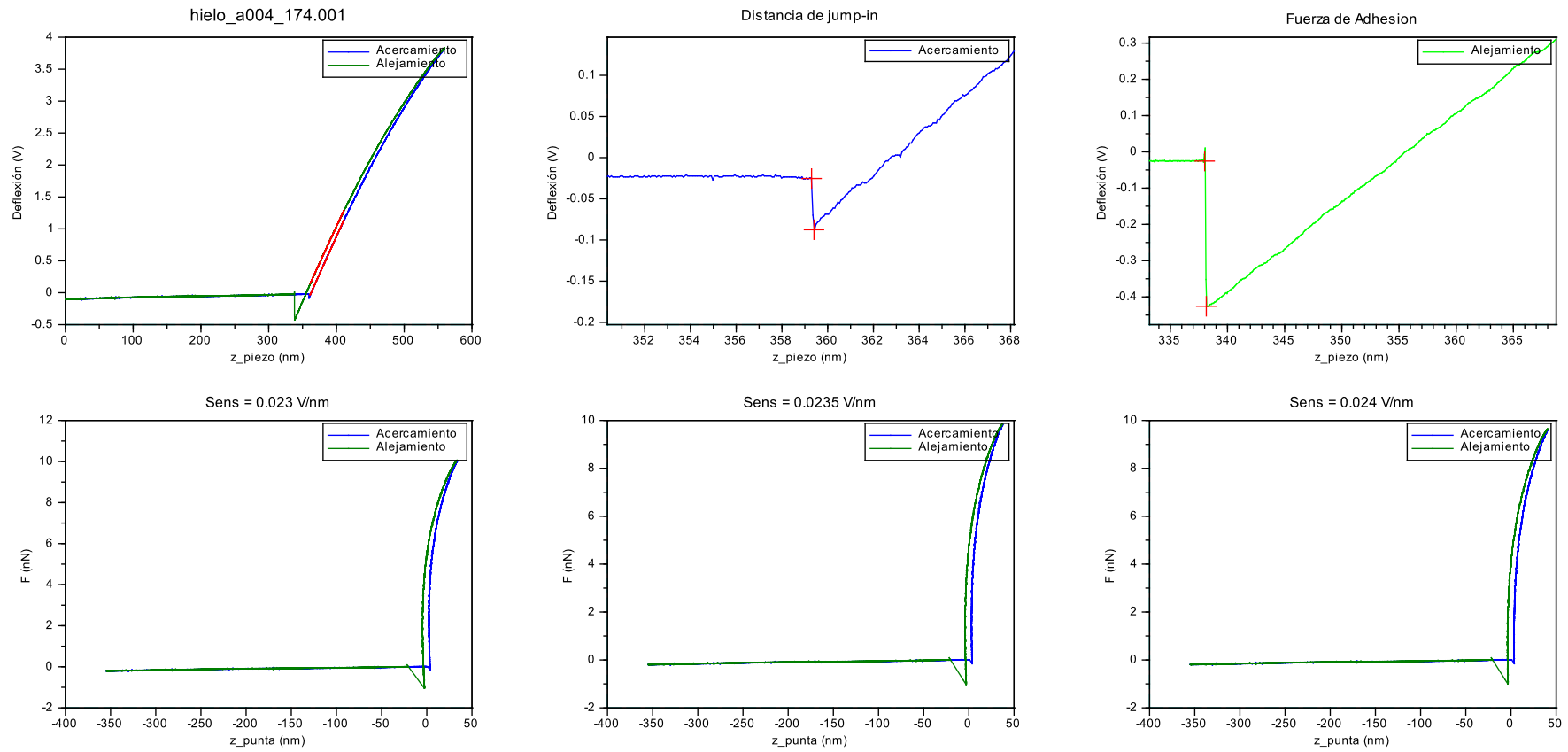


Figura 3.8: Salida del programa de procesamiento de resultados elaborado en Scilab para una curva de fuerza sobre mica a 25 °C, medida con la Cámara Ambiental (CA). Ver el texto para una descripción de la información graficada en cada panel.

Estudiamos la zona de contacto de algunas de las curvas de fuerza con un modelo hidrodinámico desarrollado por Pittenger et al. [59,60]. Este modelo asume que la fuerza que debe hacer la punta para indentar el hielo es, fundamentalmente, la fuerza viscosa necesaria para expulsar la QLL de espesor h presente entre la punta y el hielo. Plantean un modelo de punta de cono truncado, de radio de curvatura R y ángulo α , de modo que el radio (g) de su sección se calcula según la siguiente ecuación:

$$g(\zeta) = \begin{cases} R\sqrt{2\frac{\zeta}{R} - \left(\frac{\zeta}{R}\right)^2} & \text{si } \frac{\zeta}{R} \leq 1 - \sin\alpha \\ R \left[\sec\alpha + \left(\frac{\zeta}{R} - 1\right) \tan\alpha \right] & \text{para el resto de los casos} \end{cases} \quad (3.15)$$

donde ζ es la distancia desde el extremo de la punta medida en el eje de simetría del cono. Integrando la ecuación de Navier-Stokes para obtener la presión del líquido que fluye durante la indentación, y despreciando la fuerza de arrastre, se obtiene la siguiente doble integral:

$$F_z^P = -12\pi \frac{\rho_s}{\rho_l} \frac{\eta}{h^3} v \int_0^z d\zeta g(\zeta) g'(\zeta) \int_z^\zeta d\zeta' g(\zeta') \sqrt{g'(\zeta)^2 + 1} \quad (3.16)$$

donde z es la distancia de indentación (coincidente con el z_{punta} que definimos arriba), ρ_s y ρ_l son la densidad del hielo y el agua líquida, η es la viscosidad de la QLL y $v = \frac{dz}{dt}$. Se puede reescribir esta ecuación como:

$$\frac{F}{v} = \left(\frac{\eta}{h^3}\right) G(z) \quad (3.17)$$

donde $G(z)$ es una función de la geometría de la punta y la distancia de indentación. Así, podemos ajustar las curvas de F/v usando como unico parámetro de ajuste el cociente η/h^3 .

3.3.4. Control de temperatura y humedad

Con el objetivo de poder estudiar las muestras de interés para este trabajo, tuvimos que diseñar y adquirir una serie de accesorios adicionales para el microscopio. Era necesario, por un lado, controlar la temperatura de la muestra, y por otro lado controlar y medir la humedad del aire en contacto con la muestra.

Para refrigerar la muestra, adquirimos una serie de accesorios comerciales para el AFM: un (*Thermal Applications Controller*, un *Sample Heater/Cooler Peltier*, y *Heater/Cooler Scanner HC-AS-130V*), que permiten regular la temperatura de la muestra entre -30°C y 100°C .

Para medir la humedad y temperatura del aire en contacto con la muestra, utilizamos un sensor de marca Sensirion, modelo SH71, que integra un sensor de humedad capacitivo y un sensor de temperatura de *band-gap*, en combinación con una electrónica diseñada por la Dra. Liliana Díaz y el Lic. José Trejo Gonzalez.

Cámara Ambiental (CA). Inicialmente intentamos usar una cámara de acrílico comercial de marca *Veeco*, pero observamos que los sellos de este sistema no aseguraban suficiente hermeticidad, por lo que decidimos montar un nuevo sistema, al que llamaremos Cámara Ambiental (CA) (**Figura 3.10**). El sistema consta básicamente de dos partes: una nueva cámara de acrílico (identificada con la letra *A* en la **Figura 3.9**), y un anillo de aluminio (*F*). El anillo de aluminio diseñado tiene varias funciones. En la cara superior tiene una rosca y una huella para *o-ring* que permiten sellar la cámara de acrílico, que separa el cabezal de AFM (*B*) y la muestra del ambiente. En la cara inferior, cuenta con otra huella para *o-ring*, la cual apoya sobre la base del AFM (*E*). Este último sello se asegura con tres varillas roscadas (*G*) que unen el anillo con otra pieza de aluminio (*H*) y comprimen dicho *o-ring*. Adicionalmente, el anillo tiene varias roscas pasa-chapa selladas que permiten hacer las conexiones eléctricas necesarias, insertar el sensor de humedad y temperatura, y la entrada y salida de gases (*D*).

Para controlar la humedad dentro de la cámara de acrílico, recurrimos a mezclar nitrógeno seco (tubo de Nitrógeno 4.8, provisto por Indura, con menos de 3 ppm de H_2O), con nitrógeno saturado en vapor de agua (en un simple burbujeador de vidrio). La nueva cámara diseñada tiene menores pérdidas de gases que la comercial, pero no pudimos evitarlas completamente (por limitaciones impuestas por el diseño de la base del AFM). Por lo tanto, realizamos todas las mediciones con circulación continua de esta mezcla de gases. Utilizamos caudales de entre 1 y 6 L/min de nitrógeno seco (medidos con un caudalímetro de marca Argenflow, calibrado para medir entre 1 y 10 L/min), y entre 10 y 200 mL/min de nitrógeno saturado en vapor de agua (medidos con un regulador de marca Alicat de un caudal máximo de 200,0 mL/min).

Con esta configuración, realizamos las primeras medidas preliminares del sistema, que presentamos en la **sección 6.1**. Si bien pudimos controlar adecuadamente la humedad, para lograr controlar la temperatura del aire que rodea a la muestra de hielo, tuvimos que pasar a un esquema distinto.

Una desventaja adicional de esta CA (solucionada en la mini-cámara ambiental que se describe a continuación) es que una vez que se sella la cámara de acrílico, no se puede acceder a los controles del láser ni del detector. Esto impide realinear la punta en caso de ser necesario (lo cual es poco frecuente, pero tuvo que ser realizado en algunas ocasiones). Pero además impide ajustar la señal del detector, lo cual sí debe ser realizado con mucha frecuencia, debido a la gran dependencia de

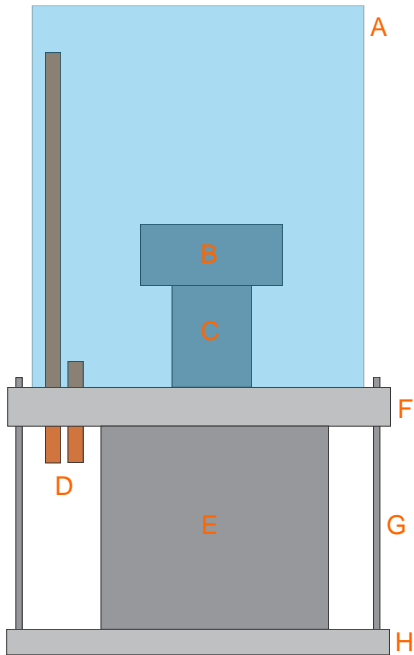


Figura 3.9: Esquema de la Cámara Ambiental (CA) diseñada para controlar temperatura y humedad del aire en contacto con la muestra. (A) Cámara de acrílico. (B) Cabezal del AFM. (C) Tubo piezoeléctrico. (D) Tubos de cobre de entrada y salida de gases. (E) Base del AFM. (F) Anillo de aluminio. (G) Varillas roscadas. (H) Base de aluminio.



Figura 3.10: Cámara ambiental (CA), montada en el AFM. Los tubos de cobre de entrada y salida de gases no se observan por estar en la parte trasera (tapados por el AFM).

la deflexión del láser con la temperatura⁷.

Mini-Cámara Ambiental (mCA). La siguiente configuración utilizada consiste en una cámara ambiental de un menor volumen de control, que llamaremos Mini-Cámara Ambiental (mCA). La pieza principal de la misma es una celda de AFM de vidrio para líquidos y gases (*fluid cell*, **Figura**

⁷Las capas de distintos materiales en el *cantilever* (por lo menos, el silicio o nitruro de silicio del cuerpo y la capa metálica reflectante de la cara trasera del mismo), con distinta conductividades y expansividades térmicas, hacen que al variar la temperatura haya tensiones y eventualmente que el *cantilever* se flexione. En todas nuestras mediciones, observamos que al bajar la temperatura se generaba una flexión hacia arriba. Esto implicaba calcular previamente la cantidad de vueltas necesarias al tornillo de control de la señal vertical del sensor, de modo que una la mayor parte del haz del láser incidiera sobre el sensor durante la medición.

ra 3.11). Esta celda sella contra el soporte de la muestra mediante un *o-ring* de silicona, lo cual nos permite controlar la temperatura y humedad del volumen contenido solamente entre la celda, el *o-ring* y la muestra (**Figura 3.15**). El control de humedad lo hicimos con la misma metodología utilizada antes (mezcla de nitrógeno seco con nitrógeno saturado en humedad), pero con caudales mucho menores (controlados con dos reguladores de caudal marca Alicat, de caudales máximos de 200,0 mL/min y 50,00 mL/min, respectivamente). El mismo sensor de temperatura y humedad fue colocado a la salida de la celda de fluidos.

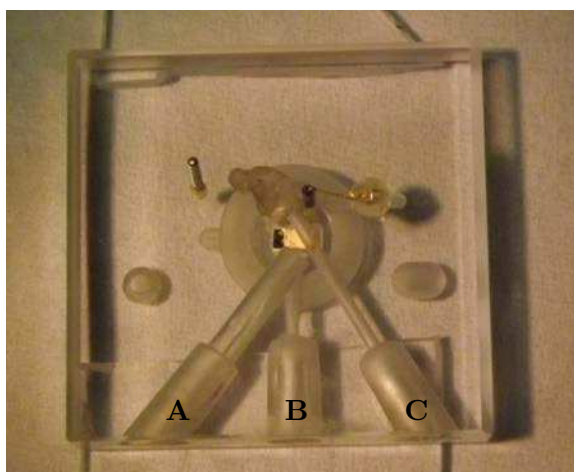


Figura 3.11: Celda de fluidos del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), utilizado para la Mini-Cámara Ambiental (mCA). Se indica el uso de los conectores de la celda: (A) sensor de temperatura, (B) sensor de humedad y temperatura, y salida de gases, y (C) entrada de gases.

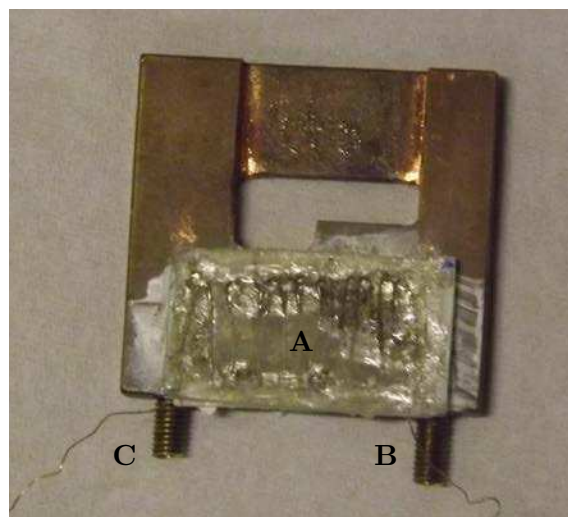


Figura 3.12: Celda de cobre utilizada para controlar la temperatura de la Mini-Cámara Ambiental. Se pueden ver (A) la resistencia calefactora, (B) la entrada de nitrógeno líquido y (C) la salida de nitrógeno.

Para controlar la temperatura del aire en contacto con la muestra, diseñamos una pieza de cobre (**Figura 3.12**) que encaja perfectamente en el espacio libre sobre la celda de fluidos, en la cual circulamos nitrógeno líquido. Para lograr un flujo de nitrógeno adecuado, usamos un termo con una tapa de teflon especialmente diseñada (**Figura 3.14**). La tapa cierra herméticamente contra el termo con un *o-ring*, y tiene dos agujeros pasantes. En uno de ellos colocamos un conector metálico y una tubería pasante (de poliéter éter cetona, o *PEEK*) de 0,5 mm de diámetro, que llega casi hasta el fondo del termo. El otro agujero pasante tiene una válvula aguja. Al cerrar herméticamente el termo, la presión de vapor se eleva y empuja el nitrógeno líquido por la tubería de *PEEK*. El caudal se puede regular controlando la presión interna del termo, modificando la apertura de la válvula aguja.

Para realizar el ajuste fino de temperatura, armamos una resistencia calefactora con alambre



Figura 3.13: Vista del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) y de los accesorios de control de temperatura y humedad.



Figura 3.14: Tapa hermética del termo de nitrógeno líquido, mecanizada en teflon. Se aprecian la tubería pasante de PEEK y la válvula aguja usada para regular la presión del termo.

Nichrome (aleación níquel/cromo). Enrollamos el alambre sobre una placa rectangular de mica de 20 mm x 10 mm, y lo aislamos eléctricamente poniendo sobre una cara otra placa rectangular de mica, y sobre la otra una placa rectangular de vidrio (que también servirá de aislante térmico). Obtuvimos una resistencia total de $R \approx 18 \Omega$. Esta resistencia va encima de la celda de cobre, con la cara de mica hacia abajo, y con pasta térmica de silicona (*Thermal Joint Compound, Type 120 Silicone*, Wakefield Solutions) entre la resistencia y la celda para asegurar una buena transferencia de calor. Como sensor de temperatura usamos una resistencia de platino (Honeywell HEL-777-A-T-0, 100 ohm, aproximadamente 2 mm x 1,5 mm), incluida en el cuerpo de la celda. Para el control de la temperatura conectamos a un PID (de marca TERMOLD, modelo NG-2) la resistencia calefactora, el sensor de temperatura y una fuente de potencial variable (3 V, 4,5 V, 6 V, 7,5 V, 9 V y 12 V). Midiendo la temperatura en la celda de fluidos con otro sensor de temperatura idéntico (previamente calibrado), verificamos la posibilidad de controlar automáticamente la temperatura con fluctuaciones de $\pm 0,5^\circ\text{C}$. La **Figura 3.13** muestra todo el sistema funcionando, y en la **Figura 3.16** puede verse una imagen más detallada, indicando todas las conexiones. También verificamos que caudales

de gases de hasta 250 mL/min en la celda de fluidos no alteraban las mediciones del *AFM*.

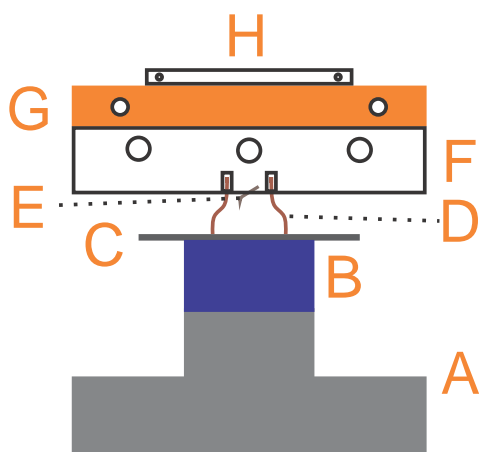


Figura 3.15: Esquema del (*AFM*) con la Mini-Cámara Ambiental. (A) Piezoeléctrico. (B) Peltier. (C) Mica. (D) *O-ring*. (E) Punta. (F) Celda de fluidos. (G) Celda de cobre. (H) Resistencia calefactora.

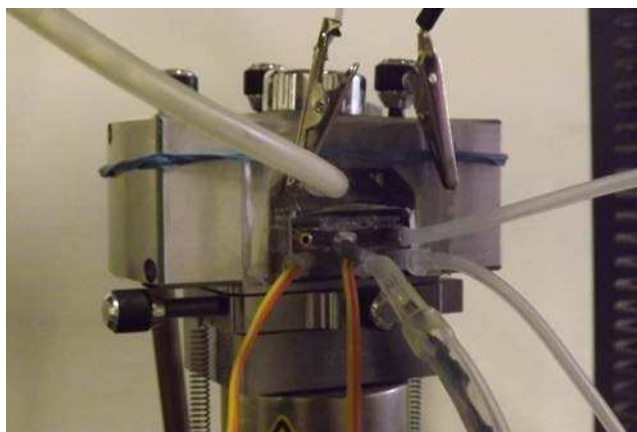


Figura 3.16: Cabezal del *AFM* con la Mini-Cámara Ambiental (mCA) y demás accesorios de control de temperatura y humedad.

3.3.5. Preparación de las muestras de hielo

Con cualquiera de las cámaras ambientales, el método de deposición de hielo que utilizamos es el mismo. Se trata de una deposición desde el vapor a humedad controlada, según el siguiente protocolo:

1. Evacuamos la humedad de la CA o mCA (hasta saturaciones menores al 80% a la temperatura de medición del hielo) usando nitrógeno seco, para poder realizar las calibraciones de sensibilidad de deflexión evitando la condensación de agua o hielo.
2. Cuando usamos la mCA, ajustamos la temperatura de la celda de cobre a la temperatura de medición del hielo. Así, la celda de fluidos queda entre 3 y 6 °C por encima de la temperatura de la muestra. No pudimos reducir mucho más esta diferencia, ya que debíamos evitar la condensación sobre la celda de vidrio, y sobre la punta de AFM (ver **capítulo 6**).
3. Simultáneamente, regulamos la humedad deseada teniendo el sustrato a unos 2 a 5 °C por encima de la temperatura de medición, para asegurarnos de que no haya condensación por errores en la regulación de la humedad. Generalmente regulamos la humedad de modo que la saturación sea de alrededor del 90% al 105% a la temperatura de medición del hielo. En las mediciones más confiables en la mCA trabajamos por debajo de la saturación, para evitar condensación sobre la punta de AFM (ver **capítulo 6**).

4. Llevamos la temperatura del sustrato (mediante el *peltier* del accesorio comercial) entre 2 y 3 °C por debajo de la temperatura de medición, logrando así una sobresaturación de entre 105 % y 120 %. Se permite la deposición de hielo durante 4 a 8 minutos⁸.
5. Llevamos la temperatura del sustrato a la temperatura de medición. Dejamos estabilizar el hielo entre 10 y 20 minutos y luego realizamos las mediciones correspondientes en distintas ubicaciones sobre la superficie de la muestra.

Cabe destacar que el uso de la mCA, por su pequeño volumen de control, permite observar las fluctuaciones en la humedad de la cámara durante el protocolo de formación del hielo. Por ejemplo, en la **Figura 3.17** se observa claramente como el descenso en la temperatura del sustrato genera inmediatamente una caída en la humedad ambiente debida a la deposición de hielo. Al subir nuevamente la temperatura, la humedad vuelve a subir, a un valor cercano al 100 % de saturación (a la temperatura de medición). En la CA, el volumen mucho mayor hace que la humedad medida a la salida de la cámara no se vea alterada por la deposición de hielo.

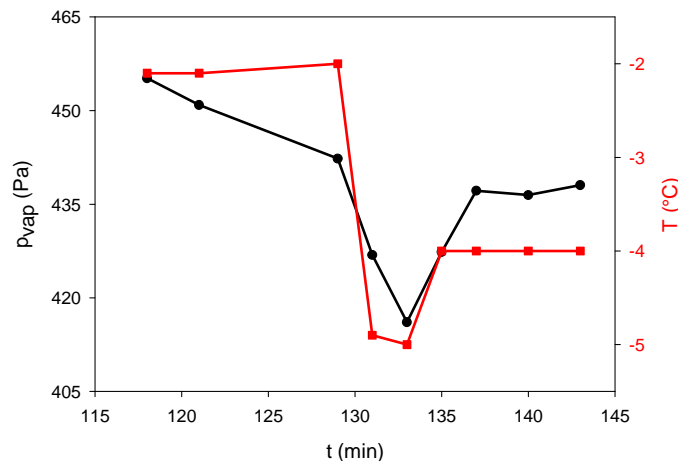


Figura 3.17: Ejemplo del comportamiento de la humedad durante la deposición de hielo sobre mica en la Mini-Cámara Ambiental (mCA). ● Presión de vapor de agua en la cámara. ■ Temperatura del sustrato.

3.3.6. Preparación de capas delgadas de glicerol

Para estudiar la hidrofiliidad de las puntas de AFM utilizadas, realizamos experimentos sobre capas delgadas de glicerol sobre vidrio.

En los primeros intentos de preparar estas películas, colocamos 500 μ l de una solución de metanol y glicerol sobre mica y sobre vidrio. Luego de la evaporación del metanol, observamos gotas

⁸En algunos de los primeros experimentos con la CA, usamos mayores sobresaturaciones (bajamos hasta 10 °C por debajo de la temperatura de medición) y mayores tiempos de deposición, pero luego realizamos experimentos más controlados.

macroscópicas sobre los sustratos, lo que indicaba problemas de mojado. Para solucionarlo, realizamos dos cambios en el método. Por un lado, tratamos con solución *piranha* (3 partes de ácido sulfúrico concentrado y 1 parte de agua oxigenada 30 %) trozos de vidrio o de silicio, lo cual elimina las impurezas orgánicas que puedan estar adsorbidas, y mejora la hidroflicidad de la superficie (generando mayor proporción de grupos hidroxilo en la superficie). Por otro lado, utilizamos el método de *spin-coating* a varias velocidades, lo que facilita la formación de una película delgada homogénea sobre dichas superficies (agradecemos la colaboración de la Dra. Paula Angelomé). Estos cambios permitieron en obtener delgadas capas de glicerol sobre vidrio, aunque en muchos casos la estabilidad de los mismos era de corto plazo (pocos minutos), antes de coagular formando gotas macroscópicas.

4

Nanoagregados de agua: simulaciones computacionales



En este capítulo presentamos los resultados de simulaciones computacionales de nanoagregados (*clusters*) de agua de entre 4 y 200 moléculas, en un ámbito de temperaturas entre 20 K y 300 K. En una primera parte, estudiamos las transiciones “sólido”-“líquido” de dichos agregados y su vinculación con el comportamiento de su momento dipolar eléctrico (que puede ser medido experimentalmente), enfocándonos en la posibilidad de utilizar esta propiedad como otro indicador de dicha transición. Estudiamos el efecto del potencial de interacción del agua, para seis modelos rígidos no polarizables (SPC, SPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP4P-Ice, TIP5P), y con mayor detalle para el modelo TIP4P-Ice. En una segunda parte, estudiamos la estructura de los agregados de mayor tamaño, de entre 40 y 200 moléculas, mediante un parámetro de orden (LSI) relacionado con la tetraedricidad de las moléculas de agua. Prestamos especial atención a la estructura y orientación de las moléculas de agua de la superficie del agregado.

Contenido del Capítulo

4.1. Termodinámica: cambios de fase y momento dipolar	51
4.1.1. ¿Transiciones de fase en nanoagregados?	51
4.1.2. Efecto del tamaño del agregado	53
4.1.3. Momento dipolar eléctrico y transiciones	58
4.1.4. Relación con resultados experimentales	61
4.2. Estructura: núcleo e interfase	63
4.2.1. Estructura del agua: mezcla de dos estados	63
4.2.2. Núcleo y superficie	64
4.2.3. Estructura y ordenamiento de la superficie	65
4.3. Conclusiones parciales del capítulo	68

4.1. Termodinámica: cambios de fase y momento dipolar

4.1.1. ¿Transiciones de fase en nanoagregados?

Una de las particularidades de los nanoagregados (que contrastan con las propiedades de las fases macroscópicas) es que las formas “sólidas” y “líquidas” pueden coexistir en un *ensemble* en un rango de temperaturas [114]. Las transiciones entre estructuras tipo “sólidas” y tipo “líquidas”, como las observadas en este trabajo y en otros previos, se suelen nombrar como *fusión* en la bibliografía. Sin embargo estas transiciones no pueden ser consideradas *transiciones de fase*, concepto que estrictamente es sólo válido para sistemas macroscópicos.

En algunos casos, como ocurre con $n = 8$ y $n = 12$, las transiciones están asociadas a picos agudos en la capacidad calorífica (C_v), y el correspondiente salto pronunciado en la energía. En otros casos (tanto para *clusters* pequeños como medianos), algunas transiciones a temperaturas moderadas han sido racionalizadas más bien como isomerizaciones entre estructuras tipo “sólido” [13, 21, 115–117]. Es decir, a medida que la temperatura aumenta, el nanoagregado tiene varias estructuras rígidas energéticamente accesibles. La transición (si ocurre) puede describirse como la conversión entre estructuras tipo “sólidas”. Un aumento aún mayor en la temperatura puede conducir a “fundir” el *cluster* hacia un estado tipo “líquido”, con cambios estructurales no abruptos sino continuos. Los nanoagregados de mayor tamaño generalmente también presentan cambios en C_v débiles y en un ámbito amplio de temperaturas, probablemente debido a una fusión gradual iniciada en la superficie de los mismos. En algunos casos, la transición podría ser asociada con una transición vítrea (definida cinéticamente), es decir, la conversión de un sólido amorfo a un líquido sobreenfriado. A pesar de estas precisiones, en la bibliografía generalmente encontramos las temperaturas de transición informadas como *temperaturas de fusión* (T_f), y nosotros adoptaremos la misma convención en esta Tesis.

El comportamiento del C_v en el límite de bajas temperaturas puede variar si las interacciones se tratan de forma clásica o con teoría cuántica [118, 119]. En nuestro trabajo no tenemos intención de estudiar con precisión las propiedades de los agregados en ese ámbito de temperaturas, por lo que nuestro enfoque es completamente clásico. Hay estudios que han incluido de forma adecuada los grados de libertad cuánticos para entender el límite de baja temperatura [118–121].

En la **Figura 4.1.A** comparamos la forma de las curvas de C_v de las transiciones observadas en las simulaciones mPTMC para los nanoagregados de $n = 8$, 13 y 80 para el modelo TIP4P-ice. Se observan allí las características principales de los clusters pequeños, medianos y grandes. En la **Figura 4.1.B** se muestran también los correspondientes valores medios de momento dipolar

eléctrico ($\langle |\mu| \rangle$, por molécula). Para los *clusters* más pequeños, hay una clara relación entre ambas propiedades: al “fundir”, el valor medio del momento dipolar eléctrico aumenta. Para los nanoagregados más grandes, la transición se percibe como un débil aumento en el C_v , que se corresponde con un ligero aumento en el momento dipolar promedio.

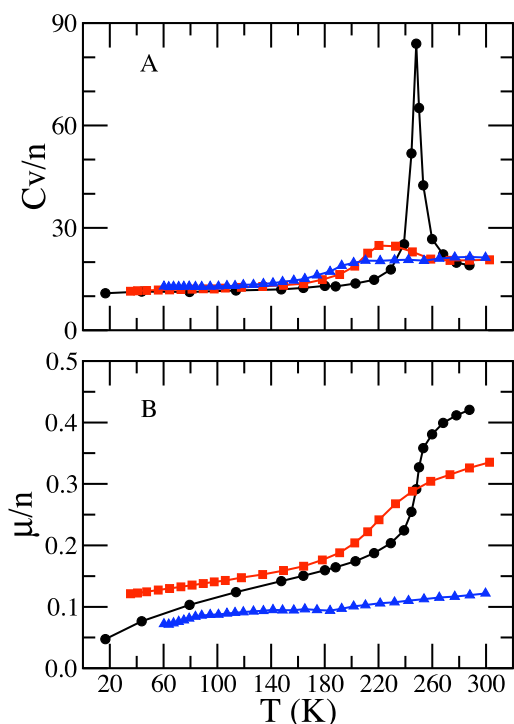


Figura 4.1: (A) Capacidad calorífica ($\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y (B) momento dipolar eléctrico por molécula (D) en función de la temperatura, obtenidas con el modelo TIP4P-ice para nanoagregados de agua de $n = 8$ (●), $n = 13$ (■), y $n = 80$ (▲).

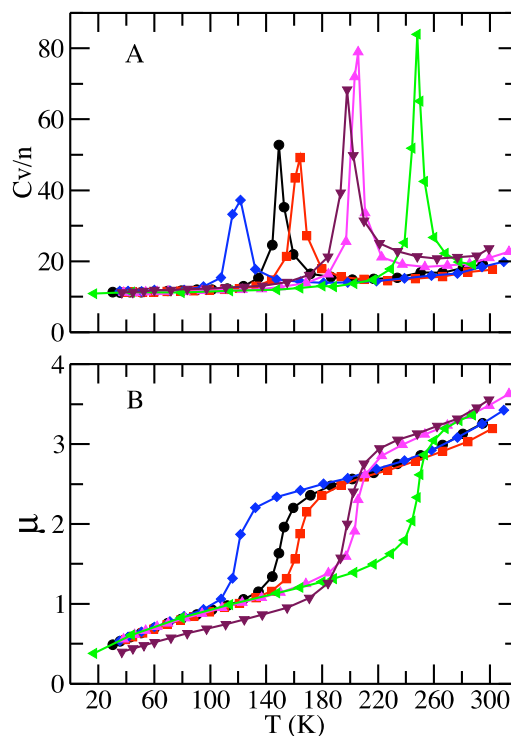


Figura 4.2: (a) Capacidad calorífica ($\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y (b) momento dipolar eléctrico (D) en función de la temperatura, para el octámero de agua. Los diferentes colores corresponden a distintos modelos de agua: SPC (●), SPC/E (■), TIP3P (◆), TIP4P (▲), TIP4P-ice (◀), y TIP5P (▼).

Como mencionamos (**sección 1.1.1**), los trabajos previos estudiaron pocos tamaños de agregados y muy variados potenciales y técnicas de simulación, lo que dificulta sacar conclusiones generales. Aquí mostramos primero el efecto de la elección del potencial de interacción: en la **Figura 4.2.A**, comparamos la capacidad calorífica del octámero de agua en función de la temperatura para los seis modelos que estudiamos. En todos los casos se ven transiciones bien definidas, con agudos picos en las curvas de C_v , pero las posiciones de los picos varían entre 120 K (TIP3P) y 248 K (TIP4P-ice), dependiendo del modelo. Como se puede apreciar, las transiciones más agudas corresponden a los modelos TIP4P y TIP4P-ice, mientras que el modelo TIP3P tiene la transición más ancha. La fuerte dependencia de T_f del modelo elegido ya ha sido observada en estudios

previos [90, 116, 122, 123].

A temperaturas por debajo de la temperatura de transición, las estructuras predominantes para el octámero, para todos los modelos, son las estructuras cúbicas S_4 y D_{2d} , tal como observaron Tsai y Jordan [122] para agua TIP3P, Nigra et al. [124] para agua MCY (Matsuoka–Clementi–Yoshimine), y Rodríguez et al. [13] para agua MCY y agua TIP4P. En la **Figura 4.3** se representa para $n = 8$ la estructura S_4 , que observamos a bajas temperaturas para todos los modelos estudiados. A temperaturas por encima de la “fusión”, se ven estructuras más abiertas y desordenadas. Los cambios asociados en el momento dipolar para los distintos modelos se pueden ver en la **Figura 4.2.B**. Más allá de las diferentes temperaturas de transición, los valores de momento dipolar correspondientes a los estados sólido y líquido son similares para todos los casos. Los momentos dipolares hallados en este trabajo son similares a los obtenidos para nanoagregados calculados con métodos de funcionales de la densidad electrónica (DFT) [125].

4.1.2. Efecto del tamaño del agregado

En este trabajo analizamos nanoagregados $(\text{H}_2\text{O})_n$ con $n = 8, 12, 16$ y 20 para los seis modelos arriba mencionados. Y adicionalmente estudiamos los *clusters* con $n = 4, 6, 9, 10, 11, 13, 14, 40, 60, 80$ y 100 para el modelo TIP4P-ice, que no había sido estudiado en la abundante bibliografía sobre nanoagregados de agua (salvo para $n = 20$ [91]). El criterio principal para determinar T_f fue tomar la temperatura del máximo del pico de las curvas de C_v en función de la temperatura. En los casos en que hay saltos en vez de picos, tomamos la temperatura del punto de inflexión. Adicionalmente, en los casos en que fue posible, calculamos la temperatura de transición también a partir de la curva de momento dipolar en función de la temperatura (tomando el punto de inflexión o el cambio de pendiente en dicha curva). La **Tabla 4.1** resume nuestros resultados de temperaturas de transición para los distintos modelos obtenidos en nuestras simulaciones mPTMC y REMD.

Mostramos en la **Figura 4.4** las curvas de C_v para todos los *clusters* simulados con el modelo TIP4P-ice. En el panel superior agrupamos los casos en que encontramos una transición bien definida, y en el panel inferior mostramos el resto de los casos, donde la forma de la curva es menos clara.

En particular, el tetrámero de agua TIP4P-ice no muestra ningún signo de tener una transición en el rango de temperaturas explorado, en contraste con los resultados obtenidos para los modelos TIP5P y CKL (Cieplak–Kollman–Lybrand) en los trabajos de Carignano [90] y Vegiri y Farantos [19], respectivamente. Para el hexámero, detectamos una transición ancha y débil en la curva de C_v . En la **Figura 4.3** mostramos una de las estructuras representativas halladas a baja temperatura para el modelo TIP4P-ice. Jordan et al. [116, 123] habían observado un débil pico en dicha curva para

Tabla 4.1: Temperaturas de transición (en K) de los nanoagregados de agua estudiados con simulaciones del tipo mPTMC y REMD.

n	Modelo	mPTMC		REMD
		C_v	$\langle \mu \rangle$	C_v
6	TIP4P-ice	116	124	
8	SPC	150	150	
	SPC/E	163	163	
	TIP3P	123	122	
	TIP4P	202	202	
	TIP5P	199	197	
	TIP4P-ice	248	248	
9	TIP4P-ice	246	240	
10	TIP4P-ice	189	186	
11	TIP4P-ice	216	...	
12	SPC	114	112	
	SPC/E	123	123	
	TIP3P	97	103	
	TIP4P	175	174	
	TIP5P	202	198	
	TIP4P-ice	214	213	
13	TIP4P-ice	227	217	
14	TIP4P-ice	225	228	
16	SPC	123	123	
	SPC/E	137	136	
	TIP3P	120	121	
	TIP4P	137	140	
	TIP5P	174	160	
	TIP4P-ice	153	165	
20	SPC	126	141	
	SPC/E	130	136	
	TIP3P	116	115	
	TIP4P	142	142	
	TIP5P	173	175	
	TIP4P-ice	155	162	
40	TIP4P-ice	161	169	167
60	TIP4P-ice	174	160	175
80	TIP4P-ice	180	170	168
100	TIP4P-ice			170

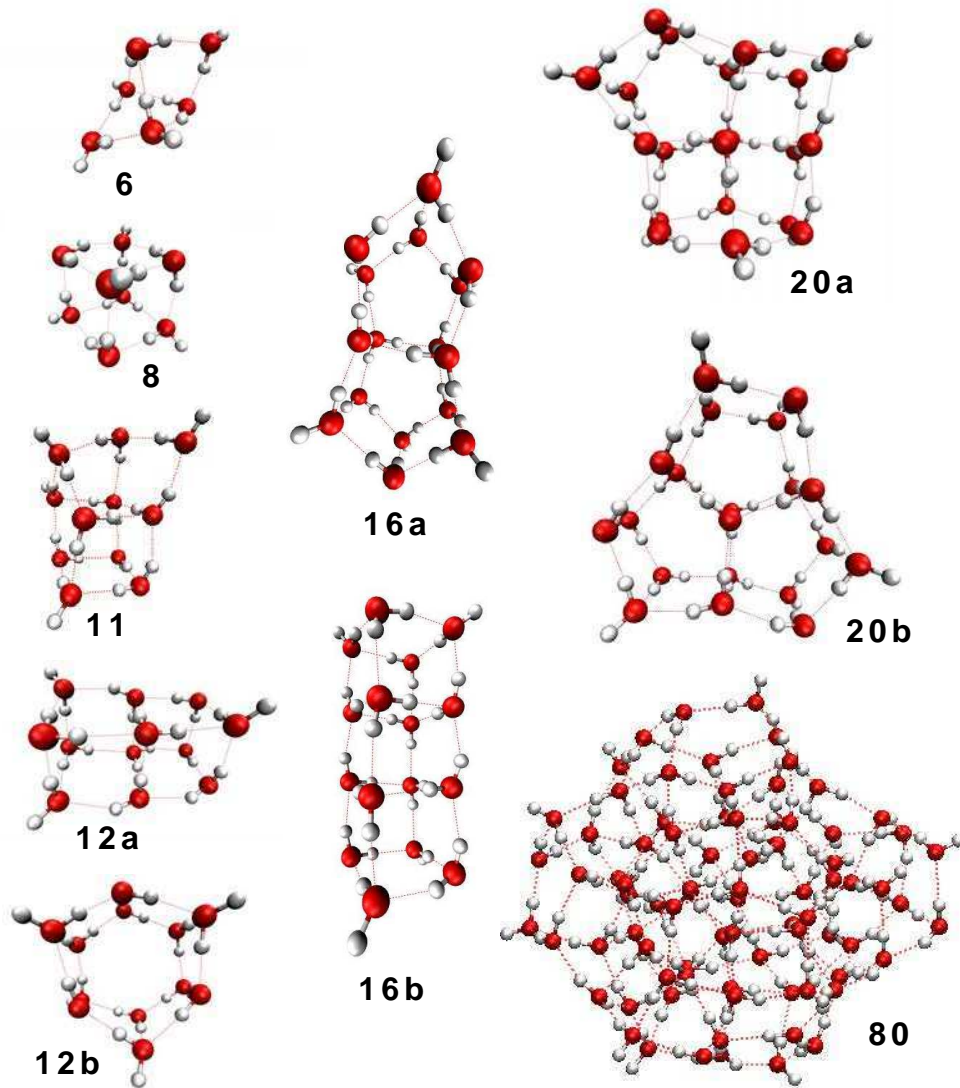


Figura 4.3: Ejemplos de las estructuras halladas a bajas temperaturas para nanoagregados de agua $(\text{H}_2\text{O})_n$. Los números de las etiquetas de las estructuras corresponden a los valores de n . Ver texto para más detalles.

$T \approx 90$ K para TIP4P y NCC (Niesar–Corongiu–Clementi), y en $T \approx 60$ K para DC (Dang–Chang) y MCY. Otros modelos (como SPC/E) no presentan ningún pico en el C_v . De $n = 8$ hasta $n = 11$, se observa una evolución de transiciones abruptas hacia otras más débiles o continuas. Para $n = 9$, la transición es menos aguda que para el octámero, pero aún está bien definida, tal como se observó previamente para TIP4P [116]. Para $n = 10$ el pico de C_v es más ancho y débil, y para $n = 11$ no se aprecia ningún pico, sino un suave aumento con la temperatura. En la **Figura4.3** se ve una de las estructuras halladas para $n = 11$ en el modelo TIP4P-ice.

El agregado de $n = 12$ presenta una transición aguda como la del octámero, cuya posición también depende del modelo (ver **Tabla 4.1**). Presentamos en la **Figura4.3** dos de las estructuras predominantes en nuestras simulaciones (*12a*, observada para los modelos TIP4P-ice y SPC, y *12b*, observada para el modelo SPC). No hallamos en la bibliografía el comportamiento del C_v del

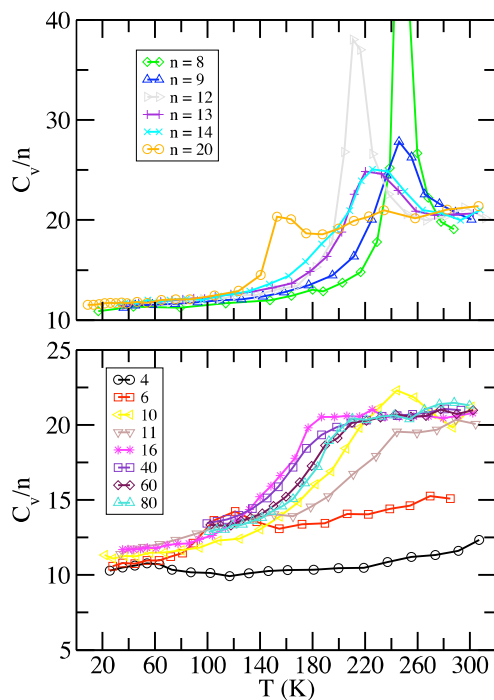


Figura 4.4: Capacidad calorífica ($\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) para nanoagregados $(\text{H}_2\text{O})_n$ de agua TIP4P-ice. En el panel superior agrupamos los *clusters* con transiciones bien definidas, mientras que las transiciones más débiles se muestran en el panel inferior.

dodecámero, aunque Adeagbo y Entel [117] analizaron la curva de energía total en función de la temperatura y encontraron un salto bien definido (en comparación con los *clusters* de $n = 10$ y $n = 15$) en $T_f = 205 \text{ K}$, para el modelo TIP4P. La temperatura de fusión determinada por Egorov et al. [15] por MD para el mismo potencial es mucho más baja, $T_f = 134 \text{ K}$ ¹. Nuestro resultado para el modelo TIP4P es intermedio entre los valores arriba mencionados. Las transiciones para $n = 13$ y $n = 14$ son más débiles que las correspondientes al dodecámero, pero aún bien definidas. Para $n = 16$, la curva crece monotónicamente hasta que llega a un *plateau*. En la **Figura4.3** presentamos dos de las estructuras halladas para el modelo TIP4P-ice. La estructura *16b* predomina hasta los 100 K , donde empieza a aparecer también la *16a*. Las dos estructuras prevalecen hasta la transición ($T_f \approx 153 \text{ K}$), donde pasan a predominar estructuras más abiertas y desordenadas, aunque a veces conservan partes de las estructuras mencionadas. Para $n = 20$, hay un pico claro, pero ocurre a una temperatura menor que los agregados más pequeños ($T_f=155 \text{ K}$), en buen acuerdo con los resultados de Douady et al. [91]. Dos de las estructuras que hallamos en nuestras trayectorias están representadas en la **Figura4.3**. La estructura *20b* es la más importante a bajas temperaturas para

¹Vale la pena mencionar que en ese trabajo Egorov et al. usaron configuraciones iniciales tomadas de hielo cúbico y hielo hexagonal. Durante la estabilización posterior, no usaron ningún algoritmo de simulación que permitiera al sistema saltar las barreras de energía y llegar a las estructuras óptimas para los distintos tamaños. Esto podría explicar que obtengan un valor de T_f tanto más bajo.

el modelo TIP4P-ice. Observamos la *20a* a bajas temperaturas en las simulaciones realizadas con el modelo SPC, en coexistencia con la *20b* y otro isómero no representado.

Para los *clusters* de $n = 40, 60$ y 80 las curvas de C_v observadas implican transiciones débiles. Hay pocos estudios de MC para agregados grandes ($n \geq 20$). Shevkunov y Vegiri [126, 127] estudiaron *clusters* de agua con $n = 40$ y $n = 64$ mediante simulaciones MC con el modelos de cuatro cargas ST2. Las curvas de C_v obtenidas por los autores para esos nanoagregados presentan un débil pico antes de alcanzar un *plateau* cercano al valor del pico, algo muy similar a lo que obtuvimos en nuestras simulaciones para $n = 20$. Las temperaturas de fusión asignadas por Shevkunov y Vegiri a los *clusters* de $n = 40$ y $n = 64$ son 208 K y 210 K, respectivamente, mayores a los valores hallados en nuestras simulaciones con el modelo TIP4P-ice (**Tabla 4.1**).

La **Figura 4.5** resume los resultados de T_f obtenidos para el modelo TIP4P-ice. Para $8 \leq n \leq 14$ observamos temperaturas de transición altas y con grandes fluctuaciones. Estas fluctuaciones no se ven en nuestras simulaciones para el resto de los modelos estudiados, ni en los trabajos de Egorov et al. [15, 115, 128] con el modelo TIP4P, ya que sólo se estudiaron los agregados más estables ($n = 8, 12, 16, \text{ y } 20$). Adeagbo y Entel [117] si habían observado una curva no monótona de T_f en función de n , aunque estudiaron menos tamaños de agregados que nosotros. La existencia de “números mágicos” en nanoagregados atómicos y moleculares ha sido tratada previamente [124]. Para entender estos números, a veces basta con apreciar las estructuras predominantes a bajas temperaturas (**Figura4.3**). Por ejemplo, es fácil entender, en base a la cantidad de enlaces de puente hidrógeno presentes, la estabilidad relativa del dodecámero identificado como *12a* respecto del agregado de $n = 11$. Lo mismo si comparamos las estructuras de los agregados de $n = 6$ y $n = 8$.

La temperatura de transición crece suavemente en función del tamaño para $n \geq 20$, con valores entre 160 y 180 K para los agregados más grandes estudiados. Estas temperaturas de transición halladas para las simulaciones mPTMC y REMD para el modelo TIP4P-ice sugieren una pregunta: las temperaturas de transición de los *clusters* más grandes, ¿están relacionadas a una transición sólido-líquido de un sistema macroscópico, o más bien a una transición vítrea? Las estructuras que hallamos (ver por ejemplo la de $n = 80$ en la **Figura4.3**) no parecen guardar mucha similaridad con las estructuras del hielo hexagonal o cúbico, ni con los agregados de menor tamaño estudiados aquí, aunque esto no es suficiente evidencia para decir que se trata de un sólido amorfo. La evidencia experimental de Torchet et al. [129] indica que sus agregados de $n < 200$ eran amorfos a temperaturas de alrededor de 180 ± 20 K. Sin embargo, los resultados de MD para el modelo TIP4P predicen que los *clusters* de ese tamaño serían líquidos [15].

La temperatura de transición vítrea del agua generalmente aceptada, (136 ± 1) K, está basada

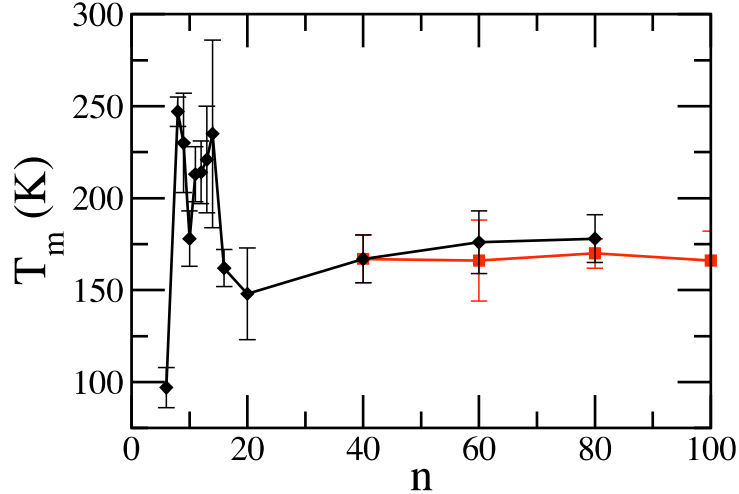


Figura 4.5: Temperatura de transición de nanoagregados de agua simulados por mPTMC (◆) y REMD (■), obtenidas de las curvas de C_v para el modelo TIP4P-ice. Las barras de error representan una estimación del ancho de la transición.

en el análisis térmico del agua sólida amorfa [130,131] o enfiada a temperaturas criogénicas (*hyperquenched*) [6,132–134]. Harán falta estudios más detallados para poder determinar si la transición observada para los *clusters* grandes (pero aún nanoscópicos) corresponde a una transición de sólido amorfo a líquido.

Por otro lado, se ha propuesto que en los agregados más grandes ($n \geq 90$) la energía configuracional es similar a la de un sistema de igual cantidad de moléculas con la estructura del hielo [135]. ¿Cuál es la temperatura de fusión para partículas de hielo de tamaño similar? ¿Qué relación hay con las temperaturas de transición de los *clusters* óptimos? Estas preguntas escapan al enfoque de este trabajo, aunque seguramente parte de la respuesta tenga que ver con el efecto Gibbs–Thomson [136] (el efecto de la curvatura sobre la T_f de fases macroscópicas).

4.1.3. Momento dipolar eléctrico y transiciones

La **Figura 4.6** representa el promedio del módulo del momento dipolar eléctrico total para nanoagregados de agua TIP4P-ice con $n = 8, 12, 16$ y 20 en función de la temperatura relativa (referida a la correspondiente temperatura de transición: $T - T_f$). En la mayoría de los casos, se observa un incremento sustancial de esta cantidad con la temperatura, con un cambio abrupto en la temperatura de transición. Esto se observa para los modelos SPC, SPC/E, TIP4P, y TIP4P-ice, mientras que los modelos TIP3P y TIP5P muestran en ocasiones un comportamiento anómalo, especialmente a bajas temperaturas (en la zona de comportamiento tipo “sólido”). Para todos los casos estudiados, el modelo TIP4P-ice es el que alcanza el mayor momento dipolar total a altas temperaturas. El modelo TIP4P da resultados muy similares para $8 \leq n \leq 16$. En la zona de

comportamiento tipo “líquido”, los modelos de tres sitios (SPC, SPC/E y TIP3P) dan resultados casi idénticos para ese rango de tamaños, con una débil dependencia con la temperatura para $n = 16$.

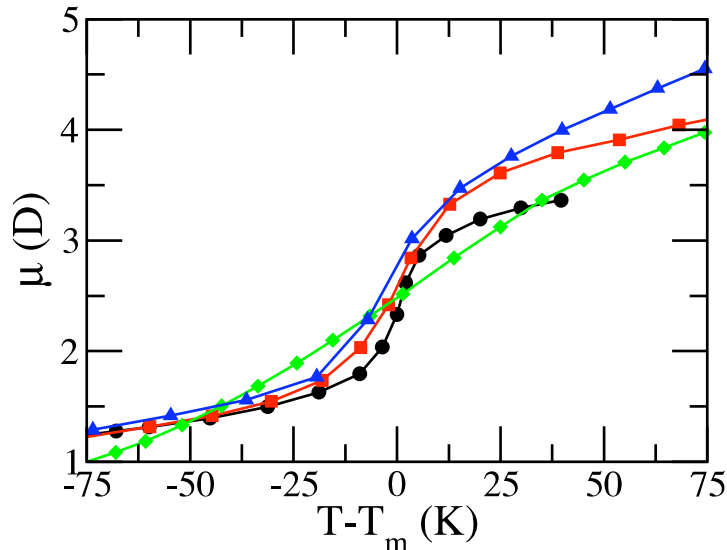


Figura 4.6: Momento dipolar eléctrico total para nanoagregados de agua TIP4P-ice con $n = 8$ (●), $n = 12$ (■), $n = 16$ (◆) y $n = 20$ (▲).

Para $T = 280$ K, la temperatura más alta considerada en este trabajo, el momento dipolar total aumenta monótonamente con el tamaño del nanoagregado, para todos los modelos. Las diferencias en los momentos dipolares calculados no exceden los 0,3 D. En todos los casos, los modelos TIP4P, TIP5P y TIP4P-ice producen los valores más altos mientras que el modelo SPC/E da los más bajos.

El comportamiento descrito para el momento dipolar de los agregados en función de la temperatura puede racionalizarse analizando sus estructuras antes y después de la transición. A bajas temperaturas (y especialmente para los agregados más pequeños), las estructuras más visitadas por los *clusters* son más bien rígidas y bien ordenadas (como las representadas en la **Figura 4.3**), y presentan un momento dipolar promedio muy bajo, debido a la orientación simétrica de los monómeros. Al aumentar la temperatura, algunas de las moléculas escapan temporalmente de esas estructuras, lo cual explica la pendiente creciente que se observa antes de la transición. Después de la transición, hay un cambio dramático a estructuras menos simétricas, tipo “líquido”, donde la movilidad dentro del agregado permite reorientaciones de las moléculas, y por ende hay una menor cancelación por simetría de los momentos dipolares moleculares.

La dependencia con el tamaño para nanoagregados de agua TIP4P-ice hasta $n = 100$ se representa con círculos (mPTMC) y cuadrados (REMD) en la **Figura 4.7**, para $T = 80$ K y $T = 280$ K. Los valores de T_f de la **Tabla 4.1** indican que los cálculos realizados a $T = 80$ K corresponden a estructuras tipo “sólido”, mientras que a $T = 280$ K se trata más bien de agregados tipo

“líquido”. Para ambas temperaturas, los momentos dipolares totales para TIP4P-ice aumentan sustancialmente con el tamaño, aunque pareciera que para $T = 80$ K se alcanza un *plateau* para los agregados más grandes. Pero es relevante notar que para los clusters más pequeños la tendencia es bien distinta para la situación de estructuras tipo “sólido” y tipo “líquido”. En la figura se ve claramente que los *clusters* “sólidos” pequeños y medianos tienen momentos dipolares altamente dependientes de la geometría de las estructuras predominantes, en coincidencia con algunos estudios *ab initio* [137,138] o con potenciales clásicos [16]. Por ejemplo, a $T = 80$ K, los agregados de $n = 8, 12, 16$ y 20 exploran principalmente estructuras que son altamente simétricas (**Figura 4.3**), lo que implica una gran compensación en el dipolo total ($\langle |\mu| \rangle \approx 1D$). Para otros tamaños, como $n = 11$ y 14 , el momento dipolar es más alto, lo cual se correlaciona con estructuras menos simétricas. Para los agregados “líquidos” esa variación aguda del momento dipolar con el tamaño desaparece; la polaridad de las partículas aumenta monótonamente para el rango de tamaños estudiado. Para los agregados más grandes ($n \geq 20$) el momento dipolar en la región “líquida” es unos 2-3 D mayor que en la región “sólida”. En el recuadro de la **Figura 4.7** representamos el momento dipolar normalizado por cantidad de moléculas en función del tamaño, para $T = 280$ K. Vale la pena enfatizar que aquí se observa un decaimiento rápido con n , coincidiendo con la tendencia esperada hacia un valor de cero en el límite de agregados grandes (agua líquida macroscópica).

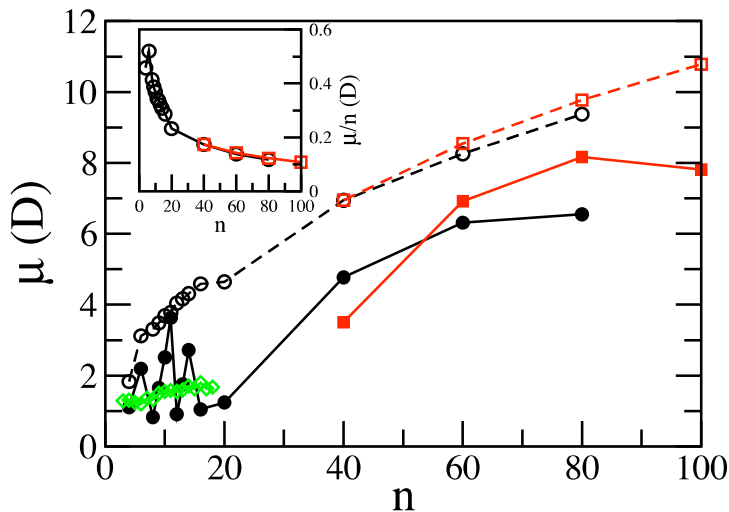


Figura 4.7: Momento dipolar total de nanoagregados de agua TIP4P-ice obtenidos para simulaciones tipo mPTMC (bajas ● y altas ○ temperaturas) y REMD (bajas ■ y altas □ temperaturas). Se muestran también los resultados experimentales de Moro et al. [14] (◇). El recuadro muestra el momento dipolar normalizado por cantidad de moléculas, en el régimen de alta temperatura.

4.1.4. Relación con resultados experimentales

Es interesante contrastar nuestros resultados de momento dipolar para *clusters* de agua TIP4P-ice con los momentos dipolares deducidos de las mediciones de polarizabilidad efectiva de nanoagregados $(\text{H}_2\text{O})_n$ para $3 \leq n \leq 18$ realizadas por deflexión de electrones, ED [14]. En ese trabajo, el dipolo del agregado fue estimado considerando que ocurre una orientación instantánea de μ en el eje del campo eléctrico según una distribución canónica. Esta respuesta estaría bien representada por la teoría de respuesta lineal de Langevin [139]. Si se cumplen esos supuestos, la polarizabilidad efectiva medida, α_{eff} , puede ser expresada como la suma de la polarizabilidad electrónica, α , y un segundo término que representa la polarización dipolar orientacional, según:

$$\alpha_{eff} = \alpha + \mu^2/(3k_B T) \quad (4.1)$$

La **Figura 4.7** incluye (rombos) momentos dipolares derivados de las mediciones de ED (usando la **Ecuación 4.1**). Los datos presentan un ligero incremento de $\langle |\mu| \rangle$ con el tamaño del agregado, sin variaciones abruptas. Este comportamiento parece similar a lo que obtenemos para estructuras tipo “líquido”. Pero en este caso los valores de $\langle |\mu| \rangle$ son muy pequeños (1.3–1.8 D), lo cual corresponde más bien a estructuras tipo “sólido”, menos polares.

Esta aparente contradicción puede deberse a que la expresión de Langevin-Debye no sea completamente adecuada para describir la polarización de los agregados en el campo eléctrico. Para poder utilizar esa expresión (pensada para alineación de moléculas dipolares en un campo) para describir el efecto de un campo sobre agregados (mirando su momento dipolar total), la suposición que debemos hacer es que estos agregados se hallan en estado líquido o cuasi-líquido. Esto permitiría la movilidad suficiente de los enlaces de puente de hidrógeno del *cluster* para que mediante pequeños cambios en los modos vibracionales el momento dipolar total pueda orientarse debido al campo eléctrico sin necesidad de rotar como un todo. Los pequeños desplazamientos del perfil de intensidad observados por Moro et al. [14] permiten dudar de que se trate de agregados en estado líquido. Es probable que los *clusters* se comporten como líquidos sobreenfriados o incluso sólidos amorfos en las condiciones del experimento, por lo que las orientaciones moleculares inducidas por el campo eléctrico podrían no ocurrir acorde a una distribución canónica a una temperatura bien definida, invalidando el análisis con esta expresión.

Además, en nuestros resultados no se incluye ningún efecto de polarizabilidad electrónica. En cambio, los experimentos de ED fueron analizados usando la polarizabilidad electrónica del agregado calculada usando la teoría del funcional de la densidad electrónica (*DFT*) para estructuras en su configuración óptima.

Pero si a pesar de estas dificultades, suponemos que la contribución principal al dipolo total

del nanoagregado es la polarización orientacional, y aceptamos utilizar con precaución la expresión de Langevin-Debye, nuestros resultados sugieren que los experimentos de ED mencionados fueron realizados sobre *clusters* a bajas temperaturas, en un estado tipo “sólido”, ya que los valores de momento dipolar son comparables a los obtenidos en nuestras simulaciones a bajas temperaturas (ver **Figura 4.7**). Sin embargo, posiblemente se traten de estructuras diferentes a las obtenidas en nuestras simulaciones, quizá de menor “cristalinidad”, lo que explicaría la ausencia de estructura de picos en la curva correspondiente de la **Figura 4.7**.

Otra posible explicación de las diferencias entre nuestros resultados y los calculados para los experimentos de ED podría tener relación con el campo eléctrico externo aplicado en el experimento, si este campo es suficiente para modificar las estructuras de los agregados. Para analizar la relevancia de este efecto, estudiamos el efecto de campos eléctricos moderados ($0,01 \text{ Vnm}^{-1}$ a $0,05 \text{ Vnm}^{-1}$, del orden de los usados en los experimentos de ED) sobre las temperaturas de transición de los agregados y sobre su momento dipolar eléctrico. Nuestros resultados (**Figura 4.8**) indican que la presencia de un campo eléctrico de esta magnitud no afecta de forma significativa la temperatura de transición ni el momento dipolar promedio del agregado (al menos para los tamaños estudiados, $n = 20$ y $n = 40$). Si bien los resultados de Vegiri y Shevkunov [127] muestran que hay efectos considerables del campo eléctrico externo sobre las transiciones de fases de un agregado de $n = 40$, los campos usados fueron mucho mayores, del orden de 1 Vnm^{-1} .

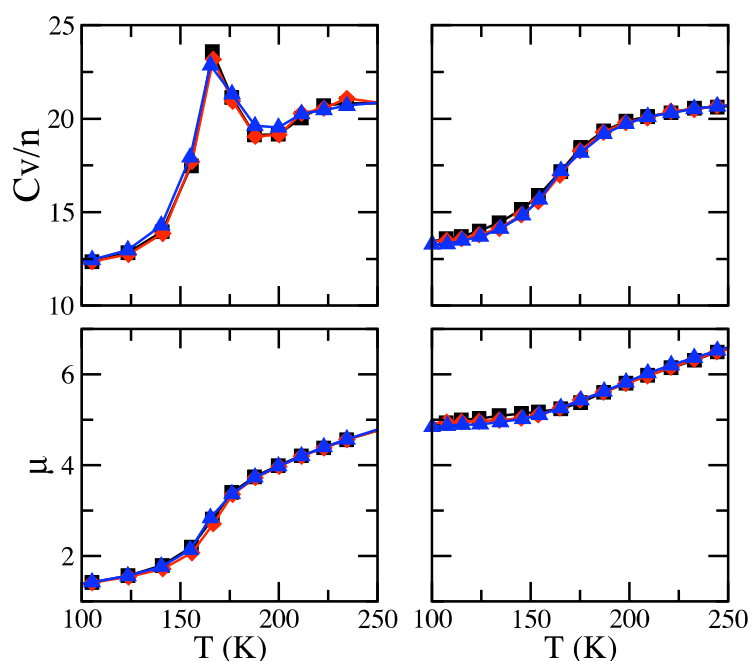


Figura 4.8: Efecto del campo eléctrico externo en la capacidad calorífica ($\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y en el momento dipolar (D) en función de la temperatura para $n = 20$ (paneles izquierdos) y $n = 40$ (paneles derechos). Los símbolos representan distintos valores de campos eléctricos: \blacksquare 0 V/nm , \blacklozenge $0,01 \text{ V/nm}$, y \blacktriangle $0,05 \text{ V/nm}$.

4.2. Estructura: núcleo e interfase

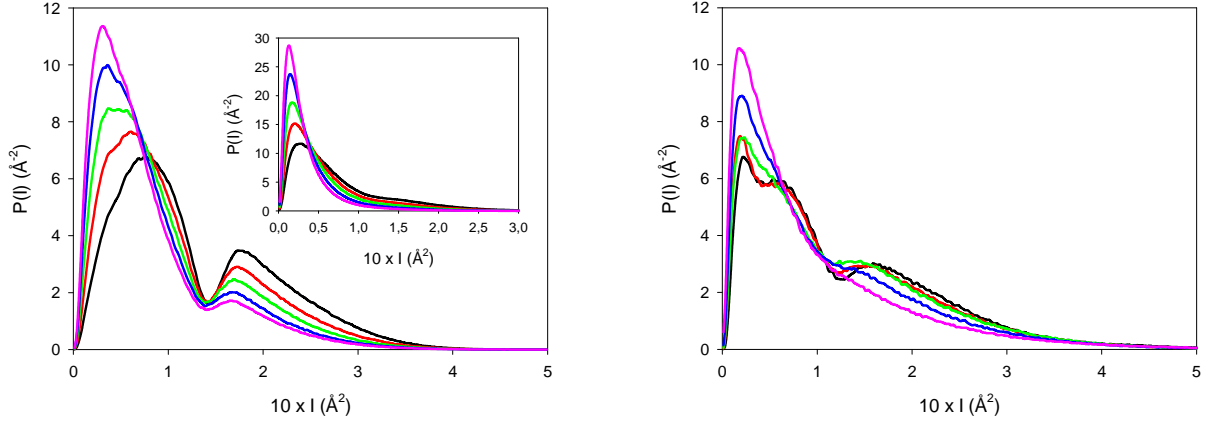
4.2.1. Estructura del agua: mezcla de dos estados

La **Figura 4.9a** muestra la función de distribución de probabilidad de LSI para agua líquida SPC/E, en un rango de temperatura de 210 K a 320 K (con la densidad fijada a 1 g/mL para todo el ámbito de temperaturas). La **Figura 4.9b** muestra la distribución correspondiente a *clusters* con $n = 80$ para temperaturas entre 54.9 K y 222.5 K (exceptuando la **Figura 4.9a**, todas las figuras de esta sección corresponden a simulaciones para el modelo TIP4P-ice). La temperatura de transición de estructuras tipo “sólido” a tipo “líquido” para este *cluster* TIP4P-ice ocurre entre 170 y 180 K, según el criterio usado (capacidad calorífica o momento dipolar, ver **Sección 4.1** y [140]).

La distribución normalizada de LSI de la **Figura 4.9b** fue calculada usando 12500 configuraciones separadas 5 ps entre sí. Para temperaturas por debajo de la temperatura de transición se observa bimodalidad en la curva, con un mínimo local en $I \approx 0,13\text{\AA}^2$, muy cerca del mínimo que se encuentra para la dinámica inherente del agua líquida SPC/E ($I \approx 0,14\text{\AA}^2$). Como mencionamos en la **Introducción (sección 1.1.1)** y en **Métodos (sección 3.1.3)**, esto puede interpretarse como una evidencia a favor de un modelo de mezcla de dos tipos o dos estados de agua: uno de mayores valores de *LSI* (más estructurado, más tetraédrico, y de menor densidad local) y otro de menores valores de ese parámetro (de menor tetraedricidad y mayor densidad local).

A medida que disminuye la temperatura del nanoagregado, el pico de mayores valores de *LSI* (a la derecha de $0,13\text{\AA}^2$) crece, mientras que el otro pico se achica, sugiriendo un incremento de la fracción de moléculas más estructuradas. Se obtienen resultados similares para los otros nanoagregados estudiados ($n = 40, 100$ y 200 , resultados no graficados). Es necesario enfatizar que para estos *clusters* se observa bimodalidad a bajas temperaturas en la dinámica real del sistema, lo que sugiere que la coexistencia de dos estados no es un artefacto de la minimización (utilizada en el caso del agua líquida para hallar la dinámica inherente) sino una propiedad intrínseca del agua. También vale la pena destacar que esta bimodalidad hallada a bajas temperaturas para los agregados estudiados es una evidencia a favor de un cierto grado de carácter amorfo de sus estructuras.

La **Figura 4.10a** muestra la distribución de valores del índice LSI para agua líquida a distintas temperaturas (235 K, 245 K, 270 K y 290 K) y para el agregado $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ a $T = 246$ K. La densidad promedio del agua para las cuatro temperaturas estudiadas fue de 0.97 g/mL, con una desviación estándar de 1.7%. En el agua líquida, se insinúa una bimodalidad a las temperaturas más bajas (en el régimen sobreenfriado). Es interesante notar que si comparamos el agregado a 246 K y el agua líquida a 245 K, las distribuciones de LSI son muy similares, en ambos casos sin bimodalidad.



(a) Estructuras inherentes (obtenidas por minimización) del agua SPC/E a una densidad de 1 g/mL. Recuadro: mismo gráfico pero para las estructuras “reales”, es decir, sin minimización. — $T = 210$ K. — $T = 230$ K. — $T = 250$ K. — $T = 280$ K. — $T = 320$ K. Adaptada de Appignanesi et al. [22].

(b) Estructuras “reales” del agregado $(\text{H}_2\text{O})_{80}$, modelo TIP4P-ice. — $T = 55$ K. — $T = 74$ K. — $T = 122$ K. — $T = 165$ K. — $T = 222$ K.

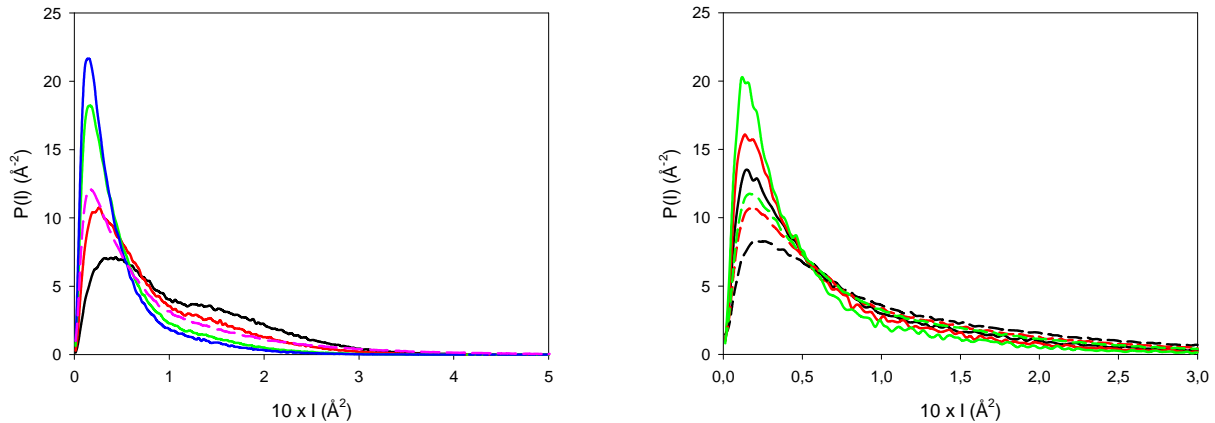
Figura 4.9: Densidad de probabilidad $P(I)$ de encontrar una molécula con un índice de estructura local I , para diferentes temperaturas y los sistemas indicados.

4.2.2. Núcleo y superficie

Para comparar la estructura de la superficie y de la parte más interna (núcleo) de los agregados, realizamos una definición de tres regiones. Las moléculas del núcleo son las que están a menos de 4 Å del centro de masa. Las moléculas de la superficie se definen según el tamaño del agregado, y corresponden a distancias al centro de masa de más de 6 Å para $n = 40$, más de 7 Å para $n = 80$, más de 8 Å para $n = 100$ y más de 11 Å para $n = 200$.

La **Figura 4.10b** muestra la distribución $P(I)$ para las moléculas del núcleo y de la superficie para agregados de $n = 40$, $n = 100$ y $n = 200$. Comparando las curvas de distribuciones, se puede ver que las moléculas en la superficie tienen una probabilidad más baja a valores bajos de I y la curva presenta una cola más larga hacia valores altos de I . Esto sugiere que las moléculas de la superficie están más estructuradas (mayor valor del LSI) que las del núcleo. El efecto del tamaño del agregado se puede ver en la **Figura 4.10b**. Se aprecia que los *clusters* más pequeños están ligeramente más estructurados que los más grandes, debido a que una mayor fracción de las moléculas está en la superficie.

El valor medio de LSI para moléculas con una distancia al centro de masa del agregado $r \pm 0,5$ Å, $\langle I(r) \rangle$, se grafica en función de r (para valores de r de la sucesión $r/\text{Å} = 0,5 + L$, $L \in \mathbb{N}$) en



(a) Agua líquida TIP4P-ice a diferentes temperaturas: — $T = 235$ K. — $T = 245$ K. — $T = 270$ K. — $T = 290$ K. - - - Agregado $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ a 246 K.

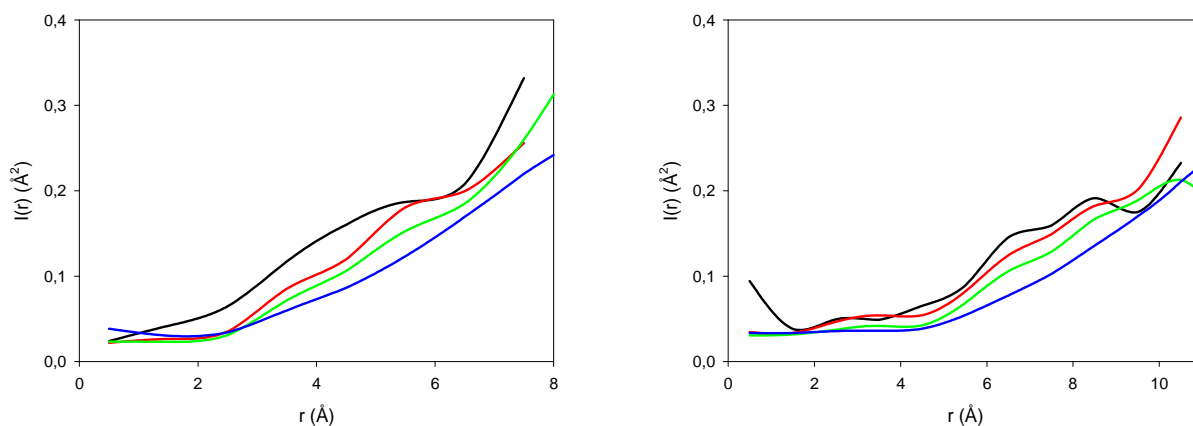
(b) Moléculas del centro (— $n = 40$, — $n = 100$, — $n = 200$) y de las capas externas (--- $n = 40$, --- $n = 100$, --- $n = 200$) de agregados a 246 K.

Figura 4.10: Densidad de probabilidad de encontrar una molécula con el índice de estructura local I , $P(I)$, para distintos sistemas.

la **Figura 4.11**, para agregados de $n = 40$ y $n = 100$. Para ambos *clusters* $\langle I(r) \rangle$ aumenta con r , lo que indicaría que la estructura tetraédrica prevalece más para moléculas más alejadas del centro del agregado. Para un distancia r fija, $\langle I(r) \rangle$ aumenta al bajar la temperatura, lo que indica una mayor tetraedricidad. En la **Figura 4.12** se comparan los valores de LSI en función de la distancia para *clusters* de $n = 40$, 100 y 200 a 246 K. De nuevo se aprecia que las moléculas más cercanas al centro de masa del agregado tienen un bajo valor de LSI , que no parece depender del tamaño, y es menor al valor medio de LSI del agua líquida. Las curvas de LSI para las moléculas en las capas más externas son casi paralelas para los tres tamaños analizados, lo que indica que el espesor y estructura de la interfase también es independiente del tamaño. Además, en las capas más externas se alcanzan valores de LSI bastante mayores a los del agua líquida.

4.2.3. Estructura y ordenamiento de la superficie

Para entender mejor las propiedades estructurales de las moléculas de la superficie de los agregados, estudiamos también las características de los enlaces de puente hidrógeno con las moléculas de agua vecinas. Calculamos primero la distribución de ángulos, β , y distancias, d , para los primeros cinco vecinos de las moléculas de la superficie (a distancias entre oxígenos menores a $3,5 \text{ \AA}$). El ángulo β es el menor ángulo que conecta los dos oxígenos a través del hidrógeno del enlace de puente hidrógeno (ver el esquema en la **Figura 4.13.b**). Para cada molécula de la superficie (i), ordenamos las distancias oxígeno-oxígeno con el resto de las moléculas, de acuerdo a



(a) Agregado $n = 40$. — $T = 67$ K. — $T = 100$ K. — $T = 165$ K. — $T = 246$ K (b) Agregado $n = 100$. — $T = 50$ K. — $T = 100$ K. — $T = 165$ K. — $T = 246$ K) de agregados a 246 K.

Figura 4.11: Valor medio de índice de estructura local $\langle I(r) \rangle$ (el promedio esta calculado para moléculas a distancias $r \pm 0,5\text{Å}$, para valores de $r/\text{Å} = 0,5 + L$ y $L \in \mathbb{N}$) en función de la distancia al centro de masa r , a diferentes temperaturas.

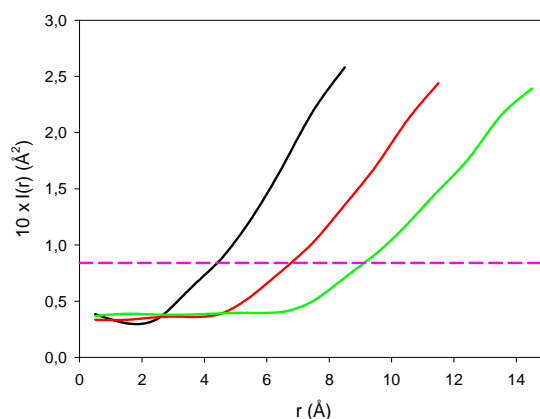


Figura 4.12: Dependencia del índice de estructura local medio $\langle I(r) \rangle$ con la distancia al centro de masa r para agregados (— $n = 40$, — $n = 100$, — $n = 200$) a 246 K. - - - Valor medio de I para agua líquida a 245 K.

$R_1 < R_2 < R_j < R_{j+1} < \dots < 3,5\text{Å}$. La distribución de β y d para los primeros cinco vecinos es la distribución correspondiente a las moléculas con distancias R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 . En la **Figura 4.13.a** y **c** se presentan los resultados de $P(\beta)$, y en la **Figura 4.13.b** y **d** se presenta $P(d)$, para el agregado $(\text{H}_2\text{O})_{80}$. Los paneles (a) y (b) corresponden a 55 K, y (c) y (d) a 222 K.

Se puede ver que las distribuciones $P(\beta)$ para el primer, segundo y tercer vecino tienen un máximo para un valor de β cercano a cero. En cambio, la distribución para el cuarto vecino tiene una forma bimodal, con un segundo máximo en $\beta \approx 70^\circ$, lo que indica que una buena parte de las moléculas de la superficie no pueden formar buenos enlaces de puente hidrógeno con los cuartos

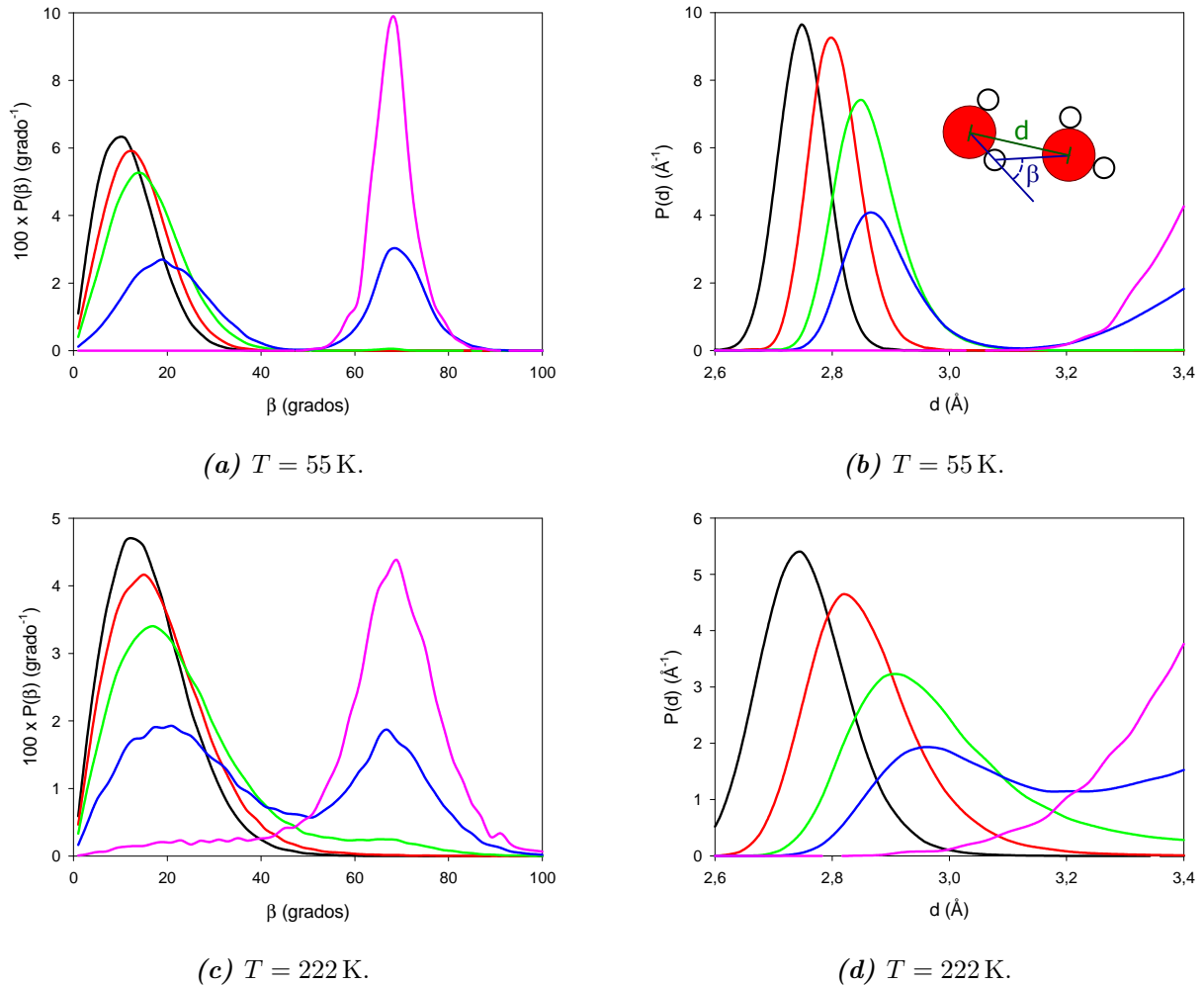


Figura 4.13: La densidad de probabilidad $P(\beta)$ de encontrar un ángulo β para un enlace puente hidrógeno (a, c), y la densidad de probabilidad $P(d)$ de encontrar una distancia d entre los oxígenos de un enlace de puente hidrógeno (b, d), para un agregado de $n = 80$. — Primer vecino. — Segundo vecino. — Tercer vecino. — Cuarto vecino. — Quinto vecino.

vecinos. Análogamente, la quinta curva de distribución indica que hay muy baja probabilidad de formar buenos enlace de puente de hidrógeno con los quintos vecinos. A mayores temperaturas, se ve un ensanchamiento de los picos de las distribuciones $P(\beta)$ y $P(d)$ (ver **Figura 4.13.c y d**). En resumen, las distribuciones sugieren que muchas de las moléculas de la superficie forman sólo tres enlaces de puente hidrógeno, y que su cuarto vecino se encuentra a mayores distancias, en el interior del agregado.

Finalmente, calculamos también la orientación de los enlaces oxígeno-hidrógeno (intramoleculares) respecto de la coordenada radial al centro de masa del agregado. Definimos el ángulo A como el menor ángulo entre el enlace oxígeno-hidrógeno y el vector que une el centro de masa del agregado con el oxígeno de la molécula (ver esquema en la **Figura 4.14.a**). Para el plano basal del hielo, definimos un ángulo A equivalente: el menor ángulo entre el enlace oxígeno-hidrógeno y el vector

normal al plano cristalino.

La **Figura 4.14** muestra la distribución de probabilidad $P(\cos A)$ para el agregado $(\text{H}_2\text{O})_{80}$, a dos temperaturas distintas, comparada con la distribución para la cara basal del hielo I_h [141]. Las distribuciones a baja temperatura (panel **(a)** de la figura) muestran la tendencia de las moléculas de la superficie (curva azul, $r > 7\text{\AA}$) a orientarse con ángulo similar al del hielo I_h . A temperaturas más altas (panel **(b)**), la estructura de picos es menos pronunciada, pero aun se refleja la tendencia a adoptar el ángulo del primer pico del hielo I_h . Este resultado coincide con la estructura que se ha observado, tanto experimentalmente como por simulaciones computacionales, para la interfase agua-aire [141].

En suma, el análisis de los distintos parámetros de orden sugieren que las moléculas más externas de la superficie (la “primera capa”) tienen un átomo de hidrógeno apuntando hacia el vacío (perpendicular a la superficie), y por ende forman sólo tres enlaces de puente hidrógeno con moléculas vecinas. El cuarto vecino está ubicado a una distancia mayor de la interfase, en el interior del agregado. Las moléculas en la “segunda capa”, en cambio, sí tienen cuatro vecinos lo suficientemente cerca como para formar cuatro enlaces de puente hidrógeno. Esto explica la distribución bimodal hallada para el cuarto vecino, pues estamos promediando moléculas de la primera y segunda capa. Si bien, por todo lo dicho, es tentador sugerir que las moléculas más externas del agregado presentan una estructura tipo hielo a bajas temperaturas, no tenemos ningún tipo de evidencia de un orden de largo alcance. Entendemos que se trata simplemente de un ordenamiento especial de las moléculas de la interfase debido a la ruptura de la simetría de la superficie.

4.3. Conclusiones parciales del capítulo

En este Capítulo, analizamos propiedades termodinámicas de nanoagregados de agua de entre 4 y 200 moléculas. Las curvas de C_v en función de la temperatura (junto con el análisis cualitativo de las estructuras) nos permitieron distinguir las transiciones de estructuras tipo “sólido” a estructuras tipo “líquido” de dichos agregados (con la única excepción de $n = 4$). Hallamos que, dependiendo del tamaño, algunas transiciones son más agudas que otras, y que la temperatura de dichas transiciones depende fuertemente del modelo de agua elegido. La dependencia de las T_f con el tamaño muestra una relación no monótona para los agregados más pequeños, debida a “números mágicos” de mayor o menor estabilidad de las estructuras óptimas de los mismos. Para los *clusters* de mayor tamaño, la dependencia con el tamaño (junto con los tipos de estructuras observadas) hacen pensar más en un proceso similar a una transición vítrea.

De forma general, hallamos que el momento dipolar aumenta significativamente a medida que el agregado funde, lo cual podría ser usado para distinguir entre fases tipo “sólido” y tipo “líquido”.

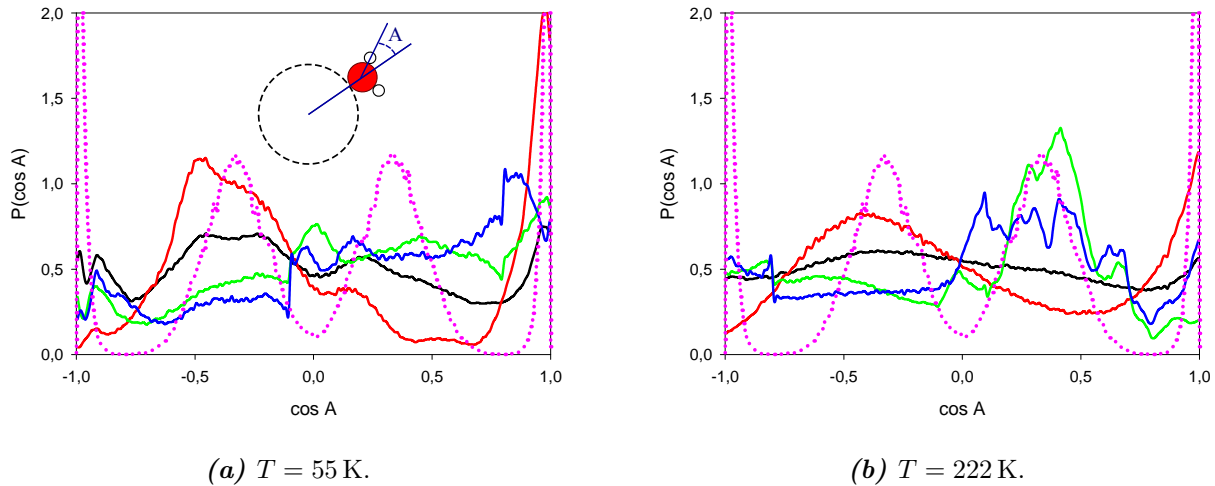


Figura 4.14: Distribución de los menores ángulos entre los vectores oxígeno-hidrógeno y oxígeno-centro de masa para: — todas las moléculas, — las moléculas más externas de la superficie (“primera capa”), — la “segunda capa”, y — las moléculas del núcleo, en el caso del agregado $(\text{H}_2\text{O})_{80}$. Se incluye, para comparar, los mismos resultados para la cara basal del hielo I_h (.....). En ese caso, los picos son racionalizados de la siguiente manera: las moléculas de la “primera capa” del hielo presentan ángulos de 0° y 110° , mientras que los de la “segunda capa” tienen ángulos preferenciales de 70° y 180° .

A temperaturas bajas, muchos de los agregados estudiados tienen estructuras altamente simétricas, por lo que los momentos dipolares moleculares se cancelan en alta medida, dando lugar a momentos dipolares totales muy bajos. A mayores temperaturas, las estructuras más móviles y menos simétricas hacen que el momento dipolar sea mayor. El efecto es más notable para los agregados más pequeños (donde es más clara una transición de estructuras más “cristalinas” a otras más desordenadas), mientras que en los más grandes, al haber cambios menos drásticos en la estructura, también es menos agudo el cambio en el momento dipolar.

También verificamos que el efecto de campos eléctricos moderados (como los que se usan en experimentos de ED) tienen un efecto despreciable sobre el comportamiento de la capacidad calorífica y el momento dipolar de los nanoagregados. Esto nos permite afirmar que en dichos experimentos se miden propiedades intrínsecas de los agregados, sin perturbaciones debidas a la técnica de medición.

El análisis de resultados experimentales de ED [14] a la luz de nuestros resultados nos permite sacar algunas conclusiones sobre las propiedades de los nanoagregados generados. La dependencia inferida del momento dipolar total de los agregados con el tamaño indica que se trata de agregados tipo “sólido” a bajas temperaturas, pero probablemente de menor cristalinidad que los obtenidos en nuestras simulaciones. Aunque se requiere cierta precaución para utilizar modelos como el de Langevin-Debye para analizar estos resultados, pues este modelo es de validez limitada si los

agregados no tienen movilidad suficiente (es decir, si no están en estado líquido o cuasi-líquido).

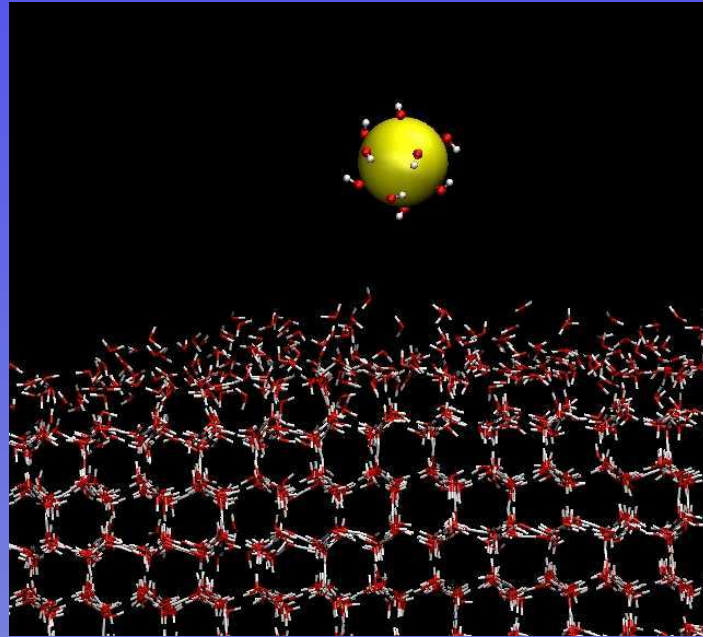
Al analizar la estructura de los agregados de mayor tamaño ($n \geq 40$), el índice de estructura local (LSI) nos permitió evidenciar una distribución bimodal a bajas temperaturas, vinculada con descripción del sistema como mezcla de dos estados (lo cual ya había sido sugerido estudiando la dinámica inherente de otros sistemas acuosos, como el agua líquida SPC/E). Y observamos que el estado de mayor tetraedricidad y menor densidad prevalece a menores temperaturas.

Adicionalmente, este índice indica que las moléculas de las capas más externas de los agregados están más estructuradas que las del centro del mismo. Esto explica el hecho de que los agregados más pequeños tengan mayor proporción de moléculas más estructuradas, ya que tienen una mayor fracción de moléculas superficiales.

Finalmente, analizando las distribuciones de ángulos y distancias de los primeros vecinos de las moléculas de la superficie, mostramos que la restricción de la interfase provoca que en promedio estas moléculas pierdan un vecino (tienen en promedio sólo tres enlaces de puente hidrógeno, mientras que su cuarto vecino más cercano se halla más lejos, al interior del agregado). El análisis de las orientaciones de las moléculas de la superficie indica que éstas adoptan una distribución angular local de los enlaces de puente hidrógeno similar a la hallada en la cara basal del hielo hexagonal (I_h), donde en promedio uno de los hidrógenos de cada molécula apunta hacia el exterior del agregado, sin formar parte de ningún enlace de puente hidrógeno.

5

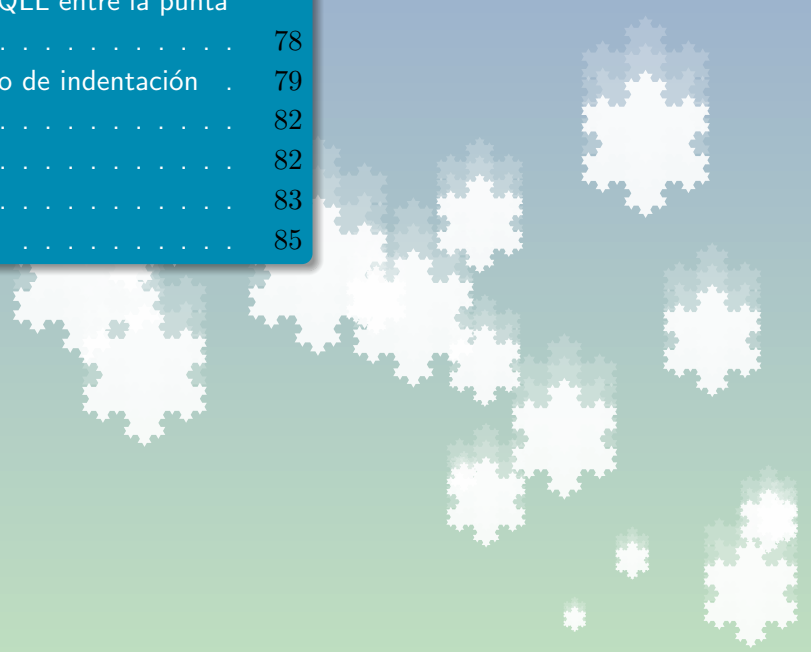
Interfase hielo-aire: simulaciones computacionales



Presentamos en este capítulo los resultados de simulaciones de Dinámica Molecular (*MD*) de la interfase hielo-vapor en contacto con tres puntas modelo de AFM, con el objetivo de entender los efectos de escala molecular que afectan la indentación del hielo con AFM. En una primera parte, estudiamos distintas caras del hielo hexagonal (basal y prismática principal) con dos puntas esféricas de distinto radio ($R_1 = 0,55$ nm y $R_2 = 1,80$ nm). En una segunda parte, estudiamos una punta con mayor detalle químico (de mayor hidrofiliidad), y comparamos con los resultados anteriores. Para todos los sistemas, analizamos las curvas de fuerza en función de la distancia, y para algunos casos el trabajo (energía libre) asociado al proceso de indentación. Estudiamos la presencia de una capa cuasi-líquida (QLL) entre la punta y el hielo, y la posible capilaridad presente. Y analizamos el tipo de información que aportan estas simulaciones para el análisis de curvas experimentales de AFM e IFM.

Contenido del Capítulo

5.1. Interfase hielo-vapor. Validación de las metodologías	73
5.2. Puntas esféricas repulsivas	75
5.2.1. Curvas de fuerza. Efecto del tamaño de la punta	75
5.2.2. Sobre la existencia de una QLL entre la punta y el hielo	78
5.2.3. Trabajo asociado al proceso de indentación .	79
5.3. Punta hidrofílica	82
5.3.1. Curvas de fuerza	82
5.3.2. QLL y capilaridad	83
5.4. Conclusiones parciales del capítulo	85



5.1. Interfase hielo-vapor. Validación de las metodologías

Todas las películas de hielo expuestas al vacío presentaron una QLL en equilibrio dinámico con la fase sólida, cuyo espesor depende de la cara cristalina expuesta. Para el plano basal del cristal, el espesor oscilaba entre una y dos monocapas a 270 K (promedio de 1,5 monocapas). Para el plano prismático principal, el espesor variaba entre una y tres monocapas (promedio de 2,3 monocapas). Esta anisotropía ha sido observada experimentalmente [46, 47]. En cambio, esto contradice los resultados de las simulaciones de Furukawa y Nada [65] con el modelo TIP4P, quienes hallaron que el espesor de la QLL es mayor en la cara basal para $260 \text{ K} < T < 270 \text{ K}$ (y se invierte por debajo de 260 K). Si bien Limmer y Chandler [64] han indicado que para sus simulaciones cerca de $T = T_f$ se requiere dejar equilibrar los sistemas hielo-QLL tiempos más largos de los que utilizamos nosotros, consideramos que el equilibrio o estado estacionario alcanzado es suficientemente duradero en el tiempo como para las simulaciones de indentación realizadas.

Como justificamos en la **sección 3.2.3**, teníamos argumentos (en base a las velocidades de las curvas de AFM experimentales) para creer que una simulación estática o cuasi-estática sería más adecuada que una simulación dinámica. Para validar la aproximación estática, realizamos una serie de simulaciones con una película líquida, sistema donde esperábamos que el efecto de la velocidad de la curva dinámica no iba a ser tan importante como en el sistema hielo-QLL. En la **Figura 5.1** representamos un ejemplo de los resultados obtenidos. Comparamos allí una simulación a distancias restringidas (método denominado *constraint* en GROMACS), con una simulación dinámica, $v = 1 \text{ nm/ns}$ (ajustando la distancia entre punta y muestra con un potencial armónico, método denominado *Umbrella* en GROMACS). Para las simulaciones a distancia fija, los puntos representan el promedio de la fuerza de empuje que realiza GROMACS para mantener la punta a dicha distancia fija, para cada una de las siete cajas de simulación utilizadas en este caso. Para la simulación dinámica, representamos la media móvil de la fuerza de empuje necesaria para mover la punta a la velocidad indicada. Se puede ver que (si descontamos las fluctuaciones en la fuerza medida) la coincidencia entre ambos métodos es muy buena. Estos resultados confirman que el método estático de simulación da buenos resultados, por lo que será el método elegido para sistemas más complicados (como los sistemas hielo-QLL), donde las altas velocidades de la simulación dinámica (comparada con las curvas experimentales) pueden inducir un sesgo en las fuerzas medidas.

Adicionalmente, realizamos una serie de simulaciones para comparar dos variantes de la metodología seleccionada. Por un lado, una simulación completamente estática (*constraint*), donde no se permite que la distancia entre la punta y la muestra varíe. Por otro lado, una simulación

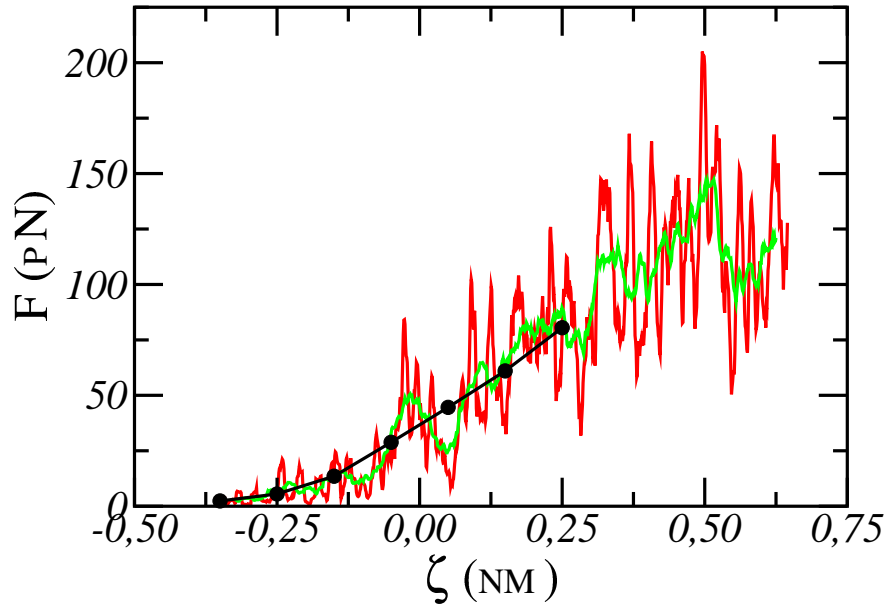


Figura 5.1: Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM (Punta 1, $R_1 = 0,55$ nm) en la dirección z , en función de la distancia de indentación (ζ), a 270 K, para una película de agua líquida (*Liquida-878*). Simulación estática con posición restringida: —●— promedio calculado a partir de la fuerza de empuje informada por GROMACS. Simulación dinámica con muestreo sesgado *Umbrella Sampling*, media móvil calculada a partir de la fuerza de empuje informada por GROMACS, con intervalos de promedio de — 10 ps (0,01 nm) y — 50 ps (0,05 nm).

cuasi-estática (muestreo sesgado *Umbrella Sampling*), donde se restringe dicha distancia con un potencial armónico. Esto permite que las distancias se modifiquen ligeramente durante las simulaciones. Los resultados de estas simulaciones se presentan en la **Figura 5.2**. Se puede ver que los dos métodos tienen una muy buena coincidencia. Siendo así, decidimos utilizar el método con *Umbrella Sampling*, por permitir un muestreo más eficiente. Finalmente, vale la pena destacar que los promedios calculados a partir de las fuerzas de empuje informadas por GROMACS tienen cierto error en los bordes de la zona muestreada. En este caso, se aprecia que para $\zeta > 0,4$ nm la curva correspondiente tiene un desviación por defecto de las otras tres curvas. Esto tiene que ver con un problema de muestreo del método *Umbrella Sampling* cerca de los bordes de la región muestreada. La solución que implementamos fue calcular directamente la fuerza entre la punta y las moléculas de agua a partir de las trayectorias guardadas, usando los mismos potenciales clásicos utilizados durante la simulación. Como se ve, de esta manera logramos una muy buena coincidencia entre el método *constraint* y *Umbrella Sampling* en un mayor ámbito de ζ .¹

¹Vale la pena mencionar que esta forma de calcular la fuerza tiene muy buena coincidencia también con otra forma alternativa de cálculo (sólo posible utilizando *Umbrella Sampling*): calcular el Potencial de Fuerza Media con el algoritmo WHAM [103, 104] y luego obtener la derivada de dicho potencial. Este último método presenta mayor nivel de error, por lo que los resultados presentados corresponden el descrito en el cuerpo.

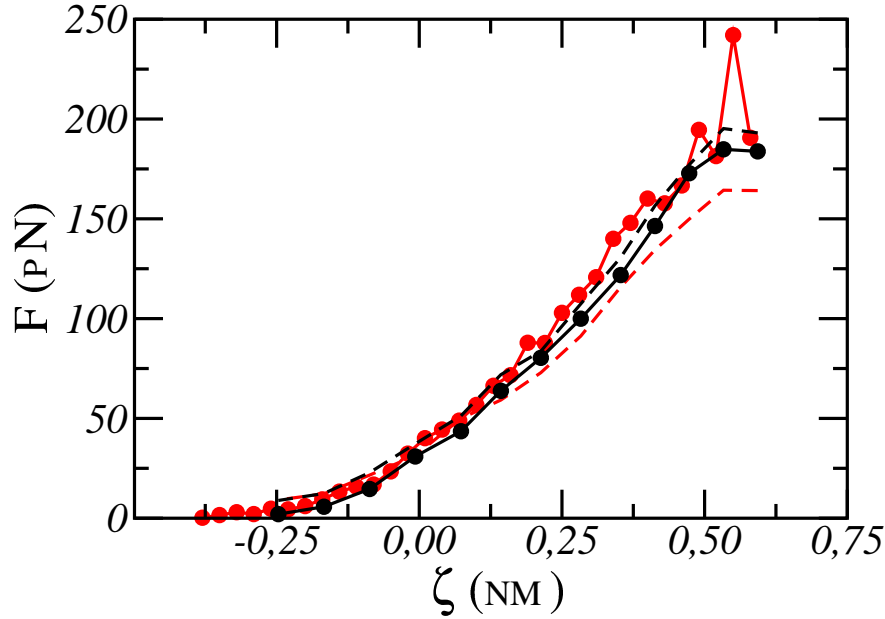


Figura 5.2: Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM (Punta 1, $R_1 = 0,55$ nm) en la dirección z , en función de la distancia de indentación (ζ), a 270 K, para una película de agua líquida (*Liquida-878*). Simulación estática con posición restringida (*constraint*): —●— promedio calculado a partir de la trayectoria y a partir de la fuerza de empuje informada por GROMACS. Simulación cuasi-estática con muestreo sesgado *Umbrella Sampling*: —●— promedio calculado a partir de la trayectoria y --- a partir de la fuerza de empuje informada por GROMACS.

En resumen, como se indica en la **sección 3.2.3**, el resto de las simulaciones de este capítulo fueron realizadas utilizando un método cuasi-estático, con un método de muestreo sesgado tipo *Umbrella Sampling*, y calculando las fuerzas entre la punta y la muestra a partir de las trayectorias guardadas, con un programa propio.

5.2. Puntas esféricas repulsivas

5.2.1. Curvas de fuerza. Efecto del tamaño de la punta

En la **Figura 5.3** presentamos las curvas de fuerza en función de la distancia para distintos sistemas. Las curvas azules corresponden a un sistema hielo-QLL de 3072 moléculas de agua (*Basal-3072*) y la Punta 1 (potencial netamente repulsivo, $R_1 = 0,55$ nm). La curva roja corresponde a una película de agua de un tamaño similar (*Liquida-3512*). Definimos la coordenada ζ de modo que los valores negativos representan distancia de la superficie del sistema hielo-QLL a la superficie de la punta, y los valores positivos la distancia de indentación. El panel izquierdo de la **Figura 5.5** permite tener una imagen visual de distintas distancias de indentación. Para $\zeta = 1,5$ nm, se puede ver que la película de hielo está derritiéndose, debido a efectos de tamaño finito de la caja

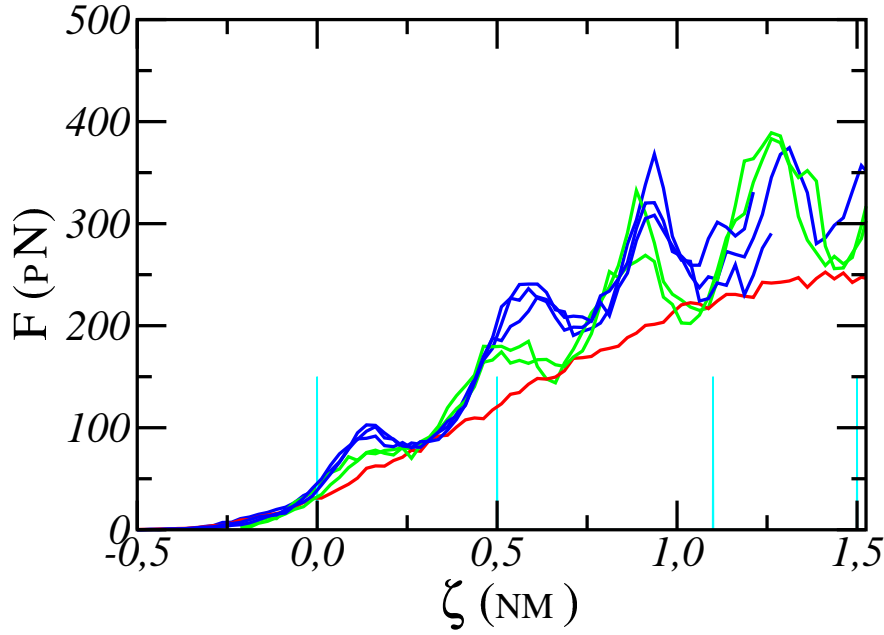


Figura 5.3: Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM (Punta 1, $R_1 = 0,55$ nm) en la dirección z , en función de la distancia de indentación (ζ), a 270 K. — Azul — Sistema hielo-QLL (*Basal-3072*), tres simulaciones independientes. — Verde — Sistema hielo-QLL (*Prismatic-6144*), dos simulaciones independientes. — Rojo — Película de agua líquida (*Liquidida-3512*). — Cian — Distancias ζ aproximadas tomadas para la **Figura 5.5**.

(sección 3.2).

Las curvas de fuerza para el plano basal tienen una clara estructura de picos. Es interesante notar que entre los picos la curva de hielo prácticamente se superpone con la del agua líquida. Esto sugiere que la estructura de picos está relacionada con una fusión capa por capa del hielo. Es decir: para ese ámbito de ζ , la punta interactúa con agua líquida en ambos casos. Más aún, la distancia entre picos (aproximadamente 0,44 nm, 0,34 nm y 0,39 nm) es similar al espesor aproximado de las monocapas de hielo en el sistema hielo-QLL (0,37 nm). Este comportamiento se repite en las tres simulaciones independientes que realizamos sobre la misma cara de la película de hielo. Para $\zeta > 1$ nm, las simulaciones aparentan diferir un poco más, pero puede deberse a un peor muestreo en esa zona². Esta fusión local capa por capa también puede seguirse mirando las estructuras del panel izquierdo de la **Figura 5.5**.

Las curvas verdes de la **Figura 5.3** corresponden a la indentación con la misma punta pero sobre el plano prismático principal del hielo (*Prismatic-6144*). Las curvas de fuerza también presentan picos, pero la posición, ancho y altura de los mismos es distinta a lo que observamos para el plano basal (líneas azules). De todos modos, sigue apreciándose una superposición de la curva de hielo y la de líquido entre los picos, lo que sugiere que también aquí la estructura de picos tiene que ver

²Por la distribución de cajas de simulación elegidas, el muestreo es mejor para $0,5 \text{ nm} > \zeta > -1,0 \text{ nm}$ y empeora fuera de esa región.

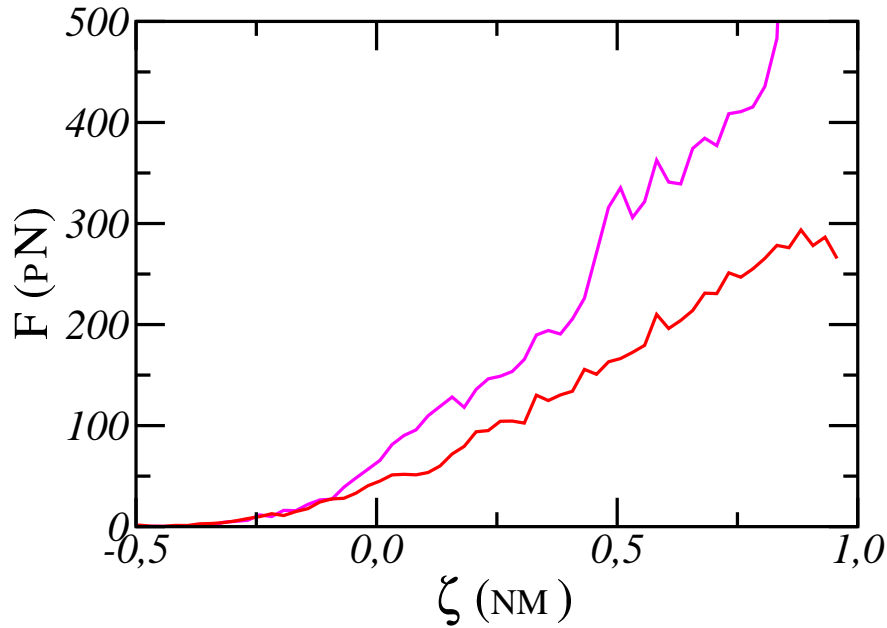


Figura 5.4: Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM (Punta 2, $R_2 = 1,80$ nm) en la dirección z , en función de la distancia de indentación (ζ), a 270 K. — Sistema hielo-QLL (*Basal-6912*). — Película de agua líquida (*Liquida-7902*).

con una fusión local capa por capa alrededor de la punta. De nuevo, se observa lo mismo en las dos simulaciones independientes que realizamos. El hecho de que los picos en este caso presenten un menor ancho y una menor altura indica que el trabajo requerido para dicha fusión es menor para el plano prismático. Más adelante (**sección 5.2.3**) mostraremos un estudio cuantitativo de esta observación.

Para estudiar el efecto del tamaño de la punta, realizamos una curva de fuerza con la Punta 2 (potencial netamente repulsivo, $R_2 = 1,80$ nm) y el sistema hielo-QLL *Basal-6912*. Análogamente a lo discutido antes para la Punta 1, comparamos dicha simulación con una curva de fuerza de la Punta 2 y una película de agua líquida (*Liquida-7902*). Los resultados se ven en la **Figura 5.4**. Claramente, la estructura de picos de la curva desapareció casi por completo. Esto no es difícil de entender: el radio de la Punta 1 ($R_1 = 0,55$ nm) tiene un tamaño compatible con el espesor promedio de las monocapas de hielo ($d \approx 0,37$ nm), pero esto ya no es así en el caso de la Punta 2. Esto indicaría que si queremos observar una fusión capa por capa experimentalmente, el tamaño de la punta debe tener un tamaño cercano al de las monocapas de hielo. Seguramente este comportamiento será similar en otros sólidos cristalinos. Creemos pues que este resultado servirá como guía para elegir tamaños de punta adecuados para estudiar experimentalmente la estructura cristalina de otros sólidos, y conocer el orden de magnitud de las fuerzas que deben ser distinguidas del ruido, para diferenciar los picos dentro de la tendencia general creciente de la curva de fuerza.

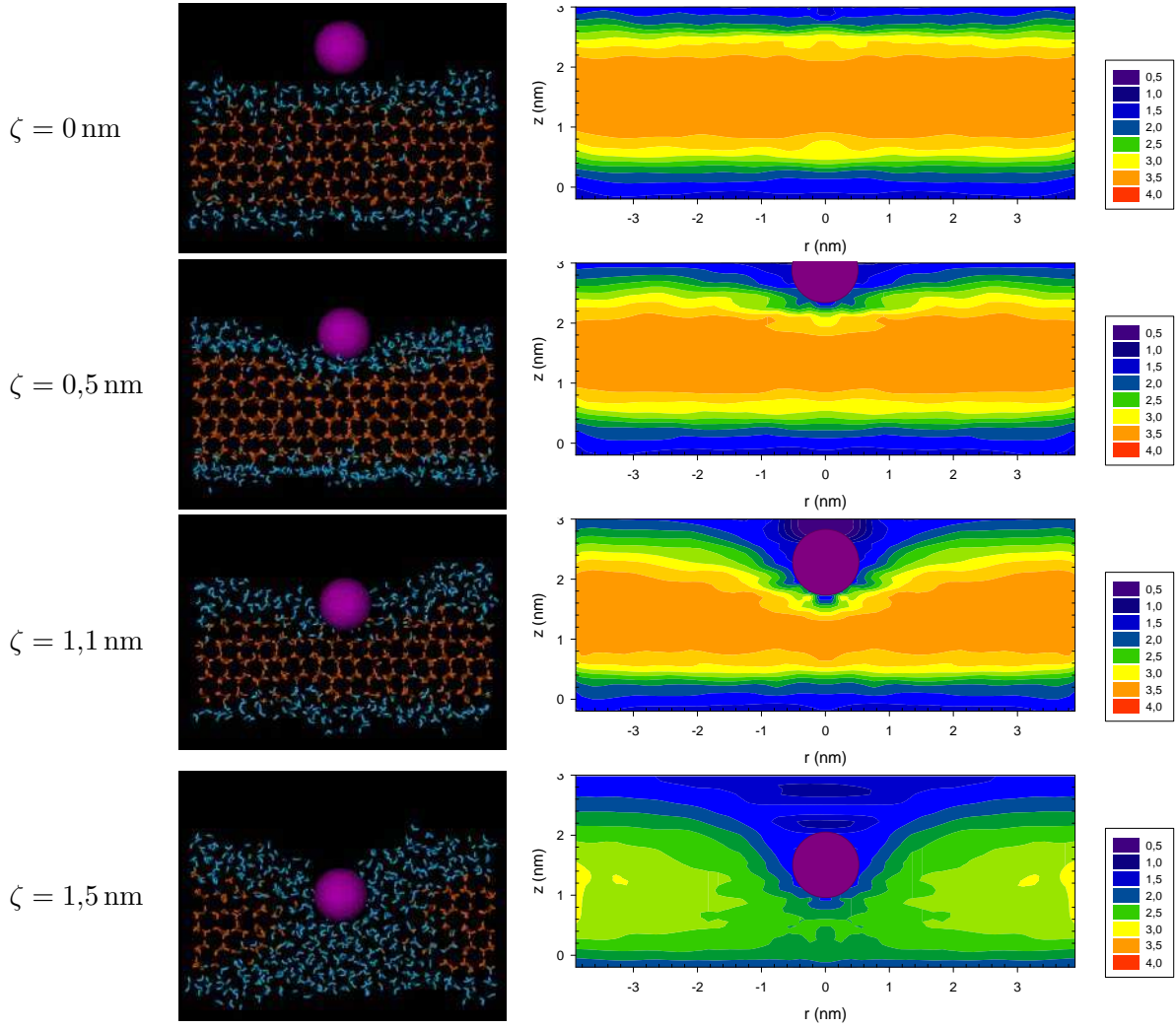


Figura 5.5: Panel izquierdo: Estructuras representativas del sistema hielo-QLL *Basal-3072* en contacto con la Punta 1 ($R_1 = 0,55$ nm), a 270 K, para distintas distancias de indentación. Las moléculas de agua en azul corresponden a $\langle N_{HB} \rangle < 2,9$. Panel derecho: distribución espacial del número promedio de puentes de hidrógeno de las moléculas de agua ($\langle N_{HB} \rangle$, escala de colores a la derecha) a distintas distancias de indentación, para el mismo sistema.

5.2.2. Sobre la existencia de una QLL entre la punta y el hielo

La observación de las trayectorias de las simulaciones (para las dos caras cristalinas y los dos tamaños de punta) indican que el hielo funde sólo localmente (alrededor de la punta) en todo el proceso de indentación. Para tener una visión cuantitativa del fenómeno, calculamos la distribución espacial del promedio del número de puentes de hidrógeno de las moléculas de agua, $\langle N_{HB} \rangle$, en función de la distancia de indentación ζ (panel derecho de la **Figura 5.5**). Si tomamos como criterio que las moléculas con $\langle N_{HB} \rangle > 2,9$ pertenecen a la fase sólida y que las que tienen un menor valor promedio forman parte de la QLL (ver **sección 3.2**), los gráficos muestran que siempre hay una capa líquida o cuasi-líquida en contacto con la punta.

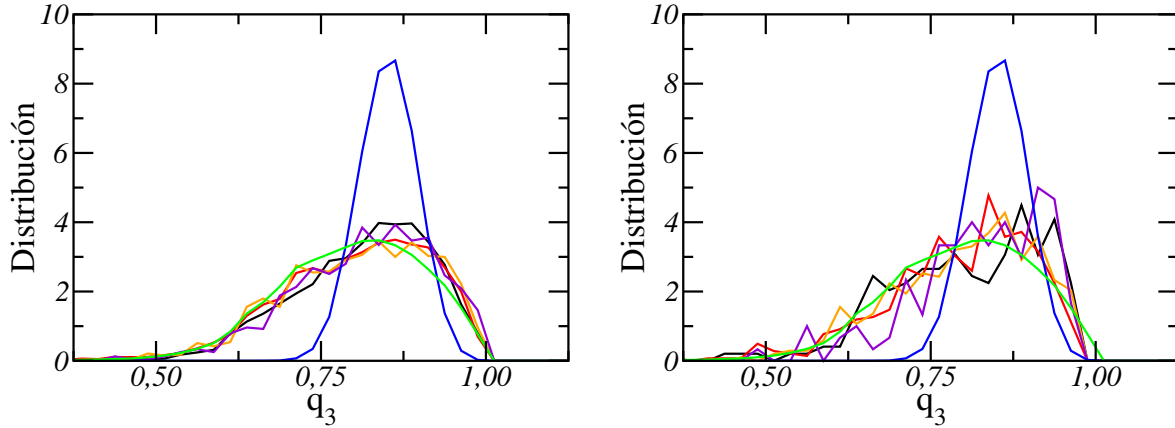


Figura 5.6: Distribuciones del parámetro de orden q_3 para distintos sistemas, a 270 K. — Hielo. — Agua líquida. Resto de las curvas: moléculas en contacto con la Punta 1 (panel de la izquierda) o Punta 2 (panel de la derecha), a distintas distancias de indentación ($0 \text{ nm} < \zeta < 0,8 \text{ nm}$), para el sistema *Basal-3072*.

Para confirmar la fusión local alrededor de la punta que sugiere la **Figura 5.5**, estudiamos la distribución de los valores del parámetro q_3 de las moléculas en contacto con la punta. Las distribuciones halladas son superponibles con la distribución correspondiente al agua líquida, como se ve en el panel izquierdo de la **Figura 5.6**. Esto indica que las moléculas en contacto con la punta están en un estado cuasi-líquido. Lo mismo se observa para la Punta 2 (panel derecho de la figura). Este resultado es una evidencia a favor de la hipótesis de Pittenger et al. [60] acerca de la existencia de una QLL entre la punta y el hielo para temperaturas por encima de 263 K. Pittenger et al. hallaron que para ese rango de temperaturas, su modelo hidrodinámico ajusta correctamente curvas experimentales de indentación de AFM, lo cual indicaría que las fuerzas medidas corresponden a la fuerza viscosa necesaria para expulsar la QLL de la cavidad generada por la indentación (ver **sección 3.3.3**). Butt et al. [58] utilizaron un modelo similar para analizar sus curvas de fuerza, y descartaron la presencia de una QLL entre la punta y el hielo, debido a que era necesario suponer una viscosidad “irracionalmente alta” para dicha QLL. Sin embargo, hay trabajos experimentales que indican que el confinamiento puede producir un aumento considerable de la viscosidad de algunos sistemas acuosos [142], por lo que nuestros resultados no entran en contradicción con los de Butt et al. [58]. Más adelante discutiremos nuestros propios resultados experimentales a la luz de esta evidencia (**sección 6.3**).

5.2.3. Trabajo asociado al proceso de indentación

En la **Figura 5.7** mostramos los Potenciales de Fuerza Media (*Potential of Mean Force*, PMF) calculados por integración directa de las curvas de fuerza ($\text{PMF}(\zeta) = -\int_{+\infty}^{\zeta} F_{\zeta'} d\zeta'$). Cada curva graficada corresponde a la diferencia entre el PMF para el sistema hielo-QLL y el PMF de la correspondiente película de agua. Nuevamente, se ve una clara diferencia entre las curvas correspondientes

a la Punta 1, donde se observan escalones en el potencial, asociados a los picos de la **Figura 5.3**, y la curva para la Punta 2, para la cual el potencial crece monótonicamente sin observarse ningún hito relevante.

El PMF corresponde al trabajo necesario para introducir la punta hasta una determinada distancia de indentación. La diferencia entre el PMF del sistema hielo-QLL y el PMF de la película de agua da cuenta de la energía libre de la fusión inducida por la presencia de la punta. La **Tabla 5.1** resume los resultados de trabajo o energía libre de cada pico. La primer columna, W , presenta los valores de los trabajos o energías libres de cada pico. Como se ve, son valores bien definidos (su margen de error permite observar diferencias significativas), pero se trata de una magnitud extensiva, por lo que es difícil realizar comparaciones entre distintos picos. La columna identificada como N da una estimación del número de moléculas que funden en un pico, calculada como la diferencia entre el número de moléculas en estado cuasi-líquido en la cara superior de la película (la que está en contacto con la punta) antes y después del pico. Para la mayoría de los casos, estos valores presentan una incerteza elevada (debido a diferencias importantes entre las distintas simulaciones realizadas). Esto puede deberse a que el efecto de la punta no puede ser distinguido completamente de las fluctuaciones naturales del espesor de la capa cuasi-líquida (ver **sección 5.1**).

Las columnas identificadas como W/N y W/A (donde A es el área de contacto calculada en las simulaciones) son dos acercamientos distintos para intentar normalizar el trabajo de cada pico. Sugerimos que W/N es una estimación de la energía libre molar de fusión para el proceso de indentación simulado. Para todos los picos, y para ambas caras cristalinas, los valores de W/N son pequeños, consistentes con un proceso cerca del equilibrio. La magnitud del error (debido principalmente al error en N) impide hacer un análisis cuantitativo de dichos valores.

Tabla 5.1: Resultados de trabajo (energía libre) de los picos de las curvas de fuerza, para los sistemas *Basal-3072* y *Prismática-6144*, Punta 1, 270 K.

	Pico	W J	N molec.	W/N J mol ⁻¹	W/A kJ mol ⁻¹ nm ⁻²
Basal	1°	$(7,3 \pm 1,6) \times 10^{-24}$	(61 a 91)	(51 a 68)	(3.9 a 5.8)
	2°	$(21,8 \pm 1,6) \times 10^{-24}$	(27 a 83)	(150 a 520)	(6.0 a 6.8)
	3°	$(21,8 \pm 2,3) \times 10^{-24}$	(38 a 140)	(100 a 310)	(4.3 a 5.3)
Prismática	1°	$(3,5 \pm 0,9) \times 10^{-24}$	(0 a 40)	(0 a 66)	(1.7 a 3.6)
	2°	$(10,7 \pm 1,4) \times 10^{-24}$	(61 a 104)	(54 a 118)	(3.3 a 4.8)
	3°	$(15,8 \pm 3,1) \times 10^{-24}$	(0 a 65)	(0 a 174)	(2.8 a 4.9)
	4°	$(28,6 \pm 3,7) \times 10^{-24}$	(38 a 84)	(177 a 507)	(4.1 a 5.9)

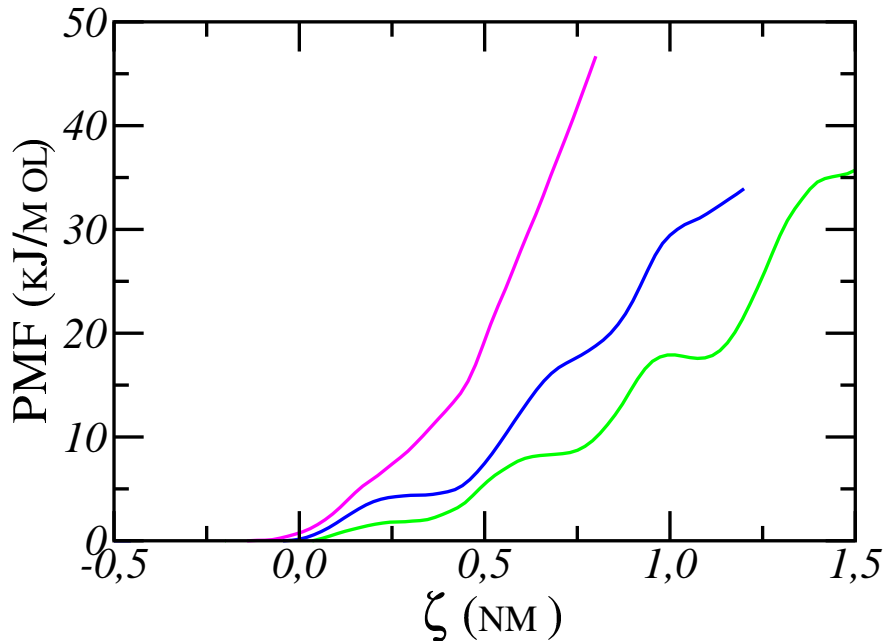


Figura 5.7: Resultados de Potencial de Fuerza Media (PMF). — Diferencia entre el PMF del sistema hielo-QLL *Basal-3072* (promedio de tres simulaciones independientes) y el PMF de la película de agua *Liquida-3512*, Punta 1 ($R_1 = 0,55$ nm). — Diferencia entre el PMF del sistema *Prismatica-6144* (promedio de dos simulaciones independientes) y el PMF de la película *Liquida-3512*, Punta 1. — Diferencia entre el PMF del sistema *Basal-6912* y el PMF de la película *Liquida-7902*, Punta 2 ($R_1 = 1,80$ nm).

Realizamos un cálculo analítico termodinámico sencillo de la energía libre del proceso de presurizar y fundir el hielo (a la presión de equilibrio, 132 bar a 1 K de sobreenfriamiento³) y luego llevar el líquido hasta la presión del final del pico (ver **sección 3.2.6**). Los resultados tienen el mismo orden de magnitud que los valores de W/N que discutimos: 26 a 35 J mol⁻¹ para el primer pico, y 130 a 270 J mol⁻¹ para el segundo pico. El grado de coincidencia entre las simulaciones y este cálculo termodinámico es razonablemente bueno, sobre todo considerando las limitaciones de las estimaciones de la presión (sin tener en cuenta el tensor de tensión local) y el enfoque macroscópico de este cálculo (cuando claramente las dimensiones del sistema no son las más adecuadas para esta aproximación). Esto sugiere que la fusión por presión puede ser el mecanismo dominante que induce la QLL presente entre la punta y el hielo durante la indentación.

Finalmente, estos resultados permiten ver que el trabajo asociado a cada pico es mayor en el plano basal, comparado con el plano prismático principal. Esto es consistente con la evidencia experimental [46, 47, 143] y los cálculos estructurales sencillos [46, 49] que afirman que la energía

³La presión aproximada calculada a partir de las curvas de fuerza y el área de contacto de las simulaciones llega siempre a valores superiores a la presión de equilibrio de fusión en los máximos de los picos, y luego baja en la región entre picos. Para el primer pico, la presión máxima está entre 800 y 900 bar, y la mínima presión después del pico está entre 1 y 6 bar. Para el segundo pico, la presión máxima está entre 400 y 550 bar, y la mínima tras el pico entre 67 y 174 bar.

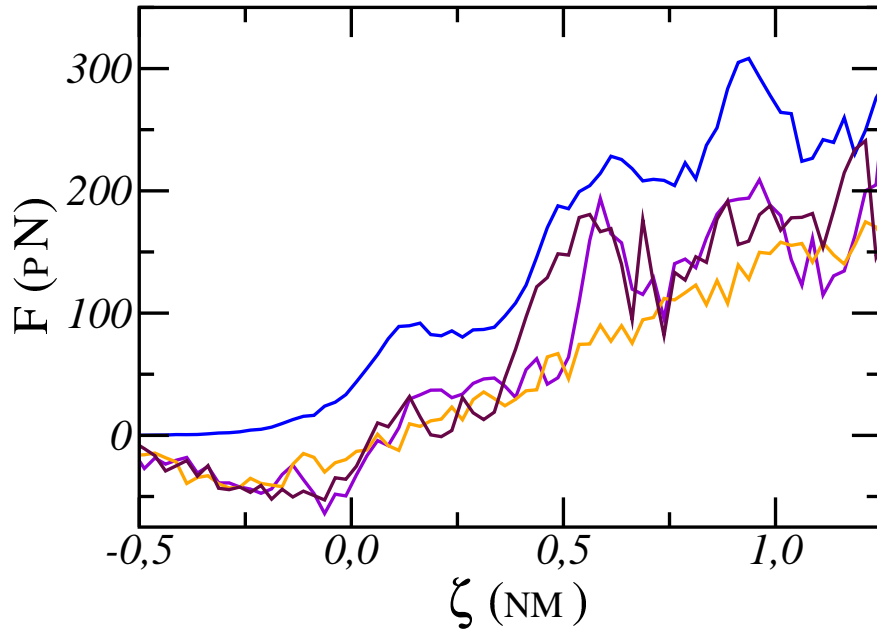


Figura 5.8: Promedio de la fuerza sobre la punta de AFM en la dirección z , en función de la distancia de indentación (ζ), a 270 K. — y — Bloque hielo-QLL (*Basal-3072*), Punta 3 (hidrofílica, $R_3 = 0,50$ nm), dos simulaciones independientes. — Película de agua líquida (*Liquidida-3512*), Punta 3. — Bloque hielo-QLL (*Basal-3072*), Punta 1 ($R_1 = 0,55$ nm).

libre superficial del plano prismático principal es mayor que la del plano basal. Estas diferencias también están relacionadas con los distintos mecanismos de crecimiento observados para ambos planos [74].

5.3. Punta hidrofílica

5.3.1. Curvas de fuerza

Con la intención de estudiar el efecto la funcionalización de la punta en los efectos estudiados, realizamos simulaciones con la Punta 3, de radio similar a la Punta 1, pero con grupos hidroxilo (con cargas puntuales positivas y negativas) en su superficie. Se trata por lo tanto de un modelo de una punta más hidrofílica que las anteriores. En la **Figura 5.8** podemos ver las curvas de fuerza obtenidas sobre hielo (*Basal-3072*) para dos simulaciones independientes, contrastadas con una simulación con la misma punta contra una película líquida (*Liquidida-3512*). Incluimos también, para comparar, una curva medida con la Punta 1 en el mismo sistema hielo-QLL (una de las incluidas en la **Figura 5.3**).

Una primera diferencia clara entre las curvas obtenidas con la Punta 3 y las obtenidas con la Punta 1 es que las curvas de las dos simulaciones independientes graficadas para la Punta 3 no se superponen tan bien como las obtenidas con la Punta 1. Inclusive en la simulación con la película

de agua líquida se nota un mayor nivel de ruido (siendo que para ambas puntas utilizamos la misma cantidad de cajas de simulación). Esto podría deberse a que la Punta 3 no es tan simétrica como la Punta 1 (pues los grupos hidroxilos dispuestos en la superficie no tienen una distribución perfectamente esférica), e incluso pueden presentar interacciones direccionadas (tipo enlace de puente hidrógeno) con las moléculas de agua del sistema hielo-QLL. Por lo tanto, dos posiciones ligeramente distintas de la Punta 3 sobre la superficie del hielo pueden generar interacciones específicas distintas, y producir curvas de fuerza con mayor variabilidad. Por ende, si queremos obtener resultados cuantitativos, debemos promediar más curvas de fuerza, obtenidas en distintas posiciones sobre la cara cristalina expuesta.

En segundo lugar, y a pesar de la mayor variabilidad mencionada, podemos afirmar que ambas curvas presentan también una estructura de picos, con posiciones y anchos similares a las obtenidas con la Punta 1. Esto indica que la funcionalización realizada no impide la ya discutida posibilidad de producir una fusión local capa por capa. Todas las curvas se encuentran por debajo de las obtenidas con la Punta 1, evidenciando la interacción atractiva lograda al agregar los grupos hidroxilos, ligeramente cargados. Inclusive, la fuerza neta observada para $-0,5 \text{ nm} < \zeta < 0,1 \text{ nm}$ resulta negativa, es decir, una fuerza neta atractiva entre la punta y el sistema hielo-QLL. Esto podría hablar de una capilaridad (o capilaridad frustrada [54]) entre la punta y la muestra, hipótesis que discutiremos en base a otros estudios en la siguiente sección.

5.3.2. QLL y capilaridad

En la **Figura 5.9** presentamos las distribuciones espaciales del promedio del número de enlaces de puente hidrógeno de las moléculas de agua del sistema hielo-QLL, $\langle N_{HB} \rangle$. Por un lado, en el panel derecho (mismas distancias de indentación que las primeras tres de la **Figura 5.5**), verificamos de nuevo la presencia de una capa cuasi-líquida en contacto con la punta, para todas las distancias de indentación. Esto también vuelve a ser verificable observando las distribuciones del parámetro de orden q_3 de las moléculas en contacto con la punta, que de nuevo son superponibles con la del agua líquida (**Figura 5.10**).

Pero por otro lado, el panel izquierdo muestra algo novedoso: podemos observar que la capa cuasi-líquida se ve deformada para $\zeta > -0,5 \text{ nm}$, apreciándose un indicio más directo de capilaridad ente la punta y la QLL. Inclusive puede verse, para $\zeta = 0 \text{ nm}$ (y muy sutilmente en $\zeta = -0,3 \text{ nm}$) que la película de hielo por debajo de la QLL también se ve afectada, para separaciones punta-muestra mucho mayores que en el caso de la Punta 1. Estos resultados son un avance en dirección a entender el rol de la funcionalización (atomística) de las puntas de AFM sobre la dependencia de las fuerzas capilares con la humedad y la hidrofiliidad de las puntas (por sobre los resultados de

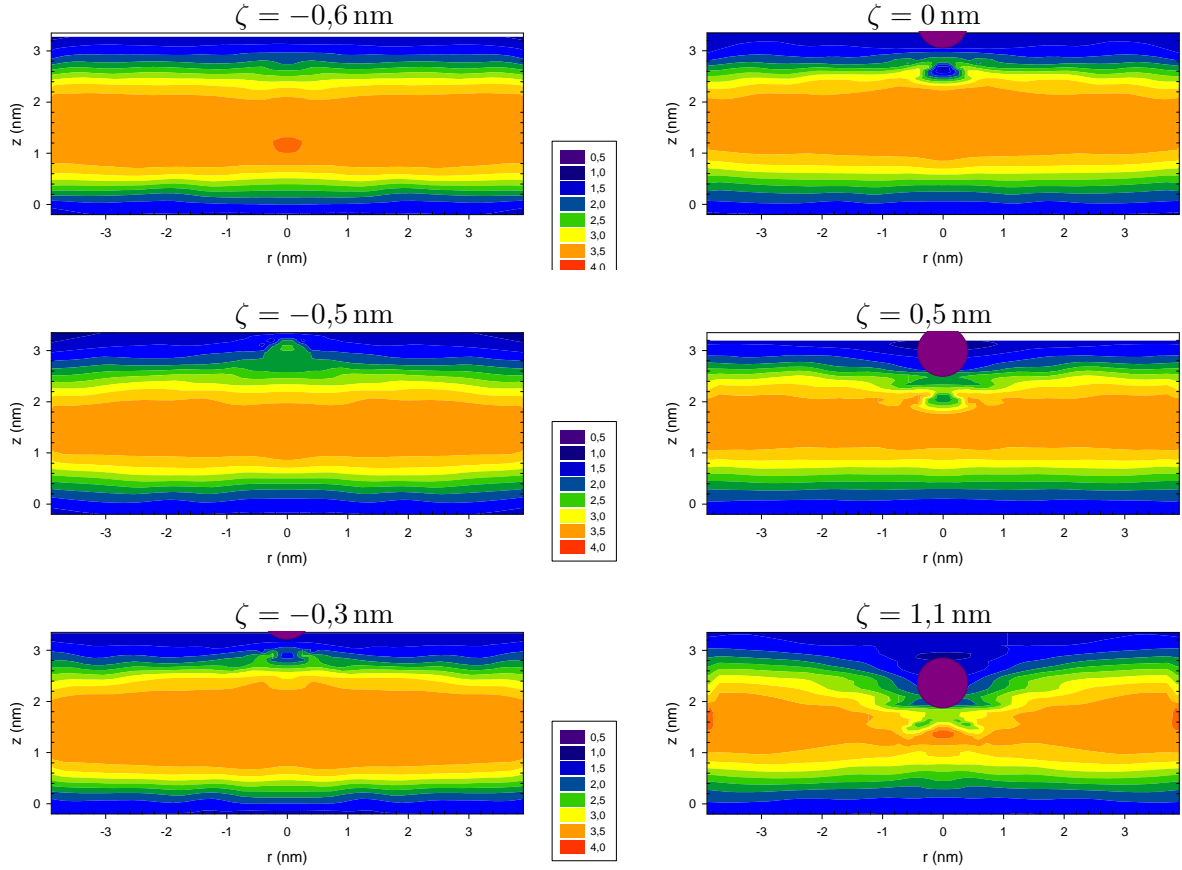


Figura 5.9: Distribución espacial del número promedio de puentes de hidrógeno de las moléculas de agua ($\langle N_{HB} \rangle$, escala de colores en el centro) para el sistema hielo-QLL *Basal-3072* en contacto con la Punta 3 (hidrofílica, $R_3 = 0,50$ nm), a 270 K, para distintas distancias de indentación.

Jang et al. [144], con modelos más sencillos de la punta y del agua).

Estas observaciones tienen dos implicancias directas sobre la interpretación de curvas experimentales de AFM. Por un lado, podemos ver que la funcionalización de la punta incide sobre la distancia a la cual aparecen las fuerzas atractivas entre la punta y la muestra, y por lo tanto sobre la distancia a la cual sucede el *jump-in*. Es decir, en contra de lo que proponen Döppenschmidt et al. [57], el *jump-in* puede suceder antes de que la punta toque la capa cuasi-líquida (nuestros resultados incluso indican que luego de tocarla las fuerzas cambian de signo). En segundo lugar, los resultados muestran que la presencia de la punta altera la película de hielo por debajo de la punta aun a fuerza cero. Por lo tanto, no resulta fácil (sin previo conocimiento de las interacciones presentes entre la punta y la muestra) derivar el espesor de la QLL en equilibrio en la interfase hielo-aire de la medida de la distancia de *jump-in* o de la forma de la curva de fuerza en función de la distancia en experimentos sin *jump-in* [54].

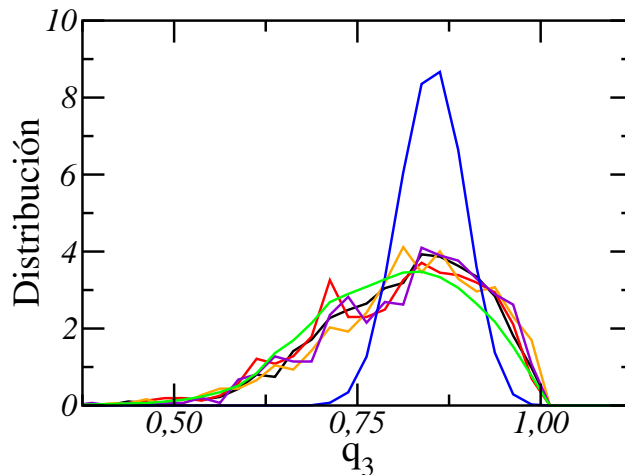


Figura 5.10: Distribuciones del parámetro de orden q_3 para distintos sistemas, a 270 K. — Hielo. — Agua líquida. Resto de las curvas: moléculas en contacto con la Punta 3 a distintas distancias de indentación ($0 \text{ nm} < \zeta < 0,8 \text{ nm}$), para el sistema *Basal-3072*.

5.4. Conclusiones parciales del capítulo

Hemos simulado por Dinámica Molecular (por primera vez, según nuestro conocimiento) la nanoindentación del hielo con varios modelos de puntas de AFM. A diferencia de la mayor parte de la bibliografía de simulación de nanoindentación (sobre otros materiales), usamos un método cuasi-estático para realizar las curvas de fuerza, dado que las velocidades experimentales son órdenes de magnitud más lentas que las accesibles computacionalmente hoy en día.

Probamos por un lado dos puntas de potencial netamente repulsivo de distinto radio. Hallamos en ambos casos (y para las dos caras cristalinas exploradas) que la punta induce una fusión local cerca de la punta. Confirmamos la presencia de una QLL en contacto con la punta durante el proceso de indentación, usando diferentes parámetros de orden. Esto apoya la hipótesis de Pittenger et al. [60] en su análisis de curvas experimentales de AFM.

Para la punta más pequeña, $R_1 = 0,55 \text{ nm}$, hallamos picos en la curva de fuerza, que pudimos asociar con una fusión capa por capa del hielo. Pudimos determinar el trabajo (energía libre) asociado a cada pico. El valor (normalizado por cantidad de moléculas fundidas) coincide en orden de magnitud con la energía libre de fusión inducida por presión calculada analíticamente, lo que indica que este puede ser el mecanismo predominante. La punta más grande, $R_2 = 1,80 \text{ nm}$, no permite distinguir esta estructura en la curva de fuerza, pues su tamaño ya no resulta compatible con el espesor de las monocapas de hielo ($d \approx 0,37 \text{ nm}$). Estos resultados indican una metodología para guiar la elección de los tamaños de punta adecuados para lograr una fusión capa por capa en sólidos cristalinos, así como los ordenes de magnitud de fuerzas que deben ser distinguidos del ruido experimental.

Por otro lado, realizamos curvas de fuerza con una punta de radio pequeño ($R_1 = 0,55$ nm) funcionalizada con grupos hidroxilo. Además de observarse los mismos fenómenos que con la punta repulsiva de radio similar (fusión local, presencia de QLL entre punta y hielo, picos en las curvas de fuerza), pudimos observar un fenómeno de capilaridad (o capilaridad frustrada). Se observan fuerzas atractivas a distancias mayores que el espesor de la QLL, y a la vez que la punta perturba la película de hielo por debajo a distancias mayores que lo que lo hacia la punta repulsiva. Esto implica que la interpretación de curvas experimentales de AFM [57, 60] e IFM [54] para hallar el espesor de la QLL de la interfase hielo-vapor requiere conocer las fuerzas actuantes entre la punta y la muestra, para poder discriminar los efectos de las fuerzas a la distancia y la indentación a fuerza cero del hielo que se encuentra por debajo de la QLL.

Así, nuestras simulaciones aportan una visión molecular para la resolución de la controversia en la interpretación de curvas experimentales de AFM e IFM [54, 56, 57, 60].

6

Interfase hielo-aire: Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)



Presentamos aquí los resultados de las mediciones de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) sobre la interfase hielo-aire.

En una primera parte, discutimos las primeras medidas de AFM, realizadas en la Cámara Ambiental (CA), con puntas de silicio o nitruro de silicio. Analizamos la forma de las curvas de fuerza, y en particular las distancias de salto (*jump-in*) halladas y su posible vinculación con el espesor de la QLL, en comparación con la bibliografía. En una segunda parte, presentamos las medidas realizadas en la Mini-Cámara Ambiental (mCA), con puntas de silicio, nitruro de silicio (con y sin recubrimiento de platino), y una punta modificada con un organosilano.

Analizamos las nuevas formas observadas en las curvas de fuerza y sus posibles implicancias. Interpretamos la forma de la región de contacto de las curvas con un modelo hidrodinámico y evaluamos su validez para nuestros datos, contrastando con la bibliografía.

Contenido del Capítulo

6.1. Cámara Ambiental (CA)	89
6.2. Mini-Cámara Ambiental (mCA)	93
6.3. ¿Hay una QLL entre la punta y el hielo?	101
6.4. Conclusiones parciales del capítulo	103

6.1. Cámara Ambiental (CA)

Las primeras mediciones sobre hielo las realizamos con la Cámara Ambiental (CA) descrita en la **sección 3.3.4** (**Figuras 3.9 y 3.10**), usando puntas de silicio (SNL).

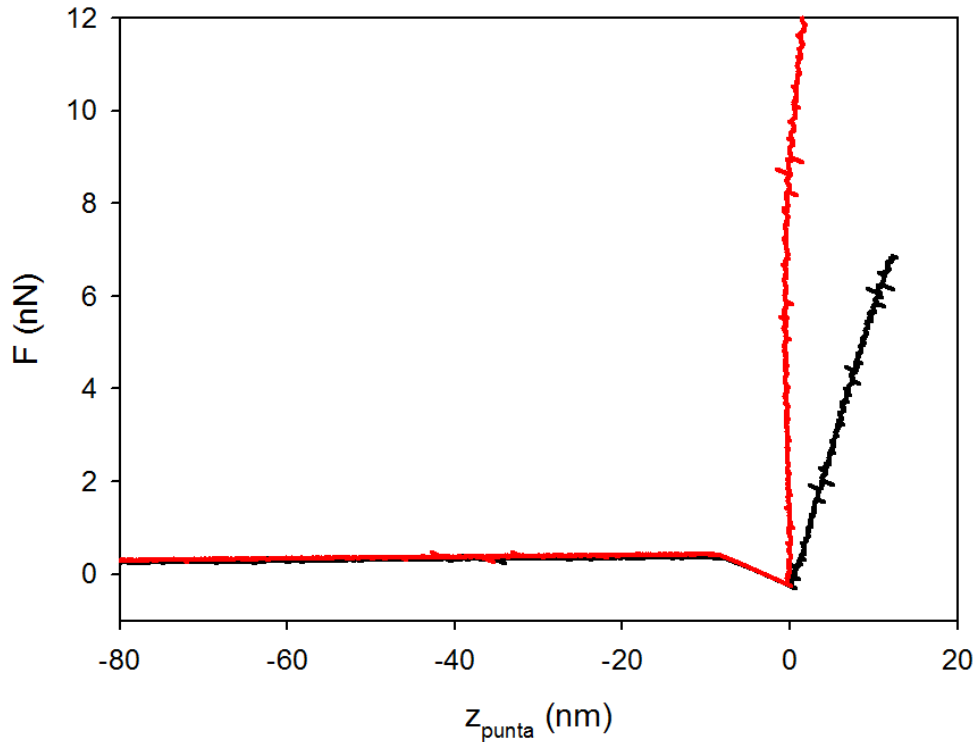


Figura 6.1: Curvas de fuerza a $-3,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ con punta de silicio (SNL), medidas en la Cámara Ambiental (CA).
 — Curva sobre hielo. — Curva sobre mica.

Las curvas de fuerza obtenidas son similares a las descritas en la bibliografía [56–58, 60]. En la **Figura 6.1** podemos ver un resultado típico para una curva de fuerza sobre hielo obtenida a $-3,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una punta de silicio, comparada con una curva medida en iguales condiciones sobre mica limpia. Podemos ver que la forma de las curvas es muy similar. En particular, observamos la presencia de un salto justo antes del contacto (*jump-in*), que algunos trabajos se asocia a la presencia de una capa cuasi-líquida. Doppendshmidt et al. [57] y Petrenko [56] asocian la distancia de *jump-in* al espesor de dicha QLL. Esto implica realizar varias suposiciones. Primero, que la fuerza atractiva producto de la capilaridad (o capilaridad frustrada [54]) de la QLL aparece en el momento en que la punta toca la superficie de dicha capa. Esto es un punto en debate aún [57,60], pues puede haber fuerzas actuantes a la distancia, condensación capilar, o deformación de la QLL al acercarse la punta. Nuestros propios resultados de simulaciones computacionales (**sección 5.3**) indican que las fuerzas atractivas aparecen como consecuencia de fuerzas a distancia y de una deformación

(por capilaridad) de la capa. Doppendshmidt et al. [57] realizan una corrección estimativa por este efecto. Mate et al. [145] indican que si la punta se encuentra cubierta de un *film* de líquido antes del contacto, se puede llegar a sobreestimar el espesor de capas delgadas de líquidos en 7 nm (para una capa de unos 22 nm). En segundo lugar, debemos suponer que la punta termina su salto justo al tocar la superficie del hielo. Sin embargo, como discutiremos más adelante en esta sección y teniendo en cuenta los resultados de nuestras simulaciones (**Capítulo 5**), podría suceder que la punta indente las primeras capas del hielo antes de detenerse, lo que también lleva a sobreestimar el espesor de la QLL.

Por otro lado, se observa que la pendiente de la zona de contacto de la curva es menor a la pendiente medida sobre mica limpia. Esto indica que el hielo se comporta como un sustrato más blando que la mica. Es decir, durante la curva de acercamiento se produce una *indentación* de la muestra, como mostramos en la **sección 3.3.2**. Este comportamiento lo observamos en todas las curvas medidas, aunque en algunos casos las pendientes en hielo fueron sólo ligeramente menores¹. En los resultados resumidos en la **Tabla 6.1** se indican las distancias de salto (*jump-in*), las fuerzas de adhesión, y las pendientes de indentación promedio en los primeros 50 nm de contacto. Se ordenan los resultados en series en función de la temperatura y la punta utilizada, y dentro de cada serie, cada renglón representa una posición distinta sobre la muestra, separadas entre 5 y 50 μm una de otra. Se informa para cada punto el promedio y la desviación estándar de las magnitudes estudiadas, calculados sobre 10 a 20 curvas de fuerza. Las curvas tomadas en el mismo punto del hielo presentan alta reproducibilidad (al igual que informan otros trabajos [56,58,60]), lo que indica que luego de la indentación el espacio ocupado por la punta se vuelve a llenar con hielo rápidamente (posiblemente por condensación capilar del vapor [60] o flujo de la QLL). Petrenko [56] indica que a temperaturas cercanas a T_f la superficie del hielo se reconstruye muy rápidamente luego de curvas de fuerza o imágenes de topografía de AFM.

Los valores de los saltos (*jump-in*) de la **Tabla 6.1** se representan en la **Figura 6.2**, en función de la distancia al punto de fusión normal, $T_f - T$. Los distintos colores representan las series de mediciones realizadas con una misma punta y a la misma temperatura. Las barras de error representadas son el doble de la desviación estándar, por lo que el intervalo contiene aproximadamente el 95 % de las medidas.

Como puede verse, se observa una dependencia muy débil de este parámetro con la temperatura (que se hace aún más débil si se descartara como valor anómalo el punto de mayor distancia de

¹Para los casos de $-9,5^\circ\text{C}$, $-5,0^\circ\text{C}$ y $-1,0^\circ\text{C}$ obtuvimos pendientes muy parecidas a las pendientes en mica, por lo que las pendientes de indentación informadas en la **Tabla 6.1** tienen más error que en los otros casos (ver **sección 3.3.3**). Es posible que esto se deba a que la sensibilidad de deflexión se haya modificado durante la medición, por pequeños cambios en la alineación del láser sobre el *cantilever*.

Tabla 6.1: Resumen de resultados de curvas de fuerza de AFM sobre hielo, con punta de silicio, usando la Cámara Ambiental (CA). Se indican la distancia de *jump-in*, la fuerza de adhesión y la pendiente de indentación promedio en los primeros 50 nm.

T °C	$d_{jump-in}$ nm	σ	F_{adh} nN	σ	Pend _{indent} nN/nm	K N/m
-9,5	7,1	0,4	8,1	0,4	1,9	0,087
	6,1	0,8	8,2	0,1	3,4	
-5,0	6,2	0,3	1,02	0,04	7,7	0,12
	5,7	0,4	1,4	0,2	4,6	
-3,5	6,0	0,4	1,2	0,2	5,7	0,079
	4,9	0,3	2,0	0,1	0,69	
-2,0	8,8	0,9	4,8	0,4	0,95	0,057
	8,0	0,7	5,5	0,5	0,65	
-1,0	37	3	38,0	0,6	0,096	0,079
	5,5	0,4	36,5	0,6	0,081	
	14,3	0,3	37,4	0,1	0,087	
-1,0	8,7	1,3	2,1	0,2	1,5	0,079
	5,5	0,2	2,7	0,2	2,4	

jump-in de $T_f - T = 2,0$ K), y con una gran dispersión. Distintos factores pueden provocar la dispersión observada. Por un lado, podría ser que en algunas de las zonas de la superficie donde tomamos las curvas de fuerza no hubiera hielo, y por ende el salto observado correspondiese a la adsorción de agua líquida sobre el soporte de mica. Otro posible problema podría ser que en algunas de las mediciones el láser se hubiera desalineado, invalidando la previa calibración de la sensibilidad de la deflexión. También podría deberse a gradientes de temperatura, ya que, como mencionamos previamente, este procedimiento no permite controlar adecuadamente la temperatura del aire que rodea a la muestra.

La **Figura 6.3** muestra los mismos resultados en el contexto de la bibliografía (incluimos solamente los resultados de técnicas similares a la utilizada en este trabajo, AFM [32, 55–57, 60] o IFM [54]). Como ya se mencionó en la **sección 1.2.1**, los datos de la bibliografía difieren bastante entre sí, pero en una primera aproximación se puede decir que los resultados de este trabajo comparten el orden de magnitud con los otros informados, estando en general entre los valores más bajos a cada temperatura. Los resultados de distancias de salto informados por Pittenger et al. [60] tienen un comportamiento similar a los nuestros: los autores sostienen que esta débil dependencia con la temperatura indica que en realidad d_{salto} no se puede asignar al espesor de la QLL (pues, según otros resultados experimentales, debería depender más de la temperatura). Sugieren que los valores de distancias de *jump-in* observados por Döppenschmidt et al. [57] (que sí dependen más de la temperatura para $T_f - T < 10$ K) indican que seguramente durante el salto la

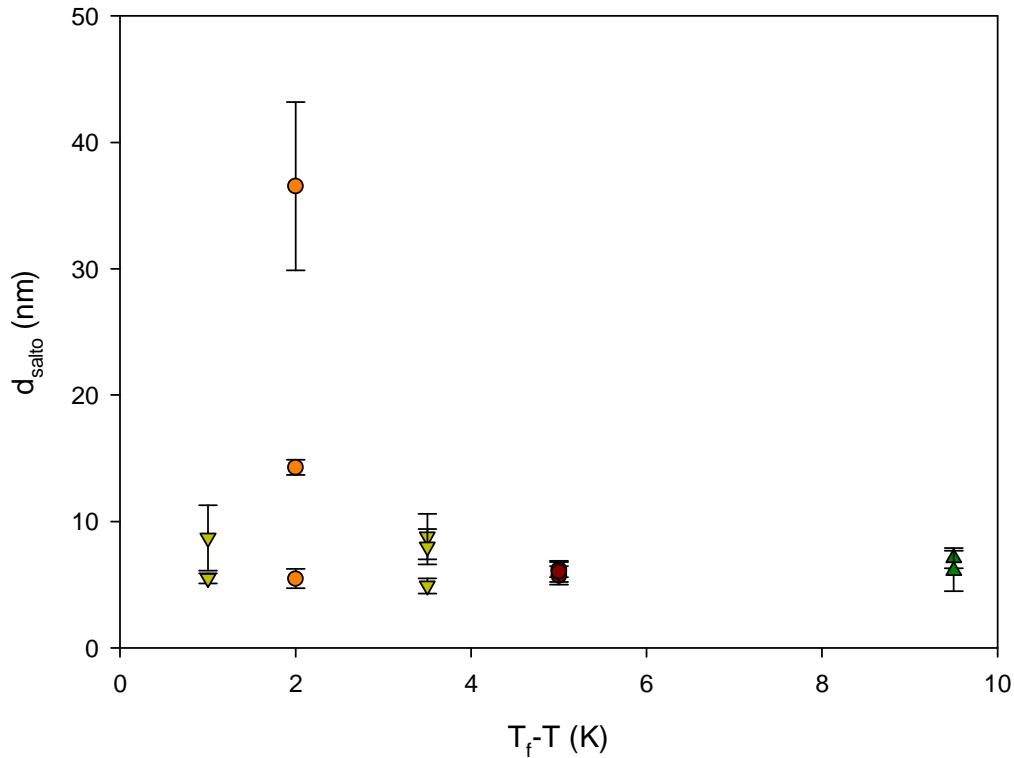


Figura 6.2: Valores de distancias de salto (*jump-in*) en las curva de fuerza de *AFM*, obtenidos para muestras de hielo a distintas temperaturas, usando la Cámara Ambiental (CA), con punta de silicio.

punta no sólo atraviesa la QLL sino que además penetra el hielo. Fundamentan esta interpretación basados en la fuerte dependencia con la temperatura de las distancias de indentación sobre hielo que observan ellos. Además, las constantes de fuerza de las puntas utilizadas por Döppenschmidt et al. son relativamente bajas (0,12 N/m, similares a las de nuestras puntas). Esto último implica que la influencia de las fuerzas de atracción entre la punta y el hielo tienen un mayor efecto (se produce una mayor indentación antes de que la fuerza de restitución del *cantilever* llegue a ser suficientemente grande para frenar la punta). Por lo tanto Pittenger et al. [60] consideran que los valores informados por Döppenschmidt et al. no corresponden a espesores de QLL. El mismo razonamiento podría aplicarse a los resultados de Petrenko [56] (que informa valores solamente a una temperatura, también con bastante dispersión), aunque usa puntas de mayores constantes de fuerza (2,5 N/m). Nuestros resultados de simulación (**Capítulo 5**), si bien no necesariamente representan adecuadamente las propiedades químicas de las puntas de *AFM* experimentales, también sugieren que las fuerzas necesarias para indentar las primeras capas de hielo son bajas comparadas con las posibles fuerzas capilares presentes, cuya magnitud ronda los 30 nN, según Butt et al. [58].

Vale mencionar además que puede haber otras fuentes de incerteza en los resultados mencionados, ya que los autores realizan la calibración de la *sensibilidad de deflexión* utilizando la parte

lineal de las curvas de alejamiento sobre hielo a bajas temperaturas [57, 58, 60]. Este método puede subestimar dicha sensibilidad de deflexión [77], sobreestimando por tanto los valores de distancias de salto (*jump-in*) y las fuerzas de adhesión y de indentación (ver **sección 3.3.2**).

Los resultados de Salmeron et al. [32, 55] también comparten el orden de magnitud con los nuestros, pero extrañamente presentan una tendencia levemente decreciente al aumentar la temperatura. Pero no necesariamente estos resultados deban ser comparados con los nuestros, dado que la capa de hielo debajo de la QLL en estos experimentos es de tan sólo 0,3 nm a 0,7 nm [55] o 2 nm a 3 nm [32]. Los resultados de Goertz et al. [54] fueron obtenidos con Microscopía de Fuerza Interfacial (IFM), un sistema parecido al AFM pero que mueve la punta a velocidad constante sin permitir inestabilidades como el *jump-in* o el *pull-off*. Por la tanto obtienen curvas de fuerza en las que aparece una fuerza atractiva (en la zona en que supuestamente la punta entra en contacto con la QLL) y luego comienza a ser repulsiva y prácticamente lineal (similar a la zona de contacto de las curvas de fuerza de AFM). Estas mediciones arrojan espesores mucho mayores a los otros reportados (**Figura 6.3**). Esto puede deberse al uso de una punta mucho mas grande (punta de vidrio de 150 μm), al pobre control de la temperatura (sólo regulan la temperatura bajo la muestra; afirman que en la punta no es más de 1 $^{\circ}\text{C}$ mayor), o a la falla de las suposiciones realizadas al interpretar las curvas de fuerza.

De cualquier modo, la dispersión de nuestros datos nos llevó a concluir que debíamos mejorar el control de las condiciones de preparación y medición de las muestras de hielo, por lo que reemplazamos la Cámara Ambiental por la Mini-Cámara Ambiental (mCA) (**Figura 3.13** y **Figura 3.16**). Como se mencionó en la **sección 3.3**, esta cámara permite controlar temperatura y humedad del aire en contacto con la muestra en un volumen mucho menor. Eso permite garantizar menores gradientes de temperatura entre la muestra y el aire que la rodea, y seguir de cerca el proceso de deposición de hielo. Los resultados se presentan en las siguientes secciones.

6.2. Mini-Cámara Ambiental (mCA)

Los resultados de las primeras cuatro medidas realizadas en la mCA con puntas de silicio (SNL, como las utilizadas para las mediciones presentadas en la sección anterior) están resumidos en la **Tabla 6.2**. De nuevo, dentro de cada serie de mediciones (sobre la misma muestra de hielo, a una misma temperatura y con la misma punta), cada renglón representa una posición sobre la superficie del hielo (las mediciones estuvieron separadas entre 20 y 80 μm entre sí). De estas cuatro mediciones, en dos de ellas no pudimos obtener resultados, ya que se producía una pérdida completa de la señal en el detector del láser al acercar la punta a la muestra (indicado con la sigla *SUM* en la tabla). En uno de los casos pudimos ver luego que se había roto el *cantilever*. En las dos medidas restantes,

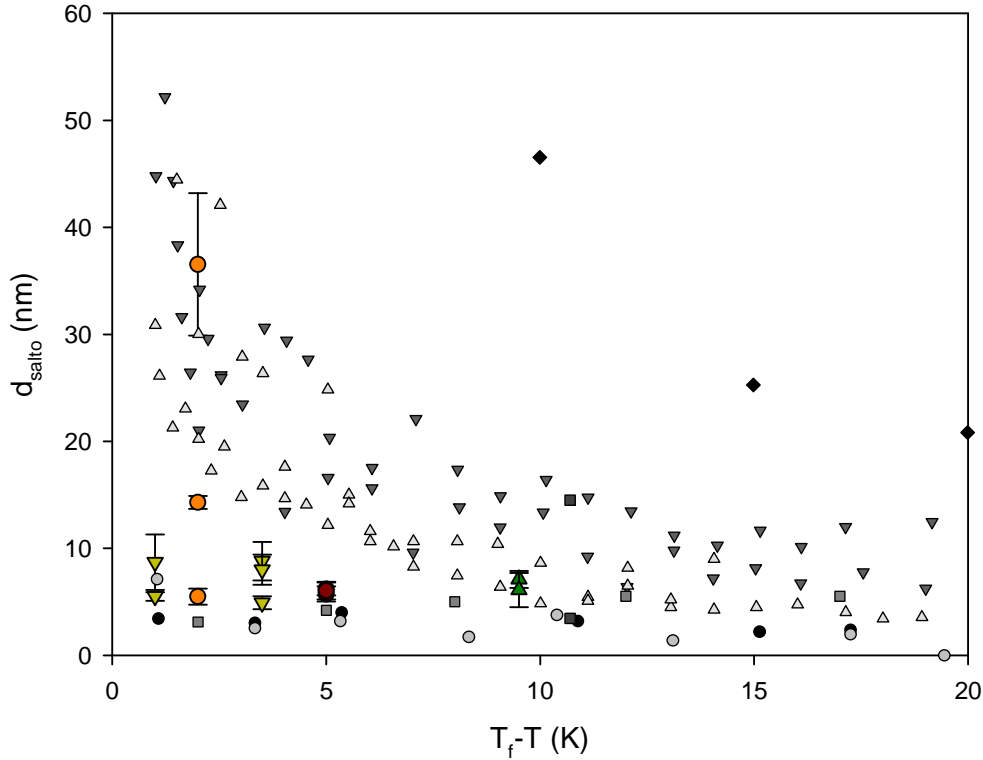


Figura 6.3: Comparación de resultados de distancias de salto (*jump-in*) de AFM obtenidos con la Cámara Ambiental (CA), símbolos coloreados, y valores de espesor de la capa cuasi-líquida del agua informados en la bibliografía con técnicas similares. Pittenger et al. [60], d_{salto} , ● punta de silicio y ● punta de silicio con recubrimiento hidrofóbico. Döppenschmidt et al. [57], AFM, d_{salto} , ▼ en aire y △ en vacío. ■ Petrenko [56], AFM, d_{salto} . ■ Salmeron et al. [32, 55], AFM en modo no contacto (SPFM). ◆ Goertz et al., IFM [54].

obtuvimos curvas de fuerza sin *jump-in* ni adhesión (indicado con la sigla *ND*, “no detectado” en las columnas correspondientes), similares a las curvas **c** de la **Figura 6.4**. En ambos casos las curvas de acercamiento sobre hielo presentaban una pendiente en la zona de contacto que evidenciaban una indentación de la muestra (comparar paneles **a**, mica, **c**, hielo, **Figura 6.4**). Lo cual, al igual que en la sección anterior, nos confirma la presencia de hielo, aunque con la inesperada ausencia de *jump-in*.

¿Que podíamos concluir de estos resultados? Por un lado, respecto de la pérdida de la señal en el detector en algunas de las mediciones, existen al menos dos posibles explicaciones. En primer lugar, puede ser que al tener ahora un mayor control de la temperatura del aire que rodea la muestra, el *cantilever* de la punta llega a menores temperaturas cuando lo acercamos a la muestra, y eso permite una condensación de humedad sobre la cobertura reflectante del mismo, impidiendo una buena reflectancia del haz de láser. En segundo lugar, puede ser que si pudimos disminuir la temperatura de la superficie de la muestra (al reducir el gradiente de temperatura con la fase

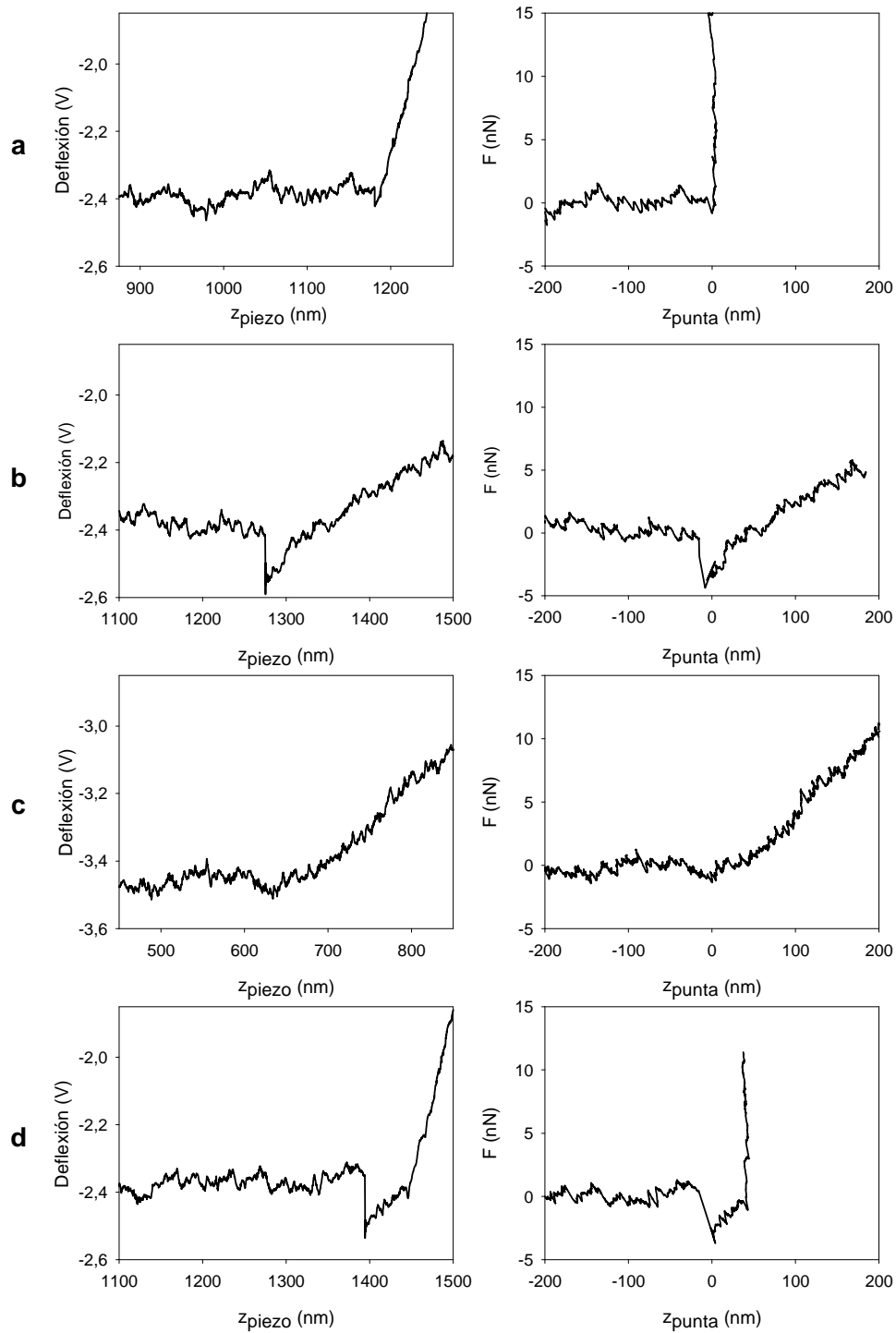


Figura 6.4: Curvas de fuerza de AFM obtenidas en la Mini-Cámara Ambiental (mCA), con punta de platino (PIC), a -4°C . (a) Curva sobre mica, con pequeño *jump-in*. (b) Curva sobre hielo, con *jump-in*. (c) Curva sobre hielo, sin *jump-in*. (d) Curva sobre capa delgada de hielo, con *jump-in* y dos pendientes de contacto. Los paneles de la izquierda son los resultados crudos ($Defl/V$ en función de Z_{piezo}), mientras que en los paneles de la derecha se informa fuerza en función de distancia de indentación.

Tabla 6.2: Resumen de resultados de curvas de fuerza de AFM sobre hielo, con puntas de silicio (SNL) o nitruro de silicio (DNP), usando la Mini-Cámara Ambiental (mCA). La columna *Tipo* refiere a los paneles de la Figura 6.4. ND: No pudimos detectar *jump-in* ni adhesión. SUM: No se pudo medir, se perdió la suma de la señal del detector del láser. R: No se cuantificó, debido al nivel de ruido en la medición.

$T_{mtra.}$	T_{celda}	Tipo	$d_{jump-in}$	σ	F_{adh}	σ	Pend _{indent}	K	Punta
	°C		nm		nN		nN/nm	N/m	
-3,0	1 a 2	c	ND		ND		0,15	0,06	SNL#1
		c	ND		ND		0,24		
-5,0	-1 a 0		SUM		SUM		SUM		SNL#2
-7,0	-1 a 0		SUM		SUM		SUM		SNL#3
-5,0	-0,5 a 0,0	c	ND		ND		0,021	0,06	SNL#3
-5,0	-0,2 a -0,5	b	19,0	0,9	14,1	0,1	0,17	0,06	DNP#1
		b	13,9	0,9	7	1	0,39		
		b	17,0	0,6	12	3	5,0		
	b	22	3	10	5	0,067			
	5,3 a 5,8	b	13	2	4	3	0,028		
		b	14	6	12,8	0,6	0,062		
-7,0	-1,7 a -1,2		SUM		SUM		SUM	0,06	DNP#2
-3,0	-0,2 a 0,8		SUM		SUM		SUM	0,06	DNP#3
-2,0	1,8 a 2,3	c	ND		ND		0,38	0,06	DNP#4
		c	ND		ND		0,29		
-2,0	1,8 a 2,0		SUM		SUM		SUM	0,06	DNP#5
-2,0	2,0 a 2,8	c	ND		ND		R	0,06	DNP#5
		c	ND		ND		R		
		c	ND		ND		R		
-3,0	0,3 a 0,5		SUM		SUM		SUM	0,06	DNP#6
-4,0	-1,5 a -1,0		SUM		SUM		SUM		
-4,0	-1,0 a -0,5		SUM		SUM		SUM	0,06	DNP#7
-6,0	-2 a -1,5		SUM		SUM		SUM		

gaseosa), se produzca un aumento en la magnitud de las interacciones de la punta con el hielo. Puede producirse una condensación agua o deposición de hielo sobre la punta o entre la punta y la muestra (condensación capilar), favoreciendo que las fuerzas capilares actúen a mayor distancia y con mayor magnitud. Estas mayores fuerzas generarían una gran flexión hacia abajo de la punta y por ende una gran deflexión del haz, el cual podría quedar lejos del rango accesible para el detector. Esto sería consistente con la observación de Petrenko [56] de una mayor dificultad para medir con puntas de silicio en hielo, debido a la magnitud de las fuerzas adhesión de estas puntas al hielo y su capa cuasi-líquida.

Por otro lado, las nuevas curvas de fuerza obtenidas, donde se aprecia la ausencia del salto (*jump-in*) pero con pendientes en la zona de contacto que indican una indentación de la muestra, nos llevan a pensar que en estos casos el espesor de la capa cuasi-líquida en el hielo es menor al detectable

por nuestros experimentos, del orden de 1 nm o menos (según el ruido presente en cada medición). Esto, que parece entrar en contradicción con los resultados de la sección anterior, podría tener una explicación muy simple. En los experimentos anteriores, usando la cámara ambiental, no teníamos control de la temperatura del aire circundante a la muestra, midiendo temperaturas promedio de más de 25 °C (aunque podemos suponer que cerca de la muestra el gradiente fuera menor, debido a la presencia de una capa límite de aire). La presencia de un gradiente de temperatura podría generar una sobreestimación de los espesores aparentes de QLL. Si la temperatura del aire que rodea la muestra (que determina la temperatura de la superficie del sistema hielo+QLL, T_L) es mayor que T_f , puede aparecer sobre la muestra de hielo una capa de agua líquida. Se puede hacer fácilmente una cuenta del espesor de estado estacionario de dicha capa líquida, considerando simplemente la transferencia de calor en una pared multicapa (ver por ejemplo [146, cap. 10.6]), entre la temperatura de la superficie T_L y la temperatura de la base del hielo T_0 , en contacto con el calefactor/enfriador de efecto Peltier. Si fijamos el espesor total (hielo + agua) L , obtenemos el espesor de cada fase para un determinado gradiente de temperatura según la siguiente ecuación:

$$S(t \rightarrow \infty) = L \left(1 - \frac{T_L \kappa_{liq}}{T_0 \kappa_{sol}} \right)^{-1} \quad (6.1)$$

donde $S(t \rightarrow \infty)$ es la posición de la interfase sólido líquido en estado estacionario y κ_{liq} y κ_{sol} las conductividades térmicas de ambas fases. Los resultados obtenidos con la ecuación (6.1) pueden verse en la **Figura 6.5**. Se aprecia aquí claramente que la presencia de aire a temperaturas ligeramente mayores que T_f pueden generar capas líquidas de gran espesor sobre el hielo, cualitativamente distintas de lo que se conoce como capa cuasi-líquida (de mayor espesor, y propiedades de agua *bulk*), y que el efecto tiene mayor relevancia cuanto mayor sea la temperatura de la capa límite T_L y cuanto la temperatura de la muestra T_0 esté más cerca de la temperatura de fusión del hielo. Si bien no podemos medir el gradiente de temperatura entre la capa límite de aire y la muestra, podemos predecir que el sistema de control de temperatura del aire introducido genera una disminución significativa del mismo.

Para profundizar sobre estos resultados, realizamos a continuación ocho medidas sobre muestras de hielo con puntas de nitruro de silicio (DNP), ya que se ha informado que estas puntas presentan menores fuerzas de adhesión sobre hielo [56]. Los resultados se presentan en la **Tabla 6.2**. En cinco de estas medidas, de nuevo no pudimos medir, ya que se perdía la señal en el detector del láser. En otras dos, se obtuvieron curvas con indentación y sin *jump-in* (tipo **c**, **Figura 6.4**), como las descritas para las puntas de silicio. Una de ellas presentó mucho ruido y sus resultados no fueron cuantificados (indicado con la letra R en la tabla).

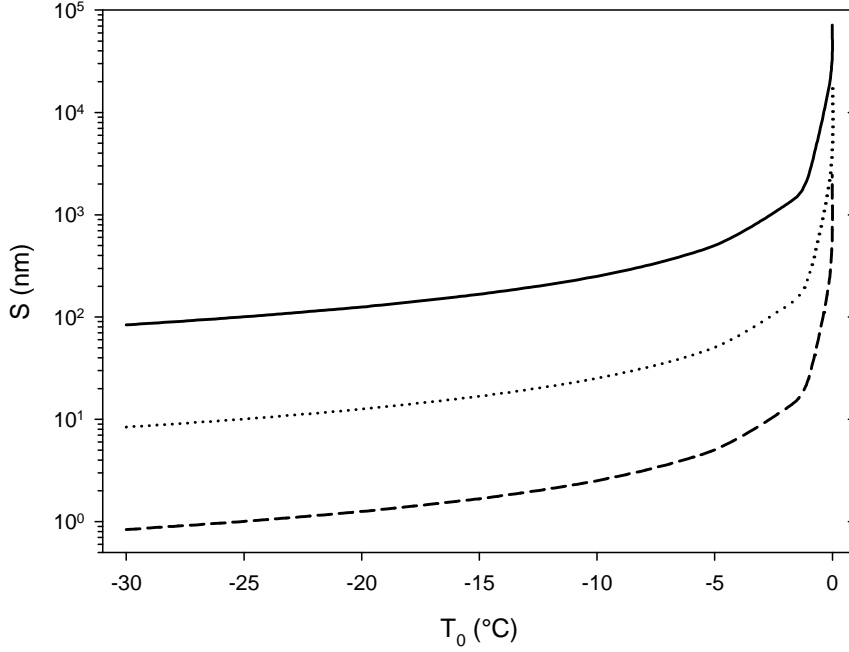


Figura 6.5: Espesor calculado de capa de agua líquida sobre hielo en presencia de un gradiente de temperatura, una vez alcanzado el estado estacionario, en función de T_0 (ver texto). Espesor total (hielo + agua líquida): $L = 100\mu\text{m}$. — $T_L = 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ $T_L = 0,01\text{ }^\circ\text{C}$. ---- $T_L = 0,001\text{ }^\circ\text{C}$.

La medición restante (punta DNP#1) dio como resultado curvas de fuerza con *jump-in* parecidas a las obtenidas con la cámara ambiental (tipo **b**). Con esta punta, medimos a varias temperaturas de la celda de fluidos T_{celda} , lo que afecta el control de la temperatura del aire en contacto con la muestra. Por una dificultad técnica (el rango útil del detector del láser), sólo podemos comparar dos de las medidas realizadas, que se informan en la **Tabla 6.2**. Si bien no existe una tendencia clara en cuanto a la magnitud de las distancias de salto promedio al aumentar la temperatura de la celda de fluidos, sí se ve un aumento en la dispersión de los mismos. Al mismo tiempo, se ve una fuerte disminución en la pendiente de contacto (es decir, una mayor facilidad para indentar el hielo). Esto indicaría que efectivamente la temperatura de la celda de fluidos tiene un efecto relevante sobre el gradiente de temperatura de la muestra de hielo y/o en la temperatura de la punta. El resultado confirma la necesidad de un control de temperatura del aire circundante a la muestra para validar un resultado de distancia de *jump-in* e indentación de la interfase hielo-vapor.

Ante el fracaso parcial de utilizar puntas de nitruro de silicio como puntas con una interacción más débil con el hielo y su QLL, intentamos a continuación puntas de silicio con recubrimiento de platino-iridio (PIC), puntas con mayor hidrofobicidad (mayor ángulo de contacto con el agua). Algunos de los resultados obtenidos están resumidos también en la **Tabla 6.3**. Como se puede ver en la tabla, con la primera punta, PIC#1, obtuvimos primero curvas sin *jump-in* (curvas tipo **c** de la **Figura 6.4**). Pero en subsecuentes mediciones volvimos a obtener curvas con *jump-in*:

tanto curvas tipo **b** (como las que habíamos obtenido con puntas de silicio y nitruro de silicio anteriormente), como un nuevo tipo de curva, tipo **d**. En estas últimas, puede apreciarse luego del *jump-in* la indentación de una delgada capa de hielo (por ejemplo, en el panel derecho de la curva **d**, para $0 \text{ nm} < z_{\text{punta}} < 50 \text{ nm}$). Luego se llega a otra zona de contacto, con pendiente igual a la pendiente observada en mica, lo cual indica que la punta llegó al sustrato por debajo del hielo. En los subsiguientes experimentos realizados con la misma punta no pudimos medir, ya que nuevamente perdíamos la señal del láser en el detector.

Tabla 6.3: Resumen de resultados de curvas de fuerza de AFM sobre hielo, con puntas recubiertas de platino (PIC), o nitruro de silicio modificado con un silano (DNP-S), usando la Mini-Cámara Ambiental (mCA). La columna *Tipo* refiere a los paneles de la Figura 6.4. ND: No pudimos detectar *jump-in* ni adhesión. SUM: No se pudo medir, se perdió la suma de la señal del detector del láser. R: No se cuantificó, debido al nivel de ruido en la medición.

$T_{\text{mtra.}}$	T_{celda} °C	Tipo	$d_{\text{jump-in}}$ nm	σ	F_{adh} nN	σ	Pend _{indent} nN/nm	K N/m	Punta
-4,0	0 a 0,3	c	ND		ND		0,066	0,21	PIC#1
		b	14	1	9,7	0,4	0,045		
		d	16	2	10	0,4	0,076		
		b	8	2	13,4	0,4	0,033		
		b	10	1	10,3	0,8	0,042		
-2,0	0,3 a 0,5		SUM		SUM		0,21	PIC#1	
-3,0			SUM		SUM				
-6,5	-0,8 a -0,5	c	ND		ND		0,28	0,23	PIC#2
		c	ND		ND		0,25		
-2,0	1,5 a 1,8	c	ND		ND		0,15	0,23	PIC#2
		c	ND		ND		0,11		
		c	ND		ND		0,14		
		c	ND		ND		0,12		
-4,0	1,5 a 2,0	c	ND		ND		0,23	PIC#3	
-2,0	1,5 a 2,0	c	ND		ND	0,083			
-3,0	0,0 a 0,3	c	ND		ND		0,47	0,15	PIC#5
		c	ND		ND		0,30		
-2,0	-1,5 a -1,2	c	ND		ND		0,089	0,12	DNP-S#1
		c	ND		ND		0,090		

Para las otras puntas de platino utilizadas (PIC#2, PIC#3 y PIC#5), observamos solamente curvas de indentación de tipo **c**. Esto nos lleva a concluir que, en principio, con las puntas de platino no se obtiene *jump-in* sobre hielo. Presumiblemente, los resultados obtenidos con la punta PIC#1 indican que luego de las primeras curvas (sin *jump-in*) se perdió el recubrimiento de platino-iridio, exponiéndose el silicio, por lo que observamos curvas de fuerza similares a las observadas previamente con puntas de ese material.

Finalmente, realizamos un experimento con una punta de nitruro de silicio modificada, silanizada con trimetilclorosilano, de modo de hacerla más hidrofóbica. Con esta punta, obtuvimos primero curvas sin *jump-in*, tipo **c**, como se informa en la **Tabla 6.3**. Luego empezamos a obtener curvas más parecidas a las tipo **b**². Nuevamente, interpretamos que las mediciones con la punta silanizada no presentan *jump-in*, pero probablemente luego de las primeras mediciones perdimos el recubrimiento orgánico realizado.

Hace falta resolver una incertidumbre acerca de las curvas sin *jump-in* obtenidas. Pensamos que dichas curvas implican que la capa cuasi-líquida tiene un espesor muy delgado (menor a 1 nm), y/o que esta capa es muy viscosa (como sugieren algunos experimentos [54,58,60,147]) y por ende tiene menor capacidad de formar un menisco con las puntas de AFM como para generar un *jump-in*. Pero existe otra posibilidad: que la capa no presente fuerzas de capilaridad debido a la hidrofobicidad de las puntas utilizadas. Para descartar esta posibilidad, comenzamos una serie de experimentos con capas delgadas de líquidos y las puntas con las que obtuvimos curvas de tipo **c**.

Primero, intentamos simplemente condensar una delgada capa de agua líquida a 5,0 °C sobre la mica, antes o después de los experimentos realizados sobre hielo. Con la punta de platino PIC#3, logramos observar curvas que presentan *jump-in* y adhesión, como se ejemplifica en el panel izquierdo de la **Figura 6.6**. Esta curva no presenta contacto con la mica, ya que la pendiente de la única zona de contacto observada es mucho menor a la observada en mica. Entendemos que esto indica que efectivamente dicha punta es suficientemente hidrofílica como para presentar *jump-in* si hay una capa de agua de suficiente espesor y movilidad. Un experimento similar intentado con la punta de nitruro de silicio silanizado no tuvo igual resultado. Solo logramos obtener curvas de tipo **c** con una bajísima pendiente (de alrededor de 0,000 31 nN/nm), que quizá indiquen que esta punta es demasiado hidrofóbica para presentar *jump-in* con el agua. En suma, este tipo de experimentos tienen la dificultad de que no podemos asegurar la obtención de capas de espesor conocido, ni podemos asegurar que sean estables en el tiempo (ya que pueden evaporarse o aumentar su espesor, según la presión de vapor de agua que regulemos en el experimento).

A continuación, pasamos a medir sobre capas delgadas de glicerol sobre vidrio. La ventaja de esta opción es que la presión de vapor del glicerol es muy baja (aproximadamente $0,187 \times 10^{-3}$ torr a 25 °C), lo cual permite que la capa no varíe apreciablemente su espesor durante la medida. Con ayuda de un *spin-coater* logramos obtener algunos films del espesor deseado sobre vidrio. La punta de platino PIC#3 nos permitió obtener curvas como la que se presenta en el panel derecho de la **Figura 6.6**. La curva de acercamiento presenta primero un *jump-in* ($z_{punta} \approx -3000$ nm), con una pe-

²No informamos los resultados, ya que debido a la pérdida de la señal del láser, debimos realinear el espejo del cabezal, por lo que no contamos con la sensibilidad de deflexión para estas medidas.

queña región de aparente contacto, pero con muy baja pendiente ($-3000 \text{ nm} \lesssim z_{\text{punta}} \lesssim -2000 \text{ nm}$), luego de nuevo una región sin contacto, y finalmente un contacto con la mica ($z_{\text{punta}} = 0 \text{ nm}$). La curva de alejamiento presenta una gran adhesión. Todo lo mencionado sugiere que podemos asumir la presencia de una capa de glicerol de aproximadamente $3 \mu\text{m}$ sobre mica. Y el hecho de que presente *jump-in* y *pull-off* confirmaría que la punta PIC#3 es suficientemente hidrofílica. Es decir: que en las curvas obtenidas con esa punta sobre muestras de hielo, el espesor de la QLL era demasiado pequeño (o su viscosidad demasiado grande) como para presentar un *jump-in*, a diferencia de lo reportado por otros trabajos [56,57,60]. Las dificultades para obtener de forma reproducible capas delgadas de glicerol impidieron verificar este efecto con el resto de las puntas que no presentaron *jump-in* en sus curvas de fuerza sobre hielo.

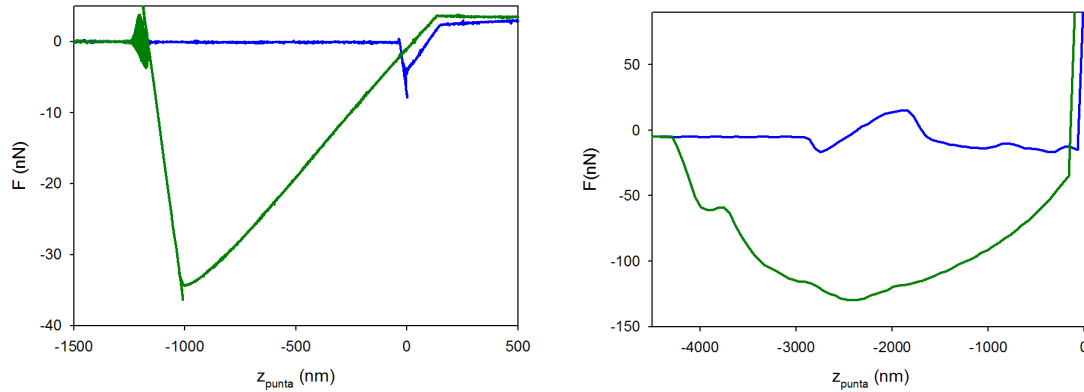


Figura 6.6: Curvas de fuerza de AFM obtenidas en la Mini-Cámara Ambiental (mCA), con la punta de platino PIC#3, a 5°C . El panel de la izquierda es una curva sobre mica con agua líquida condensada desde el vapor. El panel de la derecha es una curva sobre mica con un film de glicerol líquido formado por *spin-coating*. — Acercamiento. — Alejamiento.

6.3. ¿Hay una QLL entre la punta y el hielo?

Análogamente a Butt et al. [58] y Pittenger et al. [59,60], realizamos un análisis sobre algunas de las curvas de indentación sobre hielo para estudiar la posible presencia de una capa cuasi líquida entre la punta y el hielo durante la indentación. Utilizamos el modelo hidrodinámico propuesto y validado por Pittenger et al. [59,60] (ver **sección 3.3.3**) para curvas obtenidas a distintas velocidades de indentación y temperaturas. Esto implica suponer que entre la punta y la muestra hay una delgada capa cuasilíquida (lo cual estaría confirmado por nuestras simulaciones, **sección 5.2.2**), y que la fuerza medida corresponde fundamentalmente a la necesaria para el flujo viscoso de dicha QLL hacia fuera de la cavidad durante la indentación.

Presentamos en la **Figura 6.7**, para algunas medidas con puntas con recubrimiento de platino

(PIC), las curvas de F/v (g/s) en función de la distancia de indentación. Como se ve, los ajustes obtenidos con el modelo hidrodinámico son aceptablemente buenos (confrontar con Figura 5, Pittenger et al. [60]), aunque algunas de las otras curvas analizadas dieron ajustes de peor calidad. Esto confirmaría que efectivamente se halla presente una QLL entre la punta y el hielo durante la indentación. Presentamos los resultados del único parámetro ajustable, $h/\sqrt[3]{\eta}$ en la **Tabla 6.4**. Los valores de espesor de la capa cuasi-líquida h informados allí fueron calculados usando la viscosidad del agua sobreenfriada [148], del mismo modo que Pittenger et al. [60]. Pero vale la pena resaltar que para confirmar estos resultados hacen falta medidas independientes de la viscosidad de la QLL. Algunos trabajos experimentales [54, 142] indican que la viscosidad podría ser varios órdenes de magnitud mayor, lo que redundaría en aumento del espesor calculado proporcional a $\sqrt[3]{\eta}$. Por lo tanto, hay un margen de incertidumbre dado por la viscosidad que no estamos en condiciones de reducir. Otra incerteza en los resultados presentados (aunque de mucha menor relevancia que el valor de la viscosidad) tiene que ver con la exactitud de los parámetros geométricos de las puntas utilizadas. Por ejemplo, para la curva medida a $-6,5^\circ\text{C}$ con la punta PIC#2, el valor de h estimado pasa de 0,28 nm a 0,30 nm si consideramos un radio de curvatura de la punta de 25 nm en vez de 20 nm. Esta incerteza podría ser fácilmente manejable a futuro midiendo las dimensiones precisas de las puntas utilizadas en un microscopio electrónico de barrido correctamente calibrado.

Tabla 6.4: Resultados del ajuste de las curvas de F/v con el modelo hidrodinámico de Pittenger et al. [59,60] para algunas de las curvas de fuerza medidas en la Mini-Cámara Ambiental (mCA). Los espesores h estimados fueron calculados con la viscosidad del agua sobreenfriada.

$T_f - T$ K	$h/\sqrt[3]{\eta}$ $nm/\sqrt[3]{Pas}$	h nm	Punta
6,5	2,08	0,28	PIC#2
4,0	4,37	0,57	PIC#1
4,0	6,3	0,82	PIC#1
4,0	1,7	0,22	PIC#3
3,0	0,66	0,08	PIC#5
2,0	1,18	0,15	PIC#2
2,0	1,13	0,14	DNP-S

Los valores de espesor obtenidos se grafican en la **Figura 6.8**. Podemos ver que los valores son muy bajos (menores a 1 nm), y no hay una tendencia clara con la temperatura. Se encuentran en el mismo rango de los valores obtenidos por Pittenger et al. [60], aunque ellos si apreciaron una dependencia con la temperatura, seguramente por haber realizado más curvas a distintas velocidades y temperaturas con una misma punta. Es notable que las curvas medidas con la punta PIC#1 dan como resultado valores mucho mayores de h que las otras puntas con recubrimiento de platino. Por lo discutido en la sección previa, esto confirmaría que hay una diferencia química

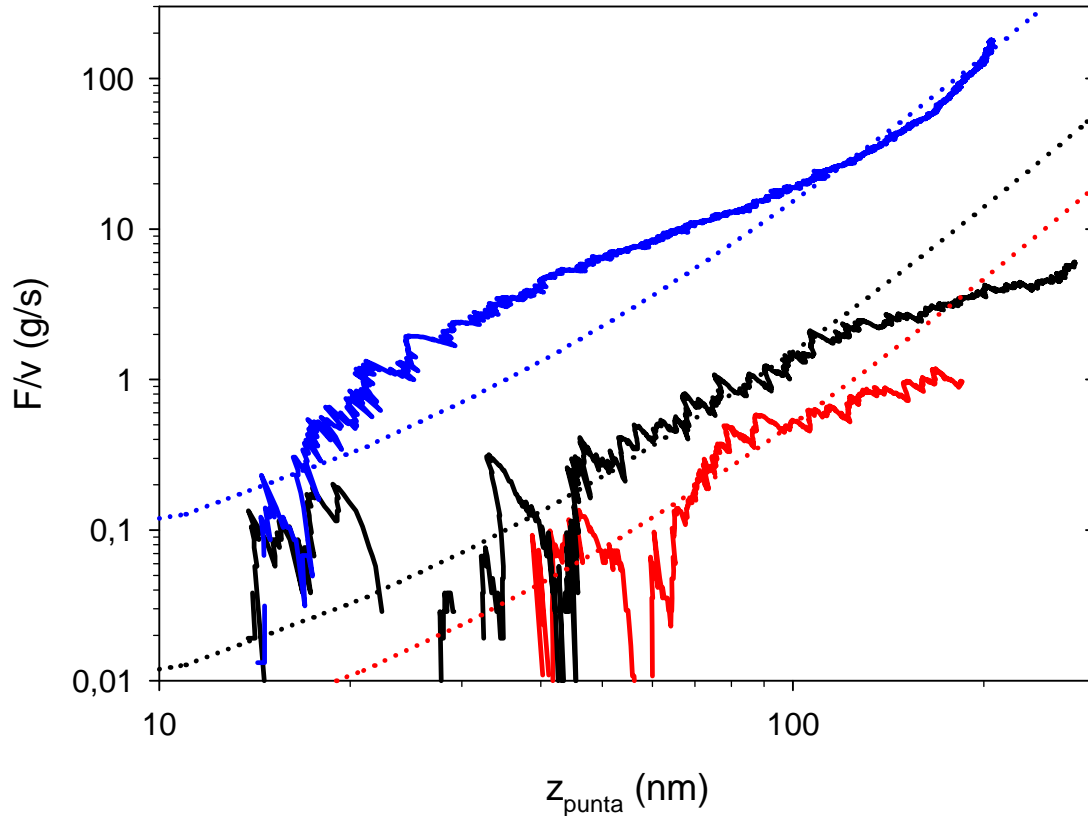


Figura 6.7: Curvas del cociente fuerza/velocidad en función de la distancia de indentación obtenidas en la Mini-Cámara Ambiental (mCA) en el AFM (líneas sólidas), y ajustes con el modelo hidrodinámico de Pittenger et al. [59,60] (líneas punteadas). — y — Punta PIC#1, -4°C . — Punta PIC#2, $-6,5^{\circ}\text{C}$.

significativa entre la superficie de esta punta y las demás (PIC#1 sería más hidrofílica). Una mayor hidrofílicidad produciría mayores fuerzas capilares. Esto último justifica tanto una mayor indentación para la misma fuerza medida, **Figura 6.7**, como una mayor fuerza de adhesión y distancia de salto aparente (pues, siguiendo a Pittenger et al. [60], d_{salto} es la suma del espesor de la QLL más la indentación de hielo a fuerza cero), **Tabla 6.3**. Por otro lado, el resto de las puntas de platino y la punta de nitruro de silicio modificadas dan valores de h en el mismo rango, de aproximadamente 0,1 nm a 0,3 nm. Esto indica que seguramente presentan interacciones punta-muestra similares. Pittenger et. al [60] también habían observado que una punta con recubrimiento hidrofóbico (organosilano) presentaba menores espesores de QLL entre la punta y el hielo.

6.4. Conclusiones parciales del capítulo

Obtuvimos curvas de fuerza de AFM sobre hielo a distintas temperaturas, con diversas puntas de AFM, y con dos cámaras ambientales distintas, de modo de estudiar sistemáticamente la interfase hielo-vapor.

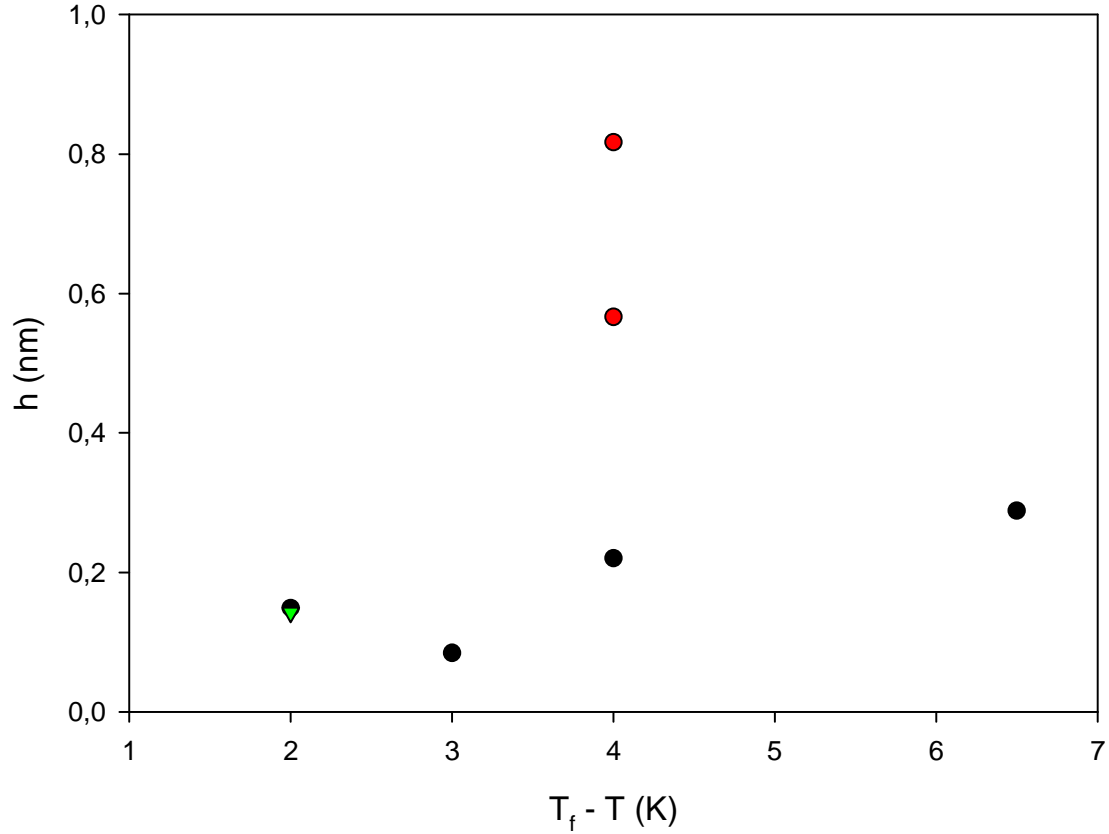


Figura 6.8: Espesores de QLL entre la punta y la muestra obtenidos del ajuste con el modelo hidrodinámico de Pittenger et al. [59, 60] de los resultados de AFM obtenidos en la Mini-Cámara Ambiental (mCA), con puntas de platino (PIC) y la punta de nitruro de silicio modificada (DNP-S). ● PIC#2, PIC#3 y PIC#5. ● PIC#1. ▼ DNP-S.

Diseñamos una Cámara Ambiental (CA), que fue suficiente para obtener curvas de fuerza similares a las de parte de la bibliografía [56–58, 60], utilizando puntas de silicio. Obtuvimos distancias de salto (*jump-in*) similares [60] o menores [54, 56, 57] a las informadas en la bibliografía con técnicas similares. Los valores presentan una dispersión apreciable, por lo que la tendencia con la temperatura de dichas distancias resulta poco clara. A la luz de la bibliografía y de nuestros propios resultados de simulaciones, consideramos que seguramente esos valores sobreestiman el espesor de la QLL de equilibrio de la interfase-hielo vapor. Probablemente las distancias d_{salto} informadas involucren además del espesor de dicha capa, la indentación de las primeras capas de hielo.

Luego reemplazamos la CA por una Mini-Cámara Ambiental (mCA) también diseñada por nosotros, que por su menor volumen permite controlar mejor la humedad y temperatura del aire que rodea la muestra. Esto generó dos novedades. Por un lado, mayores problemas para medir con puntas de silicio y nitruro de silicio. Suponemos que las pérdidas de la señal durante las mediciones pueden deberse a la condensación de agua o hielo sobre la punta (debido a lograr una menor temperatura de la punta y de la muestra), que aumente la fuerzas adhesivas punta-muestra. Por

otro lado, observamos curvas de fuerza sin salto. Este tipo de curvas también se observaron en la mayoría de las mediciones realizadas con puntas con recubrimiento de platino y con una punta de nitruro de silicio modificada con un organosilano (más hidrofóbicas). Esto seguramente indica que el espesor de la QLL presente en los experimentos es menor a 1 nm, y que los saltos observados con otras puntas tienen que ver con la indentación en el hielo, debida a las mayores fuerzas atractivas.

Mostramos mediante un simple cálculo de transporte de calor que si la temperatura del aire que rodea la muestra es ligeramente mayor a T_f , puede generar grandes espesores de agua líquida en estado estacionario con la fase sólida. Por lo que es probable que muchos de los experimentos que no indican un control preciso de la temperatura del aire circundante a la muestra estén sobreestimando el espesor de la QLL.

Para verificar que la ausencia de *jump-in* en las curvas de fuerza no se debiera a utilizar puntas demasiado hidrofóbicas, realizamos experimentos con películas líquidas de agua y de glicerol, logrando verificar al menos para una de las puntas de platino que la misma puede presentar *jump-in* si el espesor de la capa líquida es suficiente.

En ninguna de las curvas de fuerza medidas pudimos apreciar, en la zona de contacto, una estructura de picos que indicara una fusión capa por capa como la descrita en el **Capítulo 5**, por usar puntas de un radio de curvatura mucho mayor al necesario para observar este fenómeno.

Finalmente, y basándonos en nuestros resultados de simulación, estudiamos la presencia de una QLL entre la punta y el hielo, durante la zona de contacto de las curvas de fuerza. Utilizamos un modelo hidrodinámico, con el cual logramos en algunos casos ajustes razonables de las curvas F/v experimentales. A partir de los ajustes, obtuvimos valores de espesores de la QLL similares a los informados en literatura [60], y en acuerdo con nuestros resultados de simulación. Pero para validar estos valores hará falta obtener medidas independientes de la viscosidad de dichas QLL. Los espesores no presentan una tendencia clara con la temperatura, lo que en parte puede deberse a la incerteza debida a la poca cantidad de velocidades y temperaturas medidas con la misma punta. Sí parece apreciarse que una de las puntas de platino perdió el recubrimiento durante los experimentos, y por eso presenta mayores fuerzas atractivas con la muestra. Esto da lugar a mayores distancias de salto y mayores espesores de QLL entre la punta y el hielo durante la indentación.

7

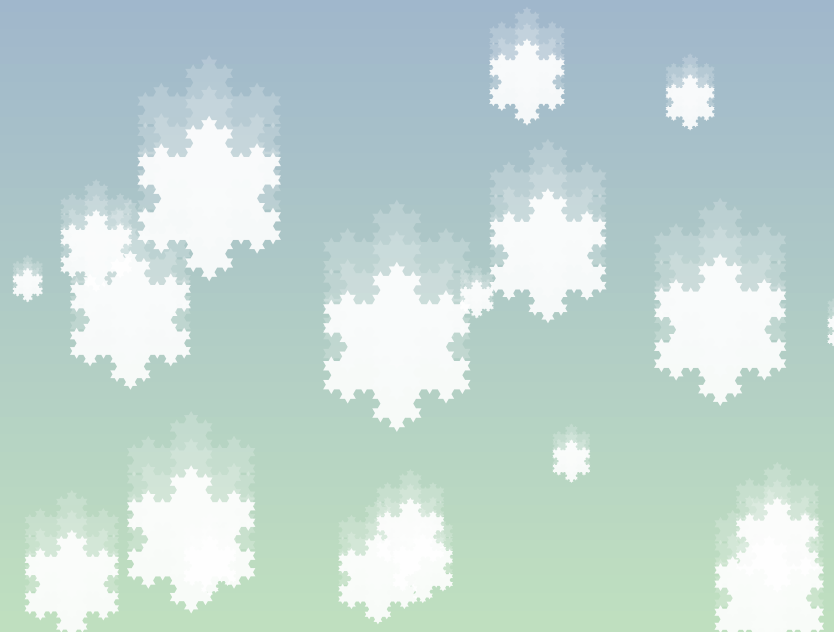
Conclusiones



Presentamos aquí una síntesis de las conclusiones de esta Tesis, y las perspectivas a futuro.

Contenido del Capítulo

7.1. Conclusiones generales de esta Tesis	109
7.1.1. Nanoagregados de agua	109
7.1.2. Interacción de la interfase hielo-aire con pun- tas nanoscópicas	111
7.2. Propuestas de trabajos futuros	114
7.2.1. Simulaciones de la interfase hielo-aire	114
7.2.2. Experimentos de AFM	114



7.1. Conclusiones generales de esta Tesis

En este Trabajo de Tesis, hemos estudiado propiedades estructurales y de equilibrio de fases del agua en dos situaciones distintas: nanoagregados de agua en el vacío, y la interfase hielo-vapor. Estas dos situaciones sin embargo tienen algo en común: el muy relevante rol de la ruptura de simetría de la interfase. En el caso de los nanoagregados, el agua se encuentra nanoconfinada, rodeada de vacío, y como hemos visto, esto afecta su estructura, que no es la del agua líquida ni la del hielo. También presenta equilibrios tipo “sólido”-“líquido” que, como vimos, difieren del equilibrio de fusión del agua en fases macroscópicas. En el caso de la interfase hielo-vapor, observamos como la ruptura de simetría abrupta (del sólido al vapor) genera una capa cuasi-líquida entre ambas fases, y estudiamos las particularidades de dicha interfase al interactuar con puntas de AFM experimentales o simuladas. En un caso, la interfase con el vacío genera que la superficie de los agregados se halle más estructurada (tetrédricamente) que su núcleo, mientras que en el caso del hielo, aparece una capa cuasi-líquida, menos ordenada que el sólido. En los párrafos que siguen discutiremos con más detalle las conclusiones sacadas de cada parte de este trabajo, y las conclusiones generales que emergen.

7.1.1. Nanoagregados de agua

Diversos experimentos han echado luz sobre las propiedades de los nanoagregados de agua en las últimas décadas, pero persiste (sobre todo) cierta incertidumbre en la determinación de las temperaturas a que se realizan los experimentos (por las condiciones de preparación de los agregados) y en la interpretación de los resultados. Por el lado de las simulaciones, la diversidad de modelos de agua y metodologías utilizadas también ha dificultado muchas veces obtener conclusiones generales. Este trabajo de Tesis ha aportado interesantes avances tanto en cuanto a estudios computacionales sistemáticos de los agregados, como en la conexión con los experimentos usuales.

Hemos realizado un estudio computacional de agregados $(\text{H}_2\text{O})_n$, con $n = 4-200$, en base a seis modelos de agua no polarizables. Entre ellos, estudiamos más sistemáticamente el modelo TIP4P-ice, que no había sido estudiado sistemáticamente para estos sistemas previamente, y que sabemos que reproduce correctamente el diagrama de fases del agua a presión normal. Elegimos metodologías (*Paralell Tempering Monte Carlo* y *Replica Exchange Molecular Dynamics*) que han mostrado en el pasado que permiten muestrear eficiente el espacio de las fases en las proximidades de un equilibrio de fases, superando en este sentido a muchos de los trabajos más antiguos de simulaciones de *clusters*.

Hemos estudiado las transiciones estructurales de los agregados (descritas frecuentemente como

transiciones “sólido”-“líquido” en la bibliografía), usando como indicador la capacidad calorífica del *cluster*. Para algunos tamaños de agregado, obtuvimos transiciones más agudas que en otros casos, y se observó una fuerte dependencia de la temperatura de transición con el modelo utilizado. A su vez, la dependencia de dicha temperatura con el tamaño (estudiado con detalle para el modelo TIP4P-ice) mostró la presencia de “números mágicos” para $n \leq 20$, asociados a la conectividad (número de enlaces de puente hidrógeno) de las estructuras óptimas de los agregados a baja temperatura. Para los agregados más grandes, hay una dependencia mucho más suave de la temperatura de transición con el tamaño del agregado, relacionado con estructuras “sólidas” que asociamos más a las de sólidos amorfos que a las del hielo o las halladas en los *clusters* de menor tamaño. Por ello, consideramos que pueden estar relacionadas más bien con un proceso tipo *transición vítrea*.

Vimos en general un aumento del momento dipolar con la temperatura, que se hace más marcado cerca de la temperatura de transición. Asociamos este hecho a la presencia de estructuras más simétricas a baja temperatura. Estos resultados nos permiten pensar el momento dipolar de los agregados como un indicador experimental de las transiciones de fase. En efecto, nos permitió sacar algunas conclusiones respecto de resultados experimentales de deflexión con electrones. Hemos verificado, mediante una serie adicional de simulaciones, que la presencia de campos eléctricos de magnitud similar a las usadas en dichos experimentos no modifica apreciablemente los equilibrios de fase observados ni el comportamiento del momento dipolar. Esto reafirma que dichos experimentos miden propiedades de equilibrio de los *clusters*, no perturbadas por la medición.

Analizamos la estructura de los agregados de mayor tamaño ($n \geq 40$) usando un parámetro de orden (el índice de estructura local, LSI), que ya había permitido justificar una descripción del agua líquida SPC/E como mezcla de dos estados (uno más tetraédrico, de menor densidad, y uno menos tetraédrico, de mayor densidad local). Pudimos observar la misma distribución bimodal del índice LSI para los agregados estudiados, tanto a bajas como a altas temperaturas. Esto indica que dicha “mezcla de estados” es una propiedad intrínseca del agua, y no un artefacto del modelo utilizado o de la metodología.

Al mirar la distribución radial del índice LSI en los agregados, notamos que las moléculas de la superficie presentan un mayor valor promedio (una distribución de LSI con mayor proporción de la población más estructurada). Esto explica que también haya más proporción de las moléculas más estructuradas en los agregados más pequeños (que tienen mayor proporción de moléculas superficiales). Para profundizar sobre este hecho, analizamos la distribución de ángulos y distancias de las moléculas superficiales, y pudimos verificar que la restricción geométrica de la interfase impone que bajen su número de coordinación. Por ello, estas moléculas se orientan con un hidrógeno apuntando hacia el vacío, lo que les permite formar tres enlaces de puente hidrógeno con sus vecinos

cercanos, perdiendo sólo un vecino y optimizando las interacciones con los restantes. Esto produce una distribución angular similar a la observada en el hielo I_h , aunque esta similaridad es sólo local. Esto sugiere una estructura óptima de las moléculas de agua en sistemas confinados, sea que el confinamiento lo produzca una interfase con vacío u otra superficie, o las moléculas de la fase cristalina de hielo.

7.1.2. Interacción de la interfase hielo-aire con puntas nanoscópicas

Realizamos medidas experimentales en AFM, junto con una serie de simulaciones computacionales, diseñadas con el objetivo de echar luz sobre la interpretación de los experimentos.

¿Qué aprendimos de las simulaciones? Realizamos las primeras simulaciones de la nanoindentación de la interfase hielo-aire, con varias puntas de AFM modelo. Utilizamos un método cuasi-estático, dado que las velocidades experimentales son lentas comparadas con la escala de tiempos de las simulaciones atomísticas que permite la capacidad de cómputo hoy en día.

Para todas las puntas exploradas observamos una fusión local cerca de la punta. Confirmamos la presencia de una capa cuasi-líquida en contacto con la punta, mediante varios parámetros de orden. Esto avala la utilización de modelos hidrodinámicos como el de Pittenger et al. [59, 60] en la interpretación de curvas experimentales de AFM.

Para las puntas de menor radio (tanto la Punta 1, repulsiva, $R_1 = 0,55$ nm, como la Punta 3, hidrofílica, $R_3 = 0,50$ nm) observamos una serie de picos en la curva de fuerza, que pudimos relacionar con una fusión capa por capa. Para la Punta 1 pudimos calcular la energía libre asociada a esos picos. Al normalizar estos valores por la cantidad aparente de moléculas fundidas en cada pico, obtuvimos energías libres molares de fusión con valores muy similares a los estimados para la fusión inducida por presión mediante un cálculo termodinámico macroscópico. Esto sugiere que la fusión por presión puede ser el mecanismo predominante para ese tipo de puntas.

Para la punta de mayor radio (Punta 2, repulsiva, $R_2 = 1,80$ nm), no se apreció tal estructura de picos en la curva de fuerza. Esto puede entenderse teniendo en cuenta que la Punta 1 tiene un radio conmensurable con el espesor de las monocapas de hielo ($d \approx 0,37$ nm), cosa que no sucede para la Punta 2. Los resultados nos permitieron sugerir que esta metodología puede guiar la elección de radios de punta adecuados para lograr una fusión capa por capa de sólidos cristalinos. Con una adecuada representación de las puntas utilizadas, también podremos estimar el orden de magnitud de las fuerzas que debemos poder distinguir del ruido para detectar los mencionados picos.

La punta hidrofílica utilizada (Punta 3) nos permitió observar otros fenómenos, no presentes en las puntas repulsivas. Por un lado, observamos distintos indicios de una capilaridad (o capilaridad frustrada) entre la punta y la QLL. No sólo observamos fuerzas atractivas a la distancia y la

deformación de la QLL, sino que la película de hielo por debajo de la QLL también fue afectada por la presencia de la punta, a distancias mayores que para las puntas repulsivas. Esto también tiene implicancias para la interpretación de curvas experimentales de AFM [57, 60] e IFM [54]. Para hallar el espesor de la QLL de la interfase hielo-aire a partir de las distancias de salto (*jump-in*) de AFM, o de la forma de las curvas de fuerza en IFM, debemos conocer la magnitud de las interacciones con la punta utilizada, ya que esta podría deformar la QLL (y hacer que la QLL se acerque a la punta) y alterar el hielo por debajo de la misma. Ambos efectos producen un error por exceso en la determinación del espesor de la QLL de equilibrio.

Cabe destacar que el método desarrollado es totalmente general y por ende puede ser usado para estudiar superficies de muy variadas características, como ser películas delgadas de polímeros o lípidos, capas autoensambladas de surfactantes, y otras.

¿Y que nos dicen nuestros experimentos de AFM? Realizamos mediciones de curvas de AFM experimentales con dos cámaras ambientales diseñadas especialmente para ello.

Cuando utilizamos la Cámara Ambiental (CA) en combinación con puntas de silicio, tuvimos como resultado curvas de fuerza similares a algunas de las informadas en la bibliografía [56–58, 60]. Obtuvimos distancias de salto (*jump-in*) similares o menores a las informadas previamente, con una dispersión apreciable y sin una tendencia clara con la temperatura. A la luz de las consideraciones de Pittenger et al. [59, 60] y de los resultados propios de simulaciones que acabamos de resumir, consideramos que estas distancias son a lo sumo una cota superior para los espesores de QLL en equilibrio en la interfase. Estas medidas pueden incluir además la deformación de la capa (capilaridad o capilaridad frustrada) y la indentación de las primeras capas de hielo.

Luego reemplazamos la CA por una Mini-Cámara Ambiental (mCA), de mucho menor volumen, y con un control de temperatura del aire en contacto con la muestra. Esto nos permitió obtener curvas de fuerza sin *jump-in*, con algunas de las puntas de silicio y nitruro de silicio utilizadas, con casi todas las puntas con recubrimiento de platino, y con una punta con recubrimiento de un organosilano. Esto sugiere que el hielo presenta en realidad un espesor de QLL menor a 1 nm (el límite de detección que estimamos para nuestra metodología), y que las distancias de salto observadas con la CA y en otros experimentos similares [56–58, 60] tienen que ver principalmente con la indentación del hielo.

Para confirmar el resultado anterior, medimos curvas de fuerza con películas delgadas de glicerol, donde sí pudimos observar un *jump-in*. Esto nos permitió confirmar, para una de las puntas recubiertas de platino, que ésta es suficientemente hidrofílica como para presentar capilaridad con líquidos polares, por lo que si no observamos capilaridad en la superficie del hielo, se debe a que el espesor de la QLL es muy bajo y/o su viscosidad es muy alta.

Como argumento adicional que puede permitir entender los resultados de AFM y otras técnicas que dan espesores de QLL de nanómetros o decenas de nanómetros, estudiamos que sucedería si la muestra estuviera en contacto con aire a temperaturas mayores a T_f . Con un simple cálculo de transporte de calor mostramos que alcanza con temperaturas ligeramente superiores a T_f para generar grandes espesores de líquido en estado estacionario con el hielo. Por lo tanto, esto puede explicar los resultados de los experimentos que no explicitan un control de los gradientes de temperatura en la muestra.

Por último, estudiamos la zona de contacto de las curvas de fuerza sobre hielo utilizando el modelo hidrodinámico desarrollado por Pittenger et al. [59,60]. Obtuvimos ajustes razonables sobre algunas de las curvas medidas con puntas con recubrimiento de platino o de organosilano. Usando como datos la viscosidad del agua sobreenfriada, los ajustes dieron como resultado espesores de QLL en la interfase punta-hielo similares a los hallados por Pittenger et. al. Pero hacen falta medidas independientes de la viscosidad en estos sistemas nanoconfinados, pues hay evidencia experimental y teórica de que las propiedades dinámicas de estos sistemas pueden ser sensiblemente distintas a las de sus fases macroscópicas.

Entonces, ¿cómo incidimos en la literatura sobre el tema? La amplia variedad de experimentos y simulaciones reseñados muestran a primera vista un panorama confuso, con más de dos órdenes de magnitud de dispersión de los espesores de QLL informados.

Pero mostramos que en un primer nivel, la mayoría de las simulaciones dan espesores en la región de espesores más bajos. En un segundo nivel, los resultados que dan mayores espesores corresponden en su mayoría a experimentos donde las muestras de hielo están en contacto con aire o vapor a altas presiones, con poco o nulo control de los gradientes de temperatura. Esto permite suponer que estos experimentos sobreestiman los espesores de equilibrio de la QLL.

Por lo tanto, las simulaciones y algunos de los experimentos con mejor control de las condiciones de temperatura y humedad de la muestra (incluyendo los nuestros) indican que los espesores confiables de QLL de la interfase hielo-vapor están por debajo de los 10 nm, o quizá menores.

Podemos afirmar entonces que algunos de los aportes teóricos, computacionales y experimentales de esta Tesis han servido para acotar considerablemente la incertidumbre acerca de los espesores de QLL en equilibrio con la interfase hielo-vapor, y dejan abiertas algunas líneas experimentales que podrían seguir reduciendo esta incerteza.

En cuanto a la QLL entre la interfase sólido-hielo, la literatura es menos abundante, y tenemos la limitación de la gran variedad de sólidos que han sido puestos en contacto con hielo. Esto dificulta sacar conclusiones generales aún. En particular, respecto de los experimentos de indentación de AFM, hacen falta valores experimentales de viscosidad de la QLL para poder acotar los valores de

espesores.

7.2. Propuestas de trabajos futuros

Presentamos ahora una serie de preguntas o experimentos que nuestro trabajo deja abiertos, para futuras investigaciones.

7.2.1. Simulaciones de la interfase hielo-aire

Profundizar las medidas con puntas modificadas. Necesitamos mayor estadística para sacar resultados cuantitativos de la punta hidrofílica estudiada. También sería útil explorar otras modificaciones a la punta, para materiales con ángulo de contacto conocido, que permita comparar con materiales usados en puntas de AFM comerciales o modificadas.

Estudiar la estructura de la QLL. Algunos trabajos [49,67] afirman que la QLL en realidad es una región de la interfase donde las propiedades cambian de forma continua. Las simulaciones proveen de un acceso directo a propiedades estructurales o de movilidad de las distintas capas de agua en la superficie, que permitirían validar dicha afirmación. En particular, valdría la pena observar las distribuciones angulares de las moléculas en las distintas interfases (hielo-QLL y QLL-aire) y comparar con otras interfases (nanoagregados y otras superficies).

Efecto de la temperatura. Otras metodologías de simulación. Dados los resultados de Limmer y Chandler [64] acerca de los largos tiempos de equilibramiento de las QLL, sería útil aplicar técnicas como PTMC o REMD que permitan barrer más rápidamente el espacio de las fases, para poder obtener valores más confiables de los espesores de la QLL en función de la temperatura y la cara cristalina expuesta.

***Spin-off*: solvatación de nanopartículas.** Las técnicas utilizadas en esta parte del trabajo de Tesis pueden ser de utilidad, con pocas modificaciones, para estudiar la energía libre de solvatación de nanopartículas con distintas funcionalizaciones. Esto permitirá estudiar uno de los parámetros más relevantes para entender las diferencias en la dispersabilidad de nanopartículas (en agua o en cualquier solvente líquido). Este método es una interesante posibilidad ante la casi total ausencia de métodos alternativos (sólo se han publicado algunos métodos indirectos [149,150]).

7.2.2. Experimentos de AFM

Reproducir mediciones con películas delgadas de glicerol. Si bien no fue fácil lograr películas delgadas estables, se puede trabajar en mejorar la reproducibilidad de dichas películas.

Este método es muy prometedor para estudiar la hidrofiliidad de puntas de AFM comerciales o modificadas, y, en particular, puede servirnos para verificar que la ausencia de salto (*jump-in*) en las curvas medidas implica que el espesor de la QLL es menor al límite de detección de esta técnica. Adicionalmente, modificando la temperatura del glicerol, podemos poner una cota a la viscosidad máxima que debe presentar la QLL para observar un salto en las curvas de fuerza.

Probar otros métodos de preparación de las puntas modificadas con silanos. Por un lado, podemos variar el reactivo a utilizar (otros reactivos similares polimerizan y producen capas más gruesas de silano). También se puede optimizar la forma de poner en contacto el reactivo con la muestra (por ejemplo, se puede poner en contacto el vapor del reactivo con la punta, con diversas variantes). Finalmente, la punta de nitruro de silicio que modificamos presenta menos grupos *oxo* que las puntas de silicio. Esta es otra variante a probar. Todo esto puede permitirnos producir puntas modificadas que tengan un recubrimiento más estable, que permita extender nuestras conclusiones sobre los resultados de las secciones 6.2 y 6.3.

Mediciones independientes de viscosidad de la QLL. Para obtener valores más precisos de los espesores de QLL en equilibrio entre la punta y el hielo, necesitamos poder acotar la viscosidad de dicha capa, con medidas directas sobre dicha capa. Una posibilidad es obtenerla a partir de experimentos de nanofricción del hielo con puntas de AFM [32, 54]. También pueden repetirse experimentos basados en la frecuencia de oscilación de la punta en función del acercamiento a la muestra [54], o acudir a otras medidas de movilidad de la capa que permitan deducir indirectamente los cambios en la viscosidad.

Diseñar experimentos sobre el efecto de las impurezas. Por un lado, podemos variar el tipo de sustrato usado para formar el hielo e intentar acotar la concentración de impurezas iónicas u orgánicas que pueden aportar dichos sustratos, así como generar protocolos de limpieza de las puntas, que también puede ser una fuente de impurezas. Pocos trabajos hicieron medidas directas del efecto de concentraciones de sal en el espesor de la QLL [57]; entre otras cosas, falta diseñar métodos sencillos de conocer la concentración efectiva en la QLL a partir de la forma de preparación de las muestras de hielo.

Cinética de crecimiento de hielo sobre distintos sustratos. De lograr obtener curvas como la tipo (d) (Figura 6.4), que permiten estimar el espesor de hielo sobre el sustrato, se podría seguir a lo largo del tiempo el espesor de hielo sobre la superficie, y estimar así velocidades de crecimiento de hielo sobre distintas superficies, y en función del grado de sobresaturación.

Bibliografía

- [1] F. Garczarek y K. Gerwert: “Functional waters in intraprotein proton transfer monitored by FTIR difference spectroscopy”. *Nature*, **439**, 109 (2006).
- [2] I. Buffey, W. Brown, y H. Gebbie: “Icosahedral water clusters”. *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 281 (1988).
- [3] M. A. Zondlo, P. K. Hudson, A. J. Prenni, y M. A. Tolbert: “Chemistry And Microphysics Of Polar Stratospheric Clouds And Cirrus Clouds”. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51**, 473 (2000).
- [4] H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, y F. W. Starr: “The puzzling behavior of water at very low temperature. Invited Lecture”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1551 (2000).
- [5] O. Mishima y H. E. Stanley: “The relationship between liquid, supercooled and glassy water”. *Nature*, **396**, 329 (1998).
- [6] I. Kohl, L. Bachmann, A. Hallbrucker, E. Mayer, y T. Loerting: “Liquid-like relaxation in hyperquenched water at ≤ 140 K”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3210 (2005).
- [7] B. D. Kay y A. W. Castleman: “Molecular beam electric deflection study of the hydrogen-bonded water, methanol, and ethanol clusters $(\text{H}_2\text{O})_N$, $(\text{CH}_3\text{OH})_N$, and $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_N$ ”. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4867 (1985).
- [8] J. D. Cruzan, L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, J. G. Loeser, y R. J. Saykally: “Quantifying Hydrogen Bond Cooperativity in Water: VRT Spectroscopy of the Water Tetramer”. *Science*, **271**, 59 (1996).
- [9] J. K. Gregory y D. C. Clary: “Structure of Water Clusters. The Contribution of Many-Body Forces, Monomer Relaxation, and Vibrational Zero-Point Energy”. *J. Phys. Chem.*, **100**, 18014 (1996).

- [10] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown, y R. J. Saykally: “The Water Dipole Moment in Water Clusters”. *Science*, **275**, 814 (1997).
- [11] F. N. Keutsch y R. J. Saykally: “Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time”. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **98**, 10533 (2001).
- [12] K. Liu, M. G. Brown, y R. J. Saykally: “Terahertz Laser Vibration-Rotation Tunneling Spectroscopy and Dipole Moment of a Cage Form of the Water Hexamer”. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8995 (1997).
- [13] J. Rodriguez, D. Laria, E. J. Marceca, y D. A. Estrin: “Isomerization, melting, and polarity of model water clusters: $(\text{H}_2\text{O})_6$ and $(\text{H}_2\text{O})_8$ ”. *J. Chem. Phys.*, **110**, 9039 (1999).
- [14] R. Moro, R. Rabinovitch, C. Xia, y V. V. Kresin: “Electric Dipole Moments of Water Clusters from a Beam Deflection Measurement”. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 123401 (2006).
- [15] A. Egorov, E. Brodskaya, y A. Laaksonen: “Molecular Dynamics Simulation Study of Solid-Liquid Phase Transition in Water Clusters. The Effect of Cluster Size”. *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.*, **38**, 62 (2008).
- [16] C. J. Burnham, J.-C. Li, S. Xantheas, y M. Leslie: “The parametrization of a Thole-type all-atom polarizable water model from first principles and its application to the study of water clusters ($n=2-21$) and the phonon spectrum of ice Ih”. *J. Chem. Phys.*, **110**, 4566 (1999).
- [17] L. Dang y T.-M. Chang: “Molecular dynamics study of water clusters, liquid, and liquid–vapor interface of water with many-body potentials”. *J. Chem. Phys.*, **106**, 8149 (1997).
- [18] S. Farantos, S. Kapetanakis, y A. Vegiri: “Minimum structures and dynamics of small water clusters”. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12158 (1993).
- [19] A. Vegiri y S. C. Farantos: “Classical dynamics of hydrogen bonded systems: Water clusters”. *J. Chem. Phys.*, **98**, 4059 (1993).
- [20] M. Masella y J.-P. Flament: “Hydrogen bond network fluctuations in small $((\text{H}_2\text{O})_n)$ clusters ($n = 8-12-24$)”. *J. Chem. Phys.*, **111**, 5081 (1999).
- [21] W. Bosma y M. Rhodes: “Molecular dynamics simulations of structural transitions and phase coexistence in water pentamers”. *J. Chem. Phys.*, **117**, 9286 (2002).
- [22] G. A. Appignanesi, J. A. Rodriguez Fris, y F. Sciortino: “Evidence of a two-state picture for supercooled water and its connections with glassy dynamics”. *Eur. Phys. J. E*, **29**, 305 (2009).

- [23] E. Shiratani y M. Sasai: “Growth and collapse of structural patterns in the hydrogen bond network in liquid water”. *J. Chem. Phys.*, **104**, 7671 (1996).
- [24] E. Shiratani y M. Sasai: “Molecular scale precursor of the liquid-liquid phase transition of water”. *J. Chem. Phys.*, **108**, 3264 (1998).
- [25] D. C. Malaspina, J. A. R. Fris, G. A. Appignanesi, y F. Sciortino: “Identifying a causal link between structure and dynamics in supercooled water”. *EPL*, **88**, 16003 (2009).
- [26] E. Marinari y G. Parisi: “Simulated Tempering: A New Monte Carlo Scheme”. *Europhys. Lett.*, **19**, 451 (1992).
- [27] G. T. Barkema y M. E. J. Newman: *New Monte Carlo Algorithms for Classical Spin Systems*, págs. 483–517. John Wiley & Sons, Inc. (2007).
- [28] B. Henson y J. Robinson: “Dependence of quasiliquid thickness on the liquid activity: A bulk thermodynamic theory of the interface”. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 246107 (2004).
- [29] J. G. Dash, A. W. Rempel, y J. S. Wettlaufer: “The physics of premelted ice and its geophysical consequences”. *Rev. Mod. Phys.*, **78**, 695 (2006).
- [30] M. J. Molina, R. Zhang, P. J. Wooldridge, J. R. McMahon, J. E. Kim, H. Y. Chang, y K. D. Beyer: “Physical chemistry of the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ system: Implications for polar stratospheric clouds”. *Science*, **261**, 1418 (1993).
- [31] T. Bartels-Rausch, H.-W. Jacobi, T. F. Kahan, J. L. Thomas, E. S. Thomson, J. P. D. Abbatt, M. Ammann, J. R. Blackford, H. Bluhm, C. Boxe, F. Domine, M. M. Frey, I. Gladich, M. I. Guzmán, D. Heger, T. Huthwelker, P. Klán, W. F. Kuhs, M. H. Kuo, S. Maus, S. G. Moussa, V. F. McNeill, J. T. Newberg, J. B. C. Pettersson, M. Roeselová, y J. R. Sodeau: “A review of air–ice chemical and physical interactions (AICI): liquids, quasi-liquids, and solids in snow”. *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 1587 (2014).
- [32] H. Bluhm, T. Inoue, y M. Salmeron: “Friction of ice measured using lateral force microscopy”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **61**, 7760 (2000).
- [33] R. Rosenberg: “Why is ice slippery?” *Phys. Today*, **58**, 50 (2005).
- [34] M. Faraday: “XXIV. On regelation, and on the conservation of force”. *Philos. Mag. Series 4*, **17**, 162 (1859).
- [35] C. Gurney: “Surface forces in liquids and solids”. *Proc. Phys. Soc.*, **A62**, 639 (1948).

- [36] W. A. Weyl: “Surface structure of water and some of its physical and chemical manifestations”. *J. Colloid. Sci.*, **6**, 389 (1951).
- [37] C. L. Hosler, D. C. Jensen, y L. Goldshlak: “On the aggregation of ice crystals to form snow”. *J. Meteor.*, **14**, 415 (1957).
- [38] N. H. Fletcher: “Surface structure of water and ice”. *Philos. Mag.*, **18**, 1287 (1968).
- [39] R. R. Gilpin: “A model of the “liquid-like” layer between ice and a substrate with applications to wire regelation and particle migration”. *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 235 (1979).
- [40] J. W. Telford y J. S. Turner: “The motion of a wire through ice”. *Philos. Mag. Ser. 8*, **8**, 527 (1963).
- [41] R. Gilpin: “Wire regelation at low temperatures”. *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 435 (1980).
- [42] J. P. D. Abbatt y M. J. Molina: “The heterogeneous reaction of HOCl+HCl \longrightarrow Cl₂+H₂O on ice and nitric acid trihydrate: Reaction probabilities and stratospheric implications”. *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 461 (1992).
- [43] Y. Li y G. A. Somorjai: “Surface Premelting of Ice”. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9631 (2007).
- [44] E. Mazzega, U. del Pennino, A. Loria, y S. Mantovani: “Volta effect and liquidlike layer at the ice surface”. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1028 (1976).
- [45] I. Golecki y C. Jaccard: “Intrinsic surface disorder in ice near the melting point”. *J. Phy. C: Solid State Phys.*, **11**, 4229 (1978).
- [46] D. Beaglehole y D. Nason: “Transition layer on the surface on ice”. *Surf. Sci.*, **96**, 357 (1980).
- [47] Y. Furukawa, M. Yamamoto, y T. Kuroda: “Ellipsometric study of the transition layer on the surface of an ice crystal”. *J. Cryst. Growth*, **82**, 665 (1987).
- [48] M. Elbaum, S. Lipson, y J. Dash: “Optical study of surface melting on ice”. *J. Cryst. Growth*, **129**, 491 (1993).
- [49] A. Lied, H. Dosch, y J. H. Bilgram: “Surface melting of ice I_h single crystals revealed by glancing angle X-ray scattering”. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3554 (1994).
- [50] H. Dosch, A. Lied, y J. Bilgram: “Glancing-angle X-ray scattering studies of the premelting of ice surfaces”. *Surf. Sci.*, **327**, 145 (1995).
- [51] H. Dosch, A. Lied, y J. H. Bilgram: “Disruption of the hydrogen-bonding network at the surface of I_h ice near surface premelting”. *Surf. Sci.*, **366**, 43 (1996).

- [52] H. Bluhm, D. F. Ogletree, C. S. Fadley, Z. Hussain, y M. Salmeron: “The premelting of ice studied with photoelectron spectroscopy”. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, L227 (2002).
- [53] V. Sadtchenko y G. E. Ewing: “Interfacial melting of thin ice films: An infrared study”. *J. Chem. Phys.*, **116**, 4686 (2002).
- [54] M. Goertz, X.-Y. Zhu, y J. Houston: “Exploring the liquid-like layer on the ice surface”. *Langmuir*, **25**, 6905 (2009).
- [55] H. Bluhm y M. Salmeron: “Growth of nanometer thin ice films from water vapor studied using scanning polarization force microscopy”. *J. Chem. Phys.*, **111**, 6947 (1999).
- [56] V. F. Petrenko: “Study of the Surface of Ice, Ice/Solid and Ice/Liquid Interfaces with Scanning Force Microscopy”. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6276 (1997).
- [57] A. Döppenschmidt y H.-J. Butt: “Measuring the Thickness of the Liquid-like Layer on Ice Surfaces with Atomic Force Microscopy”. *Langmuir*, **16**, 6709 (2000).
- [58] H.-J. Butt, A. Döppenschmidt, G. Hüttl, E. Müller, y O. I. Vinogradova: “Analysis of plastic deformation in atomic force microscopy: Application to ice”. *J. Chem. Phys.*, **113**, 1194 (2000).
- [59] B. Pittenger: *Nanomechanical investigation of ice interfaces via atomic force microscopy*. Tesis Doctoral, University of Washington (2000).
- [60] B. Pittenger, S. C. Fain, M. J. Cochran, J. M. K. Donev, B. E. Robertson, A. Szuchmacher, y R. M. Overney: “Premelting at ice-solid interfaces studied via velocity-dependent indentation with force microscope tips”. *Phys. Rev. B*, **63**, 134102 (2001).
- [61] Y. Mizuno y N. Hanafusa: “Studies of surface properties of ice using nuclear magnetic resonance”. *J. Phys. Colloques*, **48**, 511 (1987).
- [62] X. Wei, P. B. Miranda, C. Zhang, y Y. R. Shen: “Sum-frequency spectroscopic studies of ice interfaces”. *Phys. Rev. B*, **66**, 085401 (2002).
- [63] G. Sazaki, S. Zepeda, S. Nakatsubo, M. Yokomine, y Y. Furukawa: “Quasi-liquid layers on ice crystal surfaces are made up of two different phases”. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **109**, 1052 (2012).
- [64] D. Limmer y D. Chandler: “Premelting, fluctuations and coarse-graining of water-ice interfaces”. *J. Chem. Phys.*, **141**, 18C505 (2014).

- [65] Y. Furukawa y H. Nada: “Anisotropic Surface Melting of an Ice Crystal and Its Relationship to Growth Forms”. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6167 (1997).
- [66] M. M. Conde, C. Vega, y A. Patrykiewicz: “The thickness of a liquid layer on the free surface of ice as obtained from computer simulation”. *J. Chem. Phys.*, **129**, 014702 (2008).
- [67] T. Bryk y A. D. J. Haymet: “Ice Ih/water interface of the SPC/E model: Molecular dynamics simulations of the equilibrium basal and prism interfaces”. *J. Chem. Phys.*, **117**, 10258 (2002).
- [68] T. A. Weber y F. H. Stillinger: “Molecular dynamics study of ice crystallite melting”. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4277 (1983).
- [69] G.-J. Kroes: “Surface melting of the (0001) face of TIP4P ice”. *Surf. Sci.*, **275**, 365 (1992).
- [70] N. Kumagai, K. Kawamura, y T. Yokokawa: “An interatomic potential model for H₂O: Applications to water and ice polymorphs.” *Mol. Simul.*, **12**, 177 (1994).
- [71] T. Ikeda-Fukazawa y K. Kawamura: “Molecular-dynamics studies of surface of ice Ih”. *J. Chem. Phys.*, **120**, 1395 (2004).
- [72] M. A. Carignano: “Formation of stacking faults during ice growth on hexagonal and cubic substrates.” *J. Phys. Chem. C*, **111**, 501 (2007).
- [73] J. L. F. Abascal, R. G. Fernández, C. Vega, y M. A. Carignano: “The melting temperature of the six site potential model of water”. *J. Chem. Phys.*, **125**, 166101 (2006).
- [74] M. Carignano, P. Shepson, y I. Szleifer: “Molecular dynamics simulations of ice growth from supercooled water”. *Mol. Phys.*, **103**, 2957 (2005).
- [75] J. Jang, G. C. Schatz, y M. A. Ratner: “Capillary force in atomic force microscopy”. *J. Chem. Phys.*, **120**, 1157 (2004).
- [76] H.-J. Butt, B. Cappella, y M. Kappl: “Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications”. *Surf. Sci. Rep.*, **59**, 1 (2005).
- [77] P. Attard: “Measurement and interpretation of elastic and viscoelastic properties with the atomic force microscope”. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 473201 (2007).
- [78] I. Szlufarska, M. Chandross, y R. W. Carpick: “Recent advances in single-asperity nanotribology”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 123001 (2008).
- [79] T. Bonner y A. Baratoff: “Molecular dynamics study of scanning force microscopy on self-assembled monolayers”. *Surf. Sci.*, **377-379**, 1082 (1997).

- [80] A. Buldum, S. Ciraci, C. Y. Fong, y J. S. Nelson: “Interpretation of long-range interatomic force”. *Phys. Rev. B*, **59**, 5120 (1999).
- [81] M. Chandross, C. D. Lorenz, M. J. Stevens, y G. S. Grest: “Simulations of Nanotribology with Realistic Probe Tip Models”. *Langmuir*, **24**, 1240 (2008).
- [82] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, y J. Hermans: “Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration”. En B. Pullman (editor), “Intermolecular Forces: Proceedings of the 14th Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry”, pág. 331. Reidel, Dordrecht (1981).
- [83] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, y T. P. Straatsma: “The missing term in effective pair potentials”. *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987).
- [84] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, y M. L. Klein: “Comparison of simple potential functions for simulating liquid water”. *J. Chem. Phys.*, **79**, 926 (1983).
- [85] W. L. Jorgensen y J. D. Madura: “Temperature and size dependence for monte carlo simulations of TIP4P water”. *Mol. Phys.*, **56**, 1381 (1985).
- [86] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernandez, y C. Vega: “A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice”. *J. Chem. Phys.*, **122**, 234511 (2005).
- [87] M. W. Mahoney y W. L. Jorgensen: “A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions”. *J. Chem. Phys.*, **112**, 8910 (2000).
- [88] C. Vega y J. L. F. Abascal: “Relation between the melting temperature and the temperature of maximum density for the most common models of water”. *J. Chem. Phys.*, **123**, 144504 (2005).
- [89] E. M. Pearson, T. Halicioglu, y W. A. Tiller: “Laplace-transform technique for deriving thermodynamic equations from the classical microcanonical ensemble”. *Phys. Rev. A*, **32**, 3030 (1985).
- [90] M. A. Carignano: “Monte Carlo simulations of small water clusters: microcanonical vs canonical ensemble”. *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 291 (2002).
- [91] J. Douady, F. Calvo, y F. Spiegelman: “Effect of an ionic impurity on the caloric curves of water clusters”. *Eur. Phys. J. D*, **52**, 47 (2009).

- [92] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, y R. van Drunen: “GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation”. *Comp. Phys. Comm.*, **91**, 43 (1995).
- [93] E. Lindahl, B. Hess, y D. van der Spoel: “Gromacs 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis”. *J. Mol. Mod.*, **7**, 306–317 (2001).
- [94] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, y E. Lindahl: “GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation”. *J. Chem. Theory Comput.*, **4**, 435 (2008).
- [95] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, y H. J. Berendsen: “Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes”. *J. Comput. Phys.*, **23**, 327 (1977).
- [96] S. W. Rick: “A reoptimization of the five-site water potential (TIP5P) for use with Ewald sums”. *J. Chem. Phys.*, **120**, 6085 (2004).
- [97] R. G. Pereyra, I. Szleifer, y M. A. Carignano: “Temperature dependence of ice critical nucleus size”. *J. Chem. Phys.*, **135**, 034508 (2011).
- [98] R. G. Pereyra, A. J. Bermúdez di Lorenzo, D. C. Malaspina, y M. A. Carignano: “On the relation between hydrogen bonds, tetrahedral order and molecular mobility in model water”. *Chem. Phys. Lett.*, **538**, 35 (2012).
- [99] G. C. Picasso, D. C. Malaspina, M. A. Carignano, y I. Szleifer: “Cooperative dynamic and diffusion behavior above and below the dynamical crossover of supercooled water”. *J. Chem. Phys.*, **139**, 044509 (2013).
- [100] D. C. Malaspina, A. J. B. di Lorenzo, R. G. Pereyra, I. Szleifer, y M. A. Carignano: “The water supercooled regime as described by four common water models”. *J. Chem. Phys.*, **139**, 024506 (2013).
- [101] R. Garcia Fernandez, J. L. F. Abascal, y C. Vega: “The melting point of ice I_h for common water models calculated from direct coexistence of the solid-liquid interface”. *J. Chem. Phys.*, **124**, 144506 (2006).
- [102] J. A. Hayward y J. R. Reimers: “Unit cells for the simulation of hexagonal ice”. *J. Chem. Phys.*, **106**, 1518 (1997).
- [103] S. Kumar, J. M. Rosenberg, D. Bouzida, R. H. Swendsen, y P. A. Kollman: “The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method”. *J. Comput. Chem.*, **13**, 1011 (1992).

- [104] J. S. Hub, B. L. de Groot, y D. van der Spoel: “*g_wham* - A Free Weighted Histogram Analysis Implementation Including Robust Error and Autocorrelation Estimates”. *J. Chem. Theory Comput.*, **6**, 3713 (2010).
- [105] K. Górski, E. Hivon, A. Banday, B. Wandelt, F. Hansen, M. Reinecke, y M. Bartelmann: “HEALPix: A Framework for High-Resolution Discretization and Fast Analysis of Data Distributed on the Sphere”. *Astrophys. J.*, **622**, 759 (2005).
- [106] P.-l. Chau y A. J. Hardwick: “A new order parameter for tetrahedral configurations”. *Mol. Phys.*, **93**, 511 (1998).
- [107] J. R. Errington y P. G. Debenedetti: “Relationship between structural order and the anomalies of liquid water”. *Nature*, **409**, 318 (2001).
- [108] E. A. Franceschini y H. R. Corti: “Elastic properties of Nafion, PBI and poly [2,5-benzimidazole] (ABPBI) membranes determined by AFM tip nano-indentation.” *J. Power Sources*, **188**, 379 (2009).
- [109] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, y P. K. Hansma: “A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy”. *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 403 (1993).
- [110] J. E. Sader, I. Larson, P. Mulvaney, y L. R. White: “Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers”. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 3789 (1995).
- [111] J. L. Hutter y J. Bechhoefer: “Calibration of atomic force microscope tips”. *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 1868 (1993).
- [112] N. P. D’Costa y J. H. Hoh: “Calibration of optical lever sensitivity for atomic force microscopy”. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 5096 (1995).
- [113] Scilab Enterprises: *Scilab: Free and Open Source software for numerical computation*. Scilab Enterprises, Orsay, France (2012).
- [114] A. Proykova y R. S. Berry: “Insights into phase transitions from phase changes of clusters”. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **39**, R167 (2006).
- [115] A. Egorov, E. Brodskaya, y A. Laaksonen: “Solid-liquid phase transition in small water clusters: a molecular dynamics simulation study”. *Mol. Phys.*, **100**, 941 (2002).
- [116] A. N. Tharrington y K. D. Jordan: “Parallel-Tempering Monte Carlo Study of (H₂O)_n = 6-9”. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 7380 (2003).

- [117] W. Adeagbo y P. Entel: “Determination of melting of water clusters using density functional theory”. *Phase Transitions*, **77**, 63 (2004).
- [118] C. Vega, M. M. Conde, C. McBride, J. L. F. Abascal, E. G. Noya, R. Ramirez, y S. L. M.: “Heat capacity of water: A signature of nuclear quantum effects”. *J. Chem. Phys.*, **132**, 046101 (2010).
- [119] B. S. Gonzalez, E. G. Noya, C. Vega, y L. M. Sese: “Nuclear Quantum Effects in Water Clusters: The Role of the Molecular Flexibility”. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 2484 (2010).
- [120] E. Asare, A.-R. Musah, E. Curotto, D. L. Freeman, y J. D. Doll: “The thermodynamic and ground state properties of the TIP4P water octamer”. *J. Chem. Phys.*, **131**, 184508 (2009).
- [121] J. Deckman y V. A. Mandelshtam: “Quantum disordering versus melting in Lennard-Jones clusters”. *Phys. Rev. E*, **79**, 022101 (2009).
- [122] C. J. Tsai y K. D. Jordan: “Theoretical study of small water clusters: low-energy fused cubic structures for $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 8, 12, 16,$ and 20 ”. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5208 (1993).
- [123] J. Pedulla y K. Jordan: “Melting behavior of the $(\text{H}_2\text{O})_6$ and $(\text{H}_2\text{O})_8$ clusters”. *Chem. Phys.*, **239**, 593 (1998).
- [124] P. Nigra, M. Carignano, y S. Kais: “Study of phase changes of the water octamer using parallel tempering and multihistogram methods”. *J. Chem. Phys.*, **115**, 2621 (2001).
- [125] M. A. Carignano, A. Mohammad, y S. Kais: “Temperature Dependent Electron Binding in $(\text{H}_2\text{O})_8$ ”. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10886 (2009).
- [126] S. Shevkunov y A. Vegiri: “Equilibrium structures of the $N=64$ water cluster in the presence of external electric fields”. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **574**, 27 (2001).
- [127] S. V. Shevkunov y A. Vegiri: “Electric field induced transitions in water clusters”. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **593**, 19 (2002).
- [128] A. Egorov, E. Brodskaya, y A. Laaksonen: “Solid-liquid phase transition in small water clusters: a molecular dynamics simulation study”. *Comp. Mat. Sci.*, **36**, 166 (2006).
- [129] G. Torchet, P. Schwartz, J. Farges, M. F. de Feraudy, y B. Raoult: “Structure of solid water clusters formed in a free jet expansion”. *J. Chem. Phys.*, **79**, 6196 (1983).
- [130] A. Hallbrucker, E. Mayer, y G. P. Johari: “Glass-liquid transition and the enthalpy of devitrification of annealed vapor-deposited amorphous solid water: a comparison with hyperquenched glassy water”. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4986 (1989).

- [131] G. P. Johari, A. Hallbrucker, y E. Mayer: “Two Calorimetrically Distinct States of Liquid Water Below 150 Kelvin”. *Science*, **273**, 90 (1996).
- [132] G. P. Johari, A. Hallbrucker, y E. Mayer: “Isotope effect on the glass transition and crystallization of hyperquenched glassy water”. *J. Chem. Phys.*, **92**, 6742 (1990).
- [133] G. P. Johari, A. Hallbrucker, y E. Mayer: “The glass-liquid transition of hyperquenched water”. *Nature*, **330**, 552 (1987).
- [134] I. Kohl, E. Mayer, y A. Hallbrucker: “The glassy water-cubic ice system: a comparative study by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1579 (2000).
- [135] B. Bandow y B. Hartke: “Larger Water Clusters with Edges and Corners on Their Way to Ice: Structural Trends Elucidated with an Improved Parallel Evolutionary Algorithm”. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 5809 (2006).
- [136] R. G. Pereyra y M. A. Carignano: “Ice Nanocolumns: A Molecular Dynamics Study”. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12699 (2009).
- [137] H. Lee, S. Suh, J. Y. Lee, P. Tarakeshwar, y K. S. Kim: “Structures, energies, vibrational spectra, and electronic properties of water monomer to decamer”. *J. Chem. Phys.*, **112**, 9759 (2000).
- [138] M. Yang, P. Senet, y C. van Alsenoy: “DFT study of polarizabilities and dipole moments of water clusters”. *Int. J. Quantum Chem.*, **101**, 535 (2005).
- [139] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, 6th edición (1986).
- [140] J. Gelman-Constantin, M. A. Carignano, I. Szleifer, E. J. Marceca, y H. R. Corti: “Structural transitions and dipole moment of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_{n=4-100}$ ”. *J. Chem. Phys.*, **133**, 024506 (2010).
- [141] Y. Fan, X. Chen, L. Yang, P. S. Cremer, y Y. Q. Gao: “On the Structure of Water at the Aqueous/Air Interface”. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 11672 (2009).
- [142] A. Dhinojwala y S. Granick: “Relaxation Time of Confined Aqueous Films under Shear”. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 241 (1997).
- [143] W. M. Ketcham y P. V. Hobbs: “An experimental determination of the surface energies of ice”. *Philos. Mag.*, **19**, 1161 (1969).

- [144] J. Jang, M. Yang, y G. Schatz: “Microscopic origin of the humidity dependence of the adhesion force in atomic force microscopy”. *J. Chem. Phys.*, **126**, 174705 (2007).
- [145] C. M. Mate, M. R. Lorenz, y V. J. Novotny: “Atomic force microscopy of polymeric liquid films”. *J. Chem. Phys.*, **90**, 7550 (1989).
- [146] R. B. Bird, W. E. Stewart, y E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, 2 edición (1924).
- [147] R. C. Major, J. E. Houston, M. J. McGrath, J. I. Siepmann, y X.-Y. Zhu: “Viscous Water Meniscus under Nanoconfinement”. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 177803 (2006).
- [148] J. A. Trejo González, M. P. Longinotti, y H. R. Corti: “The Viscosity of Glycerol-Water Mixtures Including the Supercooled Region”. *J. Chem. Eng. Data*, **56**, 1397 (2011).
- [149] Z. Yang, X. Yang, Z. Xu, y N. Yang: “Molecular simulations of structures and solvation free energies of passivated gold nanoparticles in supercritical CO₂”. *J. Chem. Phys.*, **133**, 094702 (2010).
- [150] D. Nayar, H. Yadav, B. Jabes, y C. Chakravarty: “Relating structure, entropy, and energy of solvation of nanoscale solutes: Application to gold nanoparticle dispersions”. *J. Phys. Chem. B*, **116**, 13124 (2012).